

第二章

理論背景及文獻回顧



為了探討鑽石形貌在鑽石化學氣相沉積過程中的成長，在本章中，首先回顧基礎的氣相晶體成長理論，接著對人工合成鑽石的沿革以及低壓氣相合成鑽石相關文獻進行介紹。最後，將介紹奈米鑽石的成長及相關的應用。

2.1 氣相晶體成長

晶體成長理論實際所涵蓋的範圍以及應用領域其實是非常廣泛，從材料科學、物理、化學以及生醫...等領域，皆有相關技術會牽涉到晶體成長理論。例如，從傳統冶金學中的鑄造冶金到成長單晶，及光電半導體元件常用來製備低缺陷密度異質磊晶結構的化學氣相沉積製程，都是典型晶體成長理論的實踐例子。另外在化學或是生醫製藥領域中，許多純化的過程也牽涉到複雜的長晶的理論。因此晶體成長理論將不只是純粹基礎的材料科學的探討，在許多實際上的應用領

域其實還扮演舉足輕重的角色。

2.1.1 氣相晶體成長速率限制因素

在晶體成長中，反應的驅動力(driving force)則是扮演推手的角色。在討論晶體成長之前，先對驅動力做定義。驅動力實際上就是反應過程中，反應完成的狀態跟起始狀態的化學位能差(chemical potential)。例如在一個物質液相凝固的過程，當溫度是在該物質熔點時，固相及液相可以穩定的共存。當溫度進一步下降時，由於低於熔點，所以固相的化學位能將低於液相，這時候凝固的相變化將會開始進行。而兩相間的化學位能差(即驅動力)可以以下式表示：

$$\Delta\mu = L\Delta T/T_m \dots\dots\dots [1]$$

其中 L 代表相變化的潛熱， ΔT 代表跟熔點的溫差， T_m 代表熔點的溫度。如果在氣相沉積系統中，氣相中過飽和度則代表整個反應的驅動力，因此在氣-固間相的相變化的驅動力可以用下式代表：

$$\Delta\mu = k_B T \log (p/p_e) \dots\dots\dots [2]$$

其中 p 代表沈積物種在氣相中的分壓。p_e 代表平衡飽和蒸汽壓。

那接下來要討論的是，當已經處於一定驅動力的狀態下，晶體成長將要如何進行。一般而言，晶體成長行為大致上可以分類兩個模式。這兩種模式都可適合用來討論，液相或是氣相中的長晶行為 [1-2]。

物質傳輸成長模式 (Mass transport rate-limited process)

第一種的長晶模式是物質傳輸模式。在這個模式中，由於晶體表面非常容易跟氣相或是液相中的物種反應，使得在大部分物種一接近

晶體表面附近，就立刻沉積到晶體表面上，由於物種沉積速度非常快，而使在氣氛(或是溶劑)中的反應物種來不及擴散到晶體表面，使得表面附近的氣氛(或是溶劑)物種含量是處於空乏(deficient)的狀態。所以整個長晶的速率將取決於物種在氣氛中(或溶劑中)的擴散速度。在一般的化學氣相沉積系統中，如果反應溫度或是壓力較高，將非常有機會以此種模式進行晶體成長。因為高溫會加速反應物種在晶體表面附近解離並加速跟晶體表面作用，而高壓的環境中，氣體遷移速率會比較慢(由於氣體粒子的平均自由徑小，碰撞頻繁)，再加上表面的邊界層厚度較為厚，因此外在物種不易擴散到晶體表面。由於晶體表面的反應速率遠比物種從氣相中擴散到晶體表面的速度快，因此整個反應取決於物種在氣相擴散的速率。以這種模式成長晶體的表面大都會非常粗糙。



表面反應動力學成長模式 (Surface reactive kinetic rate limiting process)

這種反應模式的進行跟物質傳輸成長模式剛好相反。這類型成長模型的晶體成長速率完全取決外在物種跟晶體表面反應的速率。在這種晶體成長模式中，整個成長行為都只發生在晶體的表面階梯(surface step)上。由於外在物種跟晶體表面鍵結之後，極為容易又因為熱擾動(thermal fluctuation)緣故而脫離(desorption)跑回氣氛中。因此唯有特定於晶體表面的缺陷，例如表面階梯(surface step)、螺旋差排、或是階梯上的扭結(kink)等缺陷(如圖 2-1 所示)，由於本身擁有較高的能量，因此利於吸附外在物種並形成鍵結。因此晶體表面結構跟成長的速率是有相當大的關連性，詳細的成長行為將於下文加以詳

述。一般而言，這類型的長晶模式，晶體成長方向平行於晶體表面，完全藉由表面階梯在晶面上延伸來進行晶體成長。所以可成長出原子級平坦的晶面。因此，一般在成長高品質低缺陷的晶體，大都會將製程條件控制為表面反應動力學模式來進行。在之後的討論，將以晶體在氣相環境中成長為討論主軸，另一方面，晶體成長的模式將以表面反應動力學成長模式來說明。

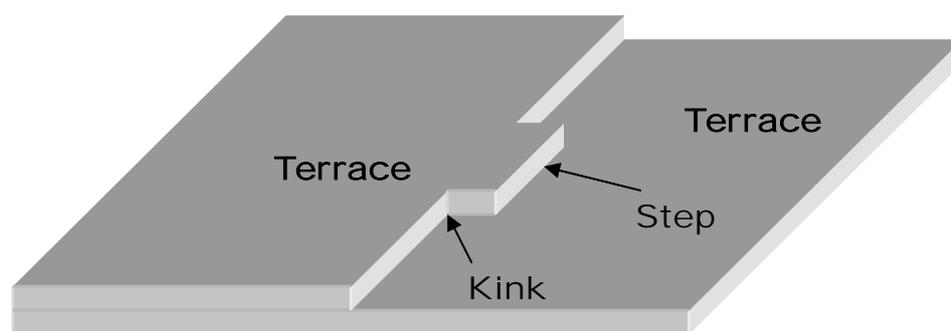


圖 2-1 表面階梯(step)及扭結(kink)示意圖。

2.1.2 晶體成長表面動力學

一般而言，在氣相晶體成長中，晶體表面雖然從氣氛中接受大量的物種，物種初到晶體表面，會先以凡得瓦鍵(van der Waals)方式跟晶體表面鍵結。然後再以穩定的化學鍵結方式跟表面鍵結。吸附物種因為熱擾動的緣故會在晶體表面遷移，或是脫附而返回氣氛中。從熱力學理想氣體來看，從氣相到晶體表面的原子數量可以表示成下式：

$$n = p/(2\pi mk_B T)^{1/2}$$

式中 p 代表氣體壓力，而如果當原子跑到晶體表面之後，就不離開，則晶體成長的速率就是上式。但是在一般的晶體成長，這些外來吸附

物種，會因為熱擾動的關係，而被脫附，返回氣氛中。因此當壓力處於平衡的飽和蒸氣壓時，代表吸附及離開晶體表面的原子數量是一樣，這時可以決定吸附原子在晶體表面的脫附數量，如下式：

$$n = p_e / (2\pi m k_B T)^{1/2}$$

其中 p_e 代表飽和蒸氣壓。一般而言，脫附速率跟氣氛中壓力無關，所以，理論上最高的晶體成長速率的可以用下式來代表：

$$R_{\max} = \frac{\Omega(p - p_e)}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

這式子又被稱為 Hertz-Knudsen 式。上式純粹從熱力學觀點來推算晶體成長的速度，可是並不考慮物種在晶體表面遷移以及晶體表面結構對晶體成長的影響。在前面有討論過，其實以表面反應動力學成長速率限制模式的晶體成長中，晶體表面的結構則扮演非常重要的角色。為了能夠了解這些結構將如何影響晶體成長，我們將從物種在晶體表面遷移的角度來討論晶體成長的行為。一般晶體在成長過程，晶體表面會被低指數晶面(low-index-plane)所包圍，主要這些晶面擁有較低的表面能(根據 Wulff construction)以及較高表面粗化溫度(temperature of roughening transition)。如果現在考慮在這些表面上，有一原子吸附在上面，它會跟表面形成穩定的化學鍵結，其吸附能量為 E_a ，當表面熱擾動所施予吸附原子能量大於 E_a 時，這時脫附就會產生。所以，這時這原子在晶體表面留滯的時間可以以下式表示：

$$\tau_s = v^{-1} \exp(E_a / k_B T)$$

式中， τ_s 代表原子在晶體表面留滯的時間，而 v 代表吸附原子震盪頻率。而吸附原子在晶體表面擴散的活化能為 E_{sd} ，所以在晶體表面的擴散係數可以以下式表示：

$$D_s = a^2 v \exp(-E_{sd}/k_B T)$$

a 代表吸附原子遷移到鄰近的晶格點的距離。如果我們考慮擴散距離 $\lambda^2 = D\tau$ 時我們可以將此二式合併可得下式：

$$\lambda_s = a \exp[(E_a - E_{sd})/2k_B T]$$

一般而言，吸附能量都大於原子在表面遷移所需的活化能，而且原子表面擴散距離大概都接近 $\sim 100a$ 左右。當外來物種吸附到晶體表面，會藉由一連串表面擴散遷移到位於表面階梯中的扭結，當遷移到表面階梯的扭結時，這些原子會非常容易且穩定的結合在這些位置上。由於這些扭結對外來物種所能提供降低能量效益比純粹吸附在平坦晶體表面及階梯…等位置還高，也因此原子能夠安定的留在扭結的位置上。如圖 2-2 所示，當原子在表面遷移距離大於 λ_s 時，這時這顆原子會有相當大的機率會從晶體表面脫附掉。而當能夠在小於 λ_s 的遷移距離能夠跟扭結結合，將會穩定地留在晶體表面上。在表面反應動力學成長模式，長晶的行為將被在晶體表面的表面階梯前進速率所主導，而扭結在階梯上遷移速率，將決定階梯前進的速度。所以於外來物種遷移到扭結去跟扭結結合將直接影響晶體成長。這種表面階梯成長模式被稱之為 Kossel 模式。又由於晶體成長的方向平行於晶體表面，故又被稱之為側向成長(lateral growth)。

在前面，已經討論晶體成長是藉由表面階梯在晶體表面延伸來進行。接下來，將討論這些階梯是如何在晶體表面產生。在平坦的晶體表面，有兩種機制廣被人提出來解釋表面階梯在晶體表面如何生成。第一種為二維度成核(Two-dimensional nucleation)，另一種是螺旋成長(Spiral growth)。

二維度成核，主要是藉由吸附在晶體表面的原子間相互聚集成核

而成的。在晶體成長時，晶體表面會吸附相當多的原子。當這些在表面的原子受到熱震動而在晶體表面遷移，會有相當大的機率會相互碰撞在一起而相互凝聚，並在晶體表面形成只有一原子層高的 cluster，見圖 2-3。由於產生這些 cluster，也使得在 cluster 的周圍伴隨生成表面階梯。由於系統的熱擾動的緣故，有些 cluster 尺寸會變小而漸漸消失，但是有些 cluster 則會逐漸變大，最後當尺寸大於臨界尺寸($r > r_c$)就會穩定的留在晶體表面，這時候核種就產生。所以之後的晶體成長就將由這核種開始，以側向成長的方式來進行晶體成長。藉由二維成核機制來進行晶體成長，而晶體本身的成長速率取決於二維成核速率。

另一種的晶體成長機制是螺旋成長(spiral growth)。該種晶體成長是藉由螺旋差排 (screw dislocation) 提供晶體成長所需的表面階梯來進行成長。螺旋差排是一種在晶體中的一維度的缺陷，如圖 2-4(a)所示，由於螺旋差排中斷於晶體表面，會使在差排附近的晶格沿這螺旋差排線的方向位移一個 Burger 向量，進而產生一層表面階梯。之後表面階梯會以差排線為中心，以螺旋的方式成長，最後就會如圖 2-4(b-c)所示。由於此種成長晶體模式，沒有所謂醞釀成核的問題，一般而言以此種方式成長晶體速度會非常快。

圖 2-5 代表各種長晶機制的成長速率跟驅動力的關係圖，其中 R_{max} 則是遵循 Hertz-Knudsen 關係式，一般人稱為此種黏附型成長 (adhesive growth)。從圖中可以發現，透過成核方式來成長，則必須要超過一臨界的過飽和度，才會開始進行。值得注意的是以螺旋成長方式進行晶體成長並不需要相當高的驅動力就可以進行晶體成長。最後在高驅動力的環境下，這三種晶體成長機制的晶體成長速率會會合

在一起。

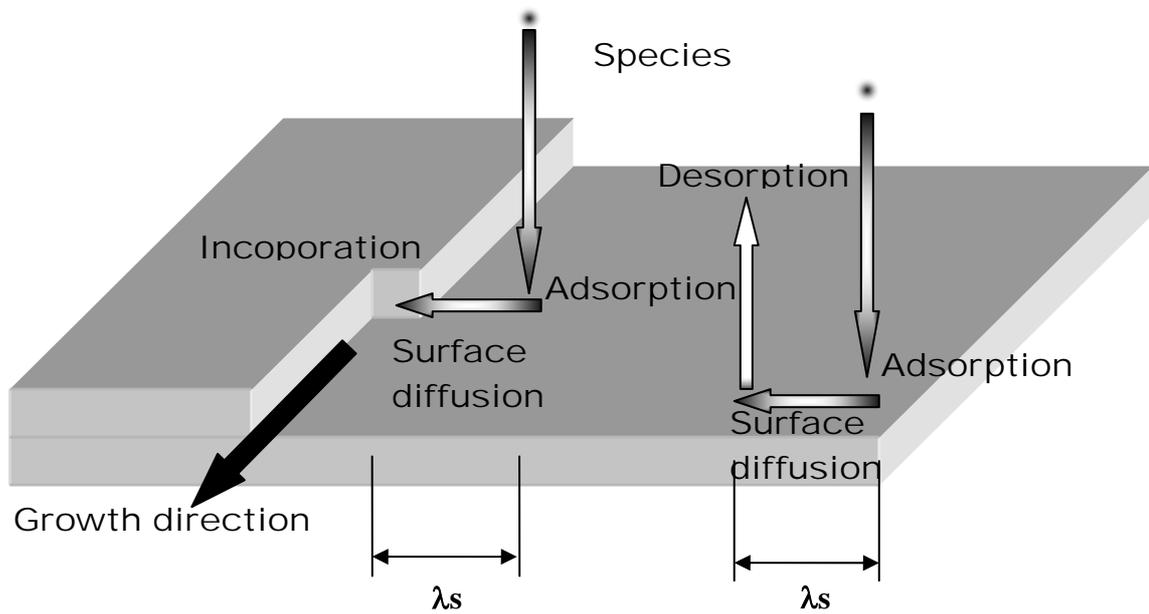


圖 2-2 晶體側向成長機制。當外來物種在表面吸附並進行擴散當擴散到扭結位置時將會併入晶體內，但是當擴散路徑大於 λ_s 還沒遇到扭結併入晶格內，則會脫附到氣氛中。

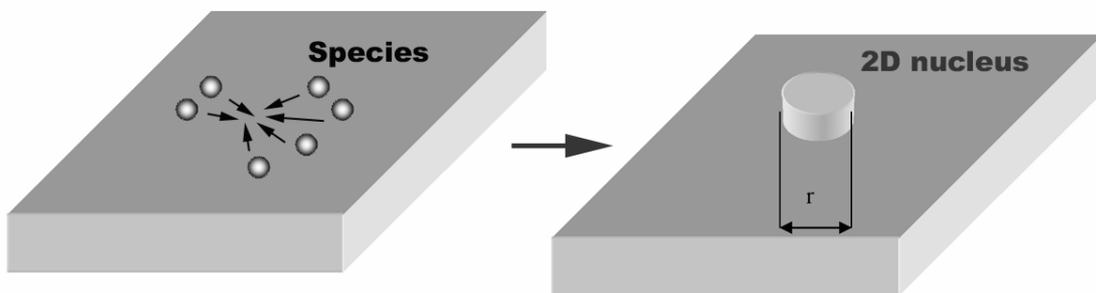


圖 2-3 外來物種在晶體表面吸附之後會因為表面擴散而團聚，最後會形成二維度的核種。

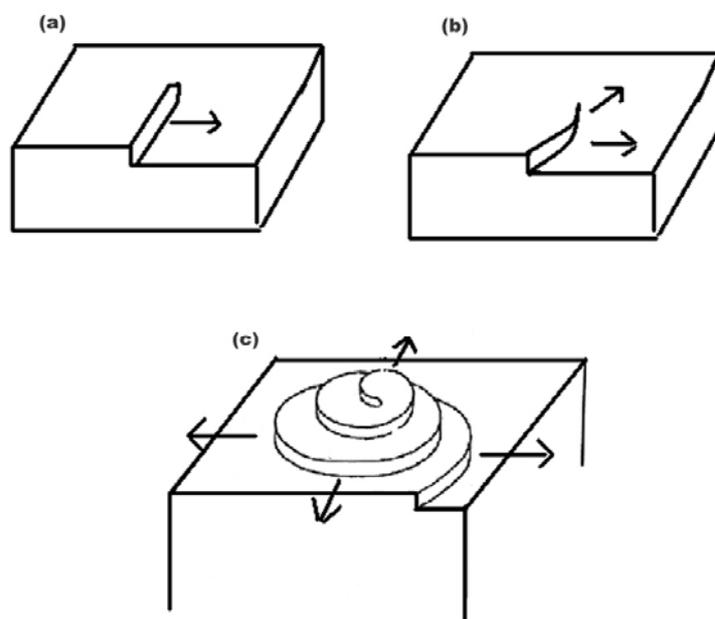


圖 2-4 (a)螺旋差排出現在晶體表面。(b)(c)當有外在物種吸附時，表面階梯會以差排為中心，開始以螺旋的方式來成長。[1]

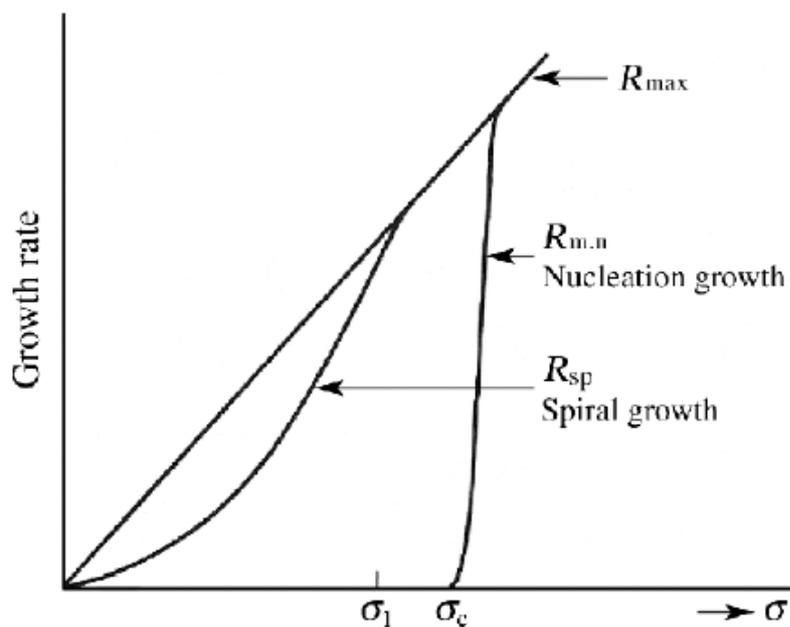


圖 2-5 遵循 Hertz-Knudsen、螺旋差排及二維度成核模式成長晶體成長速率跟驅動力關係圖。[1]

2.1.3 晶體形貌

在一般晶體中，由於晶體原子堆疊呈現週期性排列，造成晶體本身的異向性(anisotropic)。異向性代表了在晶體周圍各個方向的物理性質(如：熱傳導、電傳導及表面能...)都不同。一般而言，晶體表面形貌或是形狀在熱力學平衡時所呈現的形狀必須是遵循下式：

$$Energy_{\min} = \int_A \gamma(\theta, \phi) dA$$

式中 $\gamma(\theta, \phi)$ 代表在晶體各個極座標方向的表面能大小。 θ 及 ϕ 分別代表 γ 向量跟空間 x 軸及 y 軸的夾角，而表面能大小則跟 γ 的向量的長度有關。將每個方向上的 γ 向量連起來可以劃成 γ -plot。後來 Herring 利用 γ -plot 提出 Wulff construction 決定晶體的平衡形狀，如圖 2-6。將每個在 γ -plot 上跟 $\gamma(\theta, \phi)$ 向量交點畫一垂直線，該垂直線能夠畫出凸面殼層(convex envelope)，並且完全包在 γ -plot 的曲線內。而組成凸面殼層所晶面將會是最低的能量晶面組合，所以也就是所謂的平衡晶體形狀，或是 Wulff body。一般而言，在 Wulff body 晶體的表面能會跟，該晶面跟 Wulff body 的質量中心間中垂線距離呈正比 [3]。

可是，在一般晶體成長中，晶體最後呈現的形狀實際上不完全會遵循 Wulff construction。而是會因為不同晶面表面結構不同，或是表面晶體成長模式的不同(例如：物質傳輸成長速率限制模式或是表面反應動力學成長速率限制模式)，造成不同晶面成長速率不同。如圖 2-7 所示，在晶體表面是由 A 及 B 晶面所構成，如果 B 晶面的成長速率大於 A 晶面時，在成長過一段時間之後，B 晶面將會消失掉，而只留下成長較慢的 A 晶面。可是 A 及 B 晶面各自的成長速率會因為成長環境以及條件不同而異。也因此可藉由成長條件的控制，來達到調整晶體的形狀的目的。

另外如果晶體中存在像雙晶或是疊差等二維度的缺陷，將會造成完全不同於完美單晶的晶體形狀。如圖 2-8(a-b)所示，這是由於在銀晶體中包含雙晶，造成不同晶體形貌。由於雙晶的存在，使得原本形狀為立方八面體的 FCC 的銀晶體，變成平板狀或是針狀的晶體形貌。會造成不同晶形跟雙晶在晶體中如何分佈有關 [4]。

在 1965 年 Hamilton and Seidensticker [5] 就根據他們在鍍平板雙晶體上觀察提出平板雙晶體成長模型來說明。當晶體成長的條件是被控制在表面反應動力學限制模式，所以晶面的成長速率取決於在該晶面上二維度成核的速率。圖 2-9，由於在雙晶面跟晶體表面相接處，會出現一凹角的結構(re-entrant groove)，由於凹角結構幾何的關係，導致外來物種跟凹角上的周圍原子的配位數(鍵結)數比一般平坦晶面還高，所以在凹角處會有較高的成核機會 [6]。在加上凹角的幾何結構可以永久維持，使得以持續地提供表面階梯在晶體表面上持續生成。因此可視為永續的表面階梯來源(self-perpetuation surface step source)，也造成平行於雙晶面的成長速率將會遠高於其他平坦的晶面。進而會產生一些獨特的晶體形貌。圖 2-10(a)是 Hamilton and Seidensticker 當年根據雙晶凹角結構來解釋在鍍平板雙晶體成長的過程。平板側面的 $\{111\}/\{111\}$ 所構成的 141.1° 的凹角及 218.9° 的 $\{111\}/\{111\}$ 的凸角脊梁，見圖 2-10(b)。

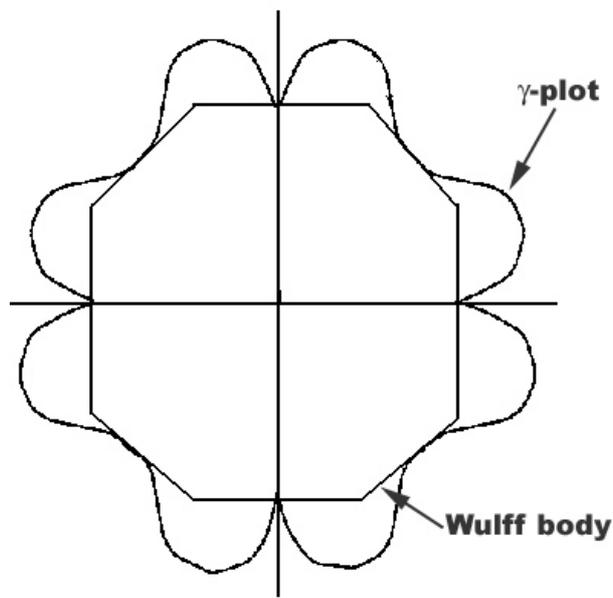


圖 2-6 利用 Wulff construction 來決定出平衡晶體形狀(Wulff body)。

[3]

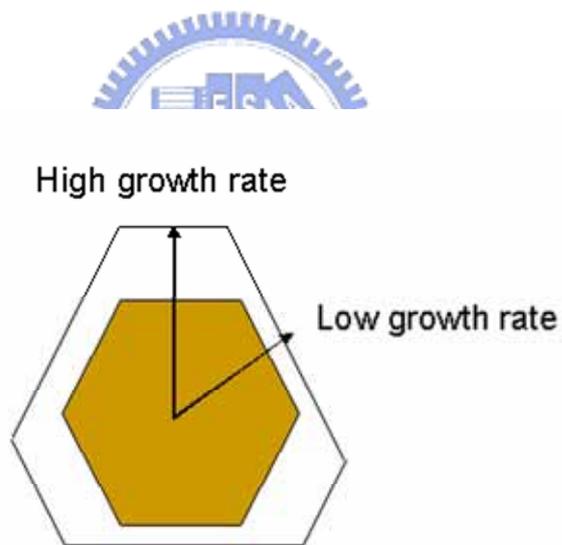


圖 2-7 由於不同晶面成長速率不同，造成晶體形狀偏離平衡型狀，而且成長速度較慢的晶面將會逐漸的消失。只留下成長速度較慢的晶面。

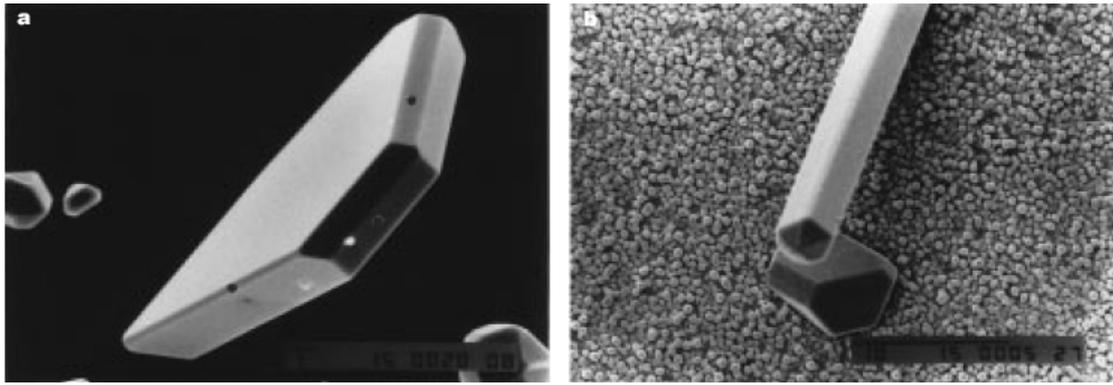


圖 2-8 Ag 的晶體，由於在晶體中，有存在數個雙晶面，造成晶體變成(a)二維度平板晶體；(b)或是針狀的晶體。[4]

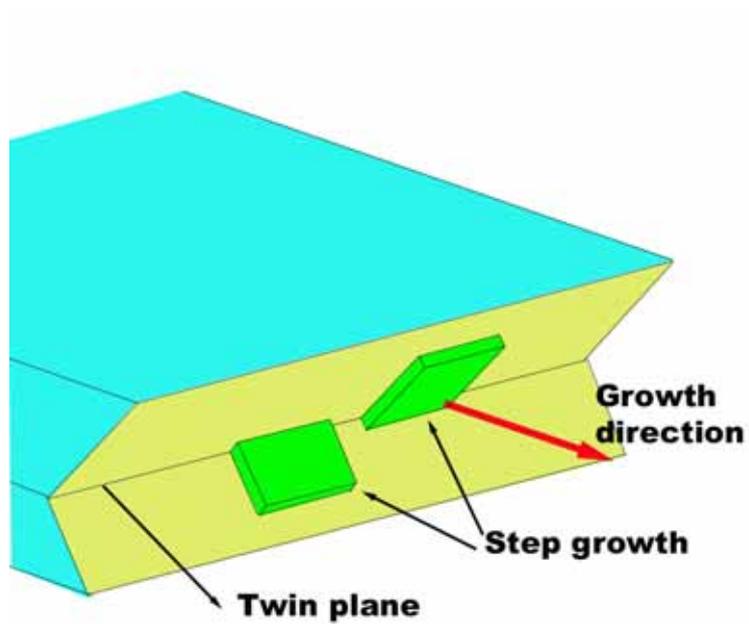
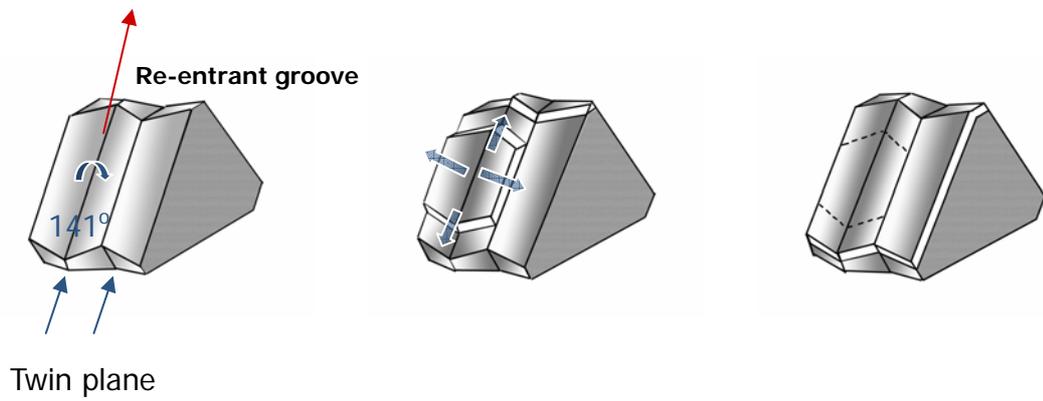


圖 2-9 由於在雙晶面跟晶體表面相接處，會出現一凹角的結構。由於凹角結構幾何造成可以持續使表面階梯在晶體表面得以持續生成並持續成長(self-perpetuation growth)。[6]

(a)



(b)

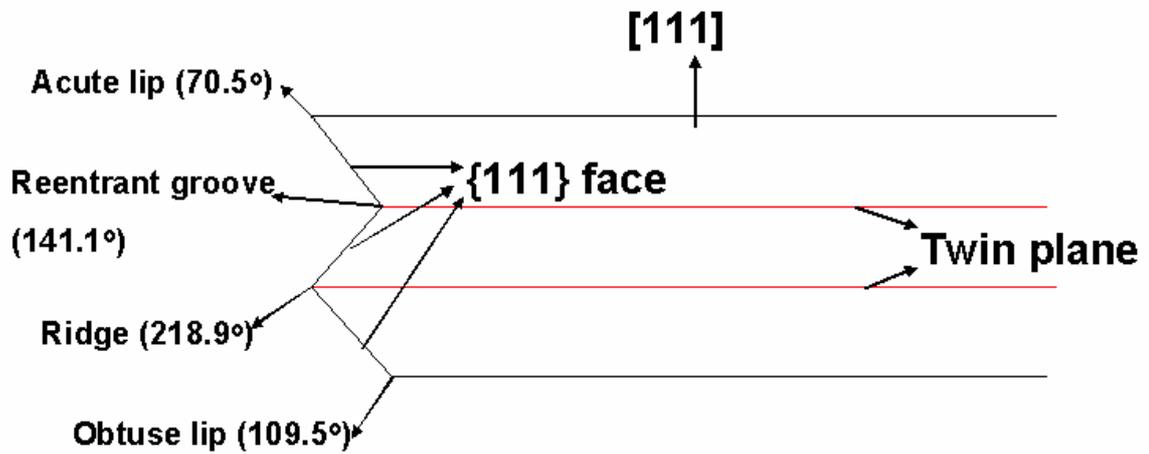


圖 2-10 (a)為 Hamilton and Seidensticker 解釋鍺平板雙晶是透過雙晶凹角結構來加速平板側向成長方向。(b)平板側面結構。

2.2 人工合成鑽石發展沿革

2.2.1 碳相圖

在前面提到法國科學家 Smithson 曾提出鑽石成分純粹是碳。因此，鑽石跟石墨間的關係在熱力學上的關係即相關的相圖，可提供合成鑽石重要的實驗依據。圖 2-11 為碳的壓力及溫度的相圖 [7]。在這張圖，可以發現在相圖中有條紅線，這條線代表著鑽石及石墨相變化的界線。在這紅線之下代表碳在常溫常壓的條件下的狀態，最穩定相是石墨，而鑽石並非是最穩定相。鑽石實際上是以介穩態(metastable)存在地球表面。可是之所以我們在一般常溫狀態還可以見到鑽石，主要原因是因為要從鑽石轉化成石墨要克服相當高的能障，造成在一般室溫下，鑽石還是可以很穩定存在。如果將鑽石置入真空中想純粹靠加熱來使鑽石變成石墨要加熱到達 1500 °C。另外，從相圖上來看，在這紅線之上，可以發現鑽石為穩定相而石墨則反而是介穩相。同樣的，石墨在此區的狀態是屬於介穩相。因此在合成條件不適當時，石墨的殘留還是會存在。在這張相圖有四個區域需要注意，這些區域都分別對應不同鑽石合成製程的區域。其中 A、B 區為高溫高壓法，而 C 區為震波法(shock wave)，而 D 區則對應到低壓區的鑽石合成技術，也就是所謂氣相合成鑽石。在後面幾個單元將會分別針對，這些技術進行簡介。

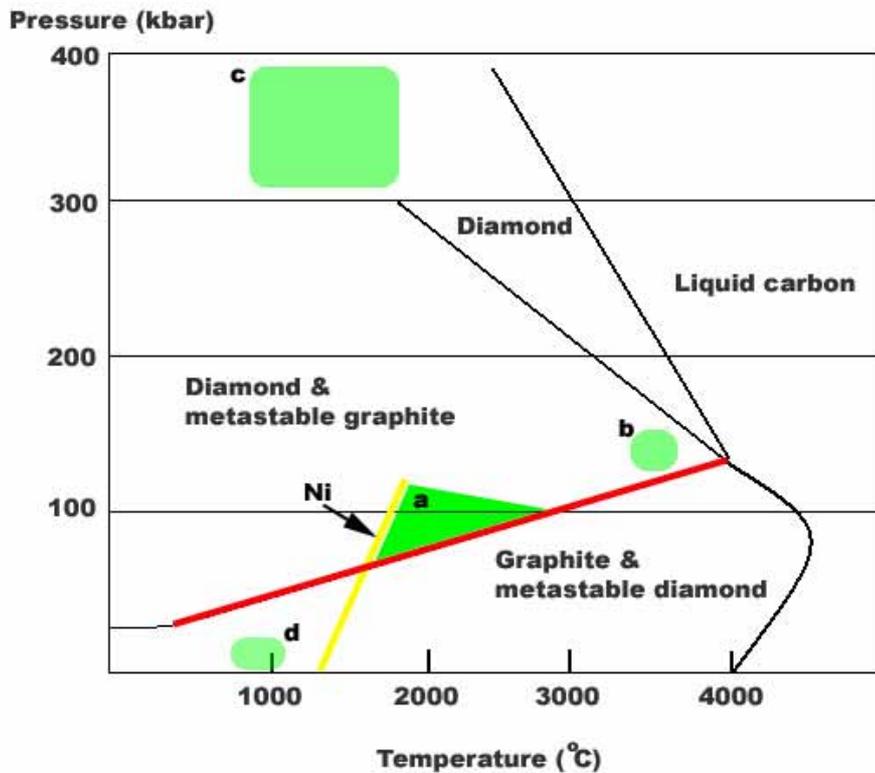


圖 2-11 為碳的壓力及溫度的相圖。可以根據人工合成鑽石技術，可以將相圖劃分成四個區域。[7]

2.2.2 高溫高壓法

鑽石的密度在所有碳素物質中是最高的。因此有人推論將石墨或是碳黑經過高壓加熱反應，應該是可以將石墨轉換成鑽石。鑽石跟石墨的結構在前一章已經提過。可依發現一般石墨的密度大約只有 2.25 g/cm^3 。但是鑽石的密度可達到 3.52 g/cm^3 。因此，在 19 世紀末到 20 世紀初，一直都有不少學者投入人工合成鑽石的領域。在這過程有不少學者都宣稱，他們成功合成鑽石。可是由於當時並沒有對產物做詳細及精確的分析驗證的方法，因此大多的結果可靠性不被大家所承認。主要原因可以分成以下三點，第一沒有一個結果是可以再現

(reproducible)。第二，就根據現在已知成長鑽石的知識基礎來評論這些實驗，我們可以發現到，當時這些的實驗條件，實際上都沒達到能夠合成出鑽石的條件，因此，可以確定這些人所做的結果應該都不是鑽石。第三，在後來由於材料分析鑑定技術成熟，在經過嚴密仔細的分析，可以發現過去這些學者合成的產物只不過是其他硬材，如 SiC、 $MgAl_2O_4$ …。雖然早在 1941 年，Norton 公司、奇異公司、Carborundum 公司及 Bridgman 教授，試圖要合成出鑽石，但是由是第二次世界大戰緣故而中斷他們的研究。因此一直到 1955 年，美國奇異公司研究團隊(GE diamond team)才正式發表成功利用高溫高壓法成功合成出鑽石 [8]。在討論高溫高壓法之前，就不得不先提 Bridgman 教授。他是近代高壓物理的開山祖師，在 1946 年，由於他開發出可供高壓物理研究的設備，而獲得諾貝爾獎。雖然他也曾經嘗試要合成出鑽石，但是即使他設計的裝置可以達到六百萬 psi 已經足夠合成鑽石，但是如果在加熱的條件下到 1000~2000 °C 時，最多只能達到五十萬 psi，使得無法如願的成功合成出鑽石來，但是後來奇異的研究團隊就是根據他的裝置的設計概念再進一步改良，才成功合成出鑽石。

在上個章節中，我們已經針對碳的相圖進行探討。其中 A 區及 B 區都是高溫高壓法，只是在 A 區有採用一些過渡性金屬做為反應的溶劑(solvent)，有人稱呼這些金屬為觸媒(catalyst)。在 A 區由於這些過渡性金屬在高溫高壓的環境會被融化，在相圖的黃色線代表鎳在碳環境下其對應的融化曲線(melting curve)，在線的右側，這些熔融的鎳金屬對石墨有當高的溶解度；但同時對鑽石的溶解度卻是相當低，因此鑽石得以從液相中被析出。當初奇異鑽石團隊就是利用鎳金屬作為合成的溶劑，在使用金屬溶劑的情況下，鑽石的合成溫度可以在

2000 °C 以下，合成壓力只需要在一百萬 psi 左右就可以生成鑽石。在 1962 年 Bundy 將製程溫度及壓力更進一步提高 [9-10]，鑽石可以不需要藉由金屬溶劑的輔助，鑽石可以直接從石墨中結晶出來，其所對應到碳相圖就是 B 區。不過在沒有金屬溶劑輔助下，要合成鑽石的製程溫度及壓力是非常難以達到。

圖 2-12(a)為高溫高壓法裝置示意圖。左圖為合成鑽石礫(diamond grit)的裝置。裝置中，把主原料石墨製於圓筒容器中。兩端活塞是由鎳金屬作成，當將石墨密封在容器內之後，並將整個容器再置入可產生高壓的裝置，最後在施以電流，使整個容器加熱，使溫度達到 1800 °C 高溫。在反應開始時，會有大量的碳將會固溶到鎳金屬中，隨後會有一層非常薄的鎳金屬薄膜(厚度小於 0.1 mm)會產生並且鑽石將會從鎳金屬薄膜另一側析出。這層薄膜會隨時間從反應容器兩端開始往容器中心移動，而移動速度非常快，只要很短的時間就可以讓鎳薄膜從容器的一端移到另一端，並且鑽石會都反應完成。值得注意的事，如果這時將壓力立即釋放，容器中的鑽石會瞬間變回石墨。圖 2-13 是所產生的鑽石礫的照片。可是，利用以上的方法所產生的鑽石礫大多是小晶粒(平均尺寸約 0.25 mm)的鑽石，可是卻無法用來成長大尺寸的單晶鑽石。從晶體成長的觀念來看待，要成長大尺寸高品質的晶體，其成長的速度必須是非常緩慢。但是在合成鑽石的過程，過程是非常快速，因此要獲得大尺寸高品質的鑽石並不容易。直到 1970 年，GE 團隊才研發出利用高溫高壓法合成出，大尺寸的單晶鑽石。該裝置的示意圖在圖 2-12(b)。不同的是，在該裝置中，會先將鑽石晶種置於活塞的兩端，並在上面包覆鎳箔。而碳源可以是石墨粉或是鑽石礫。在進行高溫高壓時，由於在容器中心內部位置跟兩端(即鑽

石晶種)有溫度差，在兩端有較低的溫度，由於鎳金屬在不同溫度對鑽石的溶解度不同。因此，熔融鎳金屬會將位於容器中心溫度較高之區域的鑽石礫的碳溶解，並將碳傳輸到溫度較低的鑽石晶種表面而析出堆積。整個反應必須要非常緩慢，圖 2-14 是經過一個星期成長的鑽石單晶。反應的速率將會對所要合成鑽石的品質影響很大，一般在過快的反應速率將會在成長鑽石的表面，在產生一個新核種(二次成核)，進而成長異於晶種晶向的鑽石核。

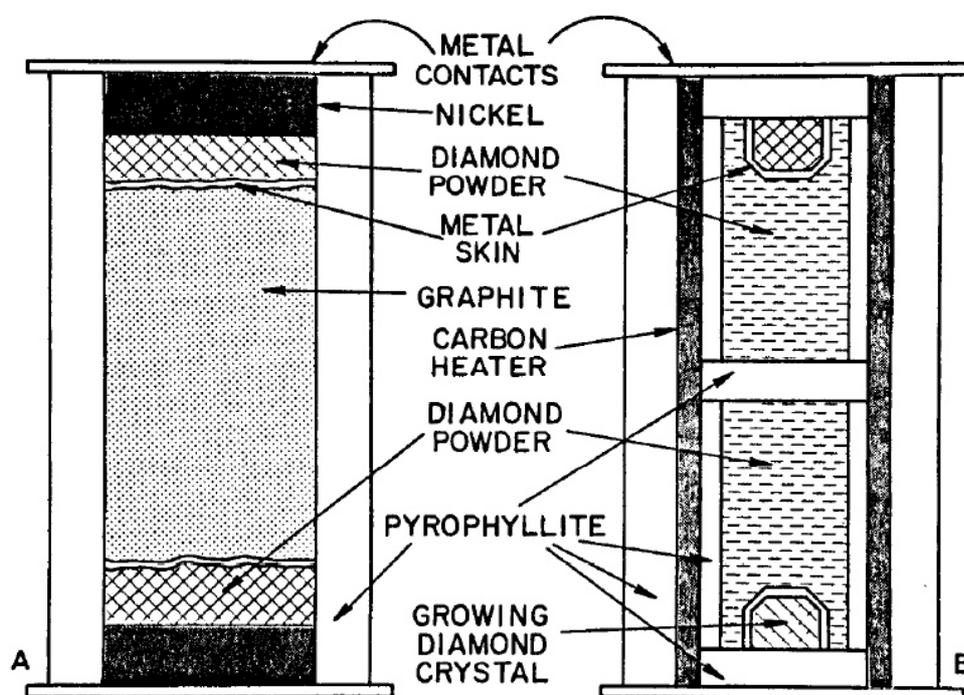


圖 2-12 (a)利用鎳金屬作為觸媒(溶劑)，在高溫高壓條件下將石墨轉成鑽石礫。(b)改良型的高溫高壓腔體，利用腔體中心跟封蓋間溫度差來成長單晶鑽石。[7]

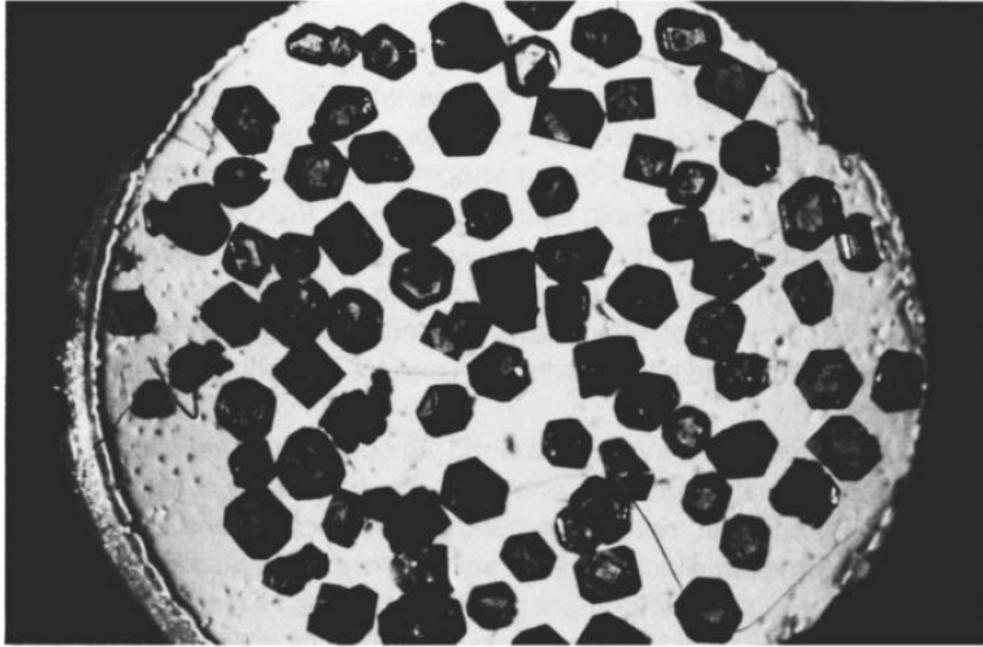


圖 2-13 為利用圖 2-11(a)儀器設備所成長出的鑽石礫。[7]

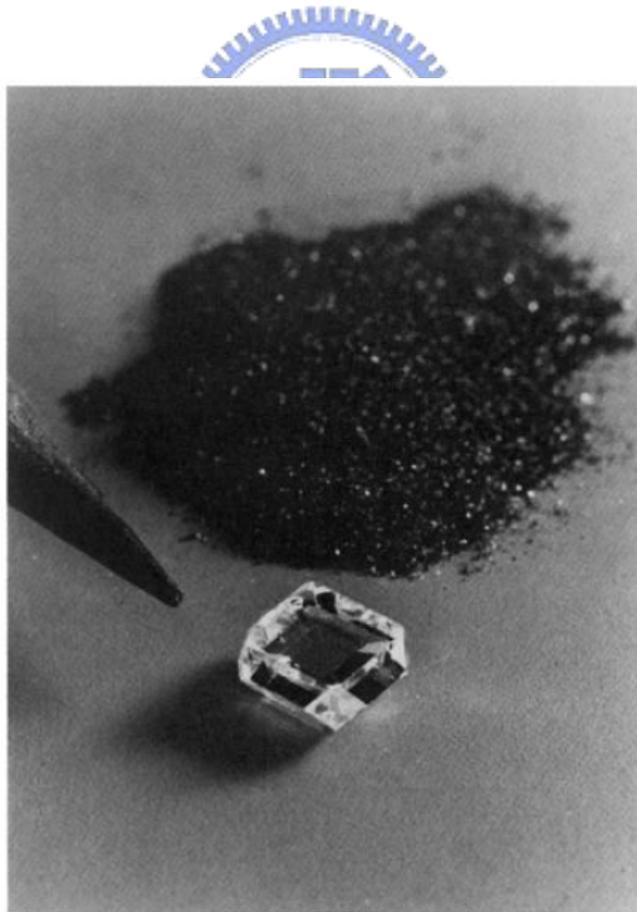


圖 2-14 為利用圖 2-12(b)裝置，經過一個星期成長的鑽石單晶。[7]

2.2.3 震波法

在 1961 年, DeCarli 及 Jamieson 第一個發表利用爆炸所產生的震波瞬間產生的高壓來合成鑽石 [11]。之後聯合化學(Allied Chemical)及杜邦(Du Pont)在相關的技術上繼續發展並取得相關技術的專利。

在爆炸的瞬間, 震波所產生的壓力可以瞬間超過五百萬 psi 的壓力, 而同時溫度可以超過 1000 °C 的高溫。在此時的條件剛好對應到碳相圖 C 區(圖 2-11)。不過要注意的是, 碳原子在此時會瞬間熔解, 並且非常快速凝固形成較穩定的相—鑽石。只是一般在鑽石形成之後會因為壓力在恢復常壓時, 由於溫度仍然是處於高溫所以鑽石會立刻又會被轉變回石墨。

為了要避免反應出來的鑽石又回復成石墨, 一般會在起始原料石墨粉中添加銅粉, 藉以吸收熱量使得在反應結束之後, 能夠快速冷卻以減少鑽石石墨化的程度。

以上不論是藉由高溫高壓法還是震波法所合成的鑽石晶粒, 主要用途在提供機械研磨所需的磨料。而鑽石高溫高壓合成鑽石單晶, 將可提供製造鑽石電子元件所需的理想基材。

2.3 低壓化學氣相法合成鑽石

在討論低壓化學氣相合成鑽石之前, 我們先簡單描述一般鑽石化學氣相沈積的模型。圖 2-15 是一般鑽石化學氣相反應的示意圖。在這示意圖中是以氫氣及甲烷作為反應氣體。將反應氣體通入反應腔體中, 透過加熱或電漿的反應將氫氣及甲烷解離成原子氫及各種具有高反應性的碳氫自由基, 隨後這些物質或粒子會透過對流及擴散的方式到達基材的表面。在基材表面會進行一連串吸附、遷移、熱脫附、鍵

結、甚至是蝕刻的反應。第一個利用化學氣相沈積法合成鑽石技術是利用熱裂解法來進行，其裝置如圖 2-16 所示。該技術是在 1960 年代由 Eversole [12]開發出來。他將鑽石礫作為鑽石成長的基材，利用高溫爐將所通入的碳氫氣氛(CH_4 等)透過加熱來裂解，透過熱裂解的手段，產生的活性碳氫物種來進行鑽石的成長。透過微天平(micro balance)來感測鑽石成長。由於在成長的過程鑽石跟石墨會同時出現，所以在成長過程中必須要中斷，另外還要在通入氫氣，來去除石墨相，這種製程整體的成長速率非常緩慢，並需交替的通入碳氫氣體及氫氣來進行製程，成長速度只有 1 nm/hr。在 70 年代，Angus 教授提出如果能在利用熱裂解製程，如能夠同時產生氫原子，將可以大大提升鑽石成長速度並且抑制石墨生成 [13]。後來蘇聯科學家發現利用放電(electrical discharge)或是熱燈絲法可以很容易產生大量的氫原子並且也很容易導入鑽石成長的碳氫環境中，並以此裝置來驗證 Angus 所提出的概念，發現鑽石的成長速率大大提升到 1 $\mu\text{m/hr}$ ，而且可以大幅抑制石墨相的生成。從此熱燈絲法化學氣相沈積技術就被廣泛被用在鑽石薄膜的合成以及被用來從事鑽石成長的氣相化學的研究。

另外值得注意的是，鑽石成長的溫度遠低於鑽石本身的熔點或是度拜溫度(Debye temperature)。而所謂度拜溫度，是指當所有溫度高於某物質的度拜溫度時，該物質的熱容跟溫度的關係完全遵從“軟”晶格震動模型(softening lattice)而跟材料本身無關。例如，在一般 GaAs 的 CVD 成長溫度是 750 °C，而 GaAs 本身的度拜溫度是 75 °C，代表 GaAs 可以非常容易藉由在長晶的過程，可以透過晶格熱振動及晶格原子間熱擴散來消除長晶過程所產生的缺陷。反觀鑽石，鑽石的度拜溫度高達 1590 °C，而 CVD 鑽石製程溫度也才 750~1000 °C 左右。因

此在鑽石成長過程中，可以預期的是，晶體內部擴散及缺陷的消除的過程是非常緩慢。這也是為什麼在 CVD 製程成長鑽石，晶體品質的控制非常不容易。在後面章節我們將討論基本低壓化學氣相合成鑽石相關的成核及成長理論、以及相關的成長技術。

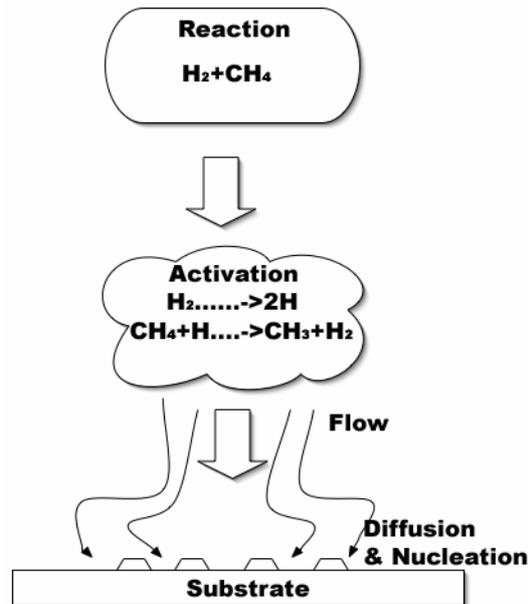


圖 2-15 為一般在低壓化學氣相沉積系統中主要反應的示意圖。[7]

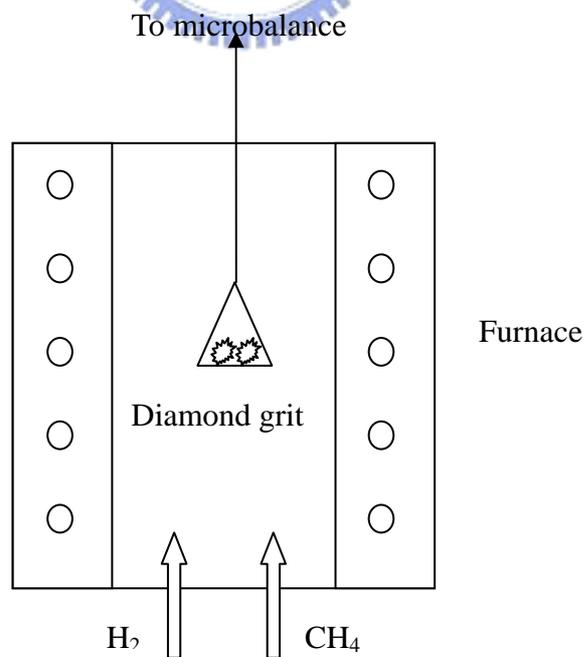


圖 2-16 為 Eversole 等人所開發出來利用熱裂解法來成長鑽石的裝置。[7]

2.3.1 電漿輔助化學氣相沈積技術

由於鑽石相關低壓氣相成長技術極為繁多。但是不論是藉由哪種技術來成長鑽石，都有以下幾點共通點：

1. 不論是藉由高溫或是電漿技術成長鑽石，氣相物種必須是有活性的。
2. 氣相物種必須是包含各樣碳氫物種。
3. 在氣相中必須包含高濃度可抑制非 sp^3 碳的物種，例如是氫原子。
在必要時，還會再加入對碳原子有強烈反應性的氧或是氟。

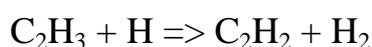
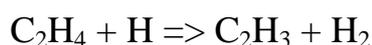
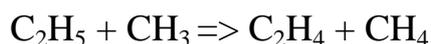
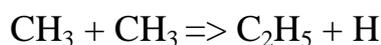
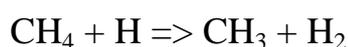
在本論文中就將只針對跟本論文所採用的鑽石成長技術—微波電漿輔助化學氣相沉積技術來進行說明。前面提過蘇聯科學家曾經嘗試利用放電的方式來產生大量的氫原子，以進行鑽石的成長。後來日本的科學家受到蘇聯科學家的影響，在 80 年代時日本國立無機材料研究所(NIRIM)，也提出利用微波電漿的方式來游離氫氣及碳氫氣體，來進行鑽石的成長 [14]。

微波電漿產生原理其實跟一般射頻(radio-frequency)電漿類似，只是利用 2.45 GHz 的微波做為電漿的激發源。在一般射頻電漿中，由於高頻電磁場會對電子進行震盪加速，由於電子的震盪加速，會對氣相中的分子或是中性物種(neutral)造成激烈的碰撞(electron-neutrals collision)，由於藉由氣體分子間及電子頻繁的碰撞，來累積獲取足夠的能量，進而使得氣體分子再進一步被解離(dissociation)或游離(ionization)而形成電漿態。一般而言，由於離子或其他中性物種跟電子質量差異太大，所以在同樣的電磁場震盪作用下，電子及離子受電場加速的會不一樣，使得兩者速度差異很大，因此微波電漿擁有“熱”的電子及“冷”的離子或是物種，也因此稱之為冷電漿(cold

plasma)。其最初微波電漿裝置的構造如圖 2-17 所示。圖中整個腔體是根石英管，在石英管外包覆金屬罩，透過方形金屬的波導管將微波傳遞到石英管裡，調整出適當的相位，可將微波調整成駐波的情況，並且使石英管內的試片座上方微波相位剛好是電磁場振幅最大，使電漿在石英管內的鉬金屬試片座上方被誘發出。由於石英管本身可以承受大約 1200 °C 的溫度，再加上石英管本身並不會吸收微波。因此被採用做為腔體的主材料。可是由於在電漿反應過程氫原子極為容易對石英管壁進行蝕刻，使產生 SiO 的蒸汽，容易進而造成製程的污染。後來美商應用科學技術(ASTeX)公司，發展出不鏽鋼型的微波電漿化學氣相沈積腔體，由於為了能將微波導入不鏽鋼腔體，他們採用適當的天線將方形波導管內的微波轉換成能導入圓形不鏽鋼腔體內的微波，見圖 4-18。在本研究中，我們所採用的化學氣相沈積的設備則是以 ASTeX 公司所生產的不鏽鋼腔體的微波化學氣相沈積系統來進行鑽石合成的研究。

為了想要能掌握氣相鑽石機制，對於成長鑽石條件下的電漿內部物種的探測一直是人們長期重視的工作。McMaster 等人 [15]利用質譜儀進行電漿中物種分析，發現在電漿中含有 C₂H₂、CH₄、CH₃ 及 H 等物種，見圖 2-19(a)。在電漿中 C₂H₂、CH₄、CH₃ 等物種會隨著甲烷輸入的量增加而增加；C₂H₂ 比 CH₃ 含量還要高，而呈現 [C₂H₂] ∝ [CH₃]² 的關係。通入的甲烷以及氫氣是經過一連串的反应才裂解出 C₂H₂、CH₃ 及 H 等物種。一般而言，微波電漿中的電子不像一般射頻電漿可以透過電場加速獲得足夠產生電漿的能量，由於 2.45 GHz 超高的電場震盪頻率，造成自由電子在單一微波電場循環週期所能獲得的能量非常小。因此要純粹靠微波電場來對電子加速(collisionless)實

實際上是無法點燃或是維持電漿。必須要靠跟氣氛中較重的物種藉由彈性碰撞(elastic collision)來進行動量的轉移。藉此來累積能量到足以游離或解離氣體分子或是物種的能量，進而使電漿能夠產生，這也為什麼微波電漿無法在低壓(<10 Torr)下維持。一般而言在電漿中，電子跟物種間碰撞作用，我們可以簡單分類成電子跟中性物種的碰撞(electron-neutral collision)及電子跟離子的碰撞(electron-ion collision)。在一般進行微波電漿中氣氛壓力大概在 10~100 Torr 之間，在這個壓力區間中，主要都是以中性物種的碰撞(electron-neutral collision)為主，實際上物種在這條件下，被游離的離子其實密度非常低，所以一般而言微波電漿是屬於弱游離電漿(weakly ionization)。由於微波電漿是屬於弱游離電漿，也就是電漿密度遠小於中性物種的密度。所以中性物種間的交互作用(neutral-neutral interaction)就成為微波電漿成長鑽石過程中主要的反應。在鑽石成長的條件下，電漿主要的反應大都是藉由中性物種間的交互作用為主。因此在電漿中的大部分反應可見如下：[16]



可以發現氫原子可以透過氫分子 (H_2)跟其他質量較大的物種的碰撞來裂解，或是透過跟自由電子碰撞來裂解(electron-induced dissociation)

產生氫原子。而 CH_3 則是透過甲烷分子跟氫原子間的碰撞時，氫原子帶走甲烷分子中一個氫原子而產生。而 C_2H_2 則是透過 CH_3 跟 CH_3 以及與大量氫原子的作用產生的。McMaster [15] 還發現如果將通入 CVD 內的碳源氣體改成 C_2H_2 時，發現在相同碳當量時，以 C_2H_2 為碳源的電漿成份跟以甲烷為碳源的電漿成份並沒有多大的改變(見圖 2-19(b))，而且所成長出來的鑽石的形貌及品質也都沒有多少差異。從電漿成份可以發現 CH_3 及 C_2H_2 是裡面主要的碳氫物種，另外不論是以甲烷還是以 C_2H_2 做為碳源氣體，氫原子(H)的比例不會跟隨氣氛中碳含量改變而改變。至於現 CH_3 、 C_2H_2 及 H 會如何跟鑽石表面反應以及對鑽石各個晶面如何影響將在後面討論鑽石成長的章節在詳述。

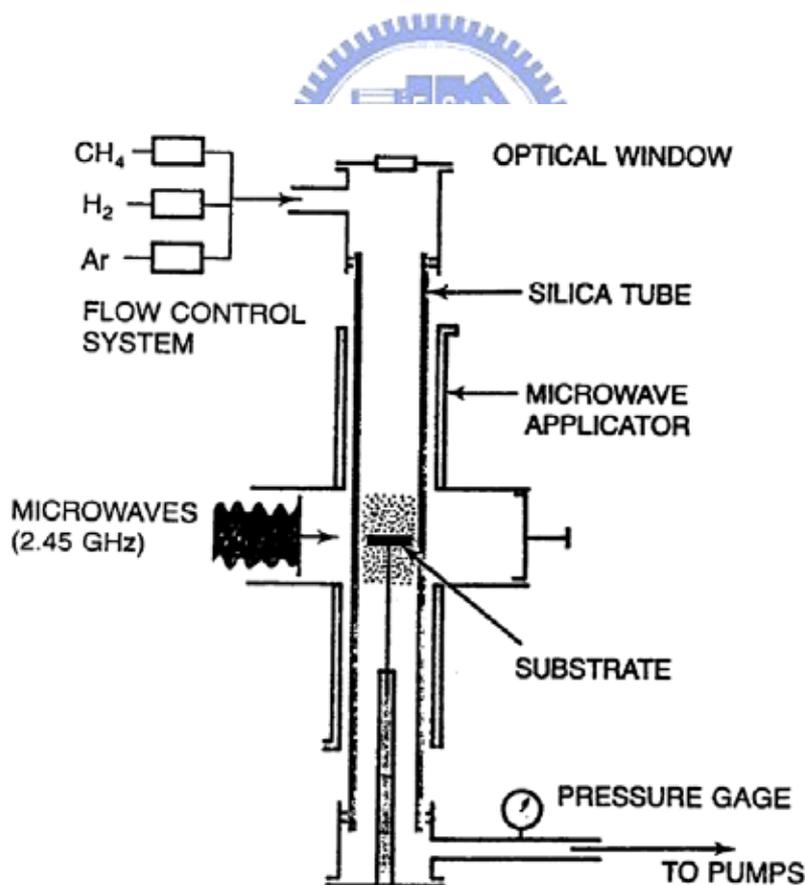


圖 2-17 為 NIRIM 所發表的微波電漿輔助化學氣相沉積系統。[7]

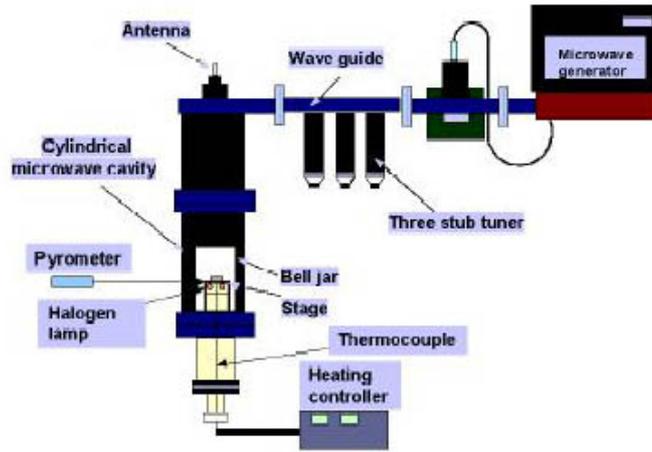


圖 2-18 為 ASTeX 所推出的不鏽鋼腔體的微波電漿輔助化學氣相沉積系統。

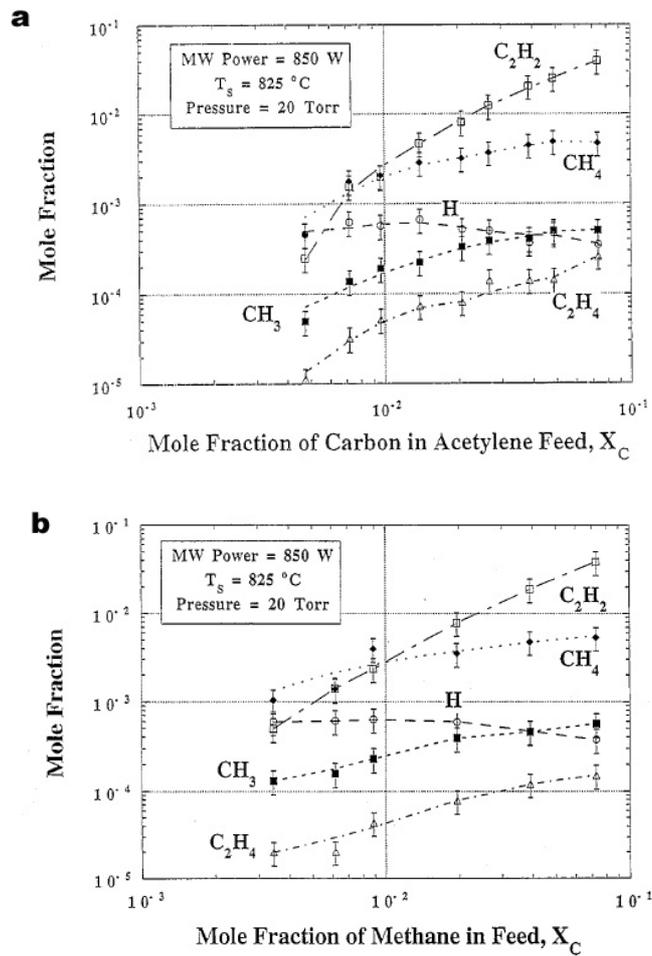


圖 2-19 在微波電漿系統中各個物種成分跟輸入碳莫耳含量的關係圖。(a)是以 CH_4 為輸入碳源。(b)是以 C_2H_2 為碳源。[15]

2.3.2 鑽石氣相成核

在經由一連串的电漿作用，解離出許多碳氫的活性基。這些活性基在氣相及基材表面將會聚集形成小的原子團(cluster)，當原子團尺寸成長到某一特定的尺寸，將會以穩定的核種存在並持續成長。而這核種產生的過程，我們稱之為成核。在化學氣相合成鑽石這個系統中，鑽石成核可以從兩個角度去考慮。一個是核種直接在氣相中“析出”然後沈積在基材表面上。另一個是在基材表面，透過一連串的表面吸附、遷移...等作用，在基材表面成核。其中第一種情況，我們稱之為均質成核(homogeneous nucleation)，而後者稱之為異質成核(heterogeneous nucleation)。

均質成核(homogeneous nucleation)

早在 80 年代初期，Derjaguin 與 Fedoseev 利用古典成核理論推測，鑽石均質成核的可能性 [17]。之後，Matsumoto 與 Matsui 等人推測在 CVD 氣相中 adamantane、tetracyclododecane、hexacyclopentadecane，這三種的碳氫化合物(其分子結構見圖 2-20)，有可能是鑽石在氣相成核的前驅物 [18]。其中像 adamantane 這種(C₁₀H₁₆)，是由三個由六個碳原子組成的六角環所構成，更是被直接認為是鑽石最基本的核種，而另外兩者則和一般常在 CVD 鑽石中常見的類五重對稱雙晶鑽石(pseudo-fivefold symmetry)的結構相似，因此被推測是這些雙晶鑽石的核種。他們認為這些碳氫小分子中的氫可以很容易跟氣體中原子氫透過一連串的反應而被萃取出，進而產生一個不飽和鍵，隨後在很短時間內會跟其他碳氫活性基鍵結，並會在氣相中形成胚芽(embryo)，當尺寸再大一點就變成核種(nuclei)。可是到

目前為止，這些碳氫小分子是不是鑽石核種的先驅物，仍然不是很確定，主要原因是均質的鑽石核種非常小以及數量也非常少，觀察不易。另外在鑽石成長過程，在游離態的氣相中，對於內部反應物種的分析仍然相當困難。

在 1989 年，Frenklach 等人 [19]，經由改造過的低壓微波電漿，直接收集到由氣相中合成的鑽石顆粒，證實鑽石同質成核理論。圖 2-21 為氣相中所收集到的鑽石顆粒，平均粒徑在 50 nm 左右。之後，陸續有其他學者，也收集在不同氣氛下所成核的鑽石。可是，在絕大部分的實驗結果顯示，所收集到的物質大部分都是石墨相或類鑽碳的微粒。在化學氣相沈積鑽石，雖然證實確實有均質成核的發生，但是對整個薄膜的成長影響卻是非常微小，主要的反應還是發生在試片表面上，並且深受試片表面基材狀況的影響而有所變化，所以在下一段，我們將討論鑽石在試片表面成核。

異質成核(heterogeneous nucleation)

根據一般經驗觀察，在大部分的相變化中，不論是液相凝固，還是在固溶體中的相變化系統，有異質基材界面(各類型缺陷、雜質及界面)提供表面來進行成核，其反應速率大都遠比純粹靠均質成核還要快。一般而言，鑽石有相當高的表面能，所以在大部分異質基材上成核都是遵循三維成核理論模型。雖然在化學氣相沉積(CVD)系統中，非常不容易純粹靠理論的熱力學及動力學來預測，尤其是鑽石化學氣相沉積這個複雜的系統。不過為了能夠簡單說明鑽石三維異質成核，以及能夠瞭解各種外在的因素對整個成核系統狀態的影響，我們還是先以基本的成核自由能理論來說明。圖 2-22 為一般成核的自由

能圖，其中橫軸代表所核種的原子數目， $\Delta\mu$ 是過飽和度， σ 代表所鍍上去材料每增加一固定表面積所需的功(也就所謂的表面能)，而 β 代表是核種跟基材界面能。很明顯當整個系統過飽和度小於零(即 $\Delta\mu < 0$)，整個活化能曲線只會隨核種的原子數增加而增加。當系統到達過飽和($\Delta\mu > 0$)之後，這時自由能曲線才會出現轉折點，進而出現最高值，而對應這自由能最高峰的核種尺寸一般稱之為臨界尺寸($n_{critical}$)。在 embryo 尺寸小於這臨界尺寸時，embryo 是處在不穩定的狀態，這時系統會傾向令 embryo 縮小，最後消失。如果尺寸大於臨界尺寸，系統則傾向令 embryo 成長，因此核種形成後，會穩定的存在並持續的長大。當界面能越小，則自由能曲線的最高峰值會越小，而且所對應臨界尺寸就越小。在化學氣相沉積系統中，系統包括了基材、核種以及氣相環境。而在這裡所謂過飽和度則是跟氣相環境及基材表面吸附原子的濃度相關，也就是跟整個製程溫度、壓力及氣氛...等條件有關。一般而言，當基材表面吸附的原子開始聚集(aggregation)時，會形成核種。而外面原子繼續不斷附著在核種時，一方面因為跟核種表面的不飽和鍵(斷鍵)形成鍵結會降低核種體自由能(bulk free energy)。在成核初期(在尺寸還小於臨界尺寸)時，由於表面能的效應高於體自由能效應的關係，因此這也造成為何成核的自由能曲線，會整體自由能會因增加核種的尺寸而上升。而這時候，embryo 會是以介穩態的狀態存在。核種的形成會因為在基材表面的原子遵照統計擾動(statistical fluctuation)行為，有時候會以隨機方式聚集在一起。這時，基材表面的結構、氣氛中物種的傳輸以及在基材表面的吸附及遷移，都是影響整個統計擾動系統重要因素。最後，當 embryo 尺寸大於臨界尺寸，這時核種(nuclei)才會穩定形成。

另外，過飽和的氫原子是一般鑽石化學氣相沉積系統中另一大特色。大量的原子氫，會抑制石墨相的成核、會安定鑽石核種表面及蝕刻其他 sp^2 鍵的碳。過飽和的原子氫環境中，鑽石核種表面不飽合鍵會完全被原子氫結合。進而降低鑽石核表面能，使得鑽石核種得以穩定存在。[20-21]

接下來將鑽石在非鑽石基材上的成核，分成兩階段敘述。第一，是潛伏期。第二，是成核期。

潛伏期是指在基材開始接觸到化學氣相的環境一直到鑽石成核出來這段時間，稱之為潛伏期。氣相中的碳氫活性基，碰到試片表面之後就吸附在試片表面。之後在試片表面的碳原子會因為熱擴散的關係而擴散到基材內部，因此這時在試片表面吸附碳的濃度也會因為基材對碳原子的固溶度以及碳原子在基材內的擴散係數有關。由於鑽石核種必須要在一定的碳過飽和度的條件下才有機會成核。所以潛伏週期將會跟試片表面達到過飽和的速度息息相關。就單單對基材本身跟碳原子作用而言，可以簡單分成兩個方向來討論。第一是基材對碳的擴散及固溶度，第二就是否會形成碳化物。就基材對碳原子擴散係數及固溶而言，基材表面溶碳量及擴散係數會影響碳原子滲透到基材內部的速率，進而影響基材表面到達鑽石過飽和的時間。圖 2-23 為不同基材的碳擴散係數跟鑽石成核潛伏週期及成核密度及晶粒尺寸的關係 [22]。可以發現，在較高的碳擴散係數的基材上，鑽石成核潛伏週期都有較長的傾向(如在 Ti 成核需要 4 小時以上)。至於在某些基材會跟碳作用會在表面形成具有較低的碳原子擴散係數的碳化物。這時這層碳化物就扮演的碳原子擴散阻擋層，會使得降低碳原子滲透到基材的速率，進而加速基材表面飽和。因此，有時候不能只純粹根據基

材的碳擴散係數就可以預期鑽石在上面成核行為，必須考慮該基材是否會有碳化物形成。在圖 2-23 中，Mo 雖然擁有較 Ta、W、Hf 及 Nb 高的碳擴散係數，但由於可以在非常短的時間在鉬基材上形成一層低碳擴散係數的碳化鉬，所以在鉬基上的鑽石成核才會較其他基材還要快速且密度高。由於碳化物層，具有扮演碳擴散阻擋層的作用，因此在某些基材上成長鑽石，在成長鑽石前的基材碳化的步驟會大大縮短鑽石成核的潛伏期，並增加鑽石的成核密度。

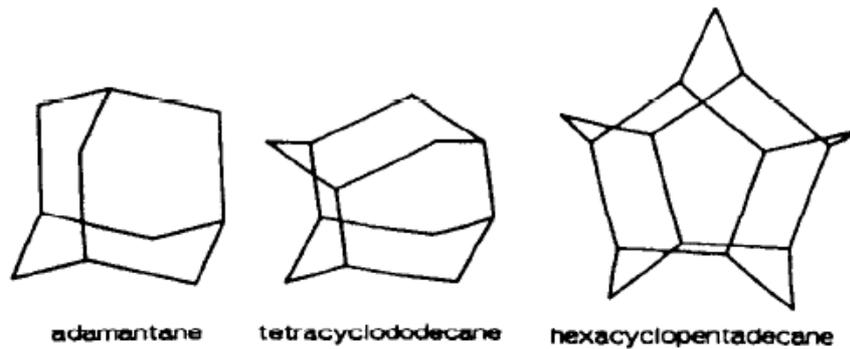


圖 2-20 為 adamantane、tetracyclododecane、hexacyclopentadecane 等碳氫化合物分子結構。[18]

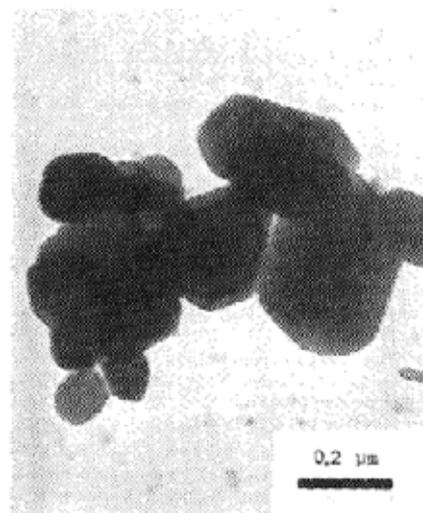


圖 2-21 為 Frenklach 等人利用改裝的微波電漿系統所收集到電漿氣氛中的鑽石核種。[19]

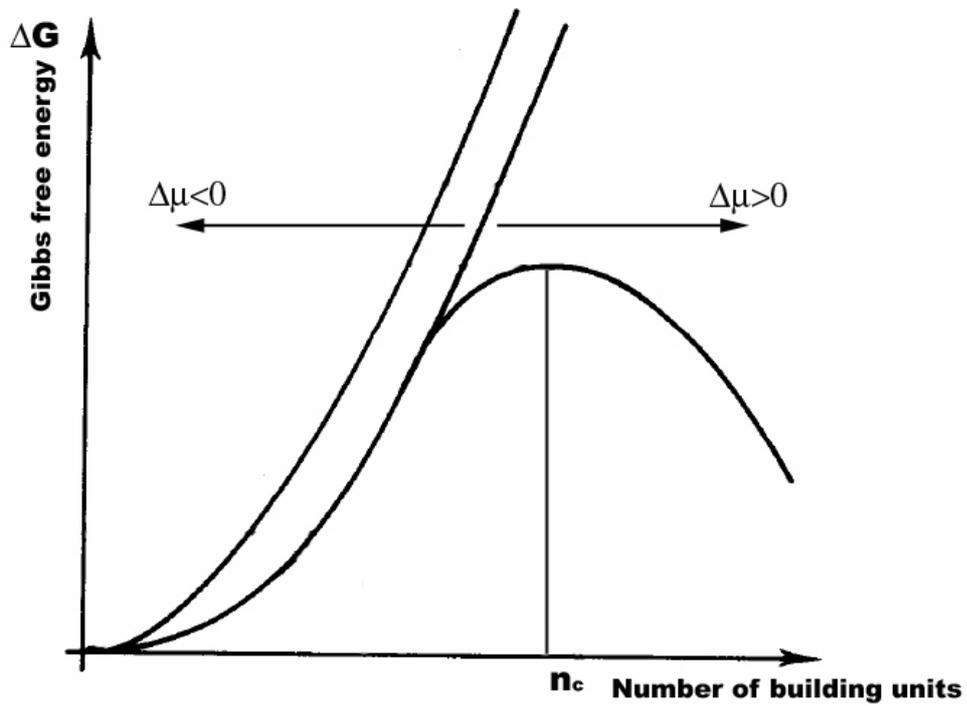


圖 2-22 為一般異質成核的自由能圖。[7]

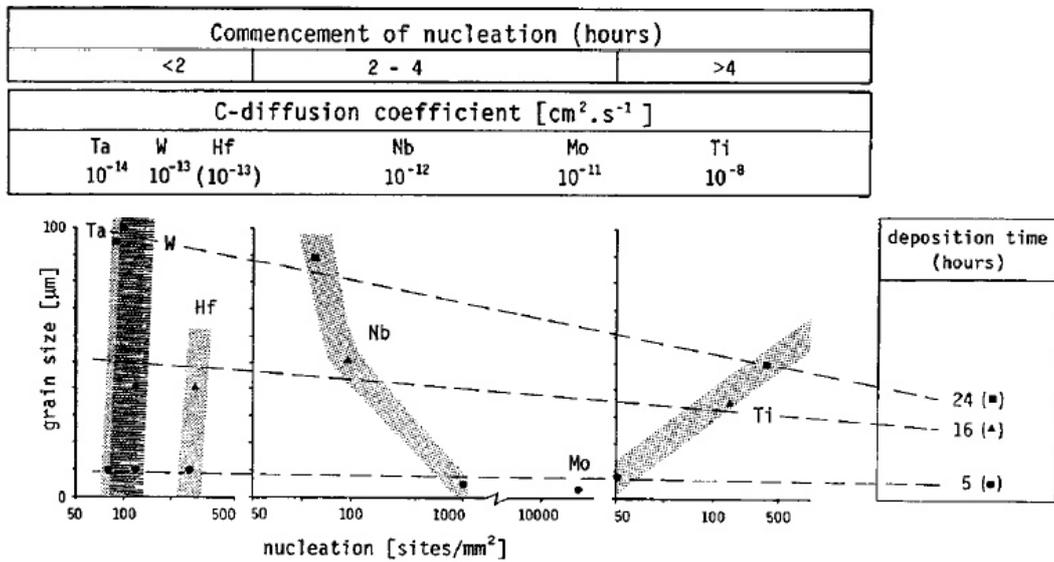


圖 2-23 為不同基材的碳擴散係數跟鑽石成核密度及晶粒尺寸的關係。[22]

2.3.3 氣相鑽石成長

當鑽石成核之後，外在碳氫活性基持續沈積在既有的鑽石核種上持續成長，最後與相鄰的鑽石晶粒連結進而形成鑽石的連續膜。由於鑽石化學氣相沉積系統和其他化學系統最大不同，在於鑽石化學氣相的環境是處在過飽和氫原子濃度，由於氫原子是屬於高反應性的物種，極容易跟鑽石表面的斷鍵反應，使的在大部分化學氣相合成的鑽石表面上都是由氫原子作為終端基。也因為這些氫原子的終端基，才使的鑽石核種的表面能，得以進一步降低，達到穩定鑽石核的功能。可是同樣的，鑽石要繼續的成長的話，就必須要透過氣氛中活性氫原子來跟鑽石表面的氫原子終端基來反應，將吸附在表面的氫氣萃取出來，使鑽石表面產生高活性的斷鍵，才能在這位置上得以進行鑽石成長。所以鑽石晶體成長實際上是一連串氫原子跟鑽石表面氫原子的終端基作用及氣相中的碳氫根作用才能進行；而鑽石在各個晶面表面結構皆不相同，使得不同晶面的成長速率會因為氣氛、壓力及溫度等條件而不同，使得在不同晶面上的成長動力學完全不同。由於鑽石晶體本身擁有相當高的表面能，根據 Wulff construction，構成鑽石表面大都是由低指數晶面(low-index plane)所構成。在化學氣相合成的鑽石，由於(110)擁有最高的成長速率，所以鑽石大部份是由(100)及(111)晶面兩種晶面構成的立方八面體(cubo-octahedral)。因此，一般在描述化學氣相沉積鑽石的外型時，會根據 $\langle 100 \rangle$ 及 $\langle 111 \rangle$ 方向的成長速率比值在乘上 $\sqrt{3}$ 的值(亦被稱為形狀參數以 α 來代表)作為晶形的描述，見圖 2-24。其評估的形狀參數的根據立方八面體上面 $\{100\}/\{111\}$ 及 $\{111\}/\{111\}$ 晶面間的稜線代入下式換算得到的：[23]

圖 2-24 中對形狀參數詳加定義：

在 $1 \leq \alpha \leq 1.5$

$$\alpha = \frac{a + \sqrt{2b}}{a + \frac{2}{3}\sqrt{2b}}$$

在 $1.5 \leq \alpha \leq 3$

$$\alpha = 3 \frac{c+d}{c+2d}$$

其中 a 跟 d 是 {100} 面及 {111} 面的交界的邊長，而 b 及 c 是 {111} 及 {111} 面的交界的邊長。

在前面章節有提到電漿內部的成份主要是 H、CH₃、C₂H₂ 等，至於這些反應物種如何跟鑽石各個晶面作用，將在此加以討論。首先回顧一下 D'Evelyn 的實驗 [24-25]。由於在一般的電漿輔助化學氣相沈積系統中，裡面包含各種的碳氫活性物種(像是 CH₃、C₂H₂ 等)。由於同時存在許多碳氫物種，使得無法很容易判斷出個別碳氫物種對鑽石上不同晶面的影響。後來 D'Evelyn 將傳統管形微波電漿化學氣相沈積系統改裝成如圖 2-25，可以藉此種設計可以進行針對單一碳氫物種參與鑽石成長的研究。他們先將氫氫混合氣通過微波電漿，使氫氣及氫氣產生裂解，隨即這些部份裂解的氫氫氣體通入放置試片的管形高溫爐中，而帶有碳源的碳氫氣體則利用導管直接注入到高溫爐內試片附近去跟裂解的氫氫氣反應，並沉積鑽石。由於這種裝置的設計將大大減少碳氫物種在氣氛中交互作用及交互轉換(inter-conversion)，因此可以藉由通入 CH₄ 及 C₂H₂ 來獲得純粹是 CH₃ 或是 C₂H₂ 物種環境。他們觀察在純粹都是 CH₄(流量是 1 sccm)的物種環境下，鑽石晶形如圖 2-26 所示。可以發現鑽石形狀參數為 1.8 左右，即 {100} 及 {111}

晶面都同時存在，代表 CH_3 對鑽石 $\{100\}$ 面及 $\{111\}$ 面上進行成長的速率很接近。反觀在純粹只利用 C_2H_2 作為反應物種時，只能得到少量以及非常高缺陷密度的鑽石；除非在反應之前先用 1 sccm 的 CH_4 先行成核出高品質的鑽石核種，之後在用 0.5 sccm 的 C_2H_2 作後續的成長。用 C_2H_2 成長鑽石，可以發現 $\{100\}$ 面完全消失掉 ($\alpha = 3$ ，也就是 $\langle 100 \rangle$ 方向成長速率遠高於 $\langle 111 \rangle$ 方向的成長速率情況)，見圖 2-27；可以發現鑽石露出來粗糙不平 $\{111\}$ 表面佈滿缺陷。另外，他們將 C_2H_2 及 CH_4 分別以 0.5 sccm 及 1 sccm 混合來進行成長，發現鑽石的形狀參數約 1.8~2.2 左右，並且發現鑽石的 $\{111\}$ 面非常粗糙且佈滿缺陷，見圖 2-28。後來 Gicquel 等人利用 OES(optical emission spectroscopy) 等技術，並搭配 Raman 光譜儀，來分析電漿物種對鑽石膜品質的影響 [26]。發現在高濃度的氫原子及高比例的 $[\text{CH}_3]/[\text{C}_2\text{H}_2]$ 的條件下，方可成長較高純度且高品質的鑽石；而唯有在低甲烷濃度高電漿密度才可以達到該條件。因此， CH_3 是高品質鑽石晶體成長最主要的碳氫物種，也一直廣為大家所接受的論點。而雖然 C_2H_2 在 CVD 中是含量較高的碳氫物種並且也會參與鑽石成長，從以上的實驗結果及一般鑽石成長結果來推測，高品質的鑽石(具有平坦晶面的單晶鑽石)成長在高濃度 H 以及低濃度 C_2H_2 是必須的條件。過高濃度的 C_2H_2 將只會產生其他 sp^2 碳，進而造成缺陷的產生。從 D'Evelyn 的 C_2H_2 跟 CH_4 混合實驗可發現，除了使 $\{111\}$ 面缺陷密度變高，可是對於鑽石各晶面成長速率影響仍然非常小，見圖 2-28。因此，可以證實，對鑽石各個晶面上的成長， CH_3 才是扮演最主要的角色。

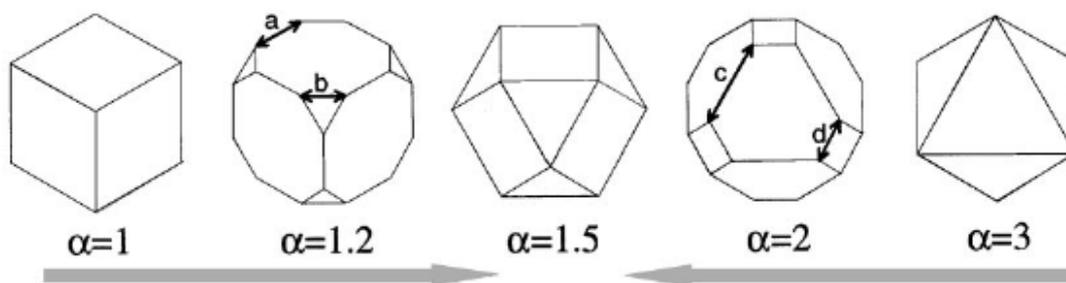


圖 2-24 用來描述鑽石{100}/{111}晶面成長速率比值的形狀參數(α values)。[23]

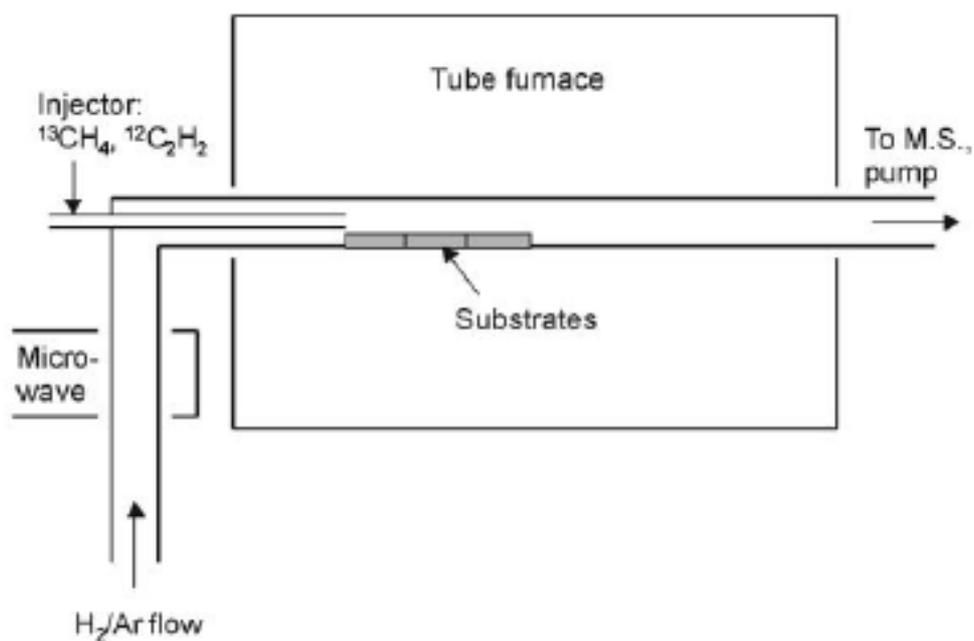


圖 2-25 D'Evelyn 所改裝的管形微波電漿化學氣相沈積系統，可以控制單一碳氫物種來進行反應。[24]

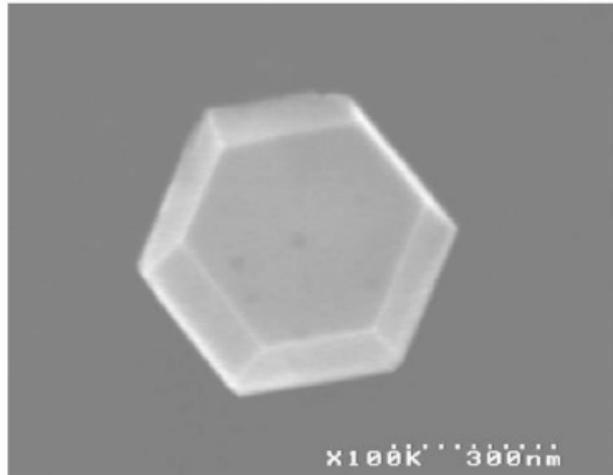


圖 2-26 純粹是利用 CH_4 來進行成長的鑽石晶形。[24]

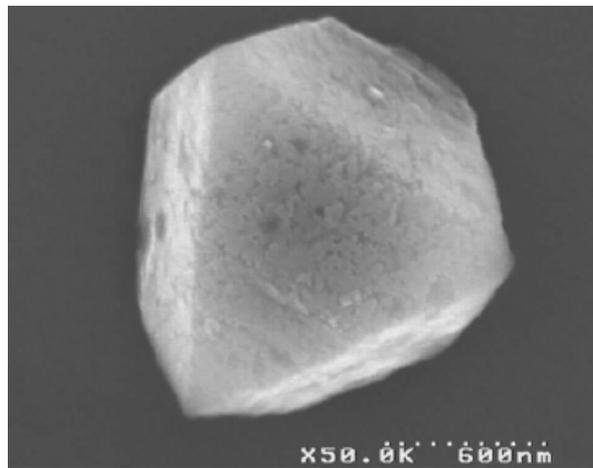


圖 2-27 純粹是利用 C_2H_2 來進行成長的鑽石晶形。[24]

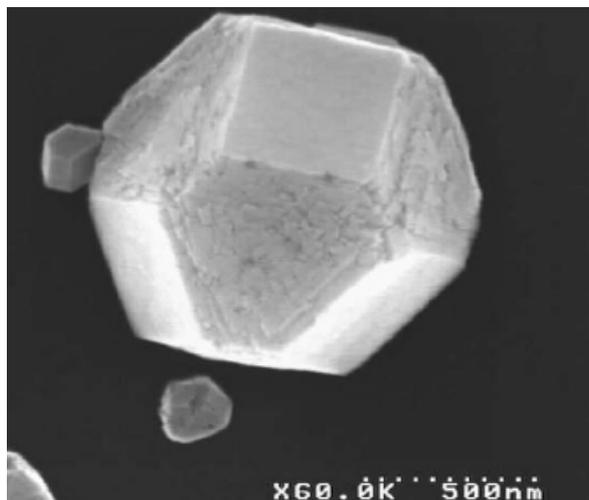


圖 2-28 將 C_2H_2 跟 CH_3 混合所成長的鑽石晶形。[24]

2.3.4 雙晶在化學氣相沉積鑽石晶體

透過化學氣相沉積法所沉積的鑽石中，雙晶是最常被觀察到的缺陷。雙晶等的缺陷往往會造成晶體形貌的改變。使得原本八面體單晶鑽石會變成十面體或二十面體(decahedral 及 icosahedral)，見圖 2-29(a)及(b)。這些十面體或是二十面體鑽石，實際上都是由原先呈現類五重對稱(pseudo-fivefold symmetry)的多雙晶顆粒 (multi-twinned particle, 簡稱 MTP)中開始成長 [23]。除了會有 MTP 晶粒外，在鑽石薄膜中，雙晶非常容易出現在薄膜內，往往會造成鑽石薄膜在電子元件上的應用受阻。在觀察成長 CVD 鑽石薄膜時，經常可以發現到由於雙晶的存在，造成原本完美立方八面體的鑽石，會在原先晶面上形成一些突出或粗糙的形貌。例如在 $\{111\}$ 晶面，會因為雙晶存在，而造成表面粗糙，如前一節圖 2-28 所示。Wang 等人 [27]，利用特殊 TEM 的觀察技術，從電子繞射及暗視野影像發現，在 CVD 鑽石晶粒中，雙晶等缺陷大多存在 $\{111\}$ 晶面邊緣之下，而反觀 $\{100\}$ 晶面之下的區域，缺陷則非常少(見圖 2-30(a-b))。另外，在 $\{111\}$ 晶面下的雙晶並不會跟鑽石 $\{111\}$ 表面邊緣平行，而是跟其他 $\{111\}$ 平面族的晶面平行(圖 2-30(b))。根據比例尺，可以發現這些雙晶層間的間距非常小，約數十奈米，並且密度非常高。Kasu 等人利用 TEM 在 $\{111\}$ 單晶鑽石上成長鑽石 [28]，發現也發現，在上面的雙晶不會跟原先 $\{111\}$ 平面平行(見圖 2-31(a))。他們相信，是由於在製程中，存在一些雜質而導致雙晶的產生，如圖 2-31(b)所示。

在 $\{100\}$ 晶面上也會有雙晶產生，一般而言這些雙晶在 $\{100\}$ 晶面上會產生一些突出小丘(hillock)的結構，一般會稱這類型的雙晶為 penetration twin，如圖 2-32(a)所示。從圖 2-32(a)可以發現 penetration

twins 在鑽石{100}表面的形貌，基本上各由兩個{111}及{100}晶面所構成一個小丘。產生的原因，大都會跟在晶體成長過程，不恰當的溫度、甲烷濃度以及成長速率有關。另外，氣氛中雜質或是基材內部缺陷也都會造成 penetration twin 的產生。圖 2-32(b)則是 Sawada 利用 Focus ion beam(FIB)技術，針對鑽石{100}面上 penetration twin 位置進行 TEM 試片取樣，藉此觀察 penetration twin 雙晶在鑽石內層的結構 [29]，可以觀察到鑽石基材會有一組{111}面會跟 penetration twin 形成雙晶面，如圖中虛線所示(圖 2-32(b))。另外發現 penetration twin 在鑽石底部交界處有許多差排，因此相信是鑽石晶體內缺陷造成 penetration twin 的產生(見圖 2-32(c))。另外從影像對比來看，在 penetration twin 的區域可以明顯發現許多缺陷存在裡面(見圖 2-32(c))。

另外在 1992 年時，Angus 首先發表平板狀的二維鑽石 [30]。他們透過微波電漿輔助化學氣相沉積法成長鑽石時，發現在其他鑽石晶粒旁，散佈了少量六角形的平板鑽石，見圖 2-33(a)，並且在每片鑽石邊緣觀察到有一凹槽(re-entrant groove)，見圖 2-33(b)。因此很明顯是根據 Hamilton and Seidensticker 的成長理論，造成二維平板晶體的結果。後來 Hirabayashi 等人[31-32]發現利用 $O_2-C_2H_2$ 焰合成鑽石時，在高 O_2/C_2H_2 比時，也會產生類似的以{111}二維平板結構的鑽石，並且在平板的側面也發現類似於 Angus 所觀察到的凹槽結構。

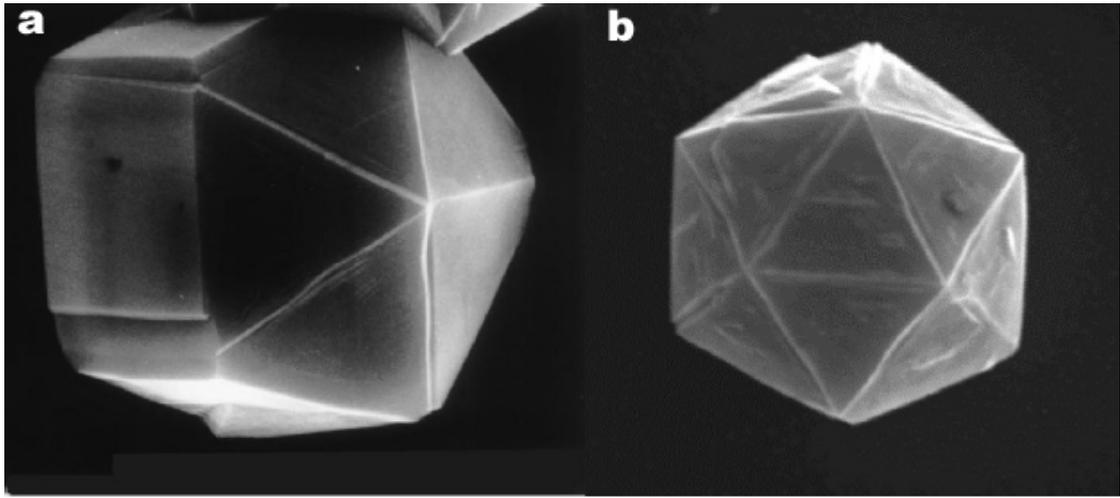


圖 2-29 (a)為典型十面體多雙晶晶粒鑽石。(b) 為典型二十面體多雙晶晶粒鑽石。[23]

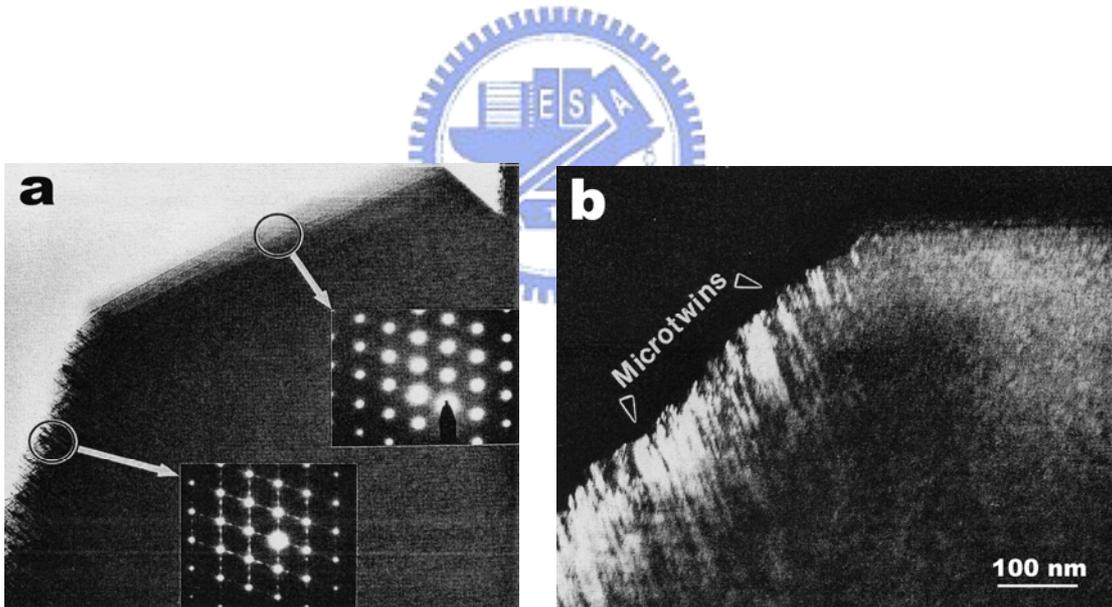
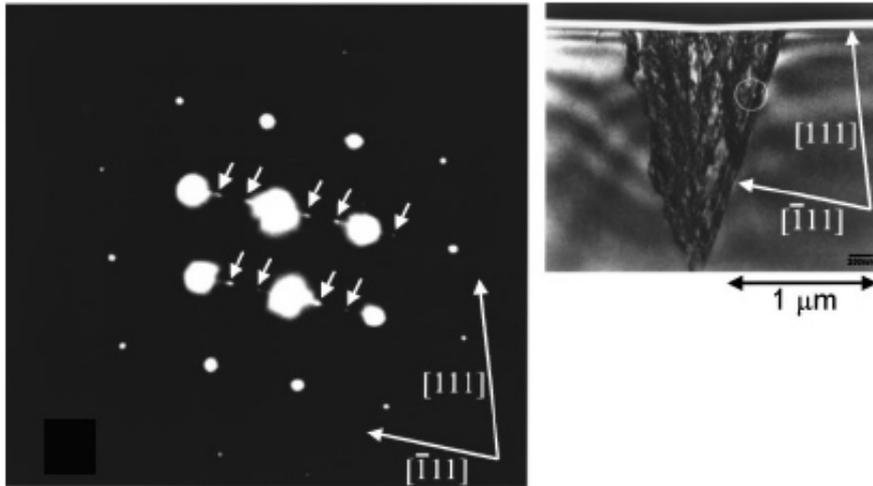
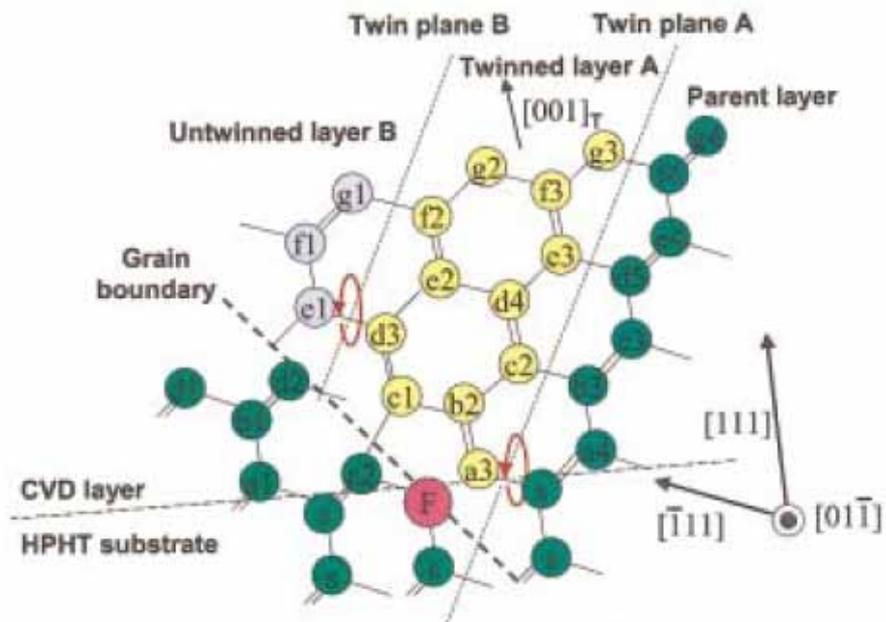


圖 2-30 (a) Wang 等人從分別從鑽石晶粒 $\{100\}$ 晶面及 $\{111\}$ 晶面邊緣取擇區繞射，發現在 $\{111\}$ 晶面邊緣有雙晶繞射點伴隨鑽石 $[110]$ 晶軸的繞射出現。(b)從暗視野來觀察，可以發現有許多雙晶在 $\{111\}$ 表面之下，並且跟原來 $\{111\}$ 表面不平行。[27]



(a)



(b)

圖 2-31 (a) Kasu 等人在鑽石{111}基材上進行均質磊晶上成長，發現成長在上面的雙晶並不跟原先{111}晶材平行。(b)他們提出由於雜質原子造成在{111}晶面上產生雙晶，並使得雙晶無法跟基材表面{111}平行。[28]

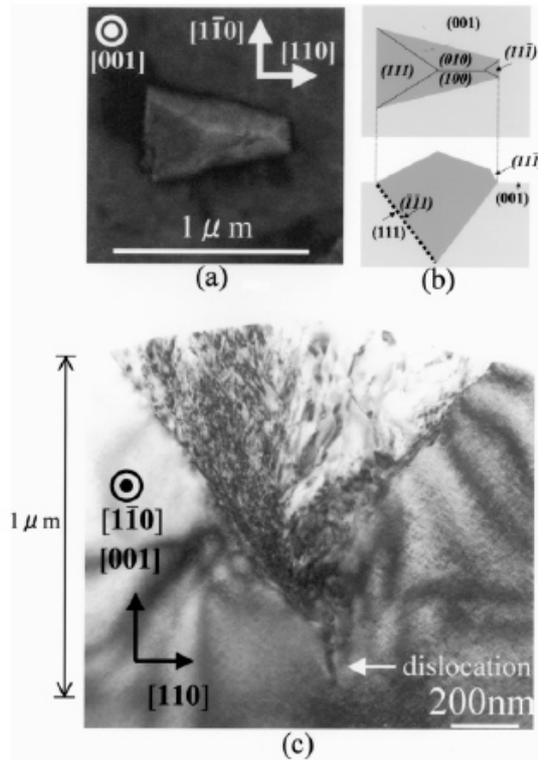


圖 2-32 (a)是一般在{100}面上常看到的 penetration twin 影像。(b) Sawada 等人利用 TEM 定出 penetration twin 內部晶體結構。(c)在 penetration twin 底部交界處有差排。[29]

(a)

(b)

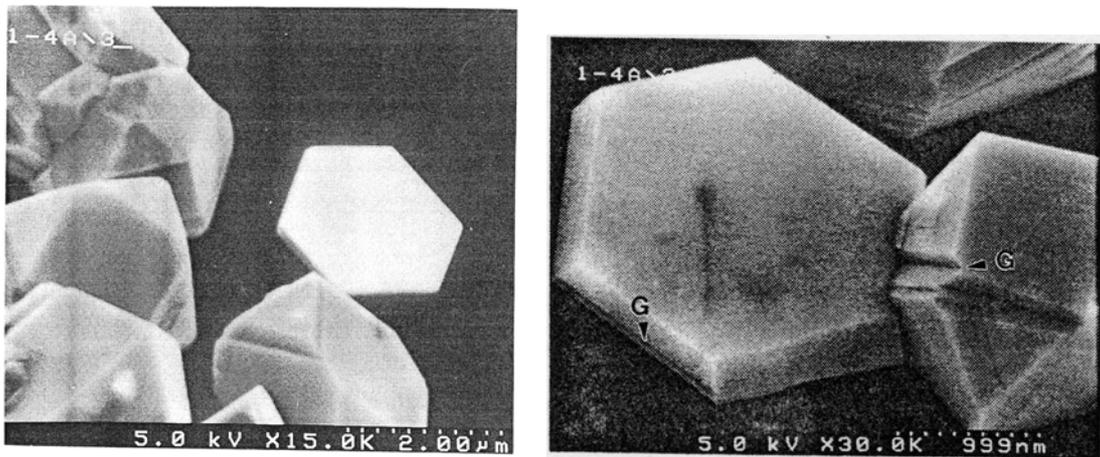


圖 2-33 (a)為 J. C. Angus 所發現平板鑽石雙晶體。(b)從平板邊緣可以看到凹溝，證實平板鑽石的成長是透過 Hamilton and Seidensticker 的成長理論來進行。[30]

2.4 奈米鑽石的成長及應用

近幾年來，奈米材料逐漸被重視。主要原因是，當材料的尺度，小於一定的範圍，其物理及化學特性，會跟在原本是塊材時的特性大為不同。像許多三五族、二六族以及四族半導體材料，各式各樣的奈米結構材料及相關物理性質(光、電及磁性質)已經被廣泛研究及發表。在鑽石方面，相關的研究，也在陸續進行中。在本節，將會對奈米鑽石方面的相關文獻研究，進行介紹。在討論奈米鑽石之前，先對鑽石奈米結構進行分類。分類的方法，本節論文是根據材料結構的維度來進行分類。

2.4.1 零維奈米結構鑽石

鑽石在零維的奈米材料領域的研究，有絕大部分的研究實際上在過去是為了要進行鑽石成核的研究，相關觀察已經有許多人報導。由於在奈米尺度許多科學家相信奈米鑽石的穩定性會因為尺寸效應或是因為表面效應，造成跟在塊材時有完全不同的表現。Badziag 等人提出表面被佈滿氫終端基的奈米鑽石有可能會比同尺寸的石墨還要穩定 [33]; Hwang 等人利用化學勢的理論以及 charged cluster 理論推測並探討在低壓環境中奈米鑽石及奈米石墨間穩定性 [34-35]。只是問題在於，尺寸要小於多少，鑽石的穩定性才較石墨高？這也就一直是科學家有興趣的臨界尺寸。隨著計算的理論不同，鑽石臨界穩定尺寸也會有些不同。最近 Barnard 提出 [36]，實際上如果鑽石尺度在小於 1.9 nm 時，這時後最穩定的碳並不是鑽石，而是富勒烯(fullerenes)。她計算出來結果是，從 0~1.9 nm 這尺度是富勒烯為最穩定相；在 1.9~5.2 nm 則是鑽石；而尺寸在大於 5.2 nm 之後則是石墨相是最穩定。

奈米鑽石成核除了靠低壓化學氣相合成或透過爆炸震波方式合成以外，還有許多其他成核方法被陸續提出。其中較著名的就是透過高能量粒子束照射誘發鑽石成核。Barnard 曾經嘗試利用電子束誘發在加熱到 700 °C 的 carbon-onion 轉換成鑽石，見圖 2-34 [37-38]。並且發現，這相變化是可逆，鑽石在經過加熱退火，又會變回 carbon-onion，也因以此發現的結果，提出在更小尺度時，實際上最安定的相是富勒烯(即 carbon-onion)而非鑽石。Daulton 也提出，發現鑽石可以在室溫下利用 1.2 MeV 的氬離子束來轟擊石墨基材上成核 [39]。另一個例子就是被常人們研究的例子就是，在化學氣相沉積過程利用直流偏壓輔助孕核法成核(DC bias enhanced nucleation)的鑽石。見圖 2-35，矽單晶由於在偏壓作用下，吸引電漿中碳氬離子及氬離子加以轟擊下形成跟矽單晶基材磊晶的鑽石核種 [40]。最近 Sun 等人利用氬電漿反應將多壁奈米碳管(MWCNT)轉換成奈米鑽石，其尺寸分布約 5~30 nm(圖 2-36) [41]。

後來 Tyler 等人，利用電鍍法(electrodeposition)將單顆或是多顆的單晶奈米鑽石黏附在鉬針尖上(見圖 2-37)，來研究單顆奈米鑽石的場發射性質，發現單顆奈米鑽石有不同於一般鉬針尖的場發射行為 [42]。

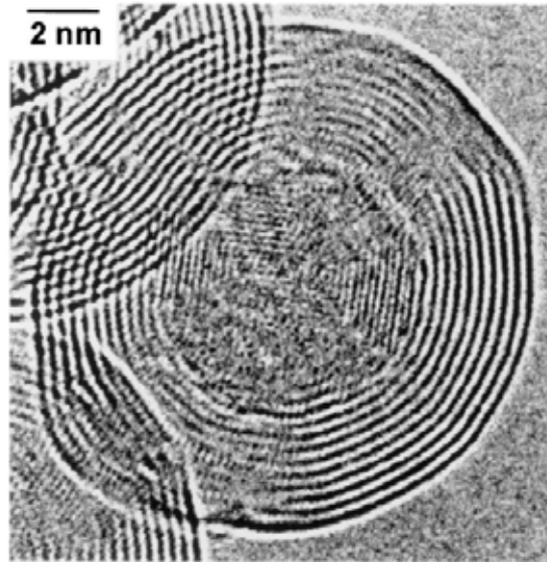


圖 2-34 Barnard 利用電子束誘發加熱到 700 °C 的 carbon-onion，使轉變成奈米鑽石。[37]

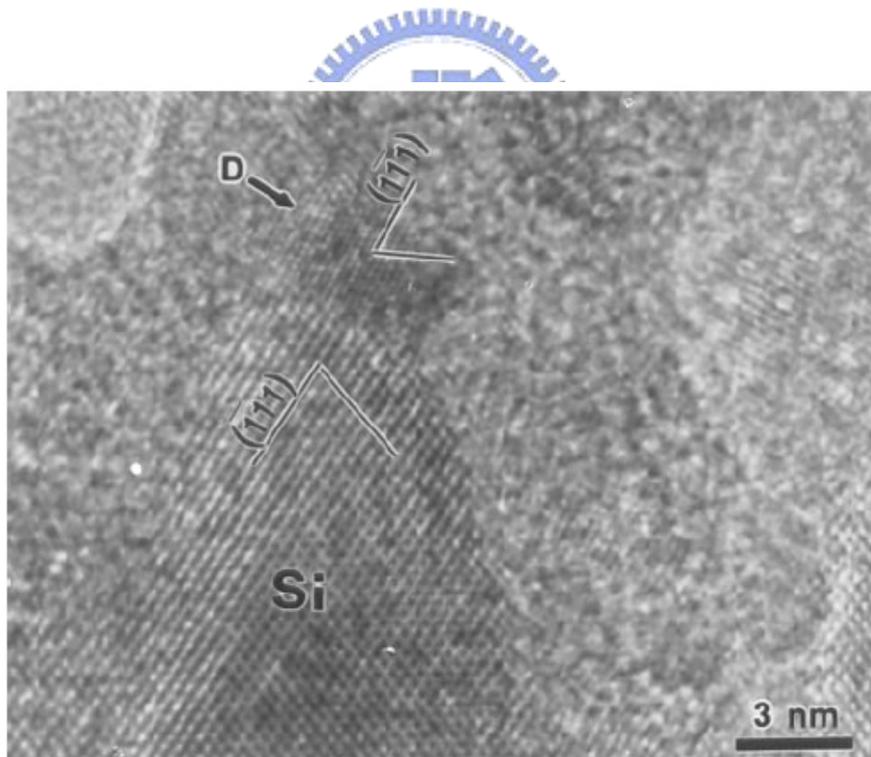


圖 2-35 Lee 在 Si {100} 基材上利用偏壓輔助孕核成長鑽石。該鑽石核種跟 Si 基材呈現磊晶的關係。[40]

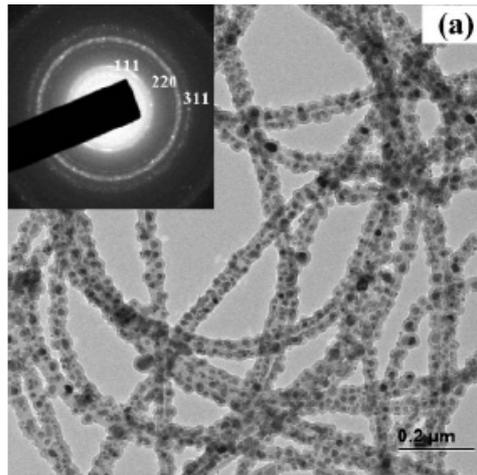


圖 2-36 Sun 利用氫電漿作用，將奈米碳管轉換成奈米鑽石。在碳管上可以看到許多鑽石奈米晶粒。[41]

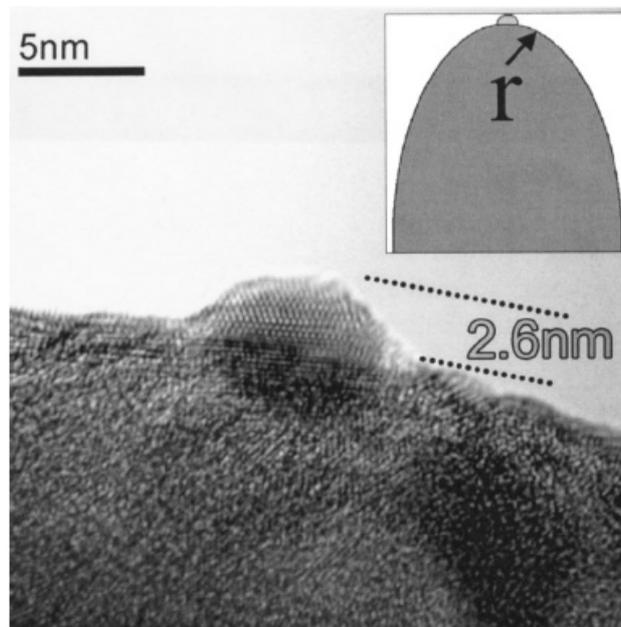


圖 2-37 利用電鍍法將單一奈米鑽石，附著在銅針尖上。[42]

2.4.2 一維奈米結構鑽石

最近 Barnard 利用理論模擬，提出各種結構的鑽石奈米線或是奈米柱的原子模型，見圖 2-38 [43-44]。並且討論鑽石奈米柱的機械性質。從理論計算結果發現，鑽石奈米柱擁有比同樣直徑大小之奈米碳管還高的強度，見圖 2-39 [44]。另外奈米鑽石除了有優異的機械性質外，由於鑽石表面是氫終端基，使得鑽石擁有負電子親和性(negative electron affinity)的特性，因此具有不錯的場發射特性。如果能夠合成鑽石奈米柱或是奈米線，可以預期的將可以做出優異的場發射元件。

到目前為止，一維鑽石奈米結構已經有人嘗試利用由上而下(Top-Down)或是由下向上法(Bottom-Up)來合成鑽石奈米柱或是線。在由上而下成長一維奈米鑽石中，Baik 等人[45]以多晶鑽石膜作為基材，以空氣電漿(air plasma)蝕刻的方式獲得鑽石奈米鬚晶。由於在鑽石基材上的鈾薄膜，會因為電漿高溫，而開始凝聚成非常小尺寸的奈米球，這些奈米鈾球因此形成理想的保護層。奈米球底下的鑽石不被電漿所蝕刻，然而其他沒有奈米球保護的部份會被電漿給蝕刻掉，進而形成一維的鑽石鬚晶(diamond whisker)，見圖 2-40。平均直徑 60 nm，長約可達約 2 μm 。而 Ando 等人[46]則進一步在鑽石{100}單晶上，利用微影製成搭配反應式離子蝕刻技術製作出鑽石奈米鬚晶陣列(圖 2-41(a))。後來又進一步利用氫電漿對這些鑽石鬚晶處理，發現這些鬚晶會自行成長(如圖 2-41(b))，最後這些原本圓柱狀的鬚晶會形成由{100}晶面所圍成的奈米柱(見圖 2-41(c))。平均奈米柱直徑約 50~200 nm。

另外鑽石一維奈米結構除了可以透過由上向下法得到以外，也有人嘗試利用由下向上法來合成一維奈米鑽石結構。Masuda [47]利用鋁

陽極模板來成長多晶的鑽石圓柱，見圖 2-42(a-b)。另外，在上一節有提到 Sun 等人利用氫電漿處理 MWCNT 來獲得鑽石奈米晶粒 [41]。後來他們將電漿處理時間拉長(> 20 小時)，發現鑽石可以長成一維單晶鑽石，其尺寸約 10~15 nm 左右，見圖 2-43(a-b) [48]。

然而到目前為止，鑽石仍然無法如其他半導體材料一樣(如：矽、砷化鎵... 等)以由下向上法來成長單晶的一維奈米結構材料。這也使得雖然同樣是碳元素在一維度的奈米結構中，奈米碳管為廣為人們知道以及研究的材料，可是鑽石卻很少有關文獻在討論一維度奈米鑽石，主要原因可能是一直無法透過向上法來合成出一維度奈米鑽石。

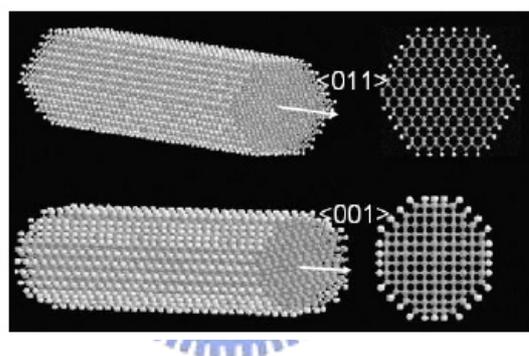


圖 2-38 為理論模擬的鑽石奈米線的原子結構。[43-44]

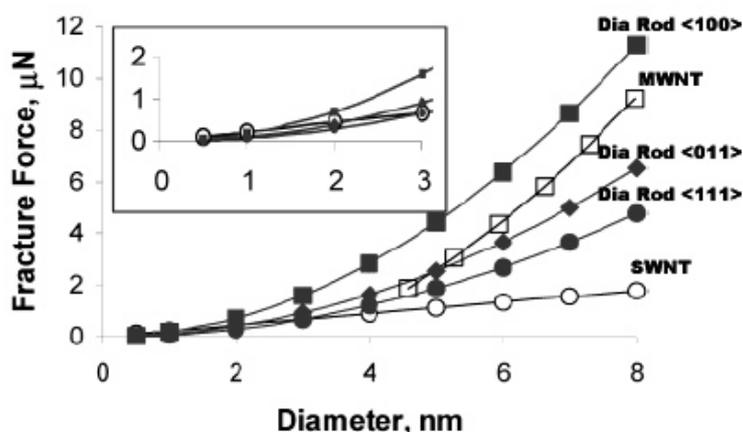


圖 2-39 為理論計算鑽石奈米線(柱)跟奈米碳管，在其直徑跟強度的關係。[44]

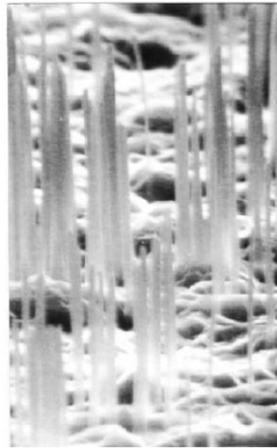


圖 2-40 Baik 等人以多晶鑽石膜作為基材，利用空氣電漿對鑽石基材蝕刻而獲得鑽石奈米鬚晶。[45]

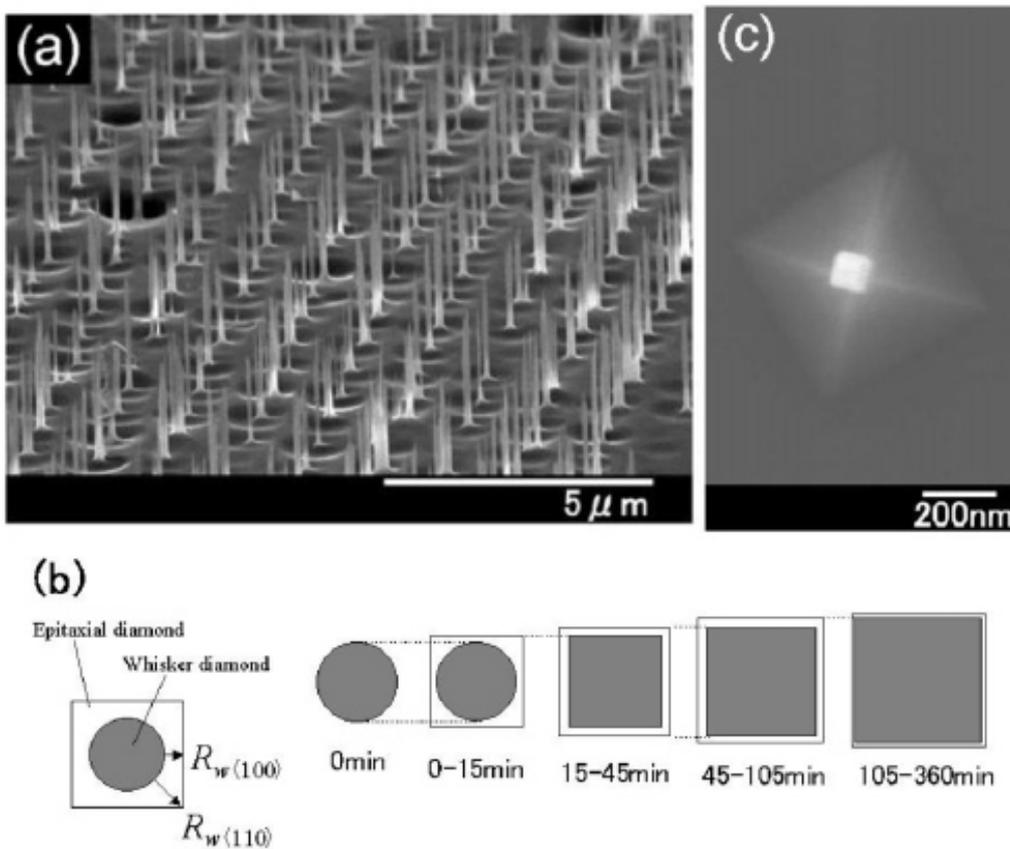


圖 2-41 (a) Ando 在鑽石單晶基材上，利用反應離子蝕刻製作出鑽石奈米柱陣列。(b)在氫電漿處理過程，鑽石奈米線的成長。(c)是經過氫電漿處理過後，可以將原本為圓柱狀的奈米柱轉換成由 {100} 面所圍成的方柱。[46]

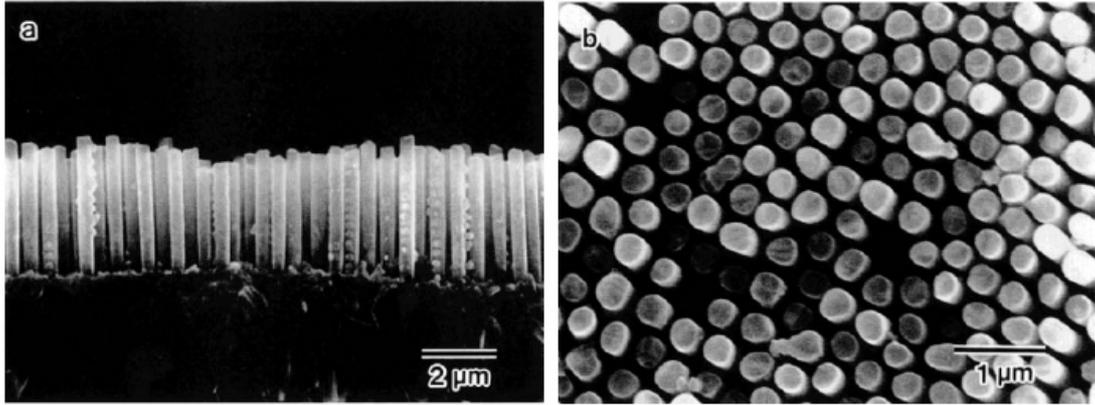


圖 2-42 (a)(b) Masuda 利用鋁陽極模板來成長多晶的鑽石圓柱。[47]

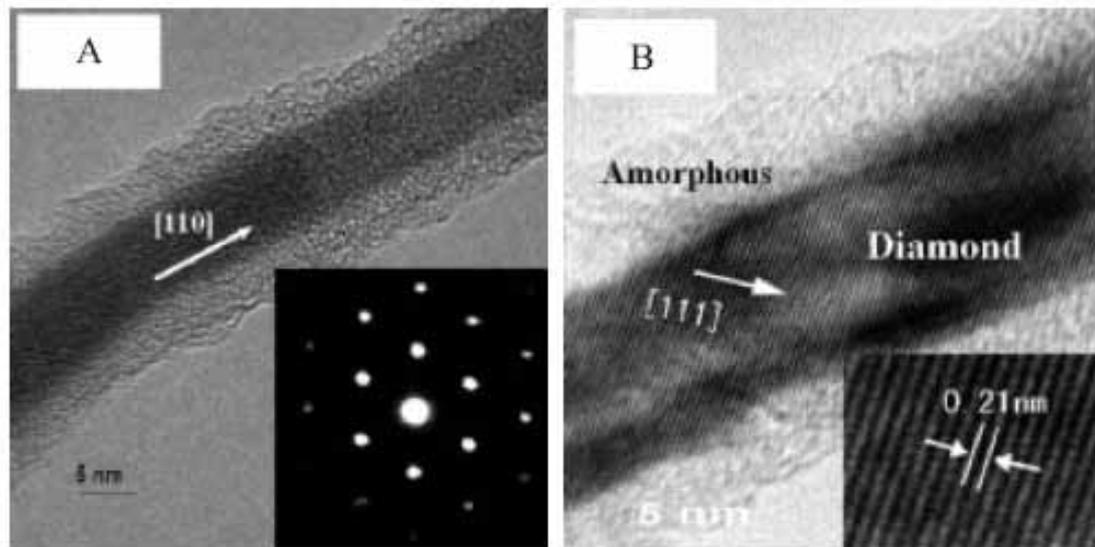


圖 2-43 (a)(b) Sun 將 MWNT 經過長時間氬電漿處理之後，所產生的一維鑽石單晶奈米線。[48]

2.4.3 三維奈米結構鑽石

三維度的奈米鑽石中以奈米晶粒鑽石薄膜(nano-crystalline diamond film，簡稱 nc-diamond)，最廣被人們研究。實際上，絕大部份有關奈米鑽石的研究，大都著重在 nc-diamond 的合成以及相關的性質的分析。

圖 2-44，為 Jiang 在 H_2-CH_4 電漿中施予-140 V 的直流負偏壓所生成奈米晶粒鑽石薄膜的 SEM 影像 [49]。圖 2-45(a-b)是奈米晶粒鑽石薄膜的 TEM 影像，從影像可以發現在奈米晶鑽石周圍有非晶碳圍繞，在大部分的晶粒上可以發現雙晶面等缺陷。由於奈米晶粒鑽石薄膜的缺陷密度高，而這些缺陷會在鑽石的能隙中會在產生一些新的能階，所以會提高鑽石內部的費米能階，再加上鑽石表面低或是負電子親合力，導致電子非常容易從鑽石穿隧到真空中 [50-51]。因此當在高電場的作用下，將利於電子從薄膜表面發射出來，因此奈米鑽石在場發射應用的文獻非常豐富。另外 Philips 等人也驗證 nc-diamond 擁有優異的機械及熱性質，適合在表面波元件(SAW)的應用 [52]。

最近 Argonne 研究團隊發表超奈米晶粒鑽石(ultranano-crystalline diamond 簡稱 UNCD) [53]，不過值得注意的是，UNCD 跟一般所謂的奈米晶粒鑽石(nc-diamond)實際上是不太一樣。第一，它是不似一般 nc-diamond 一樣是用 H_2-CH_4 電漿來合成，而是透過 $Ar-CH_4$ 電漿。由於一般人認為 C_2 的二聚物是產生奈米晶粒鑽石最主要的前驅物。在 $Ar-CH_4$ 電漿中會產生大量 C_2 的二聚物(dimer)作為成長的前驅物，因此會利於奈米晶粒鑽石成長。另外，UNCD 的晶粒形狀不似 nc-diamond 膜仍有柱狀晶的形貌，是完全等軸晶體(equiaxed grain structure)的微結構。圖 2-46(a) 為 Sekaric 等人利用 UNCD 製作的

nano-tennis-racquet 共振器結構 [54]。圖 2-46(b)為 Wang 等人發表利用 UNCD 製作的高 Q 值硼摻雜共振式電子濾波器(Boron doped comb resonator electronic filter) [55]。圖 2-46(c)為 Wang 等人利用 UNCD 製作的奈米木琴(nano-xylophone)結構機械共振器 [56]。見圖 2-46，表現優異的特性。另外他們在超奈米晶粒鑽石摻雜約 0.2 %的氮，發現可以提高奈米鑽石的導電性，並且使鑽石呈現 n-type 的半導體特性 [57]。

除了電性外，在生物晶片方面，鑽石被證實是非常理想的平台，可以提供高穩定性及選擇性的生物感測器製作的基材。Yang 等人[58]在 UNCD 跟其他生物基材改質後，再經過多數的 DNA 培植 (hybridization)及變性(denaturation)循環的 DNA 發光光譜。發現在 UNCD 的 DNA 訊號在經過多次培植及變性循環仍然存在，而在其他基材上 DNA 訊號則已經衰退。證實 UNCD 非常適合在 DNA 晶片上應用。圖 2-47(a)為利用 UNCD 製成的微機電生物感測元件的示意圖 [59]。在懸臂樑結構的 UNCD 上接上生物分子的接受基(receptor)，藉由分子跟在懸臂樑上的接受基結合改變懸臂樑的質量，進而改變懸臂樑的震動頻率，如此可以針對有興趣的生物分子進行偵測。圖 2-47(b)是該元件的 SEM 影像。

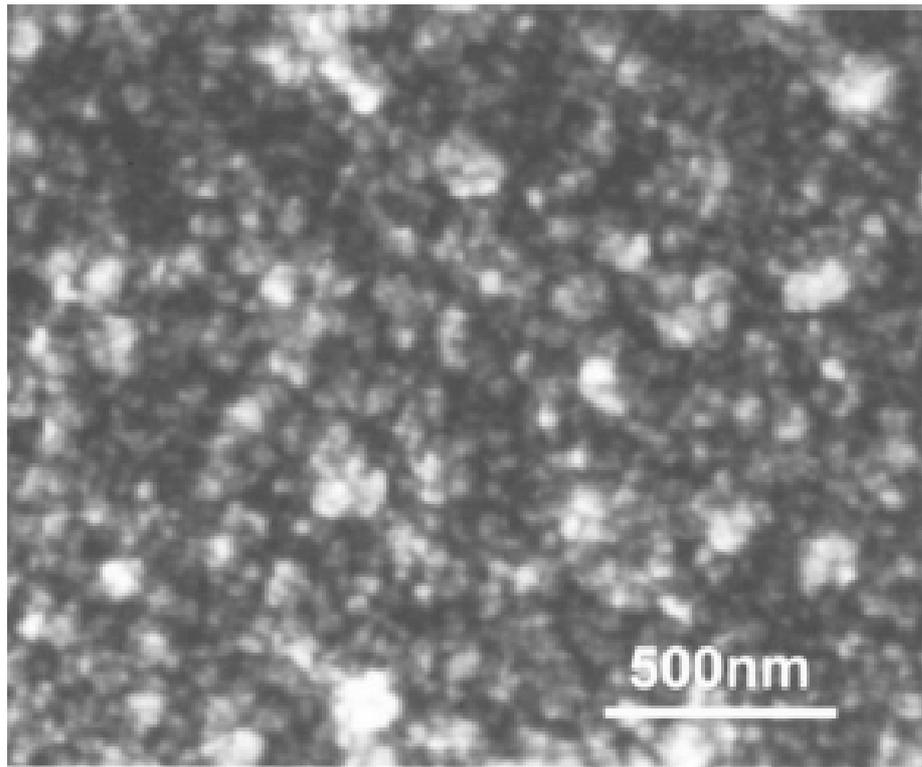


圖 2-44 為 Jiang，利用 H_2-CH_4 在 $-140 V$ 偏壓的電漿來成長 nc-diamond。[49]

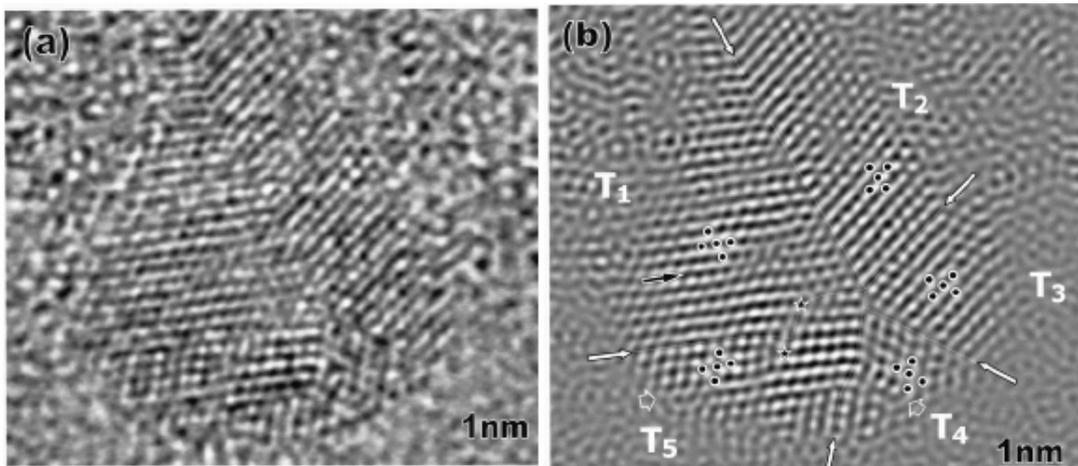


圖 2-45 (a)(b)為 nc-diamond 的 HRTEM 影像，顯示在 nc-diamond 中的雙晶。[49]

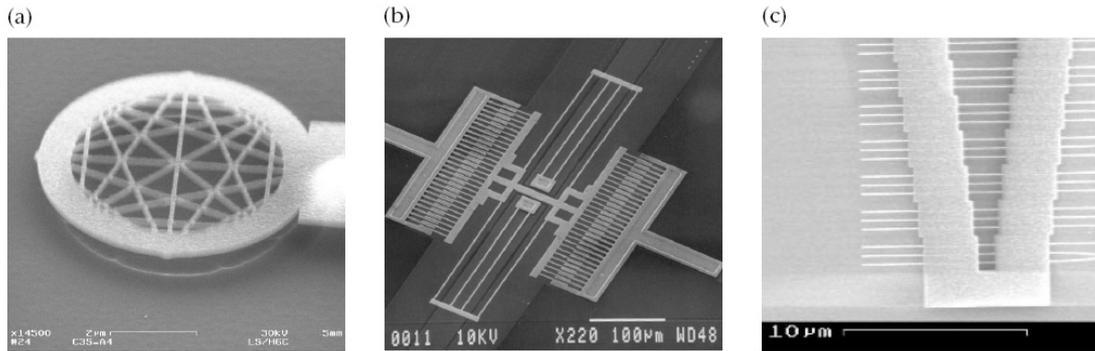


圖 2-46 (a) 為 Sekaric 等人利用 UNCD 製作的 nano-tennis-racquet 共振器結構 [54]。(b)為 Wang 等人發表利用 UNCD 製作的高 Q 值硼摻雜共振式電子濾波器(Boron doped comb resonator electronic filter) [55]。(c)為 Wang 等人利用 UNCD 製作的奈米木琴(nano-xylophone)結構機械共振器 [56]。

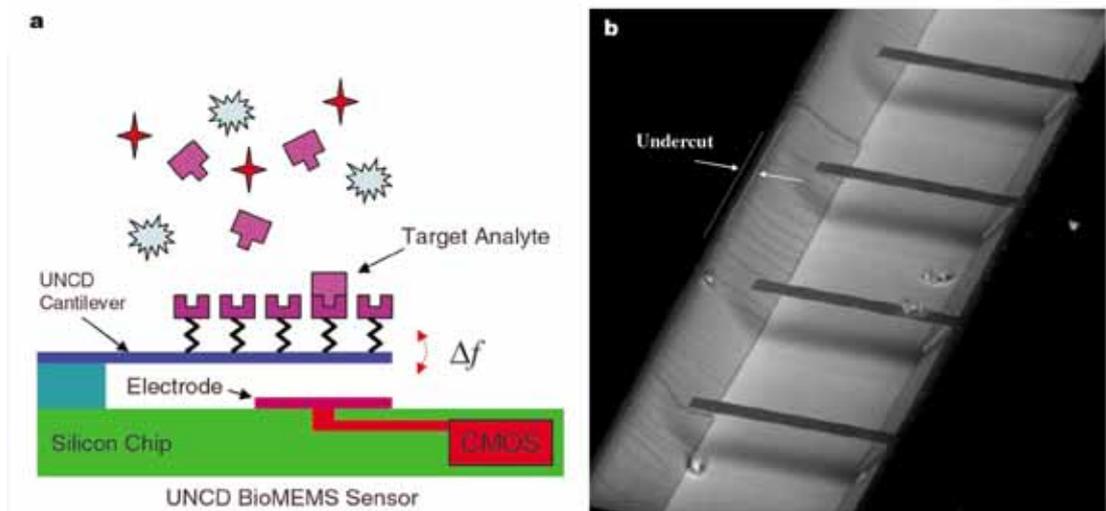


圖 2-47 (a)為利用 UNCD 製成的微機電生物感測元件的示意圖。(b) 該元件的 SEM 影像。[59]

2.5 研究動機

在前面，我們已經回顧鑽石在奈米結構材料相關的文獻。從這些文獻中，可以發現奈米結構鑽石擁有相當多優異的性質及深具廣泛應用的潛力。然而，不像其他半導體材料一樣能夠很輕易地合成低維度奈米結構，鑽石在這方面相關的文獻報導將是非常稀少。由於缺乏實際驗證的材料，也使得許多對低維度奈米結構鑽石物理性質的研究及相關領域應用仍停留在理論的預測階段。

同樣跟鑽石相同晶體結構的 Si 及 Ge [60-61]，可以非常容易透過氣相-液相-固相法(VLS)，來獲得一維度奈米結構材料。所謂 VLS 法，就是金屬催化劑在高溫下會先形成液滴狀，並且擁有較高的溶解度。在氣氛中的物種隨後會溶入液滴中，當液相中固溶的濃度達到一定程度，固相晶體會溫度較低的液滴跟基材界面析出成長。Roy 教授提出鑽石晶體，可以透過碳(石墨或是甲烷)跟過渡元素金屬在含氫及氫原子電漿中，可以溶入大量的碳原子 [62]。當碳含量過飽和時，鑽石晶體會從這些熔融過渡元素金屬中析出。根據 Roy 教授的實驗，我們也預期鑽石也會有類似 Si 或是 Ge 晶體，可能也可以透過 VLS 機制來成長單晶奈米線或是其他一維奈米結構材料。然而，在我們實際實驗結果並沒發現一維奈米結構鑽石，卻“意外”發現一種獨特二維度奈米平板鑽石。利用穿透式電子顯微鏡(TEM)的觀察並結合晶體成長理論來探討二維奈米平板鑽石成長機制。希望能夠透過本研究，能夠對於鑽石成長能夠更了解及掌握，以期能夠控制成長各種不同形貌及維度的奈米結構鑽石，使奈米鑽石的研究進程能夠有所貢獻。

另外，由於鑽石要在電子元件上應用最大的瓶頸在於 N-type 鑽石摻雜以及異質磊晶鑽石薄膜的成長。鑽石異質磊晶成長關鍵在於鑽

石在機材表面成核。自 Jiang 提出利用偏壓法在矽單晶基材上，成長異質磊晶鑽石之後 [63]，大多的磊晶鑽石成長相關的研究大都集中在偏壓製程條件，對於鑽石成核的影響。在本論文中，我們將探討不同偏壓前處理條件，另外也將針對一般較少人討論的基材晶體方向對鑽石成核的影響來進行探討。

2.6 參考文獻

- [1] K. Byrappa and T. Ohachi, Crystal Growth Technology, William Andrew Inc., Norwich, New York. 2003.
- [2] Hugh O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) principles technology, and applications, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1999.
- [3] A. Kelly, G. W. Groves and P. Kidd, Crystallography and Crystal Defects, John Wiley & Sons Ltd., New York, 2000.
- [4] G. Bögels, H. Meekes, P. Bennema and D. Bollen, Growth mechanism of vapor-grown silver crystals: Relation between twin formation and morphology, J. Phys. Chem. B, 103 (1999) 7577.
- [5] D.R. Hamilton and R.G. Seidensticker, Propagation mechanism of germanium dendrites, J. Appl. Phys., 31, (1960) 31.
- [6] A. K. Jena and M. C. Chaturvedi, Phase Transformation in Materials, Prentice Hall, New Jersey, 1992.
- [7] Robert F. Davis, Diamond Films and Coatings Development, Properties, and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1992.

- [8] H. T. Hall, Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the "Belt", Rev. Sci. Instr., 31 (1960) 125.
- [9] F. P. Bundy, Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus, Science, 137 (1962) 1057.
- [10] F. P. Bundy, Direct Conversion of Graphite to Diamond in Static Pressure Apparatus, J. Chem. Phys., 38 (1963) 631.
- [11] P. S. DeCarli and J. C. Jamieson, Science, 133 (1961) 182.
- [12] W. G. Eversole, Synthesis of diamond, U. S. Patent, 3,030,188 (April 17, 1962).
- [13] J. C. Angus, in Diamond and Diamond-like Films (J. Dismukes, et al. eds.), Electrochem., Pennington, New Jersey, Electrochem. Soc., 1 (1989).
- [14] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane, Jpn. J. Appl. Phys., 21 (1982) L183.
- [15] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, C. Fox, Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂, Diamond Relat. Mater., 4 (1995) 1000.
- [16] W. L. Hsu, Gas-phase kinetics during microwave plasma-assisted diamond deposition: Is the hydrocarbon product distribution dictated by neutral-neutral interactions? , J. Appl. Phys., 72 (1992) 3102.
- [17] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, The synthesis of diamond at low pressure, Scientific American, 233 (1975) 102.

- [18] S. Matsumoto, Y. Matsui, Electron microscopic observation of diamond particle grown from the vapor phase, *J. Mater. Sci.*, 18 (1983) 1785.
- [19] M. Frenklach, R. Kematick, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba, Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase, *J. Appl. Phys.*, 66 (1989) 395.
- [20] W. A. Yarbrough, R. Messier, Current issue and problems in the chemical vapor deposition of diamond, *Science*, 247 (1990) 688.
- [21] D. V. Fedosayev, B. V. Deryagin, I. G. Varasavskaja, The crystallization of diamond, *Surf. Coat. Tech.*, 38 (1989) 1.
- [22] P. O. Joffreau, R. Haubner, B. Lux, Low pressure diamond growth on refractory metals, *Int. J. Ref. Hard Metals*, 7 (1988) 186.
- [23] J. Bühler, Y. Prior, Study of morphological behavior of single diamond crystals, *J. Crystal Growth*, 209 (2000) 779.
- [24] M. P. D'Evelyn, J. D. Graham, L. R. Martin, [100] versus [111] diamond growth from methyl radicals and/or acetylene, *J. Crystal Growth*, 231 (2001) 506.
- [25] M. P. D'Evelyn, J. D. Graham, L. R. Martin, The role of methyl radicals and acetylene in [100] vs. [111] diamond growth, *Diamond Relat. Mater.*, 10 (2001) 1627.
- [26] A. Gicquel, F. Silva, K. Hassouni, Diamond growth mechanism in various environments, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2218.
- [27] Z. L. Wang, J. Bentley, R. E. Clausing, L. Heatherly, L. L. Horton, Direct correlation of microtwin distribution with growth face

- morphology of CVD diamond films by a novel TEM technique, *J. Mater. Res.*, 9 (1994) 1552.
- [28] M. Kasu, T. Makimoto, W. Ebert, E. Kohn, Formation of stacking faults containing microtwins in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 3465,
- [29] H. Sawada, H. Ichinose, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, Cross-sectional TEM study of unepitaxial crystallites in a homoepitaxial diamond film, *Diamond Relat. Mater.*, 11 (2001) 2030.
- [30] J. C. Angus, M. Sunkara, S. R. Sahaida, J. T. Glass, Twinning and faceting in early stage of diamond growth by chemical vapor deposition, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 3001.
- [31] K. Hirabayashi, T. Kimura, Y. Hirose, Morphology of flattened diamond crystals synthesized by the oxy-acetylene flame method, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 354.
- [32] K. Hirabayashi, S. Matsumoto, Flattened diamond crystals synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition in a CO-H₂ system, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 1151.
- [33] P. Badziag, W. S. Veowoerd, W. P. Ellis, N. R. Greiner, Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite, *Nature*, 343 (1990) 244.
- [34] N. M. Hwang, J. H. Hahn, D. Y. Yoon, Chemical potential of carbon in the low pressure synthesis of diamond, *J. Crystal Growth*, 160 (1996) 87.
- [35] N. M. Hwang, J. H. Hahn, D. Y. Yoon, Charged cluster model in the

- low pressure synthesis of diamond, *J. Crystal Growth*, 162 (1996) 55.
- [36] A. S. Barnard, S. P. Russo, I. K. Snook, Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: Nanodiamond versus fullerenes, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003) 5094.
- [37] M. Zaiser, F. Banhart, Radiation-Induced Transformation of Graphite to Diamond, *Phys. Rev. Lett.*, 79 (1997) 3680.
- [38] M. Zaiser, Y. Lyutovich, F. Banhart, Irradiation-induced transformation of graphite to diamond: A quantitative study, *Phys. Rev. B*, 62 (2000) 3058.
- [39] T. L. Daulton, M. A. Kirk, R. S. Lewis, L. E. Rehn, Production of nanodiamonds by high-energy ion irradiation of graphite at room temperature, *Nucl. Inst. Mech. Phys. Res. B*, 175 (2001) 12.
- [40] S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, Y. Lifshitz, A Nucleation Site and Mechanism Leading to Epitaxial Growth of Diamond Films, *Science*, 287 (2000) 104.
- [41] L. T. Sun, J. L. Gong, Z. Y. Zhu, D. Z. Zhu, S. X. He, Z. X. Wang, Y. Chen, G. Hu, Nanocrystalline diamond from carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 2901.
- [42] T. Tyler, V. V. Zhirnov, A. V. Kvit, D. Kang, J. J. Hren, Electron emission from diamond nanoparticles on metal tips, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 2904.
- [43] A. S. Barnard, Structural properties of diamond nanowires: theoretical predictions and experimental progress, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 6 (2004) 94.

- [44] O. Shenderova, D. Brenner, R. S. Ruoff, Would Diamond Nanorods Be Stronger than Fullerene Nanotubes ?, *Nano Lett.*, 3 (2003) 805.
- [45] E. S. Baik, Y. J. Baik, S. W. Lee, D. Jeon, Fabrication of diamond nano-whiskers, *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 295.
- [46] Y. Ando, Y. Nishibayashi, A. Sawabe, 'Nano-rods' of single crystalline diamond, *Diamond Relat. Mater.*, 13 (2004) 633.
- [47] H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. N. Rao, A. Fujishima, Synthesis of Well-Aligned Diamond Nanocylinders, *Adv. Mater.*, 13 (2001) 247.
- [48] L. Sun, J. Gong, D. Zhu, Z. Zhu, S. He, Diamond nanorods from carbon nanotubes, *Adv. Mater.*, 16 (2004) 1849.
- [49] X. Jiang, C. L. Jia, Structure and defects of vapor-phase-grown diamond nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2002) 2269.
- [50] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, L. Seibles, Defect-enhanced electron field emission from chemical vapor deposited diamond, *J. Appl. Phys.*, 78 (1995) 2707.
- [51] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, Low-Field Electron Emission from Undoped Nanostructured Diamond, *Science*, 282 (1998) 1471.
- [52] J. Philip, P. Hess, T. Feygelson, J. E. Butler, S. Chattopadhyay, K. H. Chen, L. C. Chen, Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003) 2164.
- [53] S. Jiao, A. Sumant, M. A. Kirk, D. M. Gruen, A. R. Krauss, O. Auciello, Microstructure of ultrananocrystalline diamond films grown by microwave Ar-CH₄ plasma chemical vapor deposition with

- or without added H₂, J. Appl. Phys., 90 (2001) 118.
- [54] L. Sekaric, J. M. Parpia, H. G. Craighead, T. Feygelson, B. H. Houston, J. E. Butler, Nanomechanical resonant structures in nanocrystalline diamond, Appl. Phys. Lett., 81 (2002) 4455.
- [55] J. Wang, J. E. Bulter, D. S. Y. Hsu, C. T. C. Nguyen, in Solid-State Sensor, Actuator, and Microsystem Workshop Proceedings, Hilton Head Island , South Carolina, 61 (2002).
- [56] J. Wang, J. E. Bulter, D. S. Y. Hsu, C. T. C. Nguyen, in The Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems 2002, 657 (2002).
- [57] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle, L. A. Curtiss, A. N. Goyette, D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, P. Zapol, Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films, Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 1441.
- [58] W. S. Yang, O. Auciello, J. E. Butler, W. Cai, J. A. Carlisle, J. Gerbi, D. M. Gruen, T. Knickerbocker, T. L. Lasseter, J. N. Russell, L. M. Smith and R. J. Hamers, DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates, Nature Mater., 1, (2002) 253.
- [59] J. A. Carlisle, O. Auciello, Ultrananocrystalline diamond: properties and application in biomedical device, Interface, 12 (2003) 28.
- [60] R. S. Wagner, W. C. Ellis, Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth, Appl. Phys. Lett., 4 (1964) 89.

- [61] Y. Wu, P. Yang, Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 3165.
- [62] R. Roy, K. A. Cherian, J. P. Cheng, A. Badzian, C. Langlade, H. Dewan, W. Drawl, Precipitation of diamond from $\text{Me}_x\text{C}_y\text{H}_z$ solutions at 1 ATM, *Mat. Res. Innovat.*, 1 (1997) 117.
- [63] X. Jiang, C. P. Klages, Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon, *Diamond Relat. Mater.*, 2 (1993) 1112.

