



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ออกซิเจนที่อินเทอร์เฟซระหว่างเอพิแทกซ์เพชรและแผ่นรองรับเพชร
วิเคราะห์โดยโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

Oxygen Impurities at the Homoepitaxially Grown Diamond-Substrate
Interface Analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

โดย

นายวิทยา อมรกิจบำรุง

โครงการเสร็จสิ้น พฤศจิกายน พ.ศ. 2545

S. S.

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ออกซิเจนที่อินเทอร์เฟซระหว่างเอพิแทกซ์เพชรและแผ่นรองรับเพชร
วิเคราะห์โดยโฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี

Oxygen Impurities at the Homoepitaxially Grown Diamond-Substrate
Interface Analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

นายวิทยา อมรกิจบำรุง
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่ให้การสนับสนุนภายใต้ทุนพัฒนา
นักวิจัย (เมธีวิจัย สกว.) รุ่นที่ 6 ระหว่าง พ.ศ. 2543 — 2545 และฝ่ายวิจัย
มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ได้อนุมัติเงินสนับสนุนการวิจัยในลักษณะเงินสมทบทุนเป็นระยะเวลา
3 ปี

ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น
ที่สนับสนุนเครื่องมือในการทำวิจัยด้วยดีตลอดมา

ขอขอบคุณศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนแห่งชาติ ที่ให้ความ
อนุเคราะห์ให้ใช้เครื่อง Auger Electron Spectroscopy

ขอขอบคุณนักศึกษาปริญญาเอก น.ส.องค์อร ดอพล นักศึกษาปริญญาโท นายวิรัตน์
เจริญบุญ ที่มีส่วนในผลงานวิจัยนี้ และช่วยพิมพ์พร้อมทั้งจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์จนสำเร็จ
รวมทั้งนักศึกษาระดับปริญญาตรี — โท คนอื่นๆ ที่ไม่ได้เอ่ยชื่อถึง แต่มีชื่อปรากฏในเอกสารใน
ภาคผนวก ซึ่งถือเป็น output ที่สำคัญคือการสร้างนักวิจัยรุ่นเยาว์ ให้มีจำนวนมากมายต่อไป

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RSA/19/2543

ชื่อโครงการ: ออกซิเจนที่อินเทอร์เฟซระหว่างเอพิตอกซ์เพอร์และแผ่นรองรับเพชร

วิเคราะห์โดยไฟโอดีเล็คตรอนสเปกโทรสโกปี

ชื่อนักวิจัยและสถาบัน: นายวิทยา อมรกิจบำรุง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยขอนแก่น

E-mail Address: vittaya@kku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 1 ธ.ค. 2543 - 30 พ.ย. 2545

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อค้นหาวิธีการกำจัดชั้นออกไซด์บนแผ่นรองรับซิลิกอน
หน้าผาก (100) และเพชรหน้าผาก (100) และศึกษาผลต่อการเคลือบเพชรด้วยกระบวนการ
chemical vapor deposition ก่อนการเตรียมฟิล์มเพชรมีการทำความสะอาดแผ่นรองรับทั้งสอง
ชนิดด้วยการล้างในอะซิโตน เมทานอล และน้ำสะอาด $18\text{ M}\Omega\text{-cm}$ ใน ultrasonic bath แล้วยัง
ได้ใช้การเตรียมผิวแผ่นรองรับซิลิกอนทั้งการขัดด้วยผงเพชร และกัดด้วยกรด ส่วนการเตรียม
ผิวแผ่นรองรับเพชรเราใช้การกัดด้วยกรดอย่างเดียว ทำการเคลือบเพชรบนแผ่นรองรับด้วย
เทคนิคใส่ทั้งสแตนร้อน จากการตกสะสมไอเคมี การเตรียมฟิล์มเพชรบนแผ่นรองรับซิลิกอน
ประสบความสำเร็จเมื่อมีการขัดผิวด้วยผงเพชร และอุณหภูมิใส่ทั้งสแตน $1700\text{-}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$
อุณหภูมิแผ่นรองรับ $400\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ผลจากรามาณพบ compressive stress ในฟิล์มเพชร
ประมาณ 2 GPa และ stress สามารถอยู่ได้นานเป็นเดือนในเงื่อนไขอุณหภูมิและบรรยากาศ
ปกติ ผลจากการตรวจสอบฟิล์มเพชรด้วยเทคนิค XRD พบ SiO_2 แสดงถึงการกำจัดชั้น
ออกไซด์ไม่ได้หมดไปจากผิวซิลิกอน หรืออาจมาจากการปนเปื้อนภายในระบบการเตรียมก็
เป็นไปได้ อย่างไรก็ตามการพบ $\alpha\text{-SiC}$, $\beta\text{-SiC}$, graphite, DLC composite จาก XRD และ
Raman อาจเป็นส่วนประกอบที่ทำให้ฟิล์มเพชรมีความเสถียรสูง ภายใต้ high compressive
stress

คำหลัก: เพชร, คาร์บอนคล้ายเพชร, ให้ความร้อนด้วยเลเซอร์, เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน,
รามาน, จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

Abstract

Project Code: RSA/19/2543

Project Title: Oxygen Impurities at the Homoepitaxially Grown Diamond-Substrate Interface Analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Investigator: Dr.Vittaya Amornkitbamrung , Department of Physics Faculty of Science, Khon Kean University

E-mail Address: vittaya@kku.ac.th

Project Period: 1 December 2000 - 30 November 2002

The objective of this research is to investigate the methods used for oxide layer removal for the silicon (100) and diamond (100) substrates, and to study their effects on diamond thin film deposition using chemical vapor deposition (CVD) technique. Prior to the diamond film deposition, both types of substrate were cleaned in ultrasonic bath using acetone, methanol, and 18 M Ω -cm de-ionized water; respectively. The silicon substrates were then subjected to diamond powder scratching and acidic etching processes. For the diamond substrates, only the acidic etching was applied. The hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) was employed to deposit the diamond films on the substrates. The deposition of diamond films was successful for the scratched silicon substrates. The deposition was carried out at the filament temperature of 1700-2000 °C and the substrate temperature of 400-600 °C . The results from Raman spectroscopy showed that the compressive stress of about 2 GPa was present in the films on silicon surface were scratched by diamond powder. The stress sustained for the period of the investigation (longer than a month) at room temperature and ambient atmosphere. X-ray diffraction analysis revealed the SiO₂ phase in the film. This may be due to the incomplete removal of oxide layer from the substrate surface or the oxide contamination in the growth chamber. The XRD and Raman results also indicated the presence of α -SiC, β -SiC, graphite and DLC. These composite phases may assist in the high stability of the diamond film under the high compressive stress.

Keywords: Diamond, DLC, Laser heating, XRD, Raman, SEM

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 การเตรียมฟิล์มบางเพชรด้วยวิธี HFCVD	4
บทที่ 3 การเตรียมฟิล์มบางเพชรด้วยวิธี HFCVD ร่วมกับการใช้ CO ₂ laser	23
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	65
เอกสารอ้างอิง	67
Output จากโครงการวิจัย	72
ภาคผนวก	

บทที่ 1

บทนำ

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปี ค.ศ.1955 ได้มีการสังเคราะห์เพชรได้สำเร็จที่สภาวะ stable ที่ความดันสูงประมาณ 55,000 เท่าของบรรยากาศ และอุณหภูมิประมาณ 2000°C โดยกลุ่มนักวิจัยของบริษัท General Electric สหรัฐอเมริกา แต่ได้เพชรที่มีรูปร่างและขนาดไม่เหมาะในการศึกษาคุณสมบัติทาง Solid State Physics ในด้าน Device Physics

ในปี ค.ศ.1956 ได้มีการสังเคราะห์เพชรได้สำเร็จที่สภาวะ metastable ที่ความดันต่ำกว่าบรรยากาศและอุณหภูมิประมาณ 1000°C โดย B.V. Derjaguin และ B.V. Spitsyn แห่ง Institute of Physical Chemistry รัสเซีย ได้เพชรที่มีลักษณะเป็น polycrystalline ซึ่งยังไม่เหมาะในการศึกษาคุณสมบัติทาง Solid State Physics อย่างละเอียดเพราะที่เหมาะสมน่าจะเป็น single crystal ขนาดใหญ่ จึงมีการเตรียมด้วยวิธี VPE (Vapour Phase Epitaxy) แต่การเตรียมด้วยวิธีนี้ในปัจจุบันยังไม่เป็นฟิล์มเพชร (Diamond Film) เป็นแบบ polycrystalline อาจเพราะการเตรียมผิวของวัสดุฐานรอง (substrate) ยังไม่เหมาะสม

2. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ Vapour Phase Epitaxy

การทำ Vapor Phase Epitaxy (VPE) ของ diamond บน diamond substrate ประสบผลสำเร็จครั้งแรกในปี ค.ศ.1976 [1] โดย Derjaguin และคณะ ด้วยวิธี decompose $H_2 + CH_4$ ที่ความดัน $\sim 7 \times 10^{-2}$ torr โดยอาศัยความร้อนจากเตา(furnace) ที่อุณหภูมิ $\sim 1100^\circ C$ ได้ diamond thin film หนา ~ 3 mm ขณะที่ seed crystal ซึ่งเป็น natural diamond มีอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 800-1000°C

การศึกษา surface ของเพชรด้วยวิธี Auger Electron Spectroscopy (AES) ในปี ค.ศ.1986 โดย B.B. Pate [2] พบว่ามี oxide layer แม้ว่าผิวของเพชรเพิ่งถูกขัดมาใหม่ๆก็ตาม แต่ยังไม่ยืนยันว่ามี oxide layer ที่ monolayer แต่ทราบว่าหลังจาก anneal ที่อุณหภูมิ $\sim 500^\circ C$ พบว่าเหลือ oxide อยู่ $\sim 5\%$ monolayer, และหลังจาก anneal ที่อุณหภูมิ $\sim 950^\circ C$ นาน ~ 5 นาที เหลือ oxide อยู่ $\sim 0.5\%$ monolayer

ค.ศ.1990, Naoji Fujimori และคณะ [3] เตรียม epitaxial diamond ด้วยวิธี microwave plasma Chemical Vapor Deposition (CVD) บน High Pressure Synthesized Diamond Substrate หน้าผลึก (100),(111),(110) ใช้ $CH_4 \sim 0.5\%$ ใน $H_2 \sim 99.5\%$ พบว่าบนหน้าผลึก (100) ได้ diamond thin film เรียบที่สุดและพบว่าใช้ $CH_4 \sim 6\%$ จะได้ film เรียบที่สุด

ค.ศ.1992, R.C. Mc Cune และคณะ [4] เตรียม diamond thin film ด้วยวิธี Microwave Plasma Enhanced CVD จาก $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ บน SiAlON tool inserts ตรวจสอบผิว diamond films ด้วย AES ปรากฏว่ามี oxygen signal จาก Auger Electron Spectrum

งานวิจัยด้านนี้ที่นับว่าเริ่มประสบผลสำเร็จอย่างดี เป็นผลงานของ L.F. Sutcu และคณะ [5] ในปี ค.ศ.1992 โดยทำ VPE diamond จาก $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ บน natural diamond หน้าผลึก (100) ได้เกือบจะ atomically smooth ขณะที่ substrate มีอุณหภูมิประมาณ 1000°C ที่ high hydrocarbon flow rate ได้ film หนา $\sim 12 \text{ mm}$ โดยใช้ hot-filament decompose hydrocarbon (ไม่แสดง optimum condition, repeatability)

ผลงานของ Takashi Tsono และคณะ [6] ในปี ค.ศ.1994 โดยทำ VPE diamond จาก $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ บน synthetic diamond หน้าผลึก (111) ด้วยวิธี microwave-plasma-assisted CVD ใช้ $\text{CH}_4 \sim 1-2 \%$, pressure $\sim 60 \text{ torr}$, substrate temperature $\sim 850^\circ\text{C}$

ในปี ค.ศ.1992, Y. Mori และคณะ [7] สามารถแพร่ oxygen เข้าไปใน diamond thin film โดยใช้ hydrogen microwave plasma หลังจากทำ CrO_3 treatment และตรวจสอบ oxygen โดยวิธี Rutherford Back Scattering (RBS)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาดังกล่าวข้างต้น สรุปได้ว่า Homoepitaxial ของ diamond จาก $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ ทำได้สำเร็จค่อนข้างดีอยู่ 2 วิธี คือ microwave CVD และ hot-filament CVD โดยที่ substrate มีอุณหภูมิอยู่ประมาณ 1000°C

วิธีการทั้ง 2 มีจุดที่น่าจะเป็นอุปสรรคต่อการได้ diamond thin films ที่ perfect มากๆ คือ วิธี microwave CVD ทำให้มี oxygen เป็น impurities ถ้าไม่กำจัด oxide layer บน substrate ก่อนทำ VPE ตามผลงานของ Y. Mori และคณะ

ส่วนวิธี hot-filament CVD ควรจะมี tungsten เป็น impurities เพราะใช้ลวด tungsten เป็น hot filament ในการทำ CVD diamond นั้น จะต้องใช้ H_2 เพื่อช่วย stabilized dangling bond ของ tetrahedral structure ของ carbon เพื่อ form เป็น diamond structure แต่มีนักวิจัยกลุ่มหนึ่งพยายามเพิ่ม grow rate ของ diamond ด้วยการเติม O_2 เข้าสู่ระบบที่ใช้เตรียมดังผลงานในปี ค.ศ. 1993 ของ Mike Marchyka และคณะ [8] หรือใช้แก๊ส CO เป็น carbon source แทน CH_4 ดังผลงานในปี ค.ศ. 1993 ของ Masaaki Komoli และคณะ [9] ซึ่งใช้วิธี Electron Cyclotron-Resonance (ECR) microwave plasma CVD ได้ diamond homoepitaxial films หนา $\sim 0.7-1 \text{ micron}$ แต่นั่นย่อมไม่ใช่วิธีการที่ถูกต้องที่จะนำมาใช้ในการทำ VPE diamond เพราะว่า oxygen เป็นตัวขัดขวางการเกิด epitaxial

ในปี ค.ศ. 1996 Ando และคณะ [10] พบว่าการเตรียม homoepitaxial diamond thin film ด้วยวิธี microwave-assisted plasma chemical vapor deposition (CVD) มีออกซิเจน

interface และปริมาณออกซิเจนลดลงเมื่ออุณหภูมิในการ deposition เพิ่มขึ้นโดยการตรวจออกซิเจนด้วยวิธี Secondary Ion Mass Spectrometry และไม่พบออกซิเจนที่อุณหภูมิขณะ deposition ประมาณ 850°C

3. การเตรียมผิวและวัตถุประสงค์

โครงการวิจัยนี้ได้มีการวิเคราะห์ oxide layer ที่ surface ของ diamond substrate ที่เป็น polycrystalline ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 7 มม. หนา 0.3 มม. เปรียบเทียบเงื่อนไขที่กัดด้วยกรดและไม่กัดด้วยกรดเพื่อดูผลการเตรียมผิวด้วยกรด การวิเคราะห์ oxide layer ใช้เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy พบว่ามีความหนาประมาณ 5-6 อังสตรอม ทั้ง 2 กรณี และสามารถกำจัด oxide layer ด้วย argon ion etching ด้วยเวลา 15 วินาที

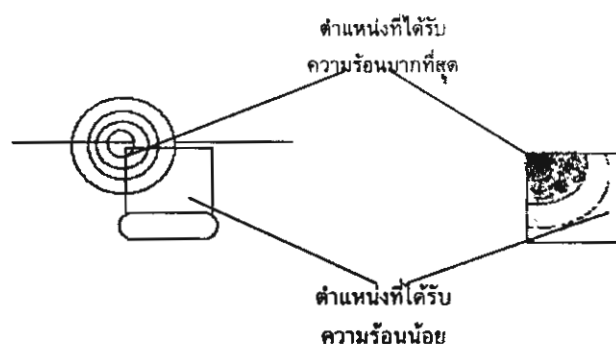
ในการทำ VPE diamond บน diamond และ silicon substrate จึงเสนอการทำ surface treatment ต่างๆ กันหลายเงื่อนไขดังนี้

1. อะซิโตน เมทานอล น้ำ deionized
2. อะซิโตน เมทานอล ขัดด้วยผงเพชร น้ำ deionized
3. ขัดด้วยผงเพชร อะซิโตน เมทานอล น้ำ deionized
4. อะซิโตน เมทานอล ขัดด้วยผงเพชร กัดด้วยกรด 10 นาที น้ำ deionized
5. ขัดด้วยผงเพชร อะซิโตน เมทานอล กัดด้วยกรด 10 นาที น้ำ deionized

บทที่ 2

การเตรียมฟิล์มบางเพชรด้วยวิธี HFCVD

การศึกษาการเตรียมผิววัสดุฐานรองซิลิกอน (silicon substrate) ทำโดยการเตรียมด้วยอะซิโตน เมทานอล ผงเพชร No.2 (ขนาดของผลึก 0-2 μm) และกัดด้วยกรดในลำดับต่างๆ กันในแต่ละตัวอย่างดังตารางที่ 2.1 การวางตำแหน่งวัสดุฐานรองซิลิกอนวางอยู่ห่างจากไส้ทั้งสเดนประมาณ 2 mm ซึ่งให้ฟิล์มที่มีลักษณะภายนอก 2 แบบ คือ ตัวอย่าง DIL12, DIL15 และ DIL16 ฟิล์มที่มีลักษณะใส ส่วนฟิล์มที่มีลักษณะสีขาวได้แก่ตัวอย่าง DIL13, DIL14, DIL17 และ DIL18



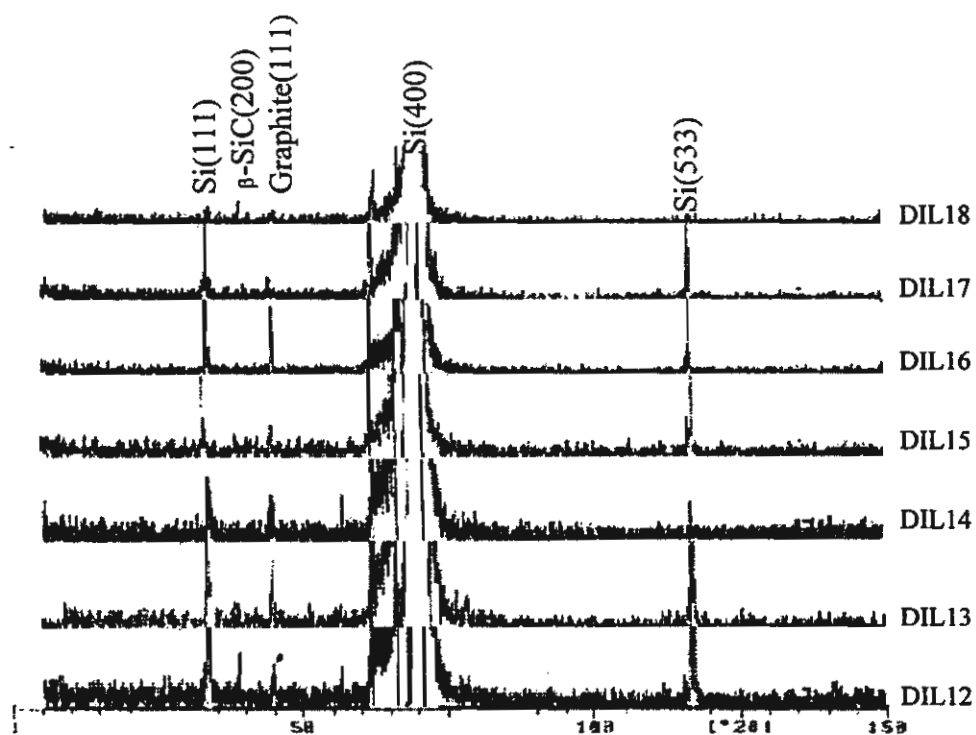
รูปที่ 2.1 แสดงตำแหน่งของไส้ทั้งสเดนที่อยู่เหนือซิลิกอนและการกระจายความร้อนบนซิลิกอน

ตารางที่ 2. 1 แสดงเงื่อนไขในการปลูกผลึกสำหรับการศึกษาการเตรียมผิวต่อการเกิดผลึก

ตัวอย่าง	ความดัน (mbar)	อุณหภูมิของ heater ($^{\circ}\text{C}$)	อุณหภูมิของ วัสดุฐานรอง ($^{\circ}\text{C}$)	อัตราส่วน การไหล CH_4/H_2	การเตรียมผิว
DIL12	33	1771	400	0.19	ขัดผงเพชร อะซิโตน เมทานอล
DIL13	33	1771	400	0.19	อะซิโตน เมทานอล ขัดผงเพชร
DIL14	31	1983	500	0.25	ขัดผงเพชร อะซิโตน เมทานอล กัด กรด 10 นาที
DIL15	50	2120	550	0.17	อะซิโตน เมทานอล
DIL16	14	2165	550	0.29	อะซิโตน เมทานอล กัดกรด 10 นาที
DIL17	29	2257	600	0.28	อะซิโตน เมทานอล ขัดผงเพชร กัด กรด 10 นาที
DIL18	41	2060	500	0.28	ขัดผงเพชร อะซิโตน เมทานอล กัด กรด 10 นาที

อันดับแรกต้องพิจารณาความร้อนที่วัสดุฐานรองซิลิกอนได้รับ เนื่องจากวัสดุฐานรองซิลิกอนขณะปลูกผลึกไม่ได้อยู่ภายใต้ไส้ทั้งสเต็มทั้งหมดจึงมีการกระจายความร้อนไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นดังรูปที่ 2.1 ดังนั้นที่มุมซ้ายด้านบนซึ่งอยู่ที่จุดศูนย์กลางของไส้ทั้งสเต็มร้อนจึงมีอุณหภูมิสูงที่สุดและความร้อนจะลดลงตามแนวเส้นทะแยงมุมจึงทำให้เห็นว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นมีความหนาไม่สม่ำเสมอซึ่งบริเวณที่ได้รับความร้อนมากที่สุดให้ฟิล์มที่มีความหนามากที่สุด

การตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง DIL12, DIL15 และ DIL16 พบ α -SiC, β -SiC, SiO_2 และแกรไฟท์ในทุกตัวอย่าง กราฟที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างทั้งในการวางแผนตั้งฉากกับรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2.2 ค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่สังเกตได้แสดงในตารางที่ 2.2 และตารางที่ 2.3 แสดงค่าความเค้นระหว่างฟิล์มและวัสดุฐานรอง [30-31] หลังจากทำการปลูกผลึกแล้ว 1 สัปดาห์ ซึ่งความเค้นเดิมของวัสดุฐานรองก่อนทำการปลูกผลึกเป็น 1298 GPa



รูปที่ 2. 2 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในการวางแผนตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง DIL12 - DIL18 ที่ใช้สำหรับการศึกษาการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

ตารางที่ 2. 2 แสดงค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่สังเกตได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เทียบกับ
ค่ามาตรฐานของ DIL12 - DIL18

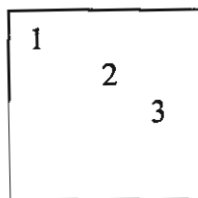
Material (hkl)	ASTM standard (Å)	DIL12 (Å)	DIL13 (Å)	DIL14 (Å)	DIL15 (Å)	DIL16 (Å)	DIL17 (Å)	DIL18 (Å)
α -SiC(017)	2.630	2.6558	2.6587	-	-	-	-	2.7091
α -SiC(10 27)	2.340	2.3486	-	2.3529	-	-	-	2.3430
β -SiC(200)	2.170	2.1609	-	-	-	-	-	-
Diamond(111)	2.060	-	-	2.0594	-	-	2.0586	2.0594
Graphite(101)	2.027	2.0319	2.0303	2.0311	2.0278	2.0303	2.0311	2.0360
α -SiC(10 43)	1.980	-	1.9258	-	-	-	-	-
SiO ₂ (112)	1.817	-	1.8550	-	-	-	-	-
SiO ₂ (003)	1.801	-	1.7965	-	-	-	-	-
Graphite(004)	1.674	1.6317	-	1.6315	-	-	-	-
α -SiC(10 61)	1.650	-	1.6322	-	-	-	-	-
Diamond(220)	1.261	1.2400	1.2462	-	-	-	-	-
β -SiC(222)	1.260	1.2400	1.2462	-	-	-	-	-
Graphite(110)	1.228	1.2227	1.2214	-	-	-	1.2224	-
SiO ₂ (223)	1.014	-	-	-	-	-	1.0142	-
Graphite(114)	0.9902	-	-	-	-	-	0.9931	-
α -SiC(12 59)	0.9360	0.9307	0.9308	-	-	-	-	-
SiO ₂ (410)	0.9280	0.9116	-	-	-	-	0.9293	-
Diamond(400)	0.8916	-	0.9086	-	-	-	-	-

ตารางที่ 2. 31 แสดงความเค้นระหว่างฟิล์มกับวัสดุฐานรองในการวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ และขนานกับรังสีเอกซ์ของ DIL12 - DIL18

ตัวอย่าง	ความเค้น (GPa)	หมายเหตุ
DIL12	3406	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3375	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL13	3384	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3406	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL14	3392	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3532	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL15	3429	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3668	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL16	3404	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3367	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL17	3509	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3420	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL18	3444	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์

การตรวจสอบด้วยสเปกตรัมของรามานและ SEM ใน 3 ตำแหน่งที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน (อุณหภูมิสูง อุณหภูมิปานกลาง อุณหภูมิต่ำ) ดังรูปที่ 2.3 พบว่าตัวอย่าง DIL12, DIL15 และ DIL16 แสดงสเปกตรัมของรามาน ของฟิล์มบางคล้ายเพชรซึ่งแสดงพีคกว้าง (broad peak) ที่มีฐานพีคตั้งแต่ $1200\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นของคาร์บอนที่จับกันแบบไฮบริโดเซชัน (hybridization) แบบ sp^3 [32-36] ที่คาร์บอนจับกันด้วยพันธะที่ยาวไม่เท่ากัน (มีความเป็นอสัณฐาน) แต่ก็ยังให้ค่าที่อยู่ใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานของเพชร

เนื่องจากสมบัติที่เป็นฟิล์มบางคล้ายเพชรบนวัสดุฐานรองซิลิกอนจึงส่งผ่านแสงเลเซอร์ที่ใช้ในการตรวจสอบสเปกตรัมของรามานไปถึงวัสดุฐานรองแล้วแสดงสเปกตรัมของรามานลำดับที่สองของซิลิกอน ที่เป็นพีคยอดสี่เหลี่ยม (square peak) ที่ประมาณ $950\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ [34] นอกจากนี้ยังแสดงสเปกตรัมของ $\beta\text{-SiC}$ ซึ่งเป็นพีคค่อนข้างแหลมที่ 785 cm^{-1} ตารางที่ 2.4 และตารางที่ 2.5 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมของรามาน ของฟิล์มบางคล้ายเพชรบนตัวอย่าง DIL12, DIL15 และ DIL16



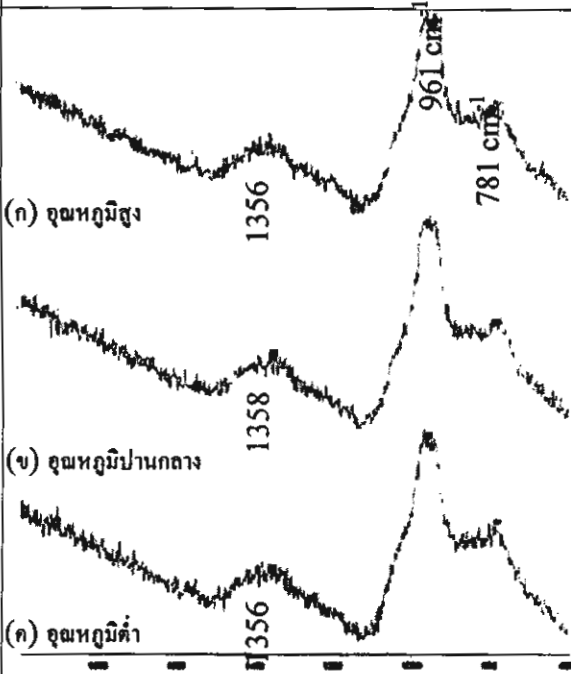
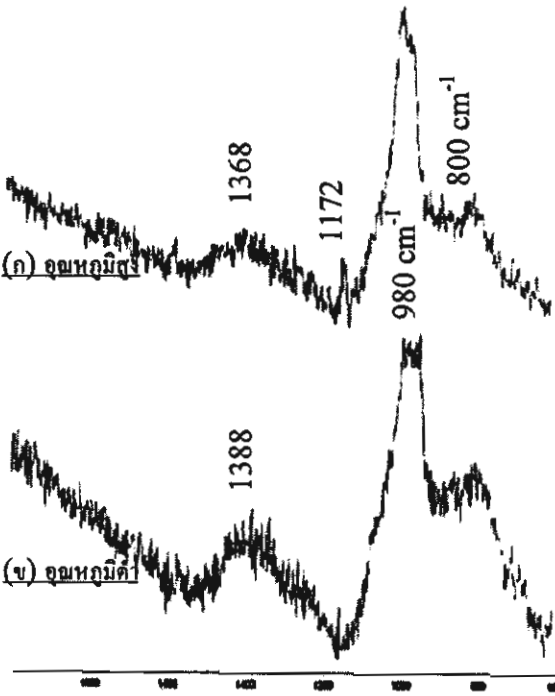
รูปที่ 2. 3 แสดงตำแหน่งที่ใช้ในการตรวจสอบสเปกตรัมของรามาน

1 = อุณหภูมิสูง 2 = อุณหภูมิปานกลาง 3 = อุณหภูมิต่ำ

ตารางที่ 2. 4 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบางคล้ายเพชรบนตัวอย่าง DIL12 สำหรับการศึกษาการเตรียมผิวต่อการเกิดผลึก

ตัวอย่าง	สเปกตรัมของรามาน	องค์ประกอบของฟิล์ม
DIL12 : อะซีไตน, เมทานอล, ขัดผงเพชร : 10 hr	(ก) อุณหภูมิสูง (ข) อุณหภูมิปานกลาง (ค) อุณหภูมิต่ำ	- คาร์บอนที่จับกับแบบ sp^2 ที่เป็นของผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 และ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - β-SiC

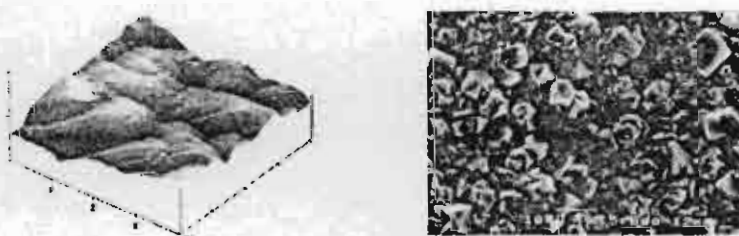
ตารางที่ 2. 5 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบางคล้ายเพชรบนตัวอย่าง DIL15 และ DIL16 สำหรับการศึกษาการเตรียมผิวต่อการเกิดผลึก

ตัวอย่าง	สเปกตรัมของรามาน	องค์ประกอบของฟิล์ม
DIL15 : อะซีไตน, เมทานอล : 10 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง 1356 961 cm^{-1} 781 cm^{-1} (ข) อุณหภูมิปานกลาง 1358 (ค) อุณหภูมิต่ำ 1356	- คาร์บอนที่จับกับแบบ sp^2 ที่เป็นของผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - $\beta\text{-SiC}$
DIL16 : อะซีไตน, เมทานอล, กัดกรด 10 min : 10 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง 1368 1172 980 cm^{-1} 800 cm^{-1} (ข) อุณหภูมิต่ำ 1388	- คาร์บอนที่จับกับแบบ sp^2 ที่เป็นของผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - $\beta\text{-SiC}$

สำหรับตัวอย่าง DIL13, DIL14, DIL17 และ DIL18 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ α -SiC, แกรไฟท์และเพชร ซึ่งแสดงสเปกตรัมของรามานดังรูปที่ 2.6 ถึงรูปที่ 2.9 พบเป็นพีกแหลมของเพชรที่ 1330 cm^{-1} และ 1332 cm^{-1} อย่างชัดเจนและมีการเลื่อนไปเนื่องจากความเค้นภายในเนื้อฟิล์ม [37-40] คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ทั้งที่เป็นผลึกอสัณฐานและผลึกที่บกพร่องก็แสดงสเปกตรัมของรามานให้เห็นทั้งที่เป็นพีกกว้างและพีกค่อนข้างแหลมที่อยู่ในช่วง 1350 - 1600 cm^{-1} นอกจากนี้ยังมี SiO_2 และ β -SiC ที่เกิดขึ้นระหว่างฟิล์มและวัสดุฐานรองซิลิกอน ซึ่งแสดงเป็นพีกกว้างที่ 1180 - 1240 cm^{-1} และ 750 - 850 cm^{-1} ตามลำดับ เนื่องจากสมบัติการส่งผ่านของฟิล์มบางคล้ายเพชรจึงทำให้เห็นสเปกตรัมของรามานลำดับที่สองของซิลิกอนที่ 950 - 1050 cm^{-1} ตารางที่ 2.6 ถึงตารางที่ 2.9 แสดงองค์ประกอบของฟิล์มที่เกิดจากผลึกทรงเหลี่ยมแปดหน้าซึ่งผลึกจะมีขนาดใหญ่และความหนาของฟิล์มมากเมื่ออุณหภูมิของวัสดุฐานรองสูงและลดลงเมื่ออุณหภูมิต่ำลง

สำหรับตัวอย่างที่กัดด้วยกรดนั้นแสดงสเปกตรัมของรามานที่ 1800 cm^{-1} ซึ่งเป็นของพันธะของ $C=O$ ที่เกิดจากอะตอมของฟลูออรีนที่หลงเหลืออยู่จากกรด HF ที่ใช้ทำความสะอาดวัสดุฐานรองซิลิกอน [47]

สำหรับการตรวจสอบด้วย AFM มักจะมีความคลาดเคลื่อนเนื่องจากตำแหน่งของหัววัด (tip) จึงทำให้รูปร่างของผลึกที่วัดด้วยวิธีนี้มีรูปร่างเพี้ยนไปจากรูปร่างจาก SEM แสดงให้เห็นได้ดังรูปที่ 2.4

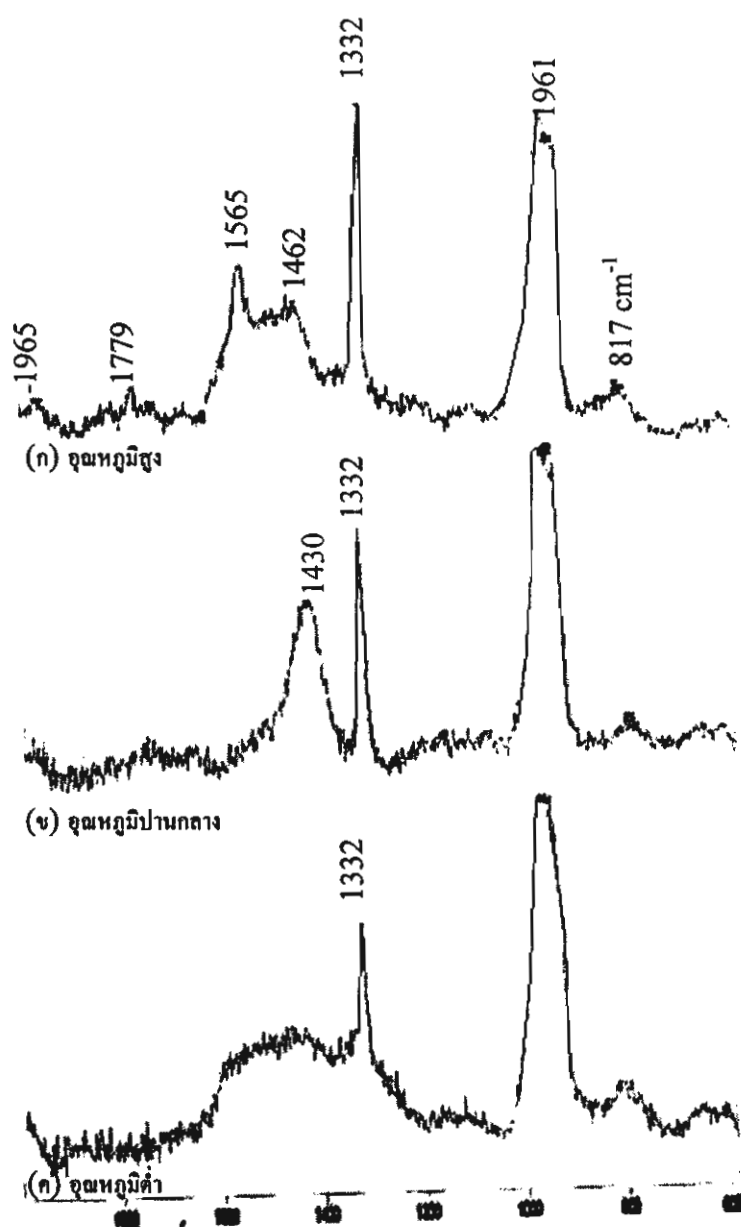


รูปที่ 2. 4 แสดงภาพการเพี้ยนไปเนื่องจากหัววัดของ AFM ในการตรวจสอบสัณฐานของผลึก

การสังเกตความหนาของฟิล์มทำโดยอาศัยการสังเกตที่ขอบบนของตัวอย่างด้วย SEM ซึ่งนอกจากจะเห็นความหนาของฟิล์มแล้วยังพบผลึกที่เกิดขึ้นในบริเวณนี้ด้วย เนื่องจากบริเวณนี้ยังคงได้รับความร้อนและมีการไหลผ่านของแก๊สซึ่งลักษณะของผลึกแตกต่างไปจากบริเวณผิววัสดุฐานรองเนื่องจากผลึกทรงเหลี่ยมแปดหน้านั้นเกิดจากผลึกเล็กๆ (nanocrystalline) รวมกันเป็นผลึกขนาดใหญ่แสดงได้ดังรูปที่ 2.5

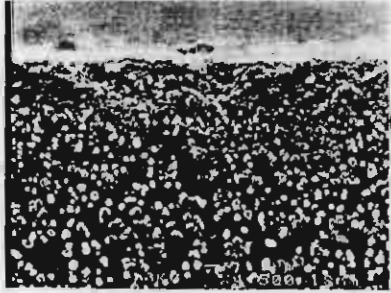
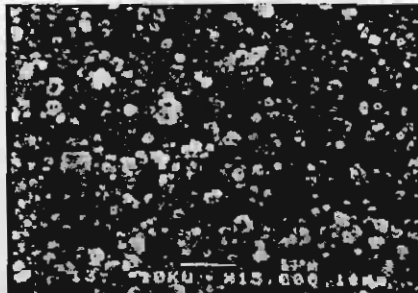
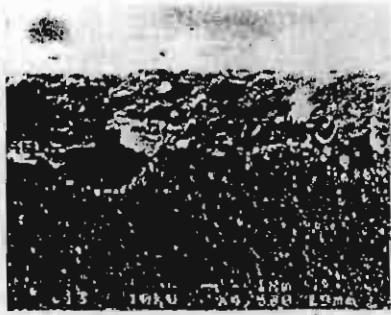


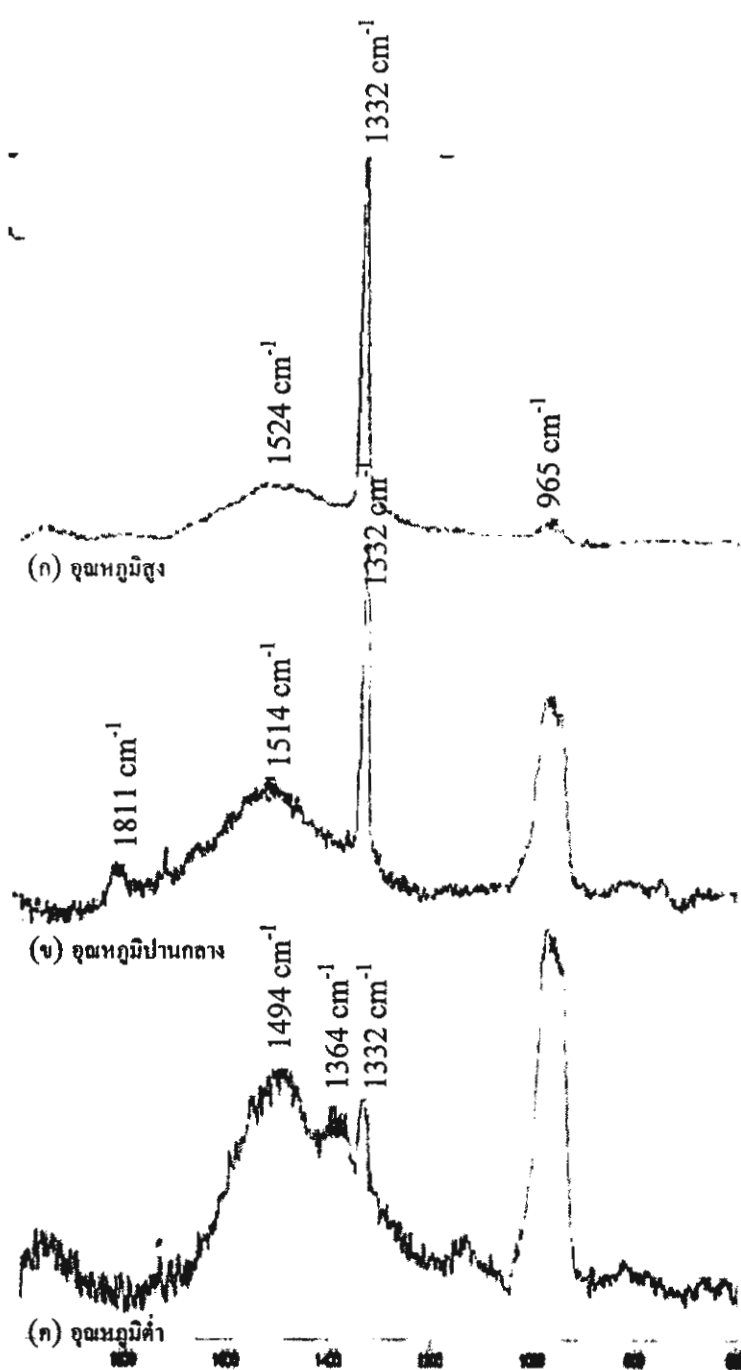
รูปที่ 2. 5 แสดงผลึกที่เกิดขึ้นที่บริเวณขอบบนของตัวอย่าง 13 ซึ่งเป็นผลึกทรงเหลี่ยมแปดหน้าที่เกิดจากผลึกเล็กๆ (nanocrystalline)



รูปที่ 2. 6 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL13 สำหรับการศึกษาผลของการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

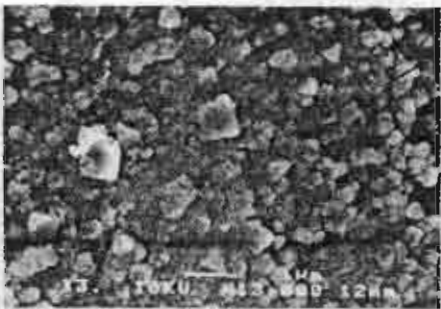
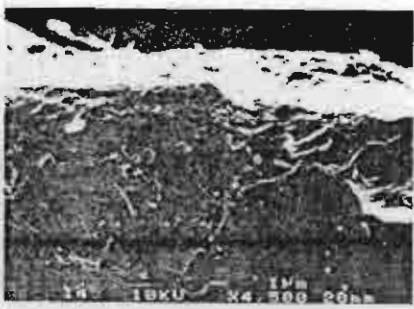
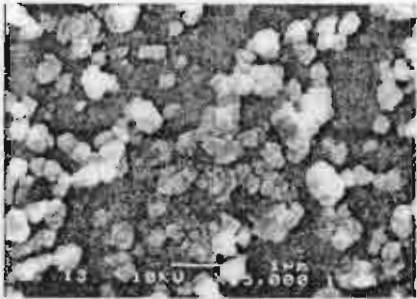
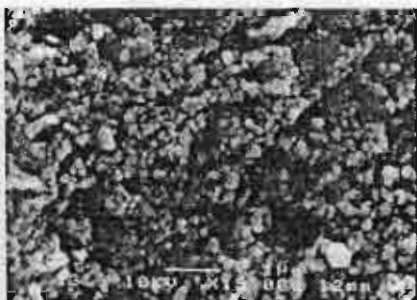
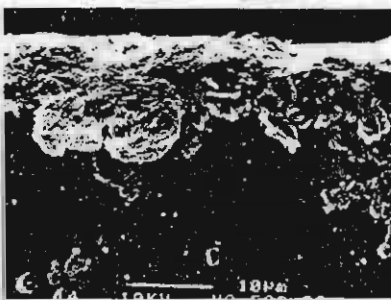
ตารางที่ 2. 6 แสดงภาพผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL13 สำหรับการศึกษาผลของการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

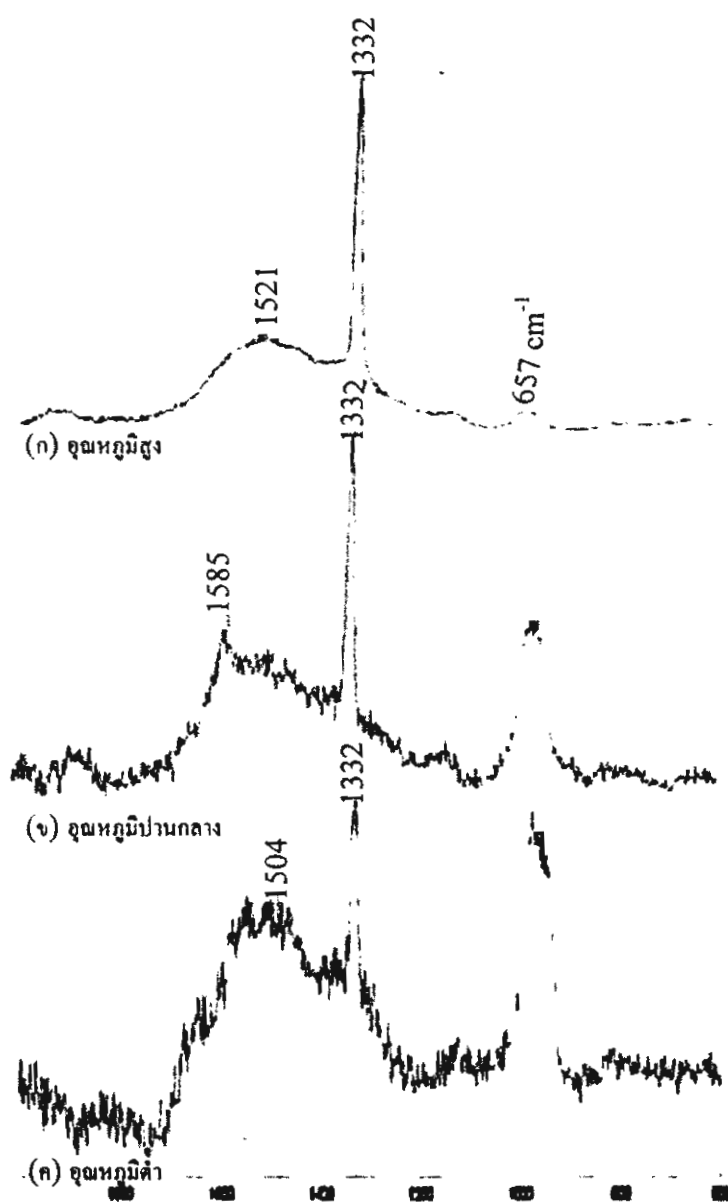
ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวางของฟิล์ม
DIL13 : อะซีโตน, เมทาบอล, ชัดผงเพชร : 10 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 (ก) อุณหภูมิสูง 0.50 μm
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง 0.30 μm
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 (ค) อุณหภูมิต่ำ 0.20 μm
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ทั้งที่เป็นผลึกอสัณฐานและผลึกที่ไม่สมบูรณ์ - เพชร - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - $\beta\text{-SiC}$ - ขนาดของผลึก 0.50, 0.30 และ 0.20 μm ตามลำดับ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 0.05, 0.03 และ 0.02 m/hr ตามลำดับ	



รูปที่ 2. 7 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL14 สำหรับการศึกษาผลของการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

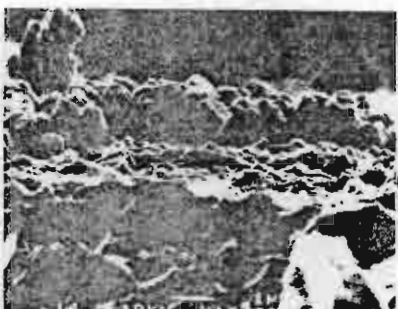
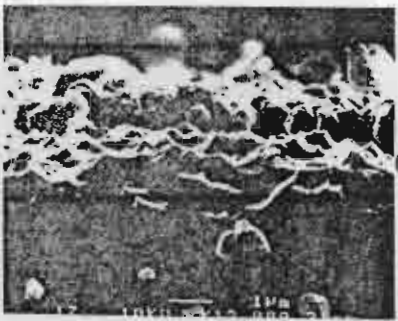
ตารางที่ 2. 7 แสดงภาพผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL14 สำหรับการศึกษาผลของการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

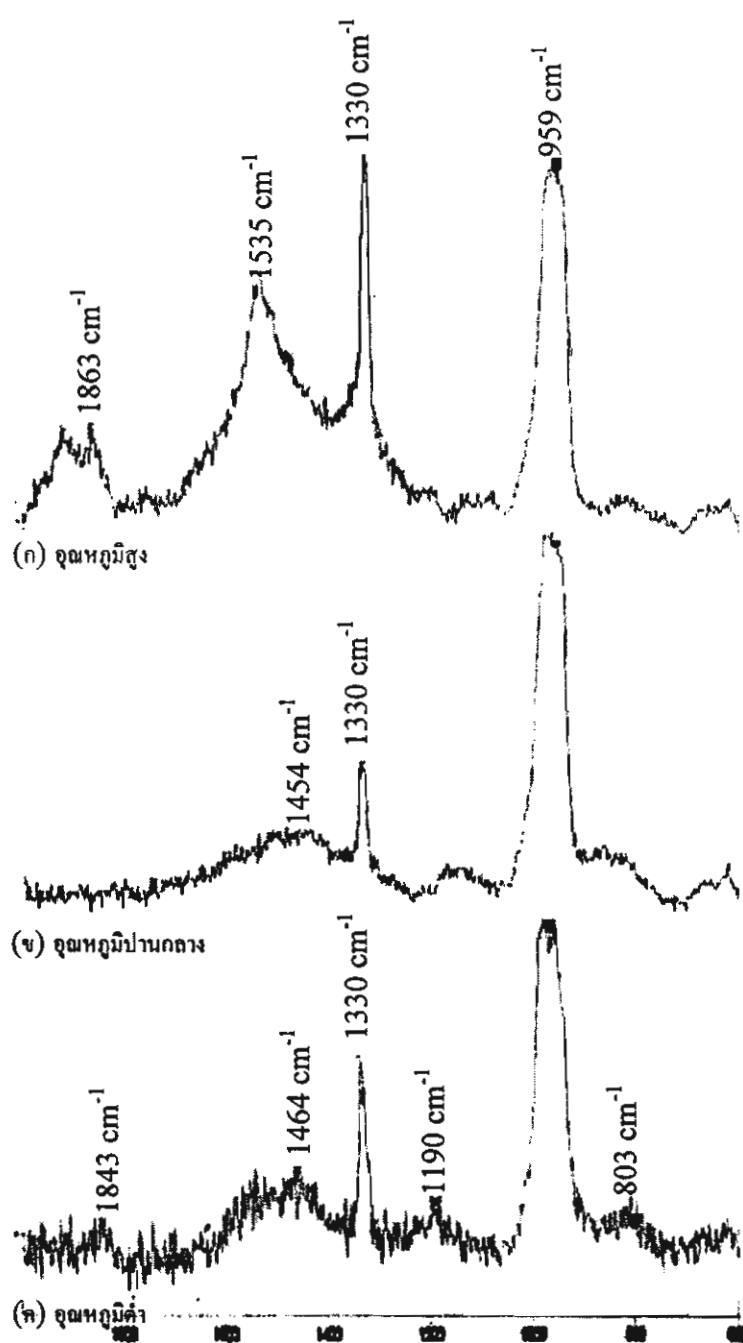
ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวางของฟิล์ม
DIL14 : ชัดผงเพชร, อะซีโตน, เมทานอล, กัดกรด 10 min : 10 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 (ก) อุณหภูมิสูง 0.5 μm
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง 0.3 μm
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 (ค) อุณหภูมิต่ำ 0.1 μm
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ทั้งที่เป็นผลึกอสัณฐานและผลึกที่ไม่สมบูรณ์ - เพชร - SiO_2 - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - $\beta\text{-SiC}$ - ขนาดของผลึก 0.50, 0.30 และ 0.10 μm ตามลำดับ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 0.20, 0.15 และ 0.10 $\mu\text{m/hr}$ ตามลำดับ	



รูปที่ 2. 8 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL17 สำหรับการศึกษาผลของการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

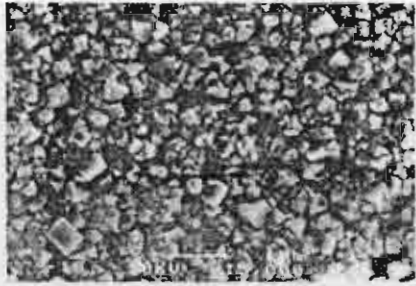
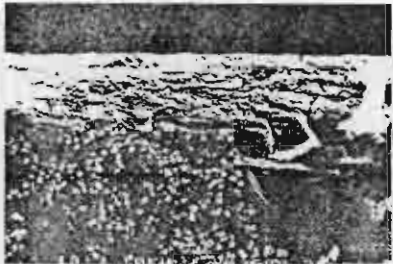
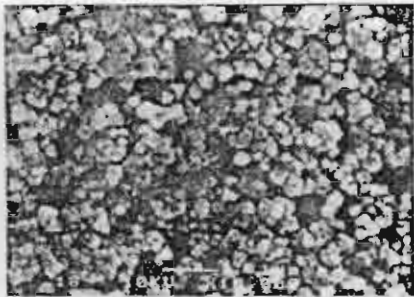
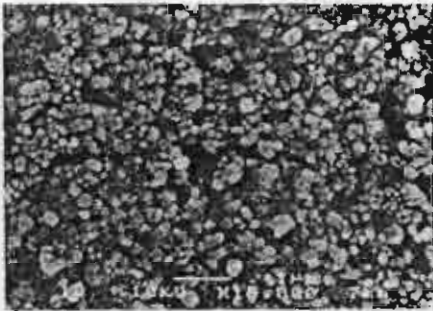
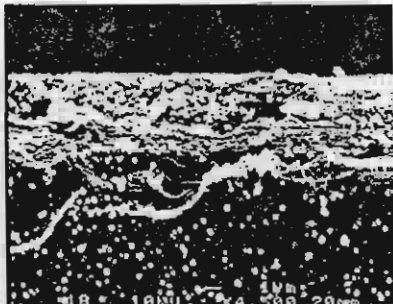
ตารางที่ 2. 8 แสดงภาพผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL17 สำหรับการศึกษาผลของการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวางของฟิล์ม
DIL17 : อะซีโตน, เมทานอล, ชัดแสงเพชร, กัดกรด 10 min : 10 hr	 (ก) อุดหนุมิสูง	 (ก) อุดหนุมิสูง 0.70 μm
	 (ข) อุดหนุมิปานกลาง	 (ข) อุดหนุมิปานกลาง 0.50 μm
	 (ค) อุดหนุมิต่ำ	 (ค) อุดหนุมิต่ำ 0.30 μm
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ทั้งที่เป็นผลึกอสัณฐานและผลึกที่ไม่สมบูรณ์ - เพชร - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - ขนาดของผลึก 0.70, 0.50 และ 0.30 μm ตามลำดับ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 0.10, 0.08 และ 0.06 $\mu\text{m/hr}$ ตามลำดับ	



รูปที่ 2. 9 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL18 สำหรับการศึกษาผลของการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

ตารางที่ 2. 9 แสดงภาพผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL18 สำหรับการศึกษาผลของการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองซิลิกอนต่อการเกิดผลึก

ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวางของฟิล์ม
DIL18 : ชัดผงเพชร, อะซีโตน, เมทาบอล, กัดกรด 10 นาที : 20 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 (ก) อุณหภูมิสูง 0.30 μm
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง 0.20 μm
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 (ค) อุณหภูมิต่ำ 0.10 μm
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ทั้งที่เป็นผลึกอสัณฐานและผลึกที่ไม่สมบูรณ์ - เพชร - SiO_2 - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - ขนาดของผลึก 0.30, 0.20 และ 0.10 μm ตามลำดับ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 0.10, 0.05 และ 0.03 $\mu\text{m/hr}$ ตามลำดับ	

จากผลของสเปกตรัมของรามานในตัวอย่างที่ DIL14 และ DIL17 สองครั้งที่ทำการตรวจสอบห่างกัน 51 วัน (30 ม.ค. 44 – 20 มี.ค. 44) ครั้งแรกพบการเลื่อนไปของสเปกตรัมของรามานของเพชรจากค่ามาตรฐานเนื่องจากความเค้นภายในเนื้อฟิล์มและเมื่อเวลาผ่านไปกลับเลื่อนเข้าใกล้ค่ามาตรฐานมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.10 การเลื่อนไปเนื่องจากความเค้นแล้วเกิดการผ่อนคลาย (relaxation) ของผลึกนี้ทำให้เกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์เพิ่มขึ้นดังแสดงให้เห็นถึงฟีดก่อนข้างแหลมที่อยู่ใกล้กับสเปกตรัมของรามานของเพชรทางด้านที่มีระดับพลังงานมากกว่า (เลขคลื่นมากกว่า) [38]

แม้ว่าการเตรียมวัสดุฐานรองด้วยการกัดด้วยกรดและขัดด้วยผงเพชรจะเพิ่มโอกาสการเกิดผลึกเพชรแต่ทำให้เกิดความเค้นภายในเนื้อฟิล์ม [39-40] ซึ่งทำให้เกิดรอยแตกของฟิล์มเพชรและวัสดุฐานรองซิลิกอนด้วย นอกจากนี้ความเค้นอาจเกิดจากการปนเปื้อนของออกไซด์ซึ่งทำให้เกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์ [44] ระหว่างฟิล์มและวัสดุฐานรองจึงทำให้ค่าคงที่ของแลตทิซแตกต่างกันซึ่งทำให้เกิดการเลื่อนไปของสเปกตรัมของรามาน นอกจากนี้ความเค้นอาจเกิดจากอุณหภูมิที่วัสดุฐานรองได้รับมีอุณหภูมิสูงและลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อหยุดให้ความร้อนจึงทำให้เกิดรอยแตกของฟิล์มและวัสดุฐานรองดังแสดงในรูปที่ 2.11 รวมทั้งผลึกขนาดใหญ่ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างผลึกมีมากด้วยจึงอาจเป็นสาเหตุหนึ่งของความเค้นที่เกิดขึ้น [40]

นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนไปของความเค้นระหว่างฟิล์มกับวัสดุฐานรองหลังจากตรวจสอบครั้งแรก 250 วัน (20 ม.ค. 44 – 18 ส.ค. 44) โดยความเค้นในการวางแบบตั้งฉากและขนานกับรังสีเอกซ์มีการเปลี่ยนตำแหน่งไปซึ่งแสดงได้จากเส้นกราฟในรูปที่ 2.12 และรูปที่ 2.13 [30-31]

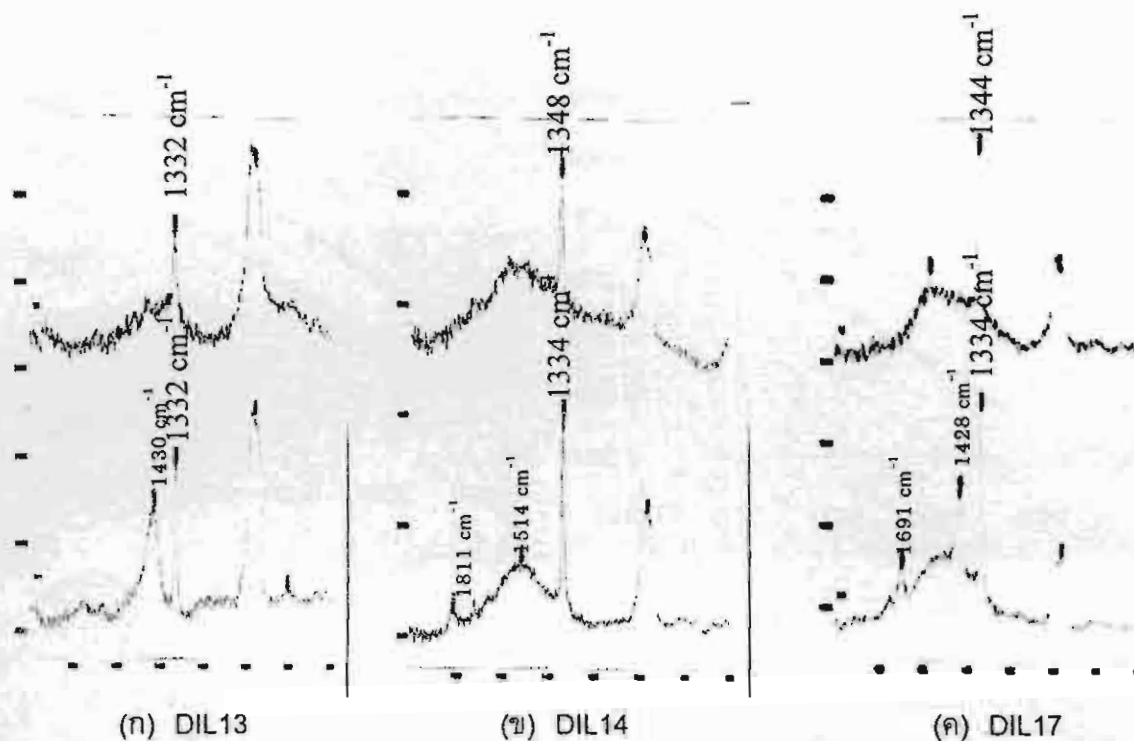
เนื่องจากฟิล์มมีความเค้น (stress) จึงนำไปสู่การเกิดความเครียด (strain) ภายในเนื้อฟิล์มด้วย อาศัยสมการความเครียดสำหรับฟิล์มบางเพชร [47]

$$\varepsilon = -5.46 \times 10^{-4} (V_s - V_0) \quad (5-1)$$

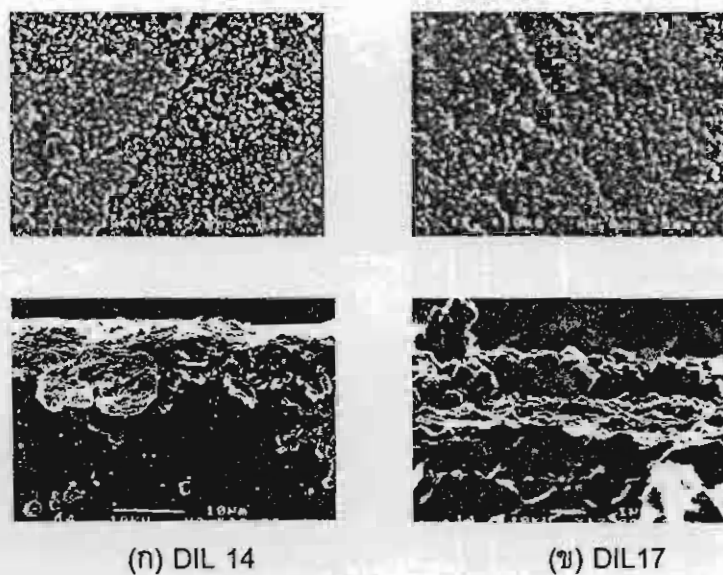
เมื่อ V_0 เป็นสเปกตรัมของรามานของเพชรที่ไม่มีความเค้น

V_s เป็นสเปกตรัมของรามานของเพชรที่มีความเค้น

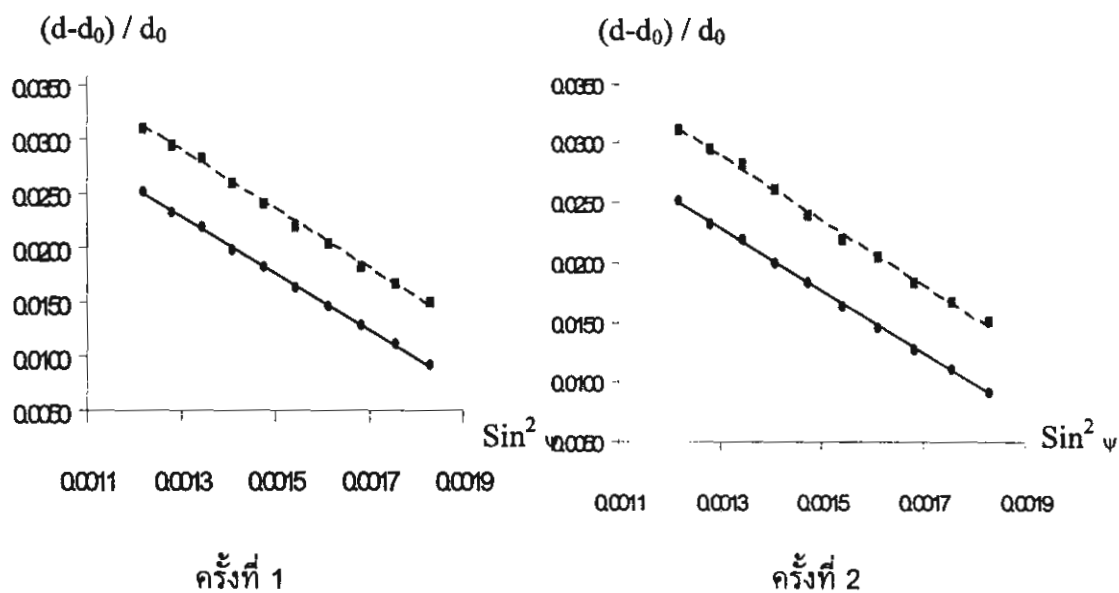
ดังนั้นฟิล์มของตัวอย่าง DIL14 และ DIL17 มีความเครียด -8.74×10^{-3} และ -6.55×10^{-3} ตามลำดับ



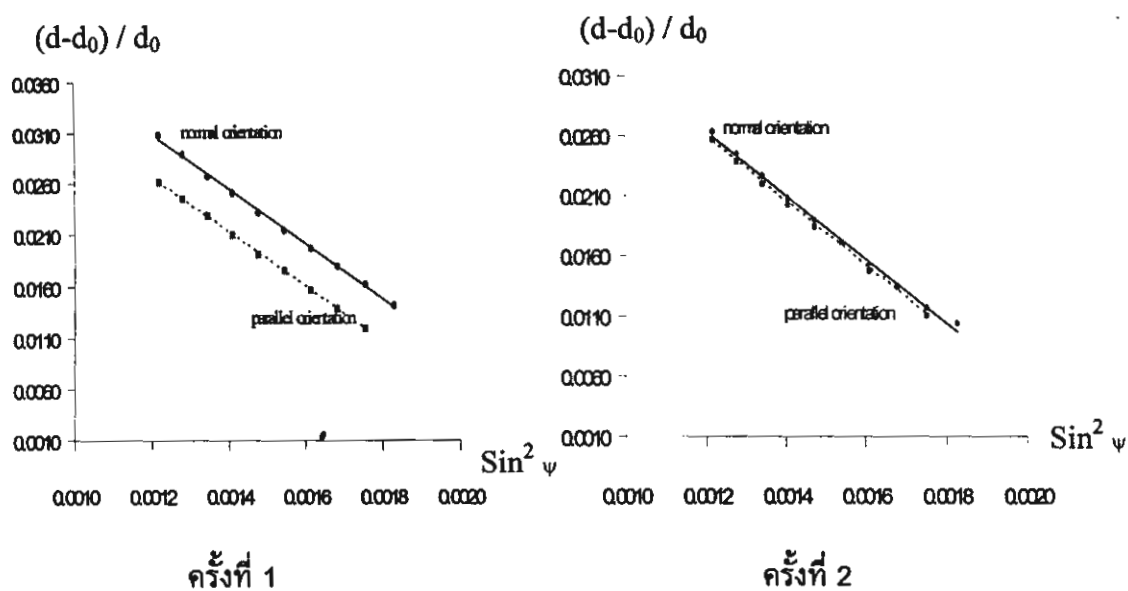
รูปที่ 2. 10 แสดงการเลื่อนไปของสเปกตรัมของรามานของเพชรเนื่องจากความเค้นภายในเนื้อฟิล์มหลังจากการวัดครั้งแรก 51 วัน ของตัวอย่าง DIL13, DIL14 และ DIL17



รูปที่ 2. 11 แสดงรอยแตกของฟิล์มและวัสดุฐานรองเนื่องจากความเค้นของตัวอย่าง DIL14 และ DIL17



รูปที่ 2. 12 แสดงการเลื่อนไปของเส้นกราฟเนื่องจากความเค้นระหว่างฟิล์มและวัสดุฐานรอง ซิลิกอนหลังจากการวัดครั้งแรก 250 วัน ของตัวอย่าง DIL14 จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 2. 13 แสดงการเลื่อนไปของเส้นกราฟเนื่องจากความเค้นระหว่างฟิล์มและวัสดุฐานรอง ซิลิกอนหลังจากการวัดครั้งแรก 250 วัน ของตัวอย่าง DIL17 จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

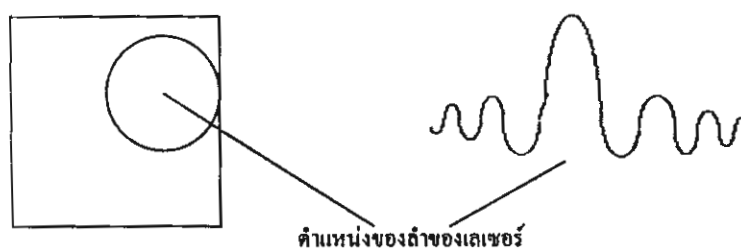
บทที่ 3

การเตรียมฟิล์มบางเพชรด้วยวิธี HFCVD ร่วมกับการใช้ CO₂ laser

การศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำใน 2 กรณี คือ การใช้เวลาในการปลูกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกันและการใช้กระแสของเลเซอร์ต่างกันในการปลูกผลึก

3.1 การศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดเมื่อใช้เวลาในการปลูกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกัน

การเตรียมวัสดุฐานรองทำโดยใช้อะซิโตนและเมทานอลเป็นการกำจัดไขมันบนผิวของวัสดุฐานรองและรักษาสภาพเดิมของวัสดุฐานรองให้มากที่สุด การเตรียมผลึกทำโดยให้เลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กระแส 13 mA ผ่านเลนส์ความยาวโฟกัส 5 cm ทำมุม 45° กับวัสดุฐานรองซึ่งมีอุณหภูมิที่ได้รับจากหลอดทั้งสแตนร้อน 300-400 °C ที่ความดัน 10-20 mbar เงื่อนไขที่ใช้ในการปลูกผลึกแสดงในตารางที่ 3.1 การกระจายของความร้อน ณ บริเวณที่ได้รับความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เขียนได้ดังรูปที่ 3.1

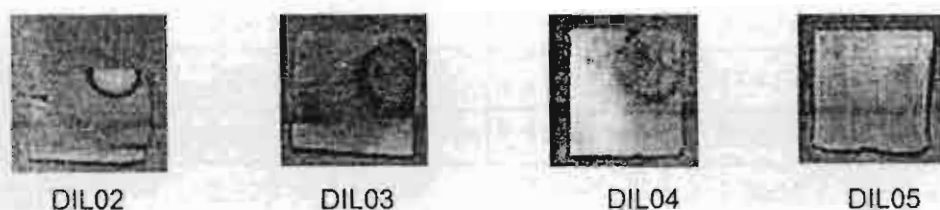


รูปที่ 3. 1 แสดงการกระจายความร้อน ณ ตำแหน่งที่ได้รับความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

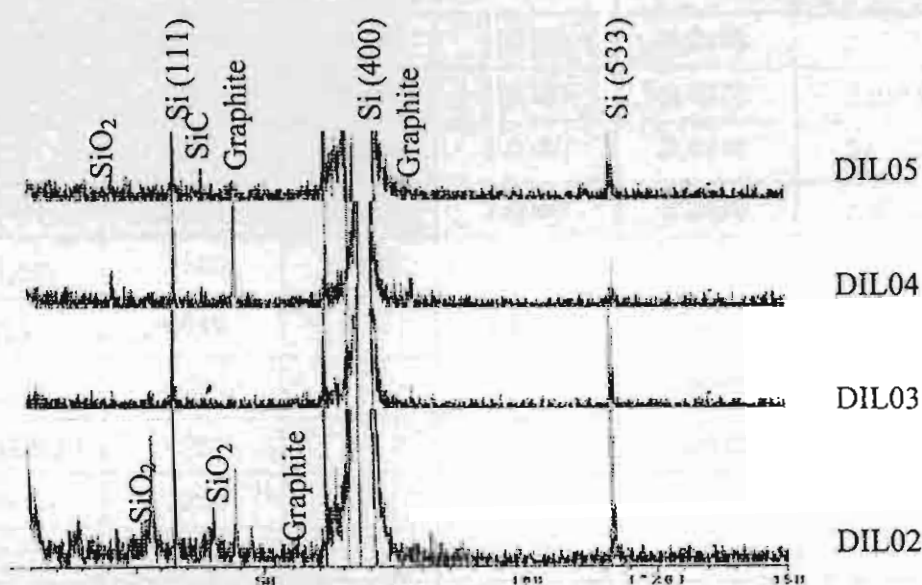
ตารางที่ 3. 1 แสดงเงื่อนไขในการเตรียมผลึกสำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกเมื่อใช้เวลาในการปลูกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกัน

ตัวอย่าง	ความดัน(mbar)	อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตน(°C)	อุณหภูมิของวัสดุฐานรอง(°C)	อัตราส่วนการไหล CH ₄ /H ₂ (sccm)	เวลาในการปลูกผลึก (hr)	เวลาในการให้ CO ₂ laser (hr)
DIL02	10	1675	555	0.25	4	2
DIL03	25	1700	555	0.21	4.40	4
DIL04	20	1600	560	0.26	10	10
DIL05	20	1800	580	0.22	10	-

การปลูกผลึกด้วยวิธีนี้เราพบว่าฟิล์มรูปวงกลมที่เกิดจากความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นของฟิล์มบางคล้ายเพชรดังแสดงภาพตัวอย่างในรูปที่ 3.2 ซึ่งจากการตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบแกรไฟท์, α -SiC, β -SiC และ SiO_2 ที่แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งในการวางแผนตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ในรูปที่ 3.3 ตารางที่ 3.2 แสดงค่าระยะห่างระหว่างระนาบของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL02-DIL05 และตารางที่ 3.3 แสดงความเค้นที่ได้จากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงของ $\text{Si}(311)$ ทั้งในการวางแผนตั้งฉากและขนานกับรังสีเอกซ์



รูปที่ 3. 2 แสดงภาพตัวอย่าง DIL02-DIL05 ที่ใช้ในการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกเมื่อใช้เวลาในการปลูกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกัน



รูปที่ 3. 3 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในการวางแผนตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง DIL02-DIL05 ที่ใช้สำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อใช้เวลาในการปลูกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกัน

ตารางที่ 3. 2 แสดงค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่เกิดจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง DIL02-DIL05 ที่ใช้สำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกเมื่อใช้เวลาในการปลูกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกัน

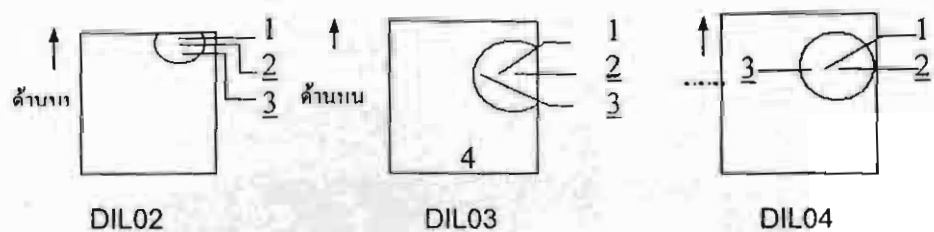
Material (hkl)	ASTM standard (Å)	DIL02 (Å)	DIL03 (Å)	DIL04 (Å)	DIL05 (Å)
SiO ₂ (101)	3.343	-	-	3.1246	-
β-SiC(310)	2.510	-	-	-	-
SiC(101)	2.360	-	-	2.3562	2.3394
α-SiC(018)	2.320	-	-	2.3562	2.3394
SiC(018)	2.317	-	2.3070	-	-
SiO ₂ (102)	2.882	2.7520	-	-	-
SiO ₂ (111)	2.237	2.2384	-	-	-
SiC(104)	2.179	2.1655	-	2.1704	-
β-SiC(200)	2.170	-	-	2.1704	-
Diamond(111)	2.060	2.0339	2.0380	2.0376	2.0376
Graphite(111)	2.039	2.0339	2.0380	2.0376	2.0376
α-SiC(01,41)	2.030	2.0339	2.0380	2.0376	2.0376
Graphite(101)	2.027	20.339	2.0380	2.0376	2.0376
α-SiC(01,43)	1.980	1.9180	-	-	-
β-SiC(220)	1.540	-	1.5490	-	-
β-SiC(222)	1.260	-	-	1.2240	-
Diamond(220)	1.261	-	-	1.2240	-
Graphite(110)	1.228	-	-	1.2240	-
SiO ₂ (310)	1.180	-	1.1610	-	-
Diamond(311)	1.075	-	1.0540	-	-
Graphite(203)	0.9601	-	-	0.9299	0.9293
SiO ₂ (410)	0.9280	0.9293	-	0.9299	0.9293
Diamond(400)	0.8916	-	0.8902	0.9299	0.9293
Graphite(008)	0.8774	0.8675	-	-	-

ตารางที่ 3. 3 แสดงค่าความเค้นระหว่างฟิล์มและวัสดุฐานรองซิลิกอนของ DIL02- DIL05 ที่ใช้
สำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิด
ผลึกเมื่อใช้เวลาในการปลูกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกันทั้งในการวางแบบตั้งฉากและ
ขนานกับรังสีเอกซ์

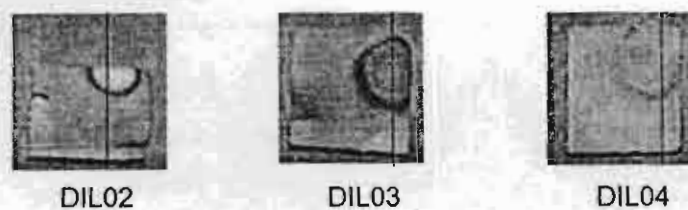
ตัวอย่าง	ความเค้น (GPa)	การวางตัวอย่าง
DIL02	3310	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3419	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL03	3424	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3465	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL04	3422	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3402	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL05	3388	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3976	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์

การตรวจสอบด้วยสเปกตรัมของรามานในตำแหน่งดังรูปที่ 3.4 ซึ่งแสดงรูปสเปกตรัมของ
รามานดังรูปที่ 3.6 ถึงรูปที่ 3.8 พบพีคกว้างที่ $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นฟิล์มบางคล้ายเพชรที่มีการ
จับกันของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบแบบ sp^3 และมีโครงสร้างเป็นผลึกอสัณฐาน [32-36, 41-43]
จากการตรวจสอบด้วยภาพ SEM ดังตารางที่ 3.4 ถึงตารางที่ 3.6 แสดงให้เห็นกลุ่มผลึก (cluster)
คล้ายดอกกระหล่ำขนาด $0.05-0.15\text{ }\mu\text{m}$ ซึ่งเกิดจากผลึกเล็กๆ รวมกัน กลุ่มผลึกนี้จะมีขนาดใหญ่
เมื่ออุณหภูมิสูง (บริเวณลำของเลเซอร์) และเมื่ออุณหภูมิต่ำขนาดของผลึกจะเล็กลงแต่ฟิล์มที่เกิด
จากกลุ่มผลึกนี้ก็มีความสม่ำเสมอซึ่งเห็นได้จากการแทรกสอดของแสงขาวในฟิล์ม [26]

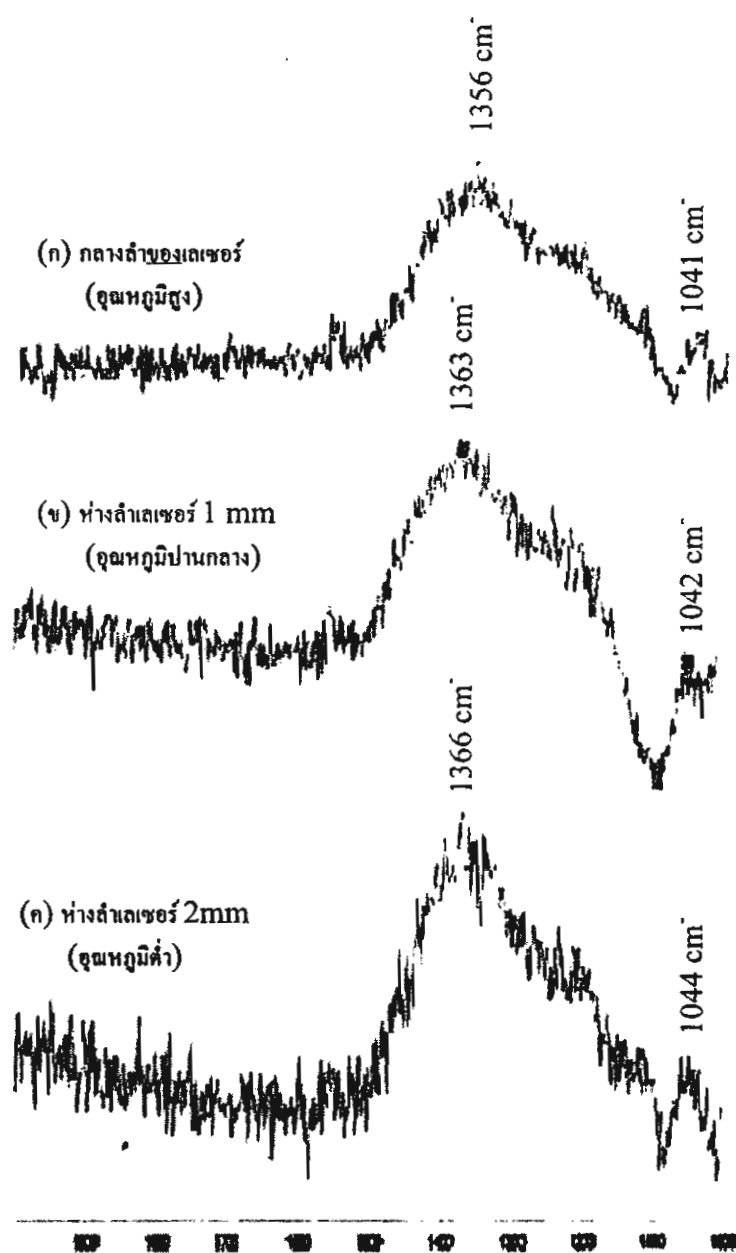
เนื่องจากการให้ความร้อนด้วยเลเซอร์เป็นการเพิ่มอุณหภูมิเฉพาะที่จึงเห็นว่าซิลิกอนมีการ
เปลี่ยนแปลงมากกว่าบริเวณอื่นๆ ความลึกของการเปลี่ยนแปลงขึ้นกับเวลาที่ได้รับความร้อนจาก
เลเซอร์ จากค่าความร้อนจำเพาะ (specific heat = 0.9405 J/g K) [29] ทำให้เมื่อใช้เวลาการ
ปลูกผลึกมากขึ้นก็มีการสะสมความร้อนมากขึ้นด้วยจึงเห็นได้ว่าเมื่อใช้เวลาในการปลูกผลึก 10
ชั่วโมง ผลึกไม่มีการจับกลุ่มกันเนื่องจากซิลิกอนและคาร์บอนมีการสะสมพลังงานที่สูงขึ้นทำให้เกิด
การระเหยไปไม่เกาะกลุ่มบนผิววัสดุฐานรอง



รูปที่ 3. 4 แสดงตำแหน่งที่ใช้ในการตรวจสอบสเปกตรัมของรามานของตัวอย่างของ DIL02-DIL04 ที่ใช้สำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อใช้เวลาในการ ปลุกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกัน

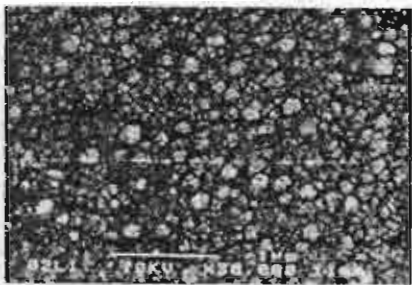
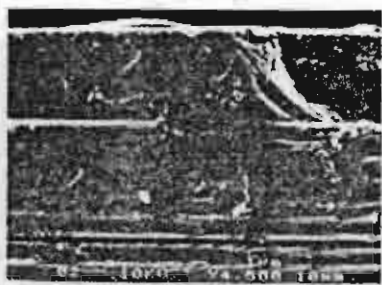
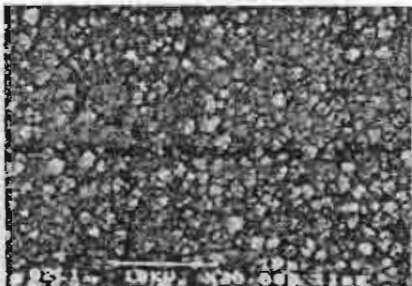
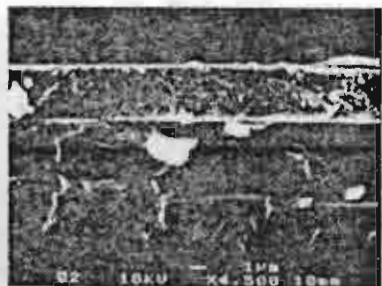
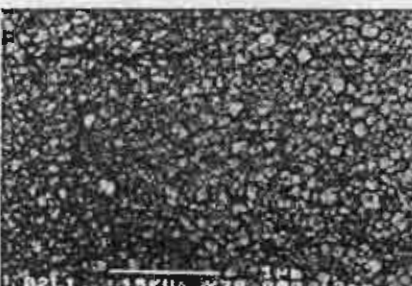
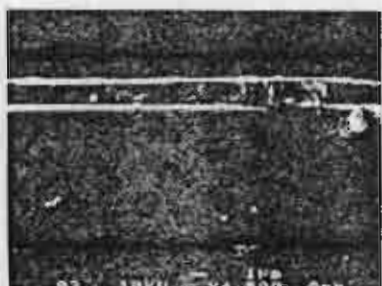


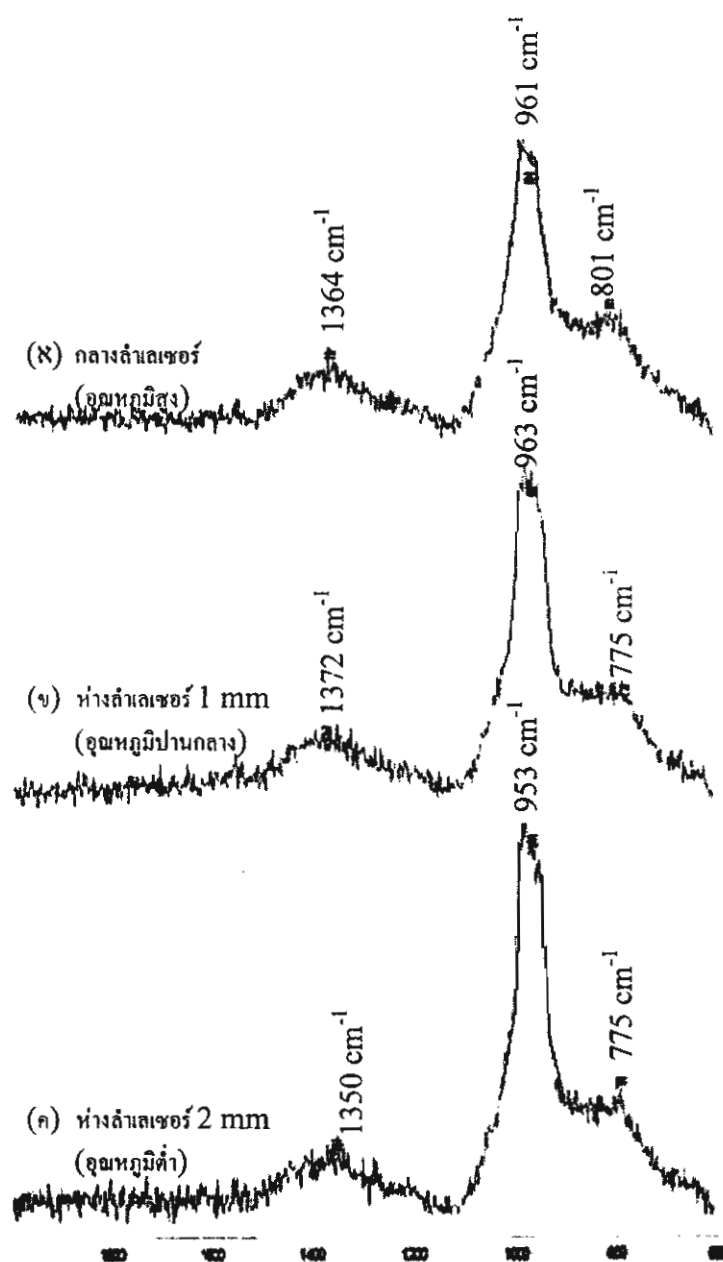
รูปที่ 3. 5 แสดงตำแหน่งที่ตัดตัวอย่างเพื่อดูความหนาของ DIL02-DIL04 ที่ใช้สำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อใช้เวลาในการปลุกผลึกด้วยเลเซอร์ต่างกัน



รูปที่ 3. 6 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL02

ตารางที่ 3. 4 แสดงภาพ SEM ผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL02

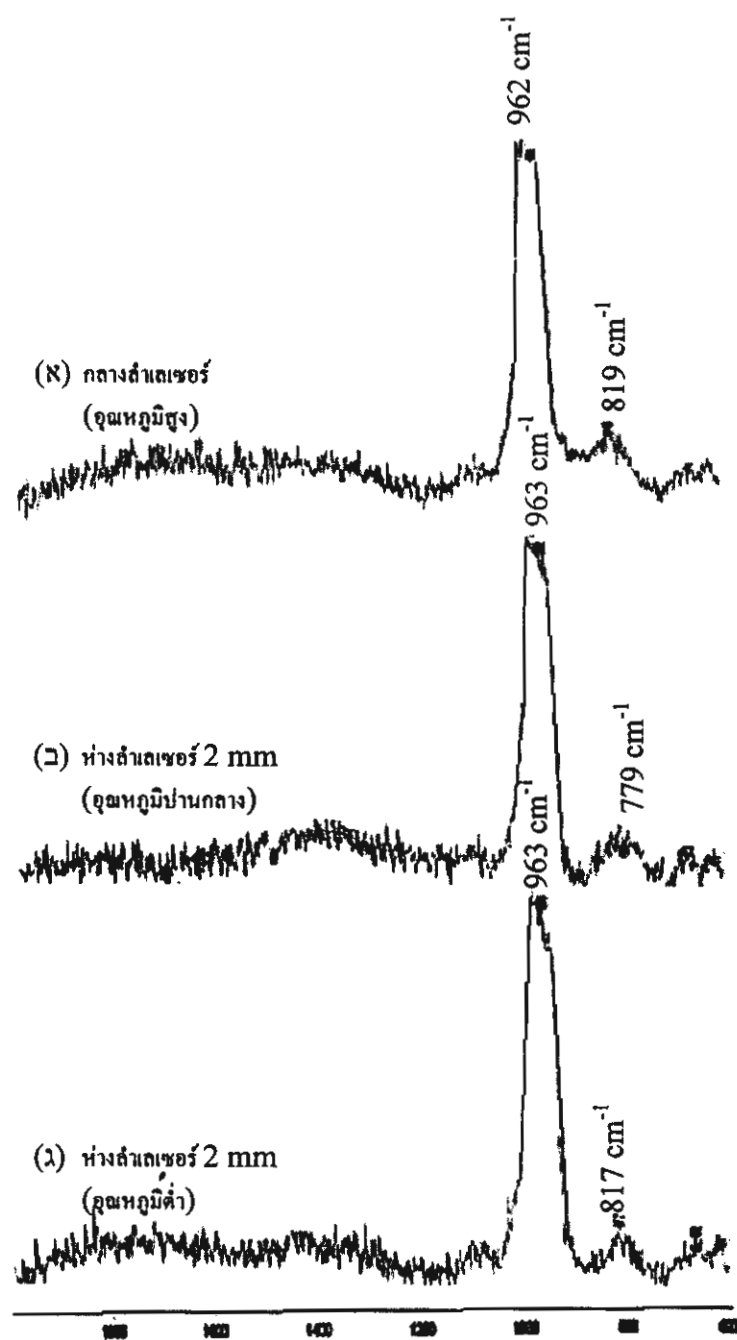
ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวาง
DIL02 : อะซิโตน, ความหนาคือ 7 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 (ก) อุณหภูมิสูง
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 (ค) อุณหภูมิต่ำ
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ที่เป็นผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน (คล้ายเพชร) - SiO_2 - กลุ่มผลึกขนาด 0.10, 0.07 และ 0.05 μm ตามลำดับ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 2.84, 1.50 และ 0.66 $\mu m/hr$	



รูปที่ 3. 7 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL03

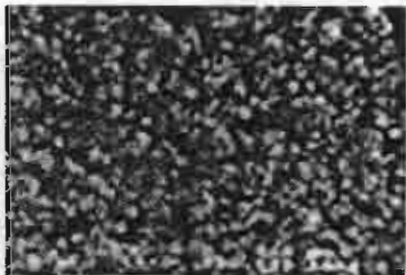
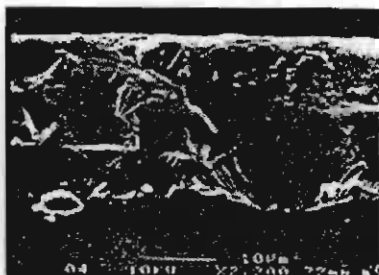
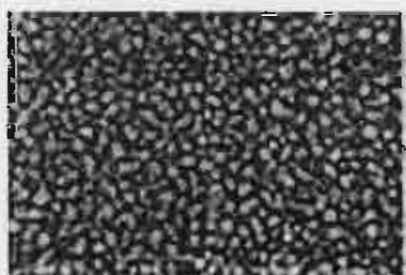
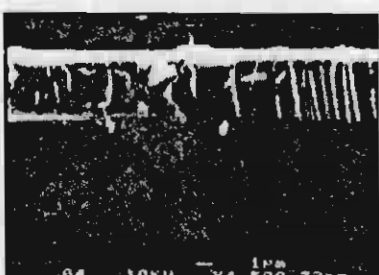
ตารางที่ 3. 5 แสดงภาพ SEM ผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนวัสดุฐานรอง ซิลิกอนของตัวอย่าง DIL03

ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวาง
DIL03 : อะซิโตน, แยกแอลกอฮอล์ 4 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 (ก) อุณหภูมิสูง
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 (ค) อุณหภูมิต่ำ
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ที่เป็นผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน (คล้ายเพชร) - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - SiC - กลุ่มผลึกขนาด 0.20, 0.15 และ 0.07 μm ตามลำดับ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 3.00, 2.00 และ 0.83 $\mu m/hr$	



รูปที่ 3. 8 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL04

ตารางที่ 3. 6 แสดงภาพ SEM ผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL04

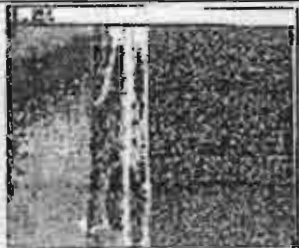
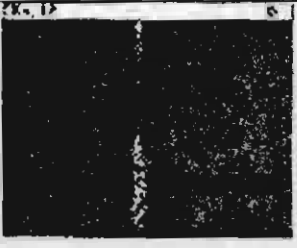
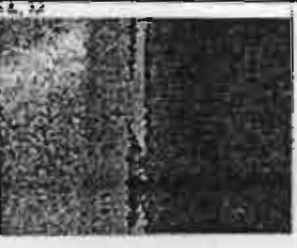
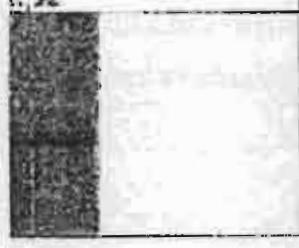
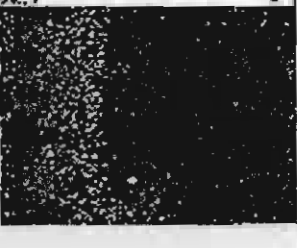
ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวาง
DIL04 : อะซิโตน, เมทาแอล · 10 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 (ก) อุณหภูมิสูง
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 (ค) อุณหภูมิต่ำ
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ที่เป็นผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน (คล้ายเพชร) - ซิลิกอน (สเปกตรัมของรามานลำดับที่สอง) - SiC - กลางฟิล์มมีรูปร่างกลุ่มผลึกไม่แน่นอนแต่ที่ขอบฟิล์มกลุ่มผลึกขนาด $0.10 \mu m$ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 2.14, 0.67 และ $0.40 \mu m/hr$	

ตารางที่ 3.7 แสดงสเปกตรัมของรามานและองค์ประกอบของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL05

ตัวอย่าง	สเปกตรัมของรามาน	องค์ประกอบของฟิล์ม
: อะซิโตน, เม DIL05 ภาพ SEM		- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน - ซิลิกอน - SiC

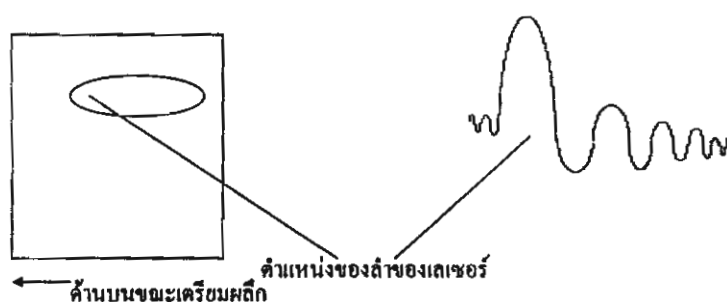
ภาพตัดขวางของตัวอย่างจาก SEM (ตำแหน่งการตัดภาพดังรูปที่ 3.5) แสดงให้เห็นว่าในบริเวณที่ได้รับความร้อนจากเลเซอร์นั้นมีการแพร่ของคาร์บอนเข้าสู่วัสดุฐานรองซิลิกอนและทำให้เนื้อของซิลิกอนบริเวณนั้นเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งอาจเกิดจากการที่ความร้อนที่ได้รับจากเลเซอร์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้อุณหภูมิ ณ ตำแหน่งนี้สูงกว่าบริเวณอื่นๆ และทำให้ซิลิกอนระเหยออกมาแล้วอะตอมคาร์บอนสามารถแทรกเข้าไปที่ผิวที่ได้รับความร้อนนั้นได้ หรืออาจเกิดจากความร้อนทำให้ผิวของซิลิกอนบริเวณนั้นแตกเป็นรอยแยกเล็กๆ ทำให้คาร์บอนสามารถแทรกตัวเข้าไปจับเป็นผลึกในบริเวณนั้นได้ ทั้งนี้เนื่องจากภาพจาก Energy Dispersive X-ray (EDX) นั้นเป็นการเปรียบเทียบอะตอมของธาตุในแต่ละครั้งที่ต่างค่าพลังงานของ X-ray จากการกระตุ้น (excited) ด้วยลำอิเล็กตรอนใน SEM โดยเป็นการ mapping คาร์บอนครั้งหนึ่งแล้วจึงมา mapping ซิลิกอนอีกครั้งหนึ่งซึ่งอาจเป็นสาเหตุที่ไม่สามารถมองเห็น SiC ที่เกิดขึ้นได้จากสเปกตรัมของรามาน ดังแสดงภาพการแทรกของคาร์บอนเข้าไปในเนื้อของซิลิกอนในบริเวณที่ได้รับความร้อนจากเลเซอร์ได้ดังตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3. 8 แสดงภาพจาก SEM จาก secondary electron แสดงภาพตัดขวางและ EDX-v'การแพร่ของอะตอมคาร์บอนเข้าไปในเนื้อของซิลิกอนในบริเวณที่ได้รับความร้อนจากเลเซอร์ของตัวอย่าง DIL02-DIL04

ตัวอย่าง	ภาพตัดขวาง	คาร์บอน	ซิลิกอน
DIL02			
DIL03			
DIL04			

3.2 การศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกเมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกัน

การเพิ่มอุณหภูมิให้แก่วัสดุฐานรองซิลิกอนด้วยเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์โดยการเพิ่มกระแสที่ให้แก่อหลอดเลเซอร์ 6, 7 และ 8 mA ใช้เวลาในการเตรียมผลึก 5 ชั่วโมงที่ความดัน 21-25 mbar เนื่องจากทดลองในตอนนี้อยู่ไม่ได้ให้เลเซอร์ผ่านเลนส์จึงทำให้ลำของเลเซอร์มีขนาดใหญ่และวัสดุฐานรองวางทำมุม 45° จึงทำให้อายุของลำของเลเซอร์เป็นวงรี (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 mm) และทำให้เกิดฟิล์มเป็นรูปวงรีด้วย การกระจายของความร้อนเริ่มจากจุดศูนย์กลางของวงรีด้านหนึ่ง (ตรงลำของเลเซอร์) และกระจายไปตามแกนหลักของวงรีแสดงได้ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 3.9 แสดงการกระจายความร้อนของเลเซอร์บนวัสดุฐานรองเมื่อวัสดุฐานรองทำมุม 45° กับลำของเลเซอร์

เงื่อนไขการเตรียมผลึกสำหรับศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกเมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกันของตัวอย่าง DIL30 – DIL32 ดังแสดงในตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 แสดงเงื่อนไขในการเตรียมผลึกสำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกเมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกัน

ตัวอย่าง	ความดัน(mbar)	อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตน (°C)	อุณหภูมิของวัสดุฐานรอง (°C)	อัตราส่วนการไหล CH_4/H_2 (sccm)	กระแสของเลเซอร์ (mA)	เวลาที่ใช้ในการเตรียมผลึก (hr)
DIL30	24	1950	500	0.17	6	5
DIL31	25	1880	450	0.22	7	5
DIL32	21	1820	450	0.17	8	5

การปลูกผลึกด้วยวิธีนี้ได้ฟิล์มเป็นรูปวงรีดังรูปที่ 5-25 ซึ่งเมื่อตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบ SiO_2 , $\alpha\text{-SiC}$ และแกรไฟท์เป็นองค์ประกอบของฟิล์มดังแสดงได้ในรูปที่ 3.11 ซึ่งเป็นการวางแผนตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ตามลำดับและตารางที่ 3.10 แสดงค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ส่วนตารางที่ 3.11 แสดงความเค้นระหว่างฟิล์มกับวัสดุฐานรองซิลิกอนทั้งในการวางแผนตั้งฉากและขนานกับรังสีเอกซ์



DIL30

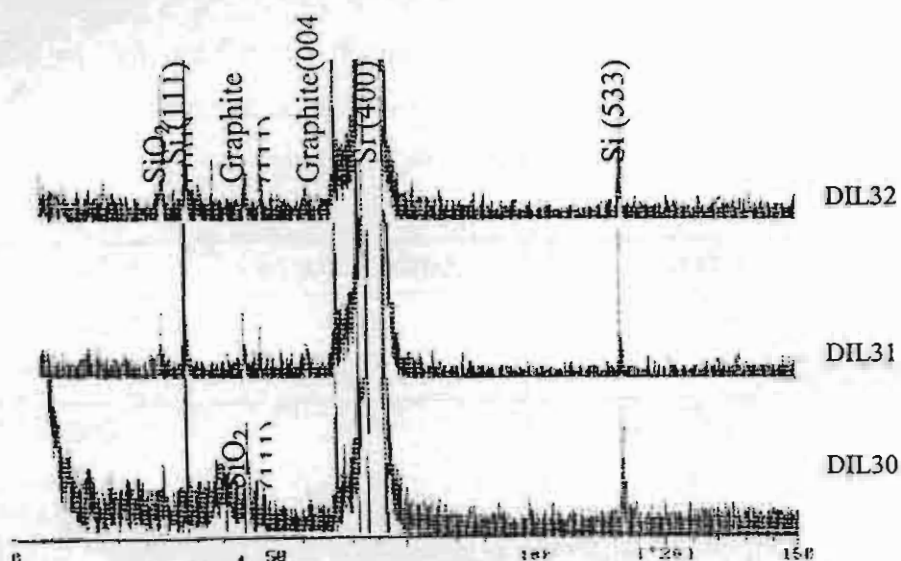


DIL31



DIL32

รูปที่ 3. 10 แสดงภาพตัวอย่าง DIL30-DIL32 ที่ใช้สำหรับการศึกษากการให้ความร้อนด้วยเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกัน



รูปที่ 3. 11 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในการวางแผนตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ของฟิล์มบนตัวอย่าง DIL30-DIL32 ที่ใช้สำหรับการศึกษามลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกัน

ตารางที่ 3. 10 แสดงค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่เกิดจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง DIL30- DIL32 ที่ใช้สำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อใช้กระแสเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกัน

Material (hkl)	ASTM standard ($\text{\AA}$)	DIL30 ($\text{\AA}$)	DIL31 ($\text{\AA}$)	DIL32 ($\text{\AA}$)
SiO ₂ (101)	3.343	3.1309	3.1309	3.1401
α -SiC(10 27)	2.340	2.3562		2.3562
Graphite(101)	2.027	2.0029	2.0366	2.0376
α -SiC(10 43)	1.980	1.9118	1.9150	1.9214
Graphite(004)	1.674	-	-	1.6383
Graphite(110)	1.228	1.2204	-	-

ตารางที่ 3. 11 ค่าความเค้นระหว่างฟิล์มและวัสดุฐานรองซิลิกอนของ DIL30- DIL32 ที่ใช้สำหรับการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกันทั้งในการวางแบบตั้งฉากและขนานกับรังสีเอกซ์

ตัวอย่าง	ความเค้น (GPa)	การวางตัวอย่าง
DIL30	3333	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3422	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL31	3407	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3386	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์
DIL32	3363	การวางแบบตั้งฉากกับรังสีเอกซ์
	3385	การวางแบบขนานกับรังสีเอกซ์

การตรวจสอบด้วยสเปกตรัมของรามานและ SEM ดังตารางที่ 3.12 ถึงตารางที่ 3.14 ทำใน 3 ตำแหน่งดังรูปที่ 3.12 แสดงผลรามานดังรูปที่ 3.14 ถึงรูปที่ 3.16 ซึ่งพบพีคกว้างที่ 1500-1700 cm^{-1} ซึ่งเป็นของคาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ส่วนพีคกว้างที่ 1250-1500 cm^{-1} เป็นของคาร์บอนที่จับพันธะกันแบบ sp^3 [32-43] สเปกตรัมของรามานลำดับที่สองของซิลิกอนแสดงให้เห็นเนื่องจากมีซิลิกอนเป็นวัสดุฐานรอง นอกจากนี้ยังแสดง SiC ที่อยู่ระหว่างฟิล์มกับวัสดุฐานรองอีกด้วย รูปที่ 3.13 แสดงตำแหน่งของการตัดตัวอย่างเพื่อดูความหนาของฟิล์มและการเปลี่ยนแปลงของซิลิกอนในบริเวณที่ได้รับความร้อนจากเลเซอร์

จากสมการการนำความร้อน (heat conduction equation) [29] สามารถพิจารณาการเพิ่มของอุณหภูมิจากเลเซอร์ตามสมการ

$$\Delta T_{\max} = \frac{8I_0}{3\sqrt{3}\kappa} \sqrt{\frac{Dr_0}{\pi}} \quad (5-2)$$

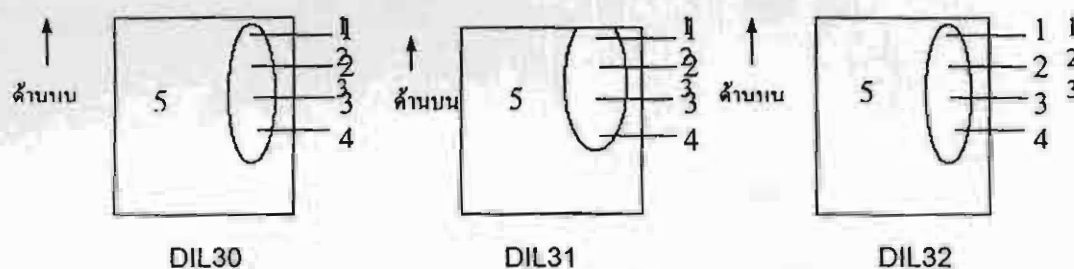
เมื่อ I_0 ความเข้มของการดูดกลืนเลเซอร์ต้นกำเนิด (absorbed intensity)

κ สภาพนำความร้อน (thermal conductivity)

D การกระจายความร้อน (thermal diffusivity)

t_0 FWHM ของความกว้างของพัลส์ของเลเซอร์ (pulse width)

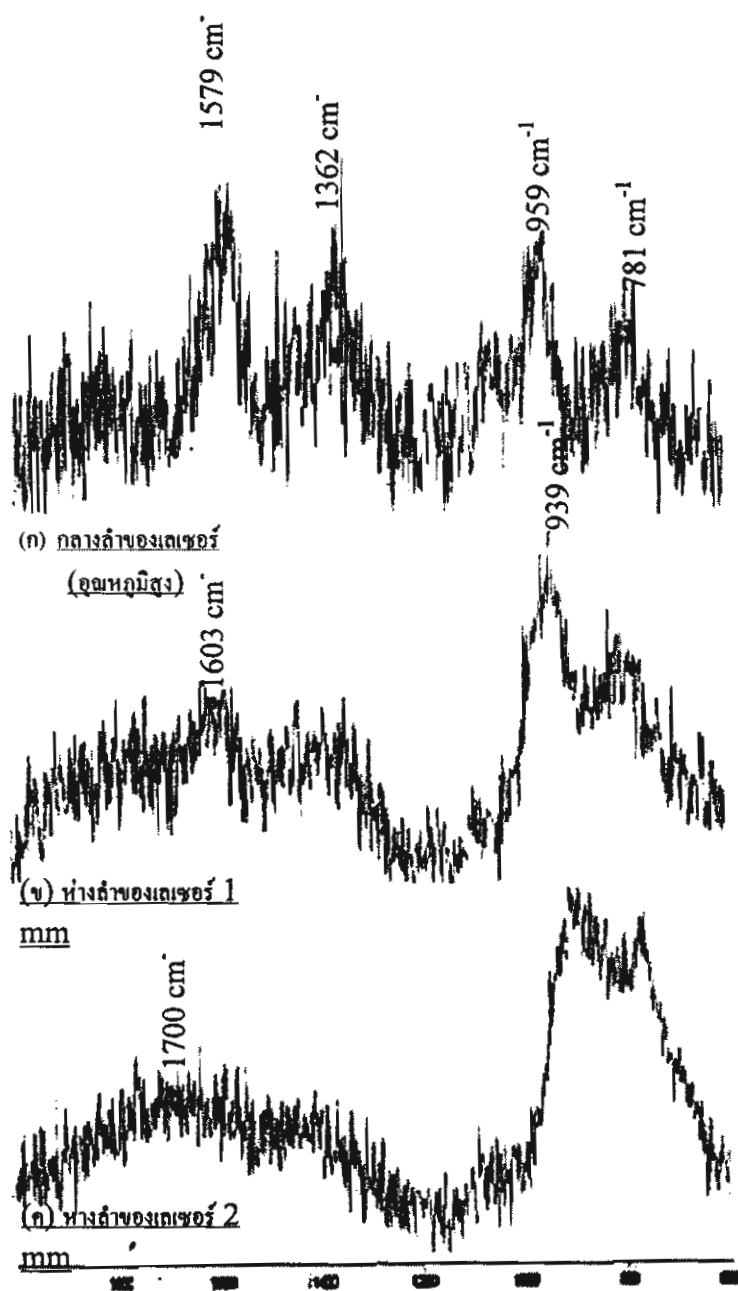
ซึ่งจากสมการแสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจากเลเซอร์, $\Delta T_{\max}$ เปลี่ยนแปลงกับค่าความร้อนเริ่มต้นจากแหล่งกำเนิดเลเซอร์ ดังนั้นเมื่อมีการเพิ่มกระแสให้แก่หลอดเลเซอร์ซึ่งเป็นการเพิ่มความเข้มของเลเซอร์ต้นกำเนิดจึงทำให้ $\Delta T_{\max}$ มีค่ามากขึ้นด้วย การเพิ่มของอุณหภูมิของวัสดุฐานรองจากเลเซอร์ในการทดลองจึงเป็น 25, 45 และ 55 °C สำหรับกระแสของเลเซอร์ 6, 7 และ 8 mA ตามลำดับ



รูปที่ 3. 12 แสดงตำแหน่งในการตรวจสอบด้วยสเปกตรัมของรามานและ SEM ของตัวอย่าง DIL30-DIL32

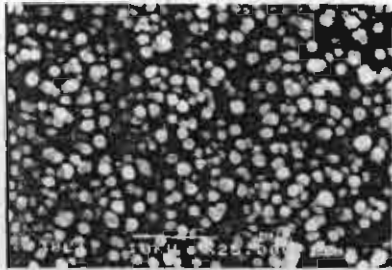
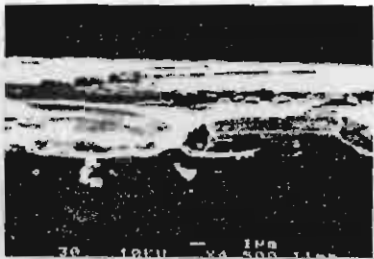
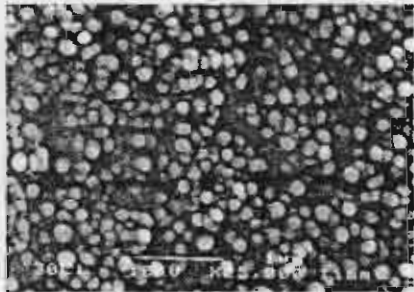
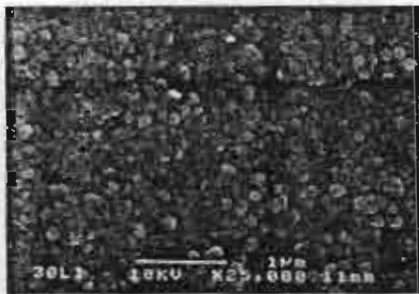
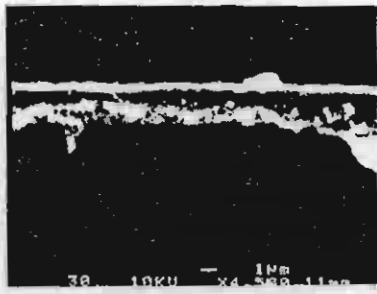


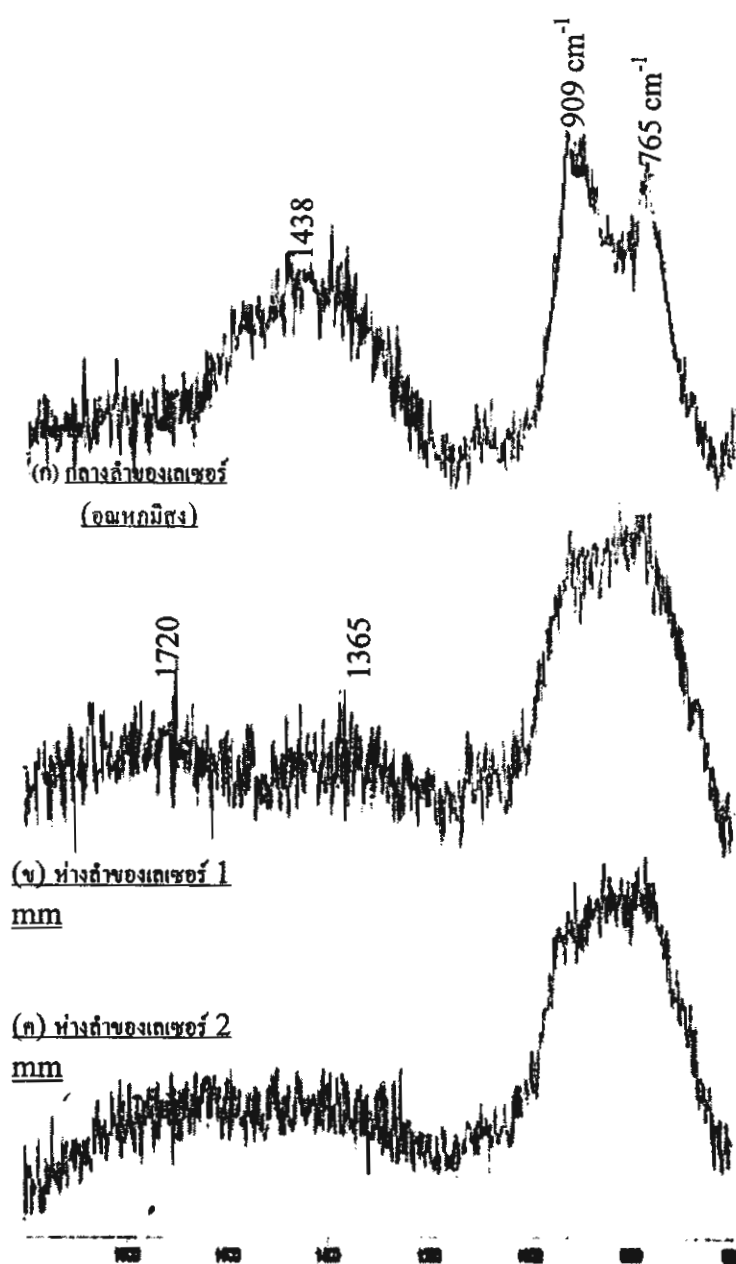
รูปที่ 3. 13 แสดงตำแหน่งในการตัดตัวอย่างเพื่อดูภาพตัดขวางของตัวอย่าง DIL30-DIL32



รูปที่ 3. 14 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL30

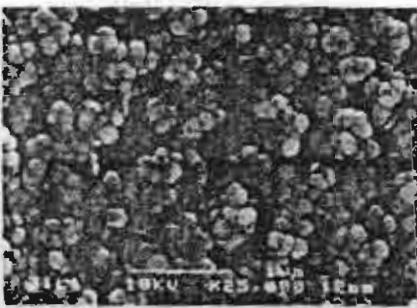
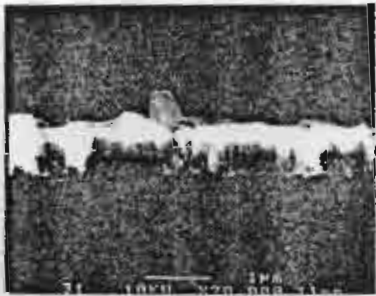
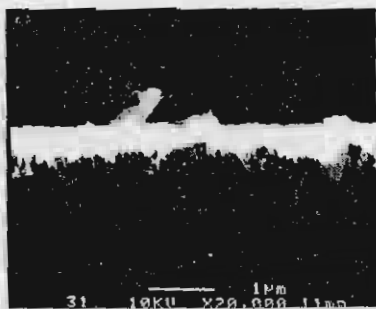
ตารางที่ 3. 12 แสดงภาพ SEM ผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL30 ที่ใช้กระแสของเลเซอร์ 6 mA ในการปลูกผลึก

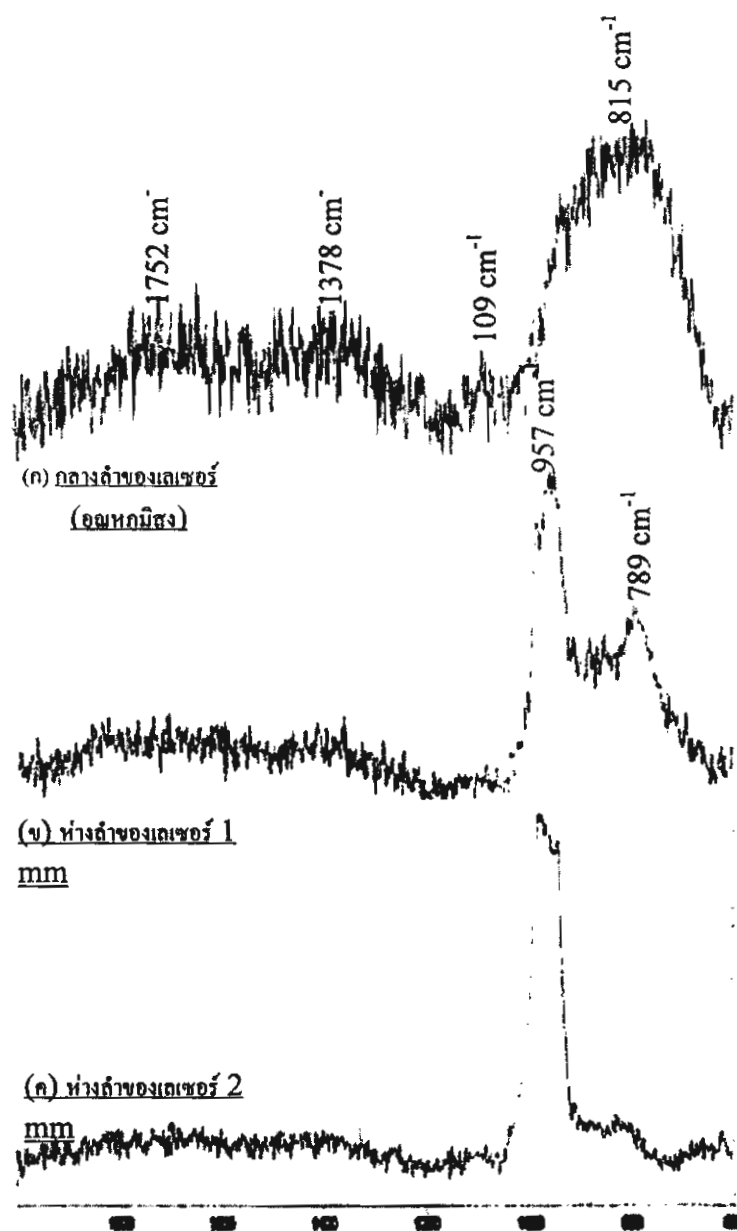
ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวาง
DIL30 : อะซิโตน, เมทานอล : 5 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 (ก) อุณหภูมิสูง
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 (ค) อุณหภูมิต่ำ
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ที่เป็นผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน (คล้ายเพชร) - SiC - ผลึกทรงกลมขนาด $0.12 \mu m$ มีการกระจายตัวกันที่อุณหภูมิสูงและรวมกลุ่มกันที่อุณหภูมิต่ำ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 1.56, 1.33 และ $0.40 \mu m/hr$	



รูปที่ 3. 15 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL31

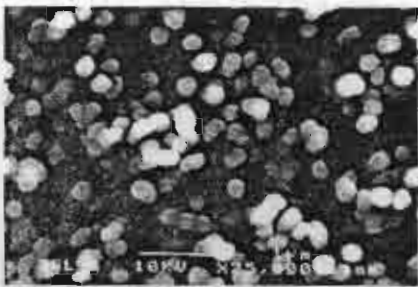
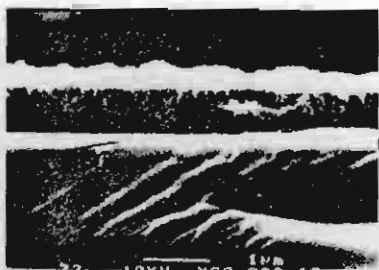
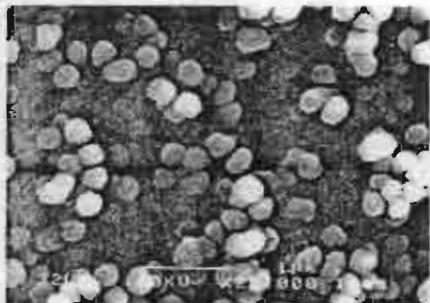
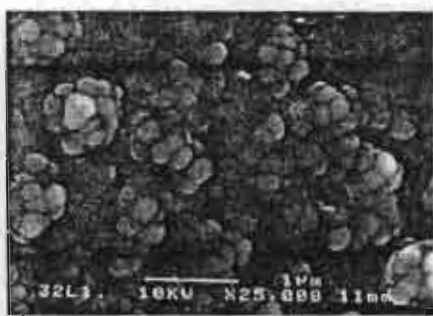
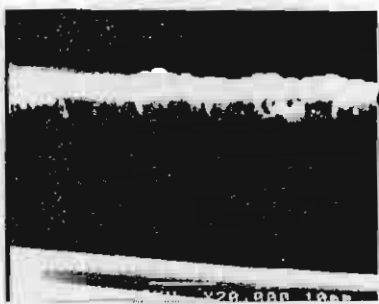
ตารางที่ 3. 13 แสดงภาพ SEM ผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL31 ที่ใช้กระแสของเลเซอร์ 7 mA ในการปลูกผลึก

ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวาง
DIL31 : อะซิโตน, เมทานอล : 5 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 2.00 μm (ก) อุณหภูมิสูง
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 0.50 μm (ข) อุณหภูมิปานกลาง
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 0.31 μm (ค) อุณหภูมิต่ำ
องค์ประกอบ ของ ฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ที่เป็นผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน (คล้ายเพชร) - SiC - ผลึกทรงกลมขนาด 0.20 μm มีการกระจายตัวกันที่อุณหภูมิสูงและรวมกลุ่มกันที่อุณหภูมิต่ำ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 0.40, 0.10 และ 0.06 $\mu\text{m/hr}$	



รูปที่ 3. 16 แสดงสเปกตรัมของรามานของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL32

ตารางที่ 3. 14 แสดงภาพ SEM ผิวฟิล์ม ความหนาของฟิล์มและองค์ประกอบของฟิล์มบนวัสดุฐานรองซิลิกอนของตัวอย่าง DIL32 ที่ใช้กระแสของเลเซอร์ 8 mA ในการปลูกผลึก

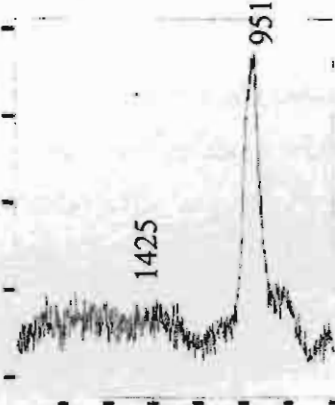
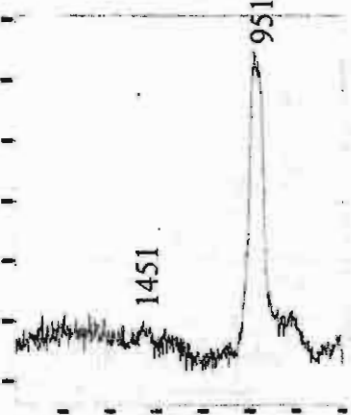
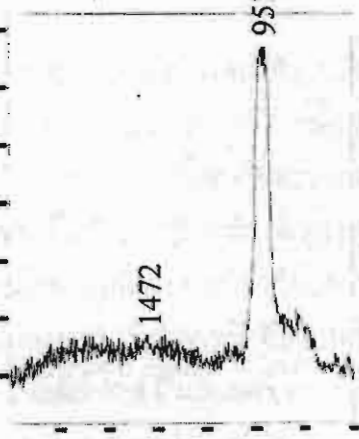
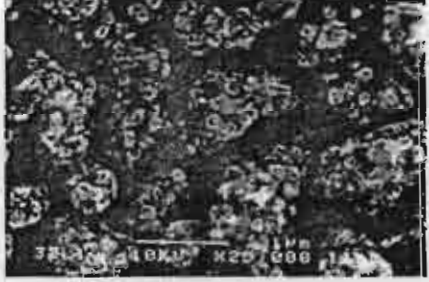
ตัวอย่าง	ภาพผิวฟิล์ม	ภาพตัดขวาง
DIL32 : อะซิโตน, เมทานอล : 5 hr	 (ก) อุณหภูมิสูง	 (ก) อุณหภูมิสูง 0.80 μm
	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง	 (ข) อุณหภูมิปานกลาง 0.56 μm
	 (ค) อุณหภูมิต่ำ	 (ค) อุณหภูมิต่ำ 0.31 μm
องค์ประกอบของฟิล์ม	- คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^2 ที่เป็นผลึกที่บกพร่อง - คาร์บอนที่จับกันแบบ sp^3 ที่เป็นผลึกอสัณฐาน (คล้ายเพชร) - SiC - ผลึกทรงกลมขนาด 0.25 μm มีการกระจายตัวกันที่อุณหภูมิสูงและรวมกลุ่มกันที่อุณหภูมิต่ำ - อัตราการเกิดของฟิล์ม 0.16, 0.15 และ 0.06 $\mu\text{m/hr}$	

การที่ได้รับความร้อนสูงจากเลเซอร์นี้เองจึงทำให้ซิลิกอนระเหยออกมาจับกับคาร์บอนเป็นกลุ่มๆดังจะเห็นเป็นรูปทรงคล้ายลูกบอล ซึ่งจากภาพผิวฟิล์มที่เห็นผลึกเป็นรูปทรงคล้ายลูกบอล อาจเกิดจากผลึกรูปเหลี่ยมขนาดเล็กจับตัวกันเป็นทรงกลมที่ผิวค่อนข้างเรียบซึ่งเป็นส่วนบนของ columnar ของซิลิกอนที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากความร้อนจากเลเซอร์ซึ่งเห็นได้จาก ภาพตัดขวางของตัวอย่าง

จากภาพตัดขวางนี้จะเห็นซิลิกอนมีการเปลี่ยนแปลงสองแบบคือส่วนที่เป็น columnar (ส่วนที่เป็นสีขาว) และส่วนที่มีโครงสร้างเปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อย (ส่วนที่เป็นสีเทา) ซึ่งเกิดเนื่องจากการ ได้รับความร้อนที่ไม่เท่ากันของผิวและเนื้อของซิลิกอนโดยที่ผิวจะมีการสะสมความร้อนมากกว่าแล้ว จึงแพร่เข้าไปในเนื้อของซิลิกอนดังจะเห็นว่าเมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ต่างกันความสูงของ columnar ก็ต่างกันด้วย ซึ่งที่กระแส 6 mA แทบจะไม่เห็น columnar แต่กลับจะเห็นชัดเจนเมื่อใช้กระแส 8 mA

สำหรับบริเวณที่ได้รับความร้อนจากไส้ทั้งสแตนร้อนเพียงอย่างเดียวนั้นจะเห็นการ เปลี่ยนแปลงที่ผิวตามอุณหภูมิที่ได้รับ โดยที่อุณหภูมิของวัสดุฐานรองที่สูงกว่า (500 C) จะเห็นการ เปลี่ยนแปลงของซิลิกอนที่มีรูปร่างไม่แน่นอนและที่อุณหภูมิต่ำ (450 C) มีการจับกลุ่มกัน ฟิล์มที่เกิดในส่วนนี้เป็นฟิล์มบางคล้ายเพชรโดยแสดงสเปกตรัมของรามานที่ $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ [32-43] ดัง แสดงในตารางที่ 3.15

ตารางที่ 3. 15 แสดงสเปกตรัมของรามานและ SEM ของฟิล์มที่เกิดจากความร้อนของไส้ทั้งสแตนร้อนเพียงอย่างเดียวของตัวอย่าง DIL30-DIL32

ตัวอย่าง	สเปกตรัมของรามาน	ภาพผิวฟิล์ม
DIL30		
DIL31		
DIL32		

3.3 การศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกเมื่อมีการเตรียมผิววัสดุฐานรองซิลิกอนที่แตกต่างกัน

ได้มีการเตรียมฟิล์มด้วยเงื่อนไขต่าง ๆ ดังปรากฏในตารางที่ 3.16 ซึ่งศึกษาผลของอุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อน ในขณะที่มีการยิงด้วยเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และศึกษาผลของการเตรียมผิวก่อนการตกสะสม

ตารางที่ 3. 16 แสดงเงื่อนไขของการเตรียมฟิล์มเพื่อศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และจากไส้ทั้งสแตนร้อน ต่อการเกิดผลึกเมื่อเตรียมผิวก่อนการตกสะสมต่างกัน

ตัวอย่าง	อุณหภูมิของ ลวดทั้งสแตน (°C)	H ₂ (sccm)	CH ₄ (sccm)	ความดัน (mbar)	กระแส CO ₂ Laser (mA)	เงื่อนไขของการ เตรียมผิว	อุณหภูมิ แผ่นวัสดุ ฐานรอง (°C)	เวลาใน การ ปลูกผลึก
DIL33	2106	218	0.49	34	6	ขัดด้วยผงเพชร	550	5
DIL34	1950	226	0.57	41	6	ขัดด้วยผงเพชร	500	5
DIL35	1947	229	0.37	25	6	ขัดด้วยผงเพชร+กัด กรด 10 นาที	500	5
DIL36	1909	229	0.58	33	6	ไม่ขัดด้วยผงเพชร+ไม่ กัดด้วยกรด	450	5
DIL37	1912	195	0.48	21	8	ไม่ขัดด้วยผงเพชร+ไม่ กัดด้วยกรด	450	5

เมื่อตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถสรุปได้ในตารางที่ 3.17 ซึ่งได้มีการเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน ASTM นอกจากนั้นยังได้ตรวจสอบความเค้นระหว่างฟิล์มกับแผ่นวัสดุฐานรองซิลิกอนทั้งในการวางแบบตั้งฉากและขนานกับรังสีเอกซ์ ผลของค่าความเค้นแสดงในตารางที่ 3.18 พบว่าในกรณีที่ไม่มีเตรียมผิวก่อนการตกสะสมโดยการขัดด้วยผงเพชรและไม่กัดด้วยกรดนั้น ค่าความเค้นในแนวตั้งฉากจะมีค่าน้อยกว่าในแนวขนานกับการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ส่วนในกรณีที่มีการขัดด้วยผงเพชรหรือมีการกัดด้วยกรดนั้นพบว่าค่าความเค้นในแนวขนานจะมีค่าน้อยกว่าในแนวตั้งฉาก เมื่อมีการขัดด้วยผงเพชรกรณีที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนประมาณ 2100 °C ค่าความเค้นที่วัดได้จะมีค่าน้อยกว่ากรณีที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000 °C ทั้งในแนวตั้งฉากและในแนวขนาน เมื่อไม่มีการขัดด้วยผงเพชรและไม่มีการกัดด้วยกรดเมื่อใช้กระแสของเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น (8 mA) จะมีค่าความเค้นต่ำกว่ากรณีที่ใช้กระแส (6 mA)

ตารางที่ 3. 17 แสดงผลของการตรวจสอบฟิล์มด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

Name	Material	(hkl)	Observed Normal d-value	Observed Parallel d-value	ASTM d-value	Observed-ASTM	
						Normal	Parallel
DIL33	SiC	(101)	-	2.339		-	-0.021
	Diamond	(111)	2.038	2.038	2.060	-0.022	-0.022
	Graphite	(101)	2.038	2.038	2.027	+0.011	+0.011
	SiC	(104)	1.838	-	1.830	+0.008	-
DIL34	SiO ₂	(102)	2.849	2.848	2.882	-0.035	-0.034
	Beta-SiC	(111)	2.517	2.504	2.510	+0.007	-0.006
	SiC	(101)	-	2.349	2.360	-	-0.011
	Diamond	(111)	-	2.065	2.060	-	+0.005
	Graphite	(101)	2.029	2.031	2.027	+0.002	+0.004
	SiO ₂	(112)	1.884	1.880	1.817	+0.067	+0.063
DIL35	SiO ₂	(102)	2.855	2.844	2.882	-0.027	-0.038
	Beta-SiC	(111)	2.512	2.492	2.510	+0.002	-0.008
	SiC	(101)	-	2.350	2.360	-	-0.010
	Diamond	(111)	2.040	2.034	2.060	-0.020	-0.026
	Graphite	(101)	2.040	2.034	2.027	+0.013	+0.007
	SiO ₂	(112)	1.891	-	1.817	+0.074	-
DIL36	Diamond	(111)	2.033	2.034	2.060	-0.027	-0.022
	Graphite	(101)	2.033	2.034	2.027	+0.006	+0.007
DIL37	Diamond	(111)	2.032	2.038	2.060	-0.028	-0.022
	Graphite	(101)	2.032	2.038	2.027	+0.005	+0.009

ตารางที่ 3. 18 แสดงค่าความเค้นระหว่างฟิล์มกับแผ่นวัสดุฐานรองซิลิกอนทั้งในแนวนอนและตั้งฉากกับแนวรังสีเอกซ์

ตัวอย่าง	แนวตัวอย่าง	ความเค้น (GPa)
dil33	parallel	-3300
	normal	-3471
dil34	parallel	-3392
	normal	-3653
dil35	parallel	-3340
	normal	-3444
dil36	parallel	-3444
	normal	-3405
dil37	parallel	-3418
	normal	-3366

จากนั้นทำการตรวจสอบฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยสเปกตรัมของรามาน โดยวัดที่ตำแหน่งต่างๆ ทั้งในบริเวณที่ใกล้ไส้ทั้งสแตนด์และบริเวณที่โดนลำ CO₂ Laser ดังรายละเอียดต่อไปนี้

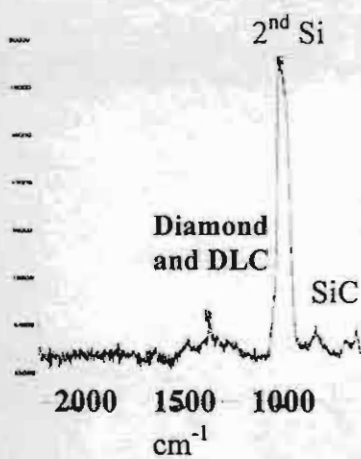
ตัวอย่าง DIL33

ในขณะที่ตกสะสมฟิล์มใช้อุณหภูมิของไส้หลอดร้อนประมาณ 2100 °C มีการขัดผิวด้วยผงเพชร และยิงด้วย CO₂ Laser กระแส 6 mA พบว่าในบริเวณที่มีผลจาก CO₂ Laser ในจุดที่ 4, 5 และ 6 นั้นพบฟิคของเพชรที่คมชัดมาก แต่ยังคงพบกราฟไฟท์อยู่เพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับบริเวณใกล้ไส้ทั้งสแตนด์ ในบริเวณที่อยู่ใกล้ไส้ทั้งสแตนด์นั้นที่ตำแหน่งที่ 1 ซึ่งอยู่ใกล้ที่สุด ฟิคที่มาจากเพชรจะต่ำมากเมื่อเทียบกับจุดที่ 4 และ 5 ซึ่งอยู่ถัดออกมาและมีอุณหภูมิต่ำกว่านอกจากนั้นยังพบฟิคลักษณะเป็นฟิคฐานกว้างซึ่งมาจากความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชร ส่วนจุดที่ 4 และ 5 นั้นก็ยังคงพบฟิคของเพชรอยู่ แต่ว่าฟิคที่มาจากกราฟไฟท์ก็เด่นชัดเช่นกัน และที่ทุกๆ ตำแหน่งที่ทำการตรวจสอบด้วยสเปกตรัมของรามาน จะพบฟิคของ SiC ซึ่งพบที่ตำแหน่ง ประมาณ 820 cm⁻¹ ตำแหน่งของการวัดสเปกตรัมของรามานและสเปกตรัมของรามานที่ได้ของตัวอย่าง DIL33 แสดงในรูปที่ 3.17

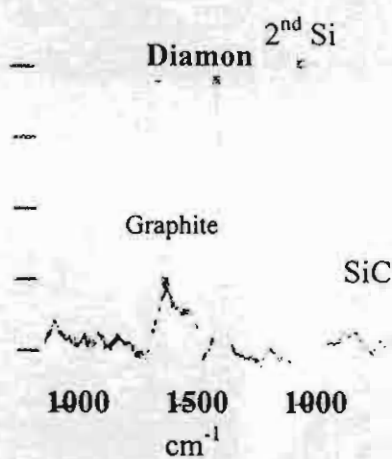
บริเวณใกล้
heater



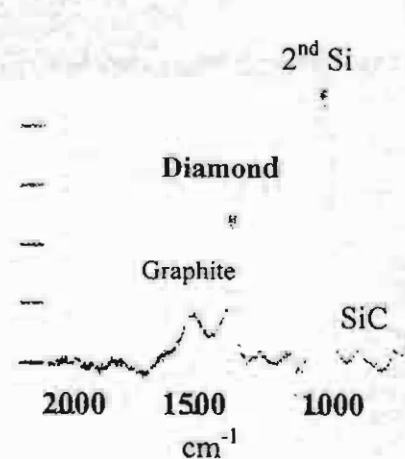
บริเวณลำ
laser



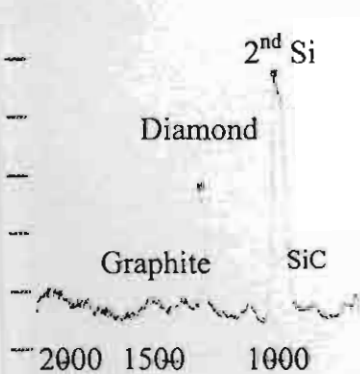
จุดที่ 1



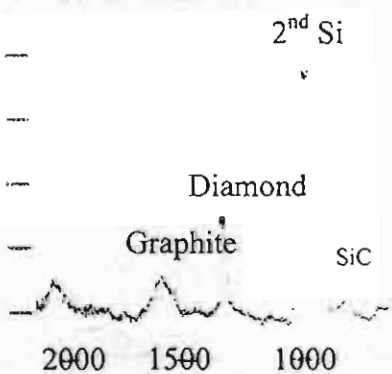
จุดที่ 2



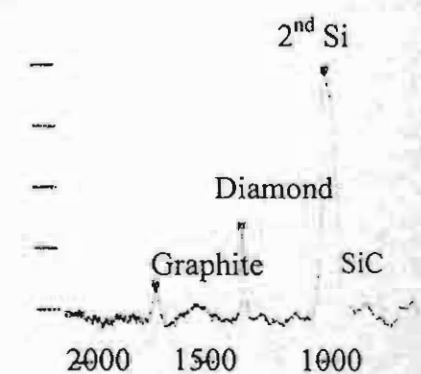
จุดที่ 3



จุดที่ 4



จุดที่ 5



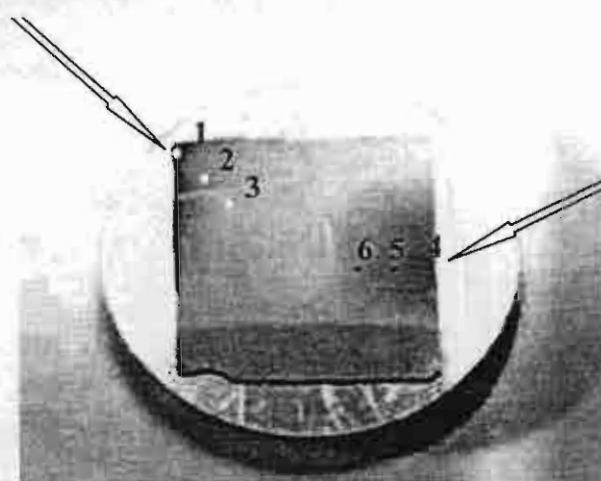
จุดที่ 6

รูปที่ 3. 17 แสดงตำแหน่งของการวัดสเปกตรัมของรามานและสเปกตรัมของรามาน ของตัวอย่าง DIL33 กรณีที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนประมาณ 2100°C และขัดผิวด้วยผงเพชร โดยที่กระแสของเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 6 mA

ตัวอย่าง DIL34

เตรียมด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000°C พร้อมทั้งมีการขัดผิวด้วยผงเพชร และยิงด้วย CO_2 Laser กระแส 6 mA เมื่อตรวจสอบด้วยสเปกตรัมของรามาน ที่ตำแหน่งต่างๆทั้งบริเวณที่ใกล้กับไส้ทั้งสแตนร้อนและบริเวณที่ใกล้กับลำเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 3.18 พบว่าทั้งสองบริเวณนั้นให้สเปกตรัมของรามานที่มีลักษณะเป็น D-peak และ G-peak แยกจากกันอย่างชัดเจน ซึ่งทั้งสองพิกัดนี้มาจาก disorder ของ เพชรและของกราไฟท์ตามลำดับ และที่ทุกตำแหน่งที่ทำการวัดจะยังคงพบพิกัดของ SiC เช่นเดียวกับ DIL33 ที่ใช้อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนสูงกว่า และสเปกตรัมของรามานที่ตำแหน่งต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.19

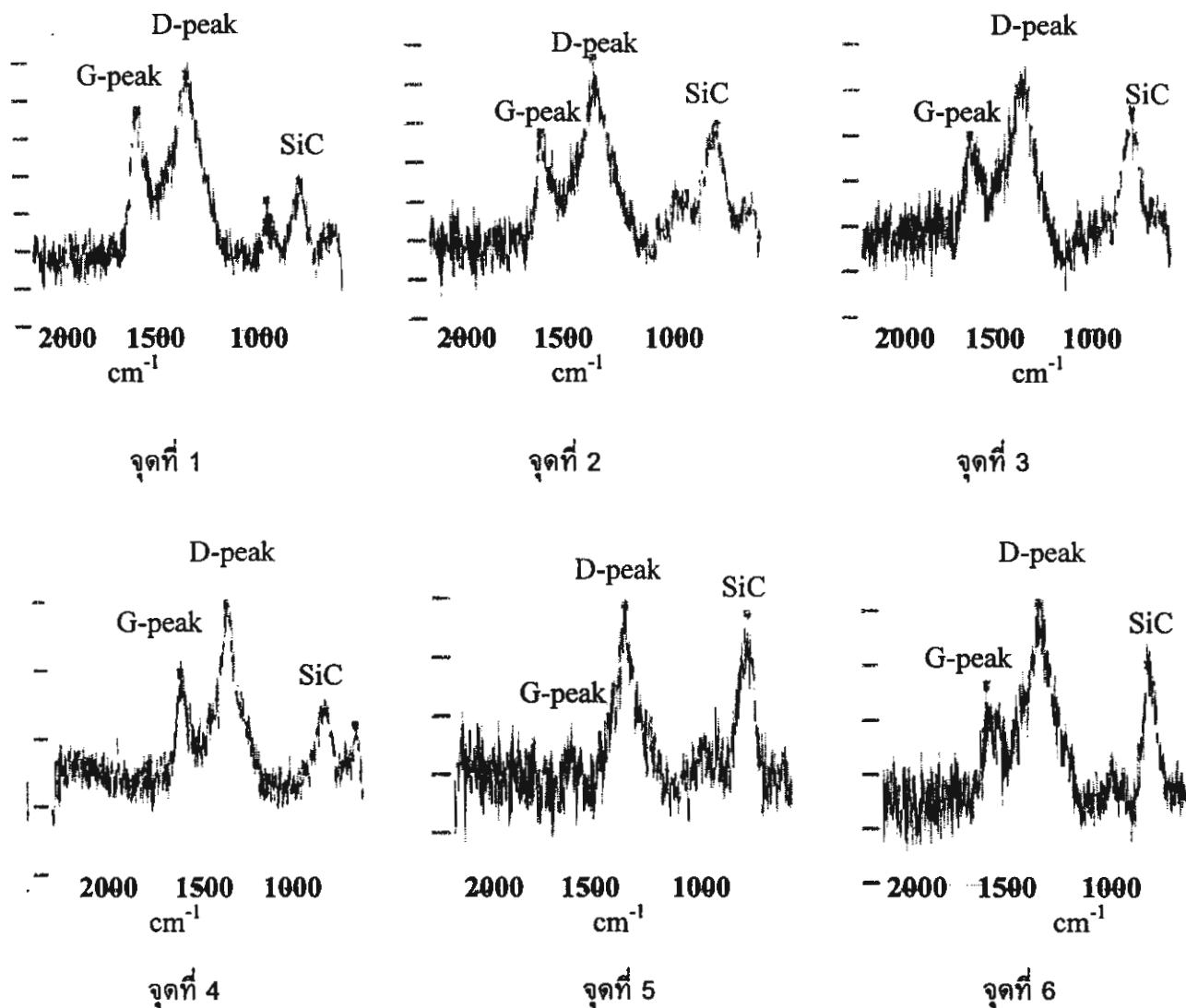
ใกล้ heater



บริเวณลำ

Laser

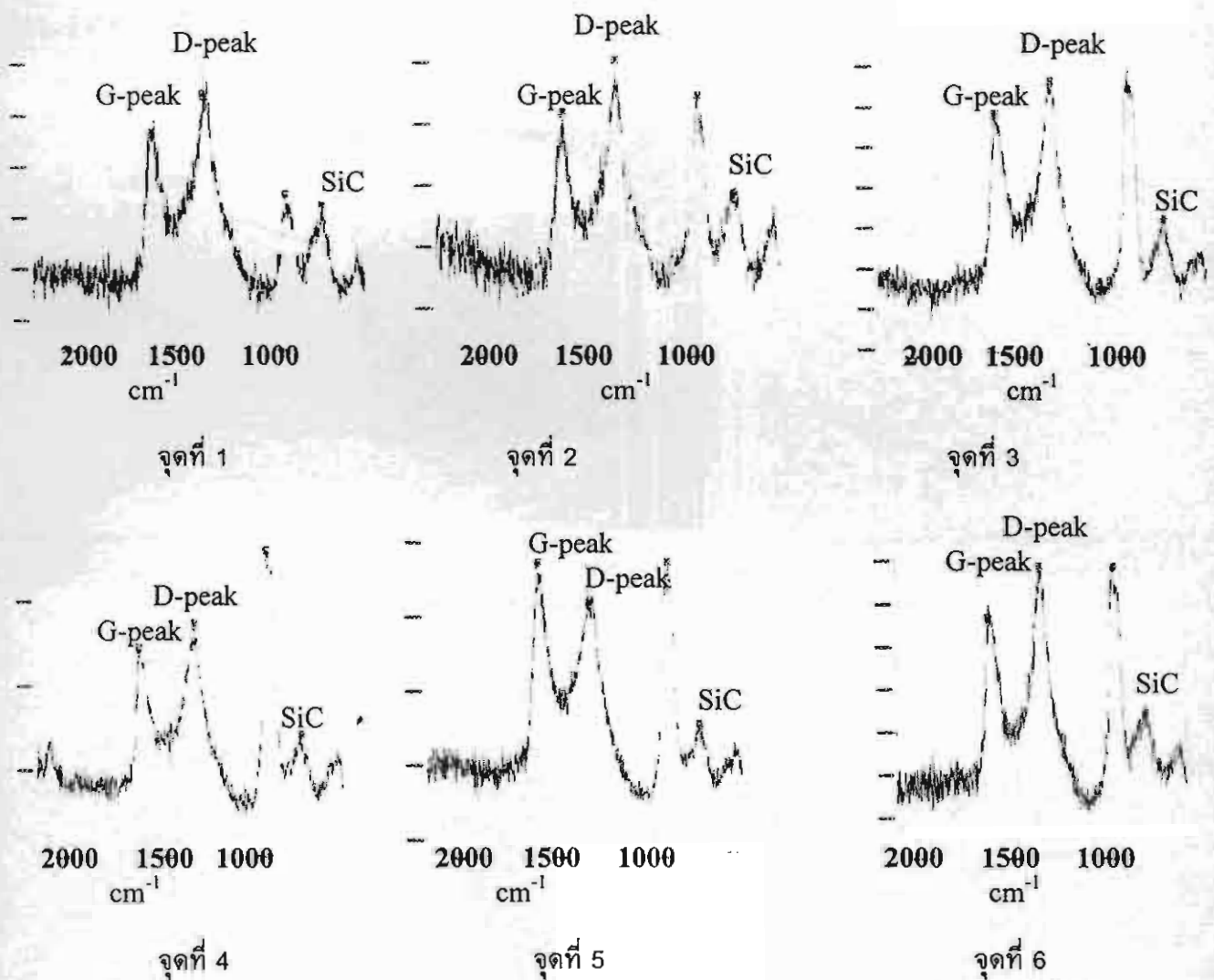
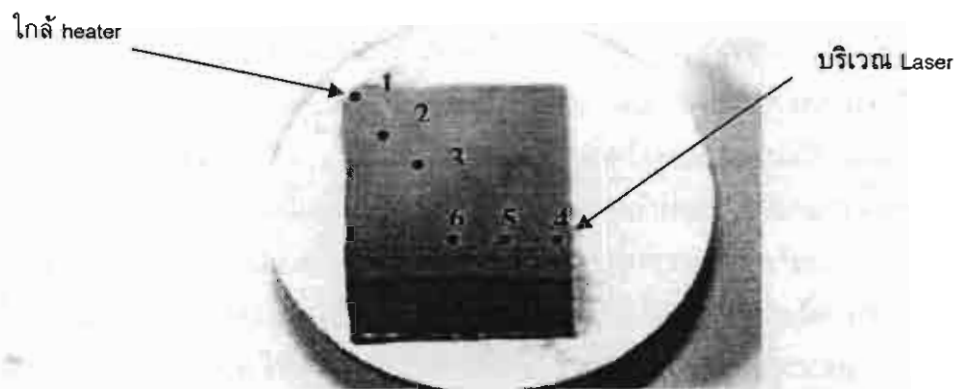
รูปที่ 3. 18 แสดงตำแหน่งของการวัดสเปกตรัมของรามาน



รูปที่ 3. 19 แสดงสเปกตรัมของรามาน ของตัวอย่าง DIL34 กรณีที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสเดนร้อนต่ำกว่า 2000°C และขัดผิวด้วยผงเพชร โดยที่กระแสของเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 6 mA

ตัวอย่าง DIL35

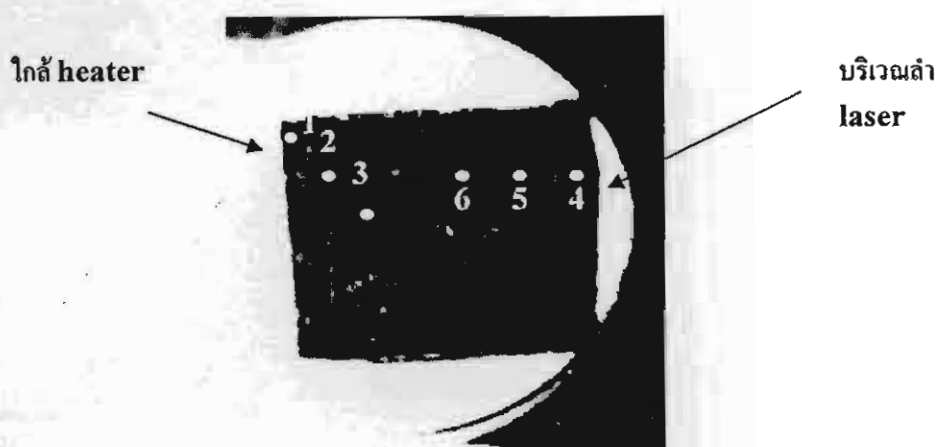
เตรียมด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิของไส้ทั้งสเดนร้อนต่ำกว่า 2000°C พร้อมทั้งมีการขัดผิวด้วยผงเพชร มีการกัดด้วยกรด 10 นาทีและยิงด้วย CO_2 Laser กระแส 6 mA ทั้งบริเวณที่อยู่ใกล้ไส้ทั้งสเดนร้อนและไกลบริเวณ CO_2 Laser จะพบสเปกตรัมของรามานที่มีทั้ง D-peak และ G-peak แยกกันอย่างชัดเจนและพบ SiC ที่ทุกตำแหน่งของการวัด ดังแสดงตำแหน่งของการวัดและสเปกตรัมของรามานที่ได้ในแต่ละตำแหน่งดังรูปที่ 3.20 ระบุว่าถ้าอุณหภูมิของไส้ทั้งสเดนร้อนต่ำกว่า 2000°C ถึงแม้จะมีการกัดด้วยกรดและยิงเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร่วมด้วยก็ไม่ทำให้เกิดเพชรได้



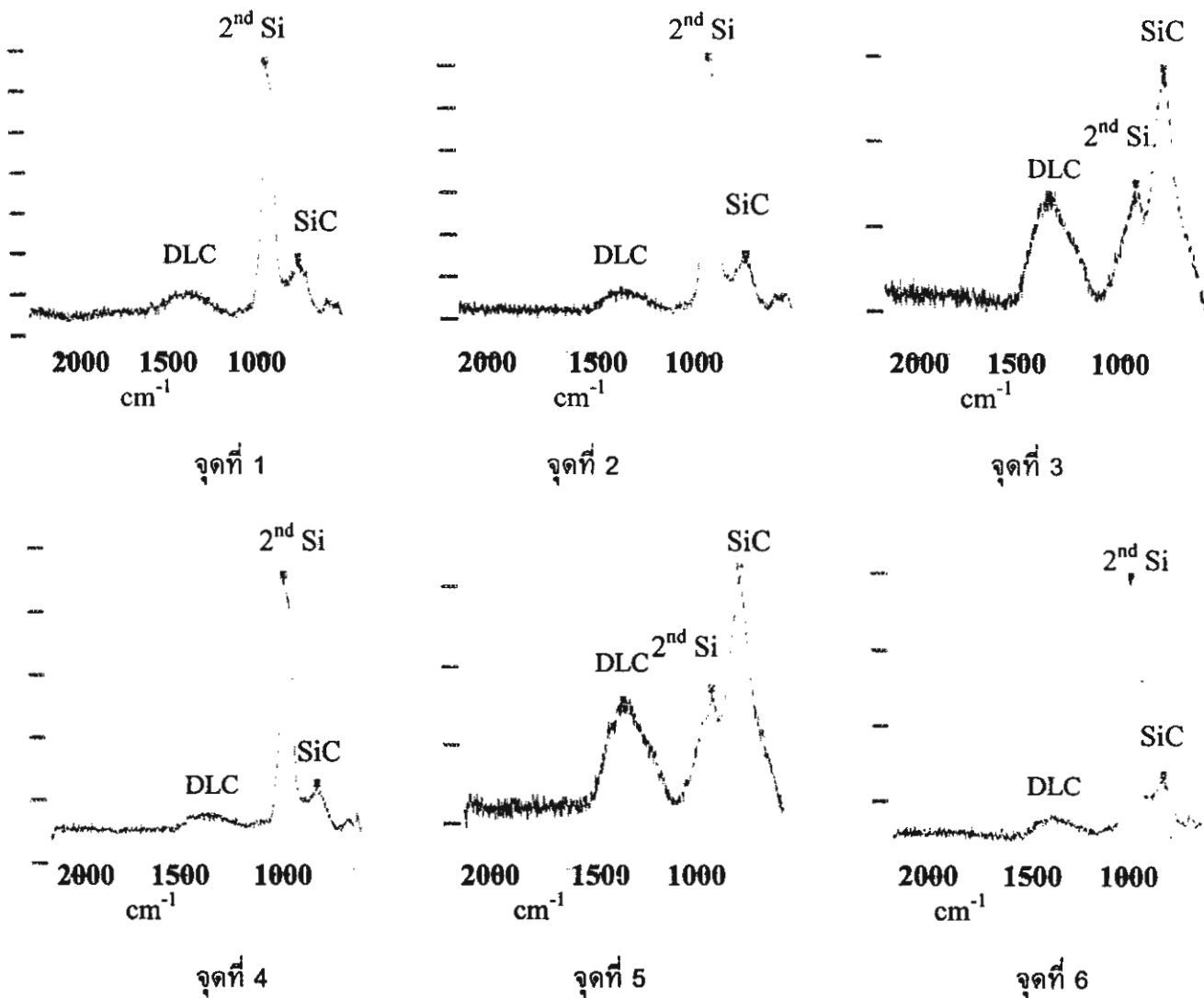
รูปที่ 3. 20 แสดงตำแหน่งของการวัดสเปกตรัมของรามานและสเปกตรัมของรามาน ของตัวอย่าง DIL35 กรณีที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000°C และมีการกัดด้วยกรด โดยที่ กระแสของเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 6 mA

ตัวอย่าง DIL36

เตรียมด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000°C พร้อมทั้งไม่มีการขัดผิวด้วยผงเพชร ไม่มีการกัดด้วยกรด และยิงด้วย CO_2 Laser กระแส 6 mA ทั้งบริเวณที่อยู่ใกล้ไส้ทั้งสแตนร้อนและใกล้บริเวณ CO_2 Laser จะพบสเปกตรัมของรามานมีลักษณะเป็นพีคฐานกว้างจาก $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งพีคนี้แสดงถึงความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชร นอกจากนั้นที่ทุกตำแหน่งก็ยังคงพบพีคของ SiC ที่ 820 cm^{-1} ภาพถ่ายบริเวณที่ทำการตรวจสอบสเปกตรัมของรามานและสเปกตรัมที่ได้ในแต่ละตำแหน่งแสดงในรูปที่ 3.21 และ รูปที่ 3.22 เราสังเกตพบว่าเมื่อไม่มีการขัดผิวด้วยผงเพชร และไม่กัดด้วยกรดแต่ ใช้ เลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในการปลูกผลึก โดยที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000°C จะทำให้ฟิล์มที่ได้มีคุณสมบัติเป็นฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชร และมี SiC ร่วมด้วย



รูปที่ 3. 21 แสดงตำแหน่งของการวัดสเปกตรัมของรามานและ

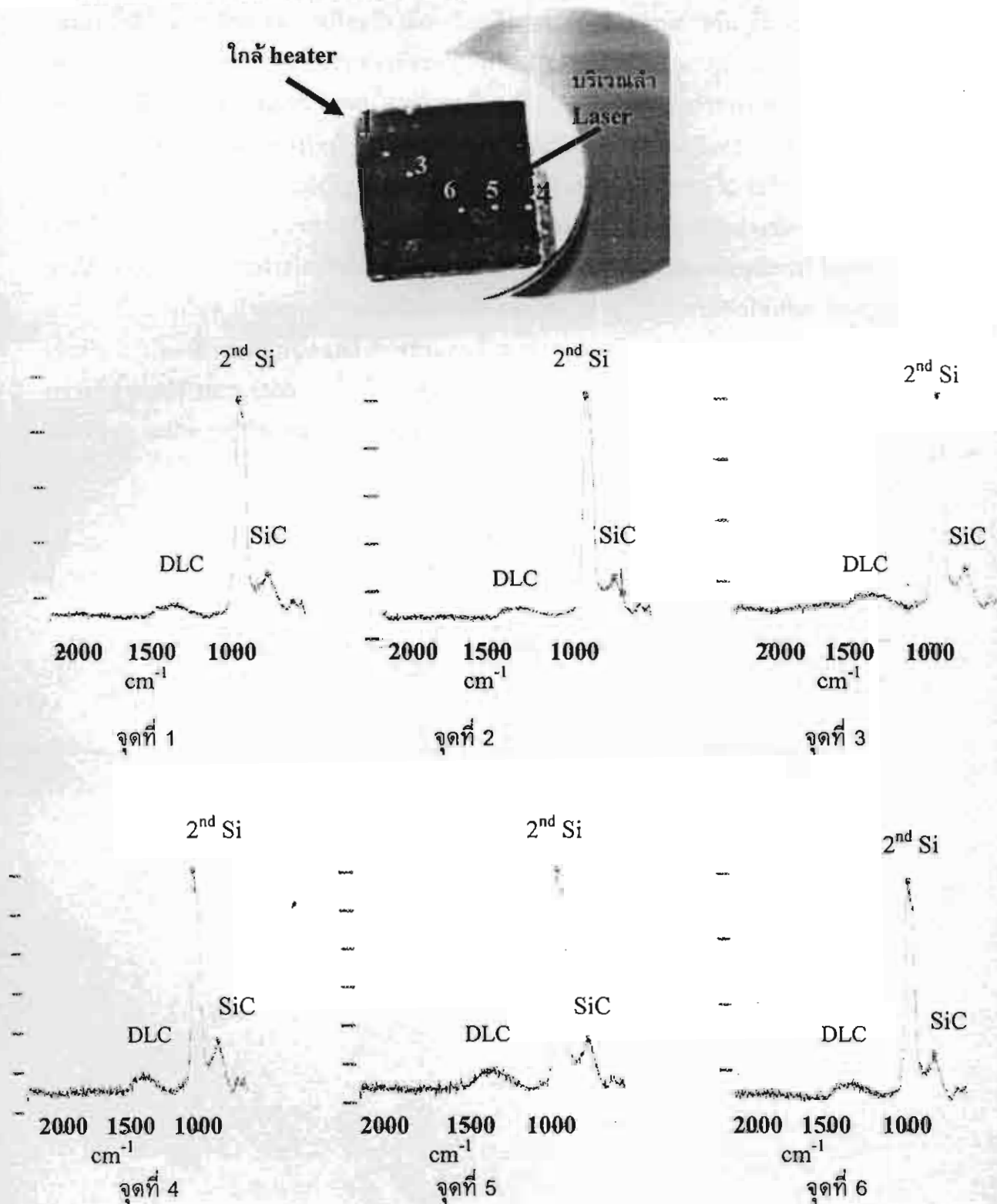


รูปที่ 3. 22 แสดงสเปกตรัมของรามาน ของตัวอย่าง DIL36 กรณีที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสเดนร้อนต่ำกว่า 2000°C และไม่มีการกัดด้วยกรดและไม่ขัดผิวด้วยผงเพชรและใช้กระแสของ CO_2 Laser 6 mA

ตัวอย่าง DIL37

เตรียมด้วยเงื่อนไขอุณหภูมิของไส้ทั้งสเดนร้อนต่ำกว่า 2000°C พร้อมทั้งไม่มีการขัดผิวด้วยผงเพชร ไม่มีการกัดด้วยกรด และยิงด้วย CO_2 Laser กระแส 8 mA เมื่อตรวจสอบด้วยสเปกตรัมของรามานที่ตำแหน่งต่างๆในบริเวณที่ใกล้กับไส้ทั้งสเดนร้อนและบริเวณที่ยิงด้วยเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ สเปกตรัมที่ได้ในแต่ละบริเวณแสดงในรูปที่ 3.23 จากสเปกตรัมของรามานที่ได้ทั้งสองบริเวณที่ทำการวัดนั้นจะมีลักษณะที่คล้ายกัน คือพบว่าทุกบริเวณที่ทำการวัดสเปกตรัม จะพบพีคที่มีลักษณะฐานกว้างที่ตำแหน่ง $1300 - 1500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงความเป็นคาร์บอนคล้ายเพชร และ

พบ SiC ที่ 820 cm^{-1} นั้นแสดงว่าที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000°C และมีการยิงด้วยเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จะทำให้ได้ฟิล์มที่เป็น คาร์บอนคล้ายเพชรและได้ SiC รวมด้วย



รูปที่ 3. 23 แสดงตำแหน่งของการวัดสเปกตรัมของรามานและสเปกตรัมของรามาน ของตัวอย่าง DIL37 กรณีที่อุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000°C และไม่มีการกักด้วยกรด และไม่ขัดผิวด้วยผงเพชรและใช้กระแสของ CO_2 Laser 8 mA

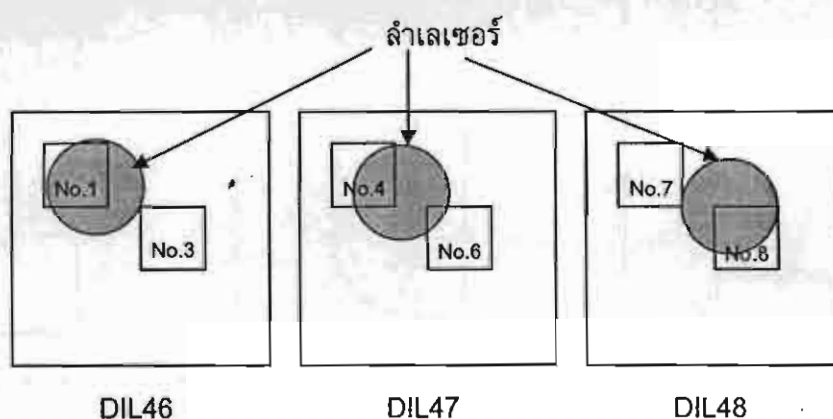
จากเงื่อนไขที่ได้ทำการทดลองศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และจากไส้ทั้งสแตนร้อน ต่อการเกิดผลึกเมื่อเตรียมผิวก่อนการตกสะสมต่างกัน ตั้งแต่ตัวอย่าง DIL33 – DIL37 สามารถสรุปได้ว่า การที่จะทำให้เกิดผลึกเพชรได้นั้นอุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อน จะต้องสูงเพียงพอคือประมาณ 2100°C และจะต้องเตรียมผิวด้วยการขัดด้วยผงเพชรร่วมด้วย แม้ว่าเราจะเตรียมผิวตัวอย่างโดยการขัดด้วยผงเพชรและกัดด้วยกรดและยิงด้วยเลเซอร์แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกัน แต่ถ้าอุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000°C จะไม่ทำให้เกิดผลึก เพชรได้ ลักษณะสเปกตรัมรามานที่ได้จะมีทั้ง G-peak และ D-peak แยกกันอย่างชัดเจน แต่ใน กรณีที่เราเตรียมผิวตัวอย่างโดยไม่มีการขัดด้วยผงเพชร ไม่มีการกัดด้วยกรดแต่มีการใช้เลเซอร์แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ ถ้าอุณหภูมิของไส้ทั้งสแตนร้อนต่ำกว่า 2000°C ก็จะไม่ทำให้เกิดผลึกเพชร เช่นกัน แต่เกิดผลึกของคาร์บอนคล้ายเพชรแทนซึ่งแสดงสเปกตรัมของรามานเป็นลักษณะพีคฐาน กว้างที่ตำแหน่ง $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ในทุกๆตัวอย่างตั้งแต่ DIL33-DIL37 สิ่งที่พบเหมือนกันอย่าง หนึ่งคือว่า จะเกิด SiC ในทุกเงื่อนไขซึ่งแสดงสเปกตรัมของรามานที่ตำแหน่งประมาณ 820 cm^{-1}

3.4 การศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกบนวัสดุฐานรองเพชรเมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกัน

การเตรียมผลึกบนวัสดุฐานรองเพชรทำบน single crystal diamond ขนาด 2 mm x 2 mm ซึ่งทำความสะอาดด้วยอะซิโตนและเมทานอลเป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้วก็ตัดด้วยกรดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปติดอยู่บนวัสดุฐานรองซิลิกอนหน้าผลึก (100) ขนาด 10 mm x 10 mm x 0.25 mm ดังรูปที่ 3.24 เพื่อทำการปลูกผลึกในกระบวนการ HFCVD ร่วมกับการใช้เลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นเวลา 5 ชั่วโมงโดยมีเงื่อนไขในการปลูกผลึกดังตารางที่ 3.19 ซึ่งแต่ละตัวอย่างจะโดนความร้อนของเลเซอร์ในตำแหน่งที่แตกต่างกันและให้ผลของสเปกตรัมของรามานแตกต่างกันด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.24

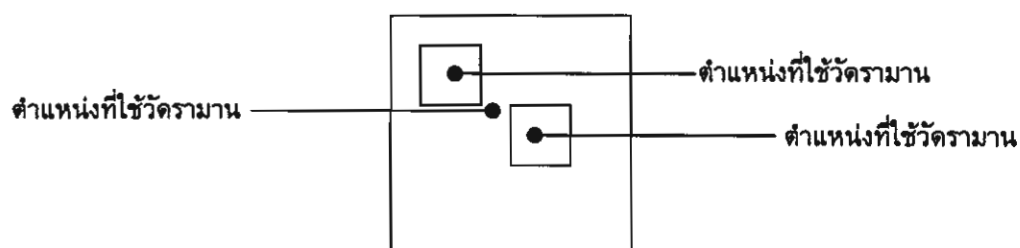
ตารางที่ 3. 19 แสดงเงื่อนไขที่ใช้ในการศึกษาผลของความร้อนจากเลเซอร์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการเกิดผลึกบนวัสดุฐานรองเพชรเมื่อใช้กระแสของเลเซอร์ในการปลูกผลึกต่างกัน

ตัวอย่าง	ความดัน (mbar)	อุณหภูมิของหลอดทั้งสแตน (°C)	อุณหภูมิของวัสดุฐานรอง (°C)	CH ₄ rate (sccm)	H ₂ rate (sccm)
DIL46	77	2150	750 - 800	0.53	211
DIL47	66	2116	860 - 870	0.48	244
DIL48	24	2155	750 - 800	0.38	210

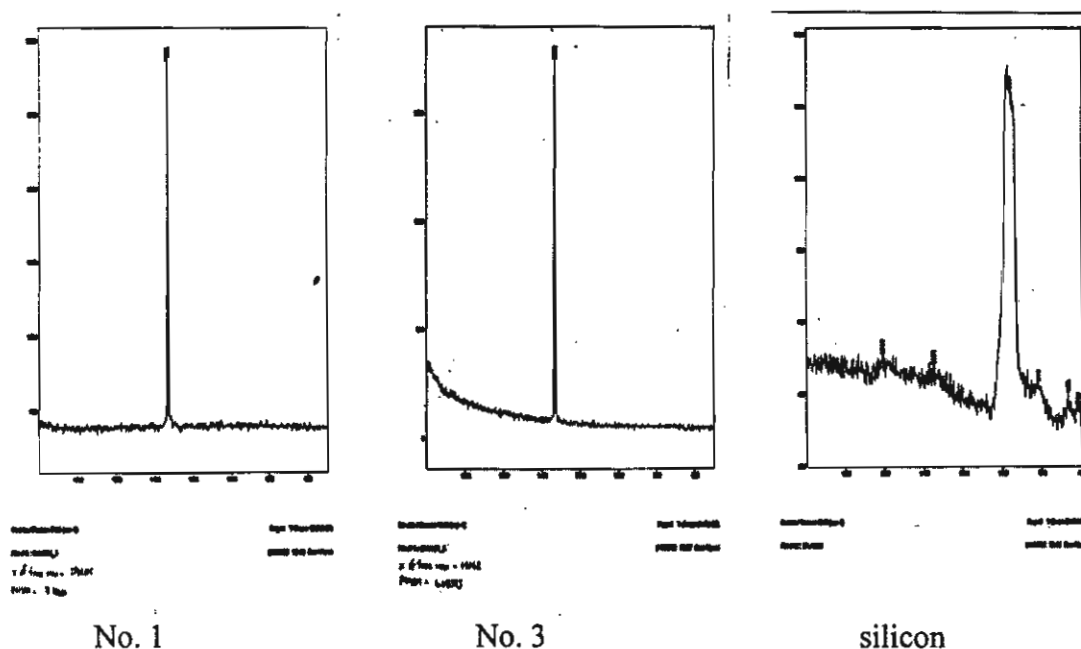


รูปที่ 3. 24 แสดงตำแหน่งของ single crystal diamond บนวัสดุฐานรองซิลิกอนและบริเวณที่โดนความร้อนของเลเซอร์

การตรวจสอบด้วยสเปกตรัมของรามานบนวัสดุฐานรองเพชรให้สเปกตรัมของรามานที่ 1332 cm^{-1} แต่ให้ FWHM ที่แตกต่างกัน โดยตำแหน่งที่ใช้วัดสเปกตรัมของรามานแสดงในรูปที่ 3.25 ตัวอย่าง DIL46 ซึ่งประกอบด้วยเพชร No.1 และ No.3 โดยที่เพชร No.1 โดนความร้อนจากเลเซอร์และให้ FWHM ของรามาน 7.0 cm^{-1} ส่วน No.3 ที่ได้รับความร้อนจากไส้ทั้งสแตนเพียงอย่างเดียวมี FWHM 6.3 cm^{-1} สำหรับบริเวณที่ซิลิกอนได้รับความร้อนจากเลเซอร์ให้ G-peak และ D-peak ที่ 1558 cm^{-1} และ 1328 cm^{-1} ตามลำดับ รวมทั้งให้ peak ของซิลิกอนที่ 962 cm^{-1} สเปกตรัมของรามานแสดงในรูปที่ 3.26 ภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 3.27 แสดงให้เห็นถึงผลึกที่เกิดขึ้นบนวัสดุฐานรองที่ได้รับความร้อนต่างๆ กันโดยมีผลึกทั้งแบบที่เป็นผลึกเล็กๆ และก้อนผลึก อีกทั้งยังเกิดเป็นแผ่นอย่างต่อเนื่อง ส่วน Auger spectrum ในรูปที่ 3.28 แสดงให้เห็นถึง kinetic energy ที่เกิดจากการปลดปล่อยอิเล็กตรอนของเพชรที่เป็นวัสดุฐานรองที่ 272.7 eV และฟิล์มเพชรที่ 274.5 eV ซึ่งอาจเป็นผลให้การถ่ายภาพด้วย cathodoluminescence ก่อนและหลัง deposit ต่างกันเนื่องจากการเปลี่ยนไปของพลังงานของอิเล็กตรอนดังรูปที่ 3.28



รูปที่ 3. 25 แสดงตำแหน่งที่ใช้ในการวัดสเปกตรัมของรามาน



รูปที่ 3. 26 แสดงรามานสเปกตรัมของตัวอย่างเพชร No.1 และ NO.3 บนตัวอย่าง DIL46



(ก) ตำแหน่งที่ 1



(ข) ตำแหน่งที่ 2



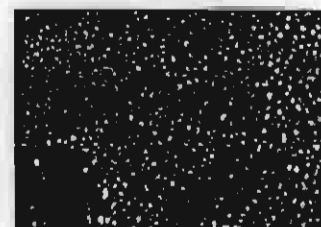
(ค) ตำแหน่งที่ 3



(ง) ตำแหน่งที่ 4

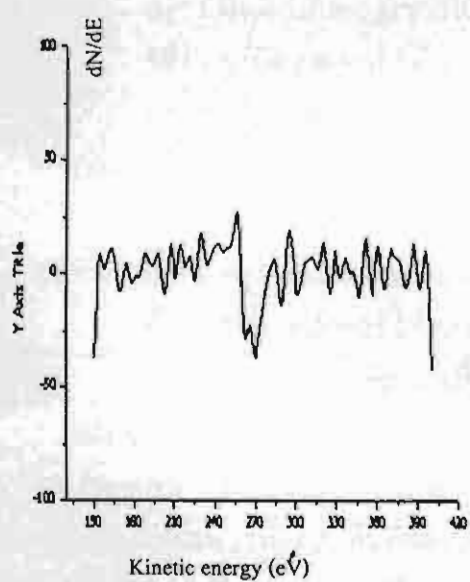


(จ) ตำแหน่งที่ 5

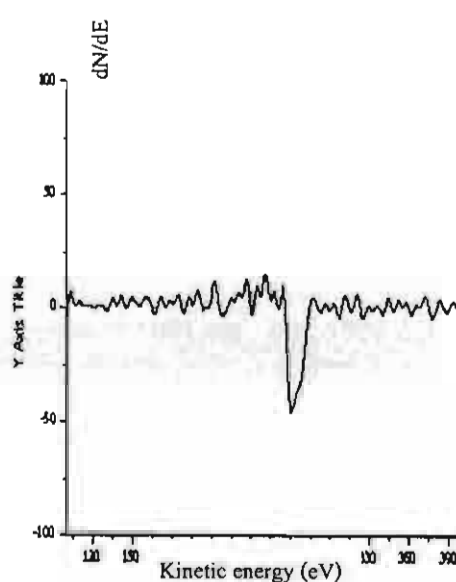


(ฉ) ตำแหน่งที่ 6

รูปที่ 3. 27 แสดงภาพถ่าย SEM ของเพชร No.1 และ No. 3 บนตัวอย่าง DIL46

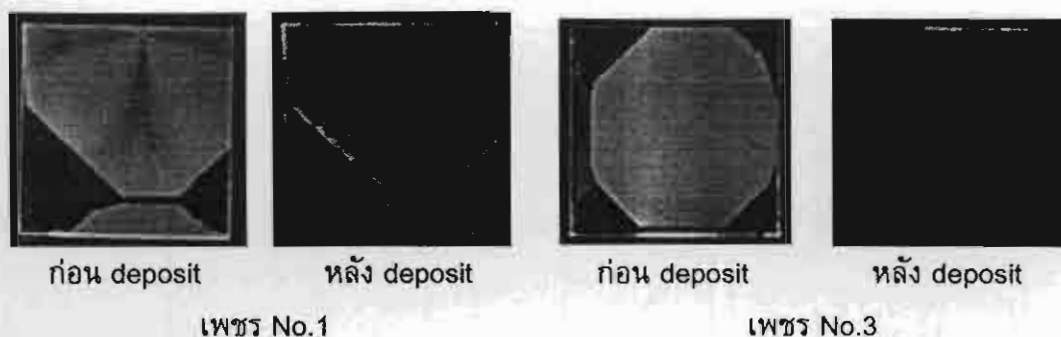


diamond substrate



diamond film

รูปที่ 3. 28 แสดง Auger spectrum ของวัสดุฐานรองเพชรกับฟิล์มเพชรบนวัสดุฐานรองเพชรบนตัวอย่าง DIL46



รูปที่ 3. 29 แสดงภาพถ่าย cathodoluminescence ของเพชร No.1 และ No.3 ก่อนและหลัง deposit

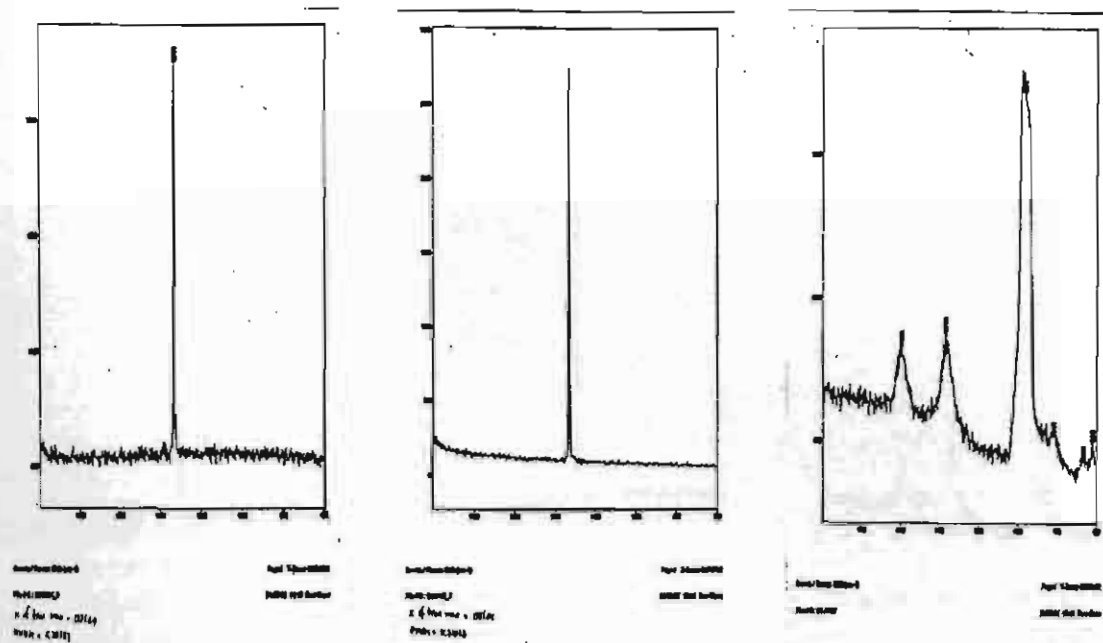
ตัวอย่าง DIL47 และ DIL48 ซึ่งใช้กระแสของเลเซอร์ 7 mA และ 8 mA ให้สเปกตรัมของรามานของฟิล์มเพชรบนวัสดุฐานรองเพชรที่ 1332 cm^{-1} เช่นกันและให้ FWHM แตกต่างกันดังนี้ DIL47 ให้สเปกตรัมของรามานดังแสดงในรูปที่ 3.30

- เพชร No.4 โดเนลเลเซอร์ให้ FWHM 5.2 cm^{-1}
- เพชร No.6 ไม่โดเนลเลเซอร์ให้ HWFM 5.1 cm^{-1}
- ซิลิกอนที่โดเนลเลเซอร์ ให้ G-peak และ D-peak ที่ 1593 cm^{-1} และ 1368 cm^{-1} ตามลำดับ รวมทั้งซิลิกอนที่ 962 cm^{-1}

DIL48 ให้สเปกตรัมของรามานดังแสดงในรูปที่ 3.32

- เพชร No.7 ไม่โดเนลเลเซอร์ให้ FWHM 5.6 cm^{-1}
- เพชร No.8 โดเนลเลเซอร์ให้ HWFM 6.0 cm^{-1}
- ซิลิกอนที่โดเนลเลเซอร์ ให้ G-peak และ D-peak ที่ 1601 cm^{-1} และ 1338 cm^{-1} ตามลำดับ รวมทั้งซิลิกอนที่ 969 cm^{-1}

นอกจากสเปกตรัมของรามานแล้วภาพถ่าย cathodoluminescence ยังแสดงให้เห็นถึงการแปร่งแสงของเพชรก่อนและหลัง deposit แตกต่างกันอย่างชัดเจนซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นที่บริเวณผิวของแผ่นเพชรทั้งแบบที่มีฟิล์มเกิดขึ้นและการเปลี่ยนของแผ่นเพชรเดิม ดังแสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนในรูปที่ 3.31 และรูปที่ 3.33

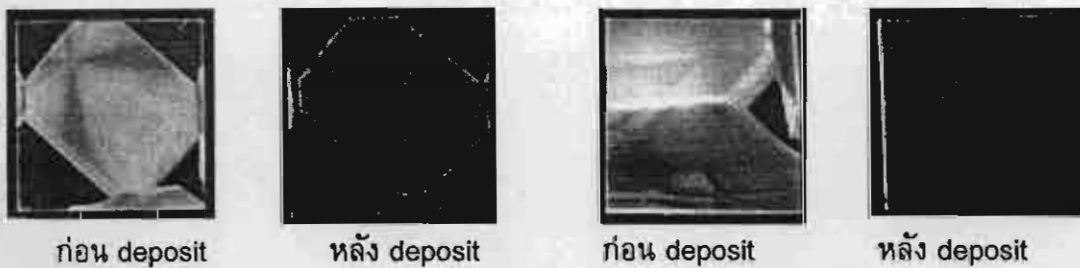


No. 4

No. 6

silicon

รูปที่ 3. 30 แสดงรามานสเปกตรัมของตัวอย่างเพชร No.4 และ NO.6 บนตัวอย่าง DIL47



ก่อน deposit

หลัง deposit

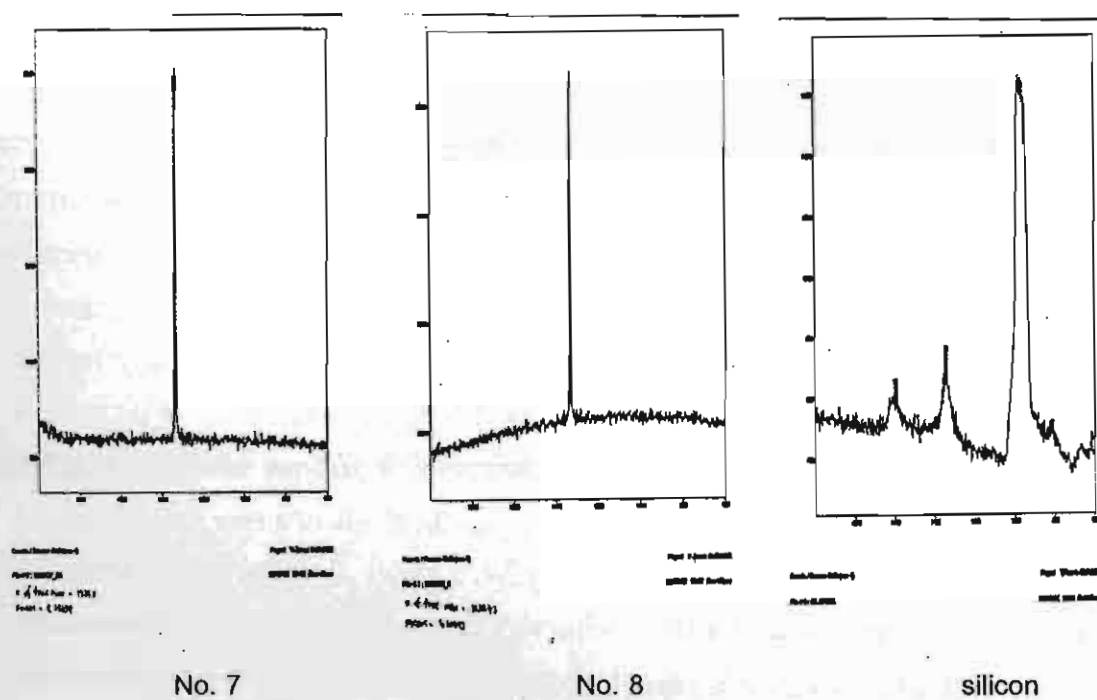
ก่อน deposit

หลัง deposit

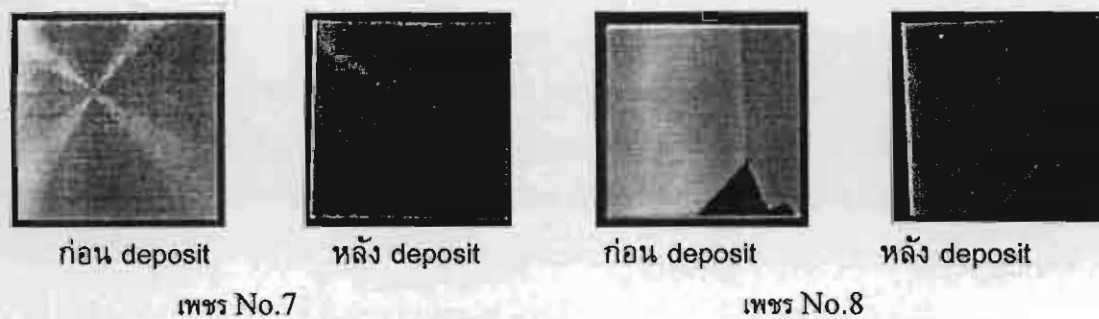
เพชร No.4

เพชร No.6

รูปที่ 3. 31 แสดงภาพถ่าย cathodoluminescence ของเพชร No.4 และ No.6 ก่อนและหลัง deposit



รูปที่ 3. 32 แสดงรามานสเปกตรัมของตัวอย่างเพชร No.7 และ NO.8 บนตัวอย่าง DIL48



รูปที่ 3. 33 แสดงภาพถ่าย cathodoluminescence ของเพชร No.7 และ No.8 ก่อนและหลัง deposit

บทที่ 4

สรุปและวิจารณ์

การเตรียมฟิล์มเพชรบนแผ่นรองรับซิลิกอนหน้าผลึก (100) ประสบความสำเร็จก็ต่อเมื่อมีการทำ surface treatment ด้วยการใช้ผงเพชรขัดผิวแผ่นรองรับซิลิกอนและอุณหภูมิ tungsten filament สูงกว่า 1700 °C อุณหภูมิของแผ่นรองรับ 400 °C ผลการวิเคราะห์ด้วยรามานพบ Raman peak ประมาณ 1332 cm^{-1} แสดงว่าฟิล์มเพชรไม่มี stress แต่ถ้าใช้อุณหภูมิ tungsten filament ประมาณ 1900-2000 °C อุณหภูมิของแผ่นรองรับประมาณ 500-600 °C ผลการวิเคราะห์ด้วยรามานพบ Raman peak ประมาณ 1344 cm^{-1} แสดงถึงการมี stress แบบ compressive เพราะ Raman peak สูงกว่าปกติ คือประมาณ 2 GPa (คิดจาก residual stress ประมาณ 1.9 GPa / 1 cm^{-1} Raman shift จาก standard) เป็น stress ที่อยู่นานเป็นเดือนหลังจากเตรียมเสร็จซึ่งเป็นครั้งแรกที่พบเหตุการณ์เช่นนี้ เหตุผลอาจเป็นเพราะมี compressive stress สูงมากที่แผ่นรองรับซิลิกอนระดับประมาณ 3000 GPa จากผลการวัดด้วย XRD จากซิลิกอนระนาบ (311) และ (31 $\bar{1}$) หลังจากนั้นพบว่า compressive stress ได้ลดลงคือ Raman peak ประมาณ 1332 cm^{-1} ซึ่งเป็นค่า standard (ในการวัดครั้งที่ 2 ห่างจากครั้งแรกประมาณ 50 วัน) อีกเหตุผลหนึ่งอาจเกิดเนื่องจาก stress distribution บนแผ่นรองรับเป็นรูปวงรีแต่เมื่อ stress บนฟิล์มเพชรหายไป stress distribution บนแผ่นรองรับจะเป็นแบบวงกลมหรือเป็นวงรีเหมือนเดิมแต่แกนหลักมุมไป 90°

ผลของการพยายามกำจัด oxide layer บนแผ่นซิลิกอนด้วยการกัดด้วยกรด ขัดผงเพชร ก่อนเข้าสู่ growth chamber และกำจัด oxide layer ขณะอยู่ใน growth chamber ด้วย hot filament และ CO₂ laser ปรากฏว่าเรายังตรวจพบปริมาณ SiO₂ จากผลของ XRD ซึ่งมีกระจายอยู่ทั่วไปแม้จะน้อยมากก็ตาม ดังนั้นการกำจัด oxide layer ตามวิธีดังกล่าวยังไม่ประสบผลสำเร็จ 100% แต่อย่างไรก็ตามการมี SiO₂, α -SiC, β -SiC และพบ stress ทั้งฟิล์มบางเพชรและแผ่นรองรับซิลิกอนแสดงให้เห็นการมี heteroepitaxial เกิดขึ้นและ SiO₂ + α -SiC + β -SiC + graphite + DLC composites อาจเป็นส่วนประกอบที่ทำให้เพชรมีความเสถียรสูง (high stability) แม้อยู่ภายใต้ high compressive stress

การใช้ CO₂ laser ช่วยทำ heat treatment บนซิลิกอนขณะทำ HFCVD นั้นไม่ทำให้เกิดฟิล์มเพชรถ้าไม่ทำการขัดผิวด้วยผงเพชรก่อน แต่การใช้ CO₂ laser ระดับที่ทำให้อุณหภูมิเฉพาะที่สูงขึ้น ประมาณ 45 °C จากบริเวณอื่นที่อุณหภูมิประมาณ 450 °C เราพบ amorphous diamond หรือ DLC ที่มีความเป็นระเบียบของอะตอมสูงมาก คือ พบ Raman peak ประมาณ 1438 cm^{-1} ที่มี FWHM ประมาณ 300 cm^{-1} ซึ่งพบได้เฉพาะกรณีการทดลองที่ใช้ single crystal diamond แล้วทำให้เกิด amorphous diamond ด้วย ion-implantation

งานในส่วนของฟิล์มเพชรบนแผ่นรองรับเพชรนั้น พบว่า ธรรมชาติของผิวเพชรนั้นมี oxide layer หนาประมาณ 5-6 อังสตรอม จากผลของ XPS ไม่ว่าจะกัดกรดหรือไม่ก่อนนำเข้าสู่ XPS chamber การใช้ CO₂ laser ช่วย heat ผิวแผ่นรองรับเพชรพบว่าการติดของผลึกเพชรขนาดต่างๆ

กัน ในระดับ micron จนกระทั่งเล็ก ๆ ระดับ nanometer การตรวจวิเคราะห์ผิวเพชรหลังจากทำ HFCVD ด้วยเทคนิค Auger spectroscopy พบ carbon peak ที่มีสัญญาณความเข้มสูง แสดงถึงว่า มีการเกิดฟิล์มบางคาร์บอนบนผิวแผ่นรองรับเพชร ส่วนเป็นลักษณะ homoepitaxial หรือไม่ จะต้องมีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TEM (Transmission Electron Microscopy) ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov and B.V. Derjaguin, **Prog. Crystal Growth and Charact.** 17 (1988) pp. 79-170.
2. B.B. Pate, **Surface Science** 165 (1986) pp. 83-142.
3. Naoji Fujimori, Takahiro Imai, Hideki Nakahata, Hiromu Shiomi, and Yoshiki Nishibayashi, **Material Research Society Symposium Proceeding**, Vol. 162, copyright 1990, pp.23-33.
4. R.C. McCune, R.E. Chase and E.L. Cartwright, **Surface and Coatings Technology**; 53 (1992) pp.189-197.
5. L.F. Sutcu, C.J. Chu, M.S. Thompson, R.H. Hauge, J.L. Margrave, and M.P. D Evelyn; **J. Appl. Phys.** 71 (12), 15 June 1992, pp. 5930-5940.
6. Takashi Tsuno, Tadashi Tomikawa, and Shin-ichi Shikata; **J. Appl. Phys.** 75 (3), 1 February 1994, pp. 1526-1529.
7. Y. Mori, N. Eimori, H. Kozuka, Y. Yokota, J. Moon, J.S. Ma, T. Ito, and A. Hiraki; **Appl. Phys. Lett.** 60 (1), 6 January 1992, pp. 47-49
8. Mike Marchyka, Pehr E. Pehrsson, Daniel J. Vestyck, Jr., and Daniel Moses; **Appl. Phys. Lett.** 63(25), 20 December 1993, pp. 3521-3523.
9. Masaaki Komoli, Tetsuro Maki, Taigen Kim, Gen Liang Hou, Yoshiyuki Sakaguchi, Ken Sakuta, and Takeshi Kobayashi; **Appl. Phys. Lett.** 62(6), 8 February 1993, pp. 582- 584.
10. T. Ando, H. Haneda, M. Akaishi, Y. Sato and M. Kamo; **Diamond Relat. Mater.;** 5 (1996) pp. 34-37.
11. May Paul W. CVD diamond - a new technology for the future. [cited 1999 July 30]. Available from : URL : <http://www.chem.bris.ac.uk/pt/diamond/end.htm>.
12. Griesser M, Grasserbauer M, Kellner R, Bohr S, Haubner R, Lux B. NIR- and VIS-Raman spectroscopy of CVD diamond films. [cited 2000 July 25]. Available from : URL : <http://www.athene.em/springer.de>.
13. Sharda T, Misra DS, Avathi DK. Hydrogen in chemical vapour deposited diamond films. **Pergamon** 1995; 47: 1259-1264.
14. Mehta Menon P, Edwards A, Feigerle CS, Shaw RW, Coffey DW, Heatherly L, Clausing RE, Robinson L, Glasgrow DC. Filament methal contamination and

Raman spectra of hot filament chemical vapor deposition diamond films.

Diamond and Related Materials 1999; 8: 101-109.

15. Lindstam Mikael, Boman Mats, Carlsson Jan-Otto. Area selective laser chemical vapor deposition of diamond and graphite. *Applied Surface Science* 1997; 109/110: 462-466.
16. Smith Donald L. (1995). **Thin-film deposition : Principles and practice.** United state of America. McGraw-Hill.
17. Bachmann Peter K, Lydtin Hans. Diamond forming discharges. **Materials Rasearch Society Sympsium Proceeding** 1990; 165 : 181-197.
18. Fujimori Susumu, Kasai Toshio, Inamura Takahiro. Carbon film formation by laser evaporation and ion beam sputtering. **Thin Solid Films** 1982; : 71-80.
19. Tyndall George W, Hacker Nigel P. KrF⁺ laser induced chemical vapor deposition of diamond. Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, Symposium held November 27 - December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A.. **Materials Research Society Symposium Proceeding** 1989; 162: 173-178.
20. Pehrson Pehr E, Nelson HH, Celii FG. Investigations of excimer laser effect on CVD diamond growth. Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, Symposium held November 27 - December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A.. **Materials Research Society Symposium Proceeding** 1989; 162: 179-184.
21. Regan A, Biunno N, Narayan J. Laser assisted techniques for diamond and diamond-like thin films. Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, Symposium held November 27 - December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A.. **Materials Research Society Symposium Proceeding** 1989; 162: 185-188.
22. Metev SM, Ozegowski M, Meteva K, Sepold G, Kononenko TV, Konov VI, Obratzsova ED, Pimenov SM, Ralchenko VG, Smolin AA. Laser-assisted ECR-plasma-CVD of a-C:H films. **Diamond and Related Materials** 1996; 5: 5420-424.
23. Johnson SE, Ashflod MNR, Knapper MP, Lade RJ, Rosser KN, Fox NA, Wang WN. Production and charecterisation of amorphic diamond films produced by pulse laser ablation of graphite. **Diamond and Related Materials** 1997; 6: 569-573.

24. Badzian A, Weiss BL, Roy R, Badzian T, Drawl W, Mistry P, Turchan MC.
Characterization and electron field emission from diamond coatings deposited by multiple laser process. **Diamond and Related Materials** 1998; 7: 64-69.
25. Konov VI, Prokhorov AM, Uglov SA, Bolshakov AP, Leontiev IA, Dausinger F, Hugel H, Angstenberger B, Sepold G, Metev S. CO₂ laser-induced plasma CVD synthesis of diamond. **Applied physics A** 1998; 66: 575-578.
26. Lade RJ, Claeysen F, Rosser KN, Ashfold MNR. 193-nm laser ablation of CVD diamond and graphite in vacuum : plume analysis and film properties. **Applied Physics A** 1999; 69: s935-s939.
27. Lu YF, Huang SM, Huan CHA, Luo XF. Amorphous hydrogenated carbon synthesized by pulsed laser deposition from cyclohexane. **Applied Physics A** 1999; 68: 647-651.
28. Wang Q, Schliesing R, Zacharias H, Buck V. Enhancement of diamond nucleation on silicon substrates in pulse laser assisted hot filament CVD. **Applied Surface Science** 1999; 138-139: 429-433.
29. Rode AV, Gamaly EG, Luther-Davies B. Formation of cluster-assembled carbon nano-foam by high-repetition-rate laser ablation. **Applied Physics A** 2000; 70: 135-144.
30. Rey S, Antoni F, Prevot B, Fogarassy E, Arnault JC, Hommet J, Le Normand F, Boher P. Thermal stability of amorphous carbon films deposition by pulsed laser ablation. **Applied Physics A** 2000; 71: 433-439.
31. Ager III Joel W, Kirk Veirs D, Rosenblatt Gerd M. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. **Physical Review B** 1991; 43(8): 6491-6499.
32. Chiu Chin-Chen, Liou Yung, Juang Yung-Der. Elastic modulus of and Residual stress in diamond films. **Thin Solid Films** 1995; 260:118-123.
33. Hollman P, Alahelsten A, Olsson M, Hogmark S. Residual stress, Young's modulus and fracture stress of hot flame deposition diamond. **Thin Solid Films** 1995; 270: 137-142.
34. Windischmann H, Gray KJ. Stress measurement of CVD diamond films. **Diamond and Related Materials** 1995; 4: 837-842.
35. Burton NC, Steeds JW, Meaden GM, Shreter YG, Butler JE. Strain and microstructure variation in grain of CVD diamond film. **Diamond and Related Materials** 1995; 4: 1222-1234.

36. Anthony TR. Stress generated by impurities in diamond. **Diamond and Related Materials** 1995; 4: 1346-1356.
37. Amornkitbamrung Vittaya. Stress and strain in heteroepitaxial diamond thin film on Si(100) observed by X-ray diffraction and X-ray diffraction topography. **Diamond Films and Technology** 1998; 8(3): 131-141.
38. Knight Diane S, White William B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Research** 1989; 4(2): 385-393.
39. Prawer S, Nugent KW, Lifshitz, Lempert GD, Grossman E, Kulik J, Avigal I, Kalish R. Systematic variation of Raman spectra of DLC films as a function of $sp^2 : sp^3$ composition. **Diamond and Related Materials** 1996; 5: 433-438.
40. Nugent KW, Prawer S. Confocal Raman strain mapping of isolated single CVD diamond crystals. **Diamond and Related Materials** 1998; 7 : 215-221.
41. Prawer S, Nugent KW, Jamieson DN. The Raman spectrum of amorphous diamond [letter]. **Diamond and Related Materials** 1998; 7: 106-110.
42. Rujakorakarn R, Hsu LS. Raman scattering in amorphous thin films.
Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand.
43. Impact of Raman spectroscopy on technologically important forms of elemental carbon [Technical notes]. Instrument SA, Incorporation.
44. de Maupassant Guy. Chapter 2 - Film Characterisation Techniques. **The Horiba** [serial online] 1887. [cited 1999 may 4]. Available from : URL : <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/stuthesis/chapter2.htm>.
45. —. **Semiconductor Measurements and Instrumentation**. (book)
46. Chokesuwattanasakul Pipat. Lasers. Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand.
47. Kohzaki Masao, Uchida Kiyo Shi, Higuchi Kazuo, Noda Shoji. Large-area high-speed diamond deposition by Rf induction thermal plasma chemical vapor deposition method. **Japan Journal Applied Physics** 1993; 32: L438-L440.
48. Raichenko VG, Smolin AA, Pereverzev VG, Obraztsova ED, Korotoushenko KG, Konov VI, Loubnin EN. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. **Diamond and Related Materials** 1995; 4: 754-758.
49. Chalker PR, Johnston C, Romani S, Ayres CF, Buckley-Golder IM, Krotz G, Angerer H, Muller G, Veprek S, Kunstmann T, Legner W, Smith LM, Leese AB,

- Jones AC, Rushworth SA. Formation of epitaxial diamond-silicon carbide heterojunction. **Diamond and Related Materials** 1995; 4: 632-636.
50. Tallant DR, Parmeter JE, Siegal MP, Simpson RL. The Thermal stability of diamond-like carbon. **Diamond and Related Materials** 1995; 4: 191-199.
51. Weiser PS, Prawer S, Nugent KW, Bettiol AA, Kostidis LI, Jamieson DN. Homo-epitaxial diamond film growth on ion implanted diamond substrates. **Diamond and Related Materials** 1996; 5 :272-275.
52. Gonon P, Prawer S, Jamieson DN, Nugent KW, Radiation hardness of polycrystalline diamond. **Diamond and Related Materials** 1997; 6: 314-319.
53. Pereira L, Pereira E, Gomes H, Rodrigues A, Rees A, Cremades A, Piqueras J. Microelectrical characterisation of diamond films: an attempt to understand the structural influence on electrical transport phenomena. **Diamond and Related Materials** 2000 ; 9 : 1061 - 1065.

Output จากโครงการวิจัย

เสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

1. Vittaya Amornkitbamrung, Microgrid–Shaped Diamond Crystals from Alternating Current 50 Hz Sputtering–Assisted Chemical Vapour Deposition, Proceeding of the 7th Asia–Pacific Electron Microscopy Conference, June 26–30, 2000 ; Singapore International Convention & Exhibition Center, Suntec City, Singapore. pp. 51–52 (Oral Presentation)
2. Vittaya Amornkitbamrung. Hot Filament Chemical Vapour Deposition and Alternating Current Assisted Chemical Vapour Deposition for Diamond Thin Film Production, have been presented in the 7th International Conference on New Diamond Science and Technology, July 24-28, 2000: City University of Hong Kong, Kowloon Tong, Hong Kong. Abstract 15a.11 (Poster Presentation)
3. Vittaya Amornkitbamrung and Ong-On Topon. Surface and quality Modification of Diamond-like Carbon Films by CO₂ Laser Heating Assisted Hot Filament Chemical Vapour, have been presented in the 8th International Conference on New Diamond Science and Technology, July 21-26, 2002: The University of Melbourne, Australia. Abstract P2.05.1(Poster Presentation)

เสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับชาติ

1. Initial Diamond Growth Study of the Chemical Vapour Deposition Process by CO₂ Laser Heating. Vittaya Amornkitbamrung, Ong-On Topon and Wirat Jarernboon. การประชุม "ฟิสิกส์ไทยในศตวรรษใหม่" ระหว่างวันที่ 22-23 ธันวาคม 2543 ณ หอประชุมใหญ่ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย จัดโดยสมาคมฟิสิกส์ไทย
2. การเคลือบวัสดุด้วยคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีสปัตเตอร์จากไฟฟ้ากระแสสลับ (Diamond-like Carbon Coating on Materials by Alternating Current Sputtering). วิทยา อมรกิจบำรุง, องค์กร ดอพล, วิรัตน์ เจริญบุญ, สุมินทร์ญา ทิศา และ รวิพร บุญศิริ. การประชุมวิชาการทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 2 ระหว่างวันที่ 6-7 สิงหาคม 2545 ณ อาคารสารนิเทศ 50 ปี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ จัดโดยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ และ กระทรวงวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม
3. ความเค้นของฟิล์มเพชรจากการเตรียมผิวของวัสดุฐานรองด้วยวิธีขัดด้วยผงเพชร (Stress of Diamond Film by Diamond Powder Presurface Treatment) วิทยา อมรกิจบำรุง และ องค์กร ดอพล. การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 28 ระหว่างวันที่ 24-26 ตุลาคม 2545 ณ ศูนย์การประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ กรุงเทพฯ จัดโดย

สมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์ และ คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Surface and quality modification of diamond-like carbon films by CO₂ laser heating assisted hot filament chemical vapor deposition. V. Amornkitbamrung and Ong-On Topon. อยู่ในระหว่างการพิจารณาเพื่อตีพิมพ์ในวารสาร Diamond and Related Materials

การสร้างงานวิจัยด้าน Diamond Thin Film and DLC ที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะ

วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

มีการสร้างนักวิจัยระดับปริญญาตรี-โท-เอก ดังนี้

- | | |
|----------------------------------|------------------------------------|
| 1. น.ส.องค์อร ดอพล | (กำลังศึกษาในระดับปริญญาเอก) |
| 2. น.ส.เบญจมาศ ศรีสองเมือง | (กำลังศึกษาในระดับปริญญาโท) |
| 3. นายวิรัตน์ เจริญบุญ | (กำลังศึกษาในระดับปริญญาโท) |
| 4. นายรัชชัย ทรงศาศรี | (กำลังศึกษาในระดับปริญญาตรี) |
| 5. น.ส.รัชฎาภรณ์ ทรัพย์เรืองเนตร | (กำลังศึกษาในระดับปริญญาตรี) |
| 6. นายประสิทธิ์ ทองใบ | (สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้ว) |
| 7. น.ส.สุมินทร์ญา ทิทา | (สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้ว) |
| 8. น.ส.รวีพร บุญศิริ | (สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้ว) |
| 9. น.ส.โชติรัตน์ พนากุลพิพัฒน์ | (สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้ว) |
| 10. นายพิเชฐพงษ์ ธินาเครือ | (สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้ว) |
| 11. น.ส.นงคันช อาจฤทธิ | (สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้ว) |

ภาคผนวก

PROCEEDINGS

Physical Sciences

7th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference

TAPEM

**Singapore
2000**

26 - 30 June 2000

Singapore International Convention Centre

EELS/EBSD**High Energy Resolution EELS**

<i>M.H.F. Overwijk and P.C. Tiemeijer</i>	34
Images Of Single Ca Atoms In High Tc-superconductors Formed By Core Loss Electrons	
<i>H. Hashimoto</i>	35

Thin Films I

Dynamic Studies Of Strained Layer Semiconductor Epitaxy Using <i>In Situ</i> Microscopy	
<i>Frances M. Ross</i>	37
Ordering And Domain Structures In Te-doped GaInP Grown By Organometallic Vapour Phase Epitaxy	
<i>Tae-Yeon Seong, Chel-Jong Choi, S.H. Lee and G.B. Stringfellow</i>	39
Reflection Electron Microscope Study On Surface Dynamics	
<i>Hiroki Minoda, Katsumichi Yagi and Yasumasa Tanishiro</i>	41
C-54 TiSi ₂ Formation Mechanism Under Pulsed Laser Processing	
<i>K. Li, S.Y. Chen and Z.X. Shen</i>	43
Advances In Dielectric Device Materials Through TEM	
<i>D J Barber</i>	45

Thin Films II

In-situ LEEM Studies Of Thin Film Growth Kinetics And Structure	
<i>M.S. Altman</i>	47
The Effect Of Growth Temperature On Surface Structure And Atomic Ordering In GaInP Epilayers Grown On GaAs (001) By GS-MBE	
<i>C. Meenakarn, A.E. Staton-Bevan, S. P. Najda, G. Duggan and A. H. Kean</i>	49
<u>Microgrid-Shaped Diamond Crystals From Alternating Current 50 Hz Sputtering-Assisted Chemical Vapour Deposition</u>	
<i>Vittaya Amornkitbamrung</i>	51
AFM And XPS Investigations Of The O ²⁺ -Induced Surface Topography Of InP	
<i>J. S. Pan, S. T. Tay, C. H. A. Huan and A. T. S. Wee</i>	53
Two-dimensional Dopant Profiling In n+/p Junctions Using TEM Coupled With Selective Chemical Etching	
<i>Chel-Jong Choi and Tae-Yeon Seong</i>	55

ERNST ABBE Lecture

Ernst Abbe And The Developments In Modern Light Microscopy	
<i>Heinz Gundlach</i>	57
Confocal Microscopy, A Bridge Between Optical And Electron Microscopy	
<i>M L Ng</i>	58
New Developments In Environmental Scanning Electron Microscopy	
<i>Brendan J. Griffin and James R. Browne</i>	60

SEM Application

A Study Of Chitosan Coating On Different Types Of Natural Fiber By Scanning Electron Microscopy (SEM)	
<i>Krisana Siraleartmukul, and Suwalee Chandkrachang</i>	62
Microscopic Techniques For Potential ASR Of Rocks	
<i>George Samuel, V P Chatterjee and Chatar Singh</i>	63
Scanning Electron Microscope, Optical Microscope And Visual Inspection; A Practical Tool For Correlating The Features And Caused Of Failure	
<i>Jamaliah Idris and Ir. Agus Suprpto</i>	65
Focused Ion Milling Of Semiconducting Materials Following Nanoindentation	
<i>R.H. Lovett and P.R. Munroe</i>	67
Surface Analysis And Application In IC Bond Pad Reliability	
<i>R. Gopal Krishnan</i>	69
A Study Of Effect Of Different Chemical Treatments On Tensile Properties Of WRHA Filled PP/EPDM Blends Using Scanning Electron Microscopy	
<i>S. Siriwardena, Hanafi Ismail and U.S. Ishiaku</i>	71

Microgrid-Shaped Diamond Crystals From Alternating Current 50 Hz Sputtering-Assisted Chemical Vapour Deposition

Vittaya Amornkitbamrung

Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Friendship Highway, Khon Kaen 40002, Thailand.

Alternating current (a.c.) 50 Hz sputtering-assisted chemical vapour deposition method from methane gas was used to deposit diamond thin films on (100) diamond substrates. It is the first time "microgrid-shaped" diamond crystals similar to a beehive were observed. Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) at 5 kV accelerating incident electron beam was used to observe surface morphology of thin films and crystallites. Laser Raman microprobe spectroscopy was used to confirm the chemical structure of thin films and crystallites. The Raman peak of a microgrid-shaped diamond crystal was at 1332.35 cm^{-1} ; 0.50 cm^{-1} higher than the diamond substrate Raman peak which is at 1331.85 cm^{-1} . This may be caused by strain in microgrid-shaped diamond. Using laser beam scanning over all of the sample surface showed diamond Raman peak only; no graphite Raman peak was detected.

The surface energy of diamond is higher than other semiconducting materials i.e. Si, Ge because diamond has the shortest nearest neighbor interatomic distance. Diamond has a surface energy (3.7 joule/m^2) higher than graphite (3.1 joule/m^2) for equilibrium with carbon vapour. It is necessary to heat the diamond surface during homoepitaxial diamond deposition by some methods such as hot wire filament in front of the diamond surface or by a heated plate underneath the diamond substrate. These heating methods may lead to contamination of the diamond substrate from heating components. A heating method which does not contaminate the surface is using infrared radiation from CO_2 laser, but it is not easy to approach high temperatures around 1000°C on the diamond surface because of high thermal conductivity of diamond. It transfers heat from front surface to back rapidly.

This report presents about the deposition of diamond thin films achieved by using a simple a.c. sputtering assisted chemical vapour deposition (CVD) system which was developed at my laboratory. There are two graphite electrodes which are in horizontal orientation. The substrate face is inclined at about 45° to the gas flowed direction and off-axis of the graphite electrodes. The argon and methane gases were flowed from the opposite side of the substrate. This configuration set-up has important phenomena i.e. it is etching all the time with C^+ and H^+ during the CVD process and the mixed gases which are not discharged by a.c. high voltage will be reflected from the diamond surface and pumped out through the vacuum pump line. The graphite electrodes have two actions i.e. cleaning electrodes for argon ion etching and supplying a carbon source for saturated conditions for diamond deposition. This is a flexible system for surface treatment and thin film deposition. A more detailed set-up will be published in the near future.⁽¹⁾ Briefly this set-up has essential monitors for deposition experiments such as mass flow meters, "in situ" thickness measurement, optical pyrometer and residual gas analyzer, etc.

Diamond (100) face of $1.5\text{ mm} \times 1.5\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ size was used as the substrate for the diamond thin film deposition. Before a substrate was loaded into the load-lock system, it was etched by boiling in mixed acid, i.e., $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 = 9:1$ by volume for 1 h (the same method as that used by Ando *et al.*⁽²⁾), washed with 18 mega-ohm-cm ultrapure water, and blown dry by pure nitrogen gas.

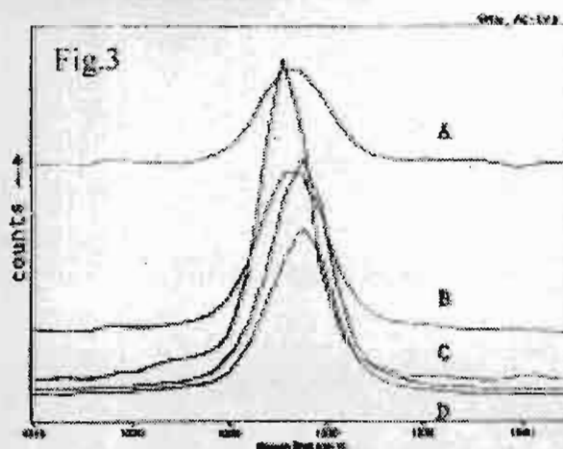
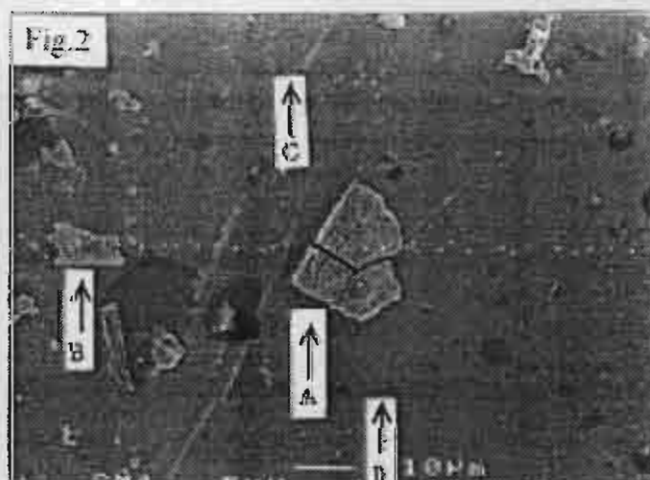
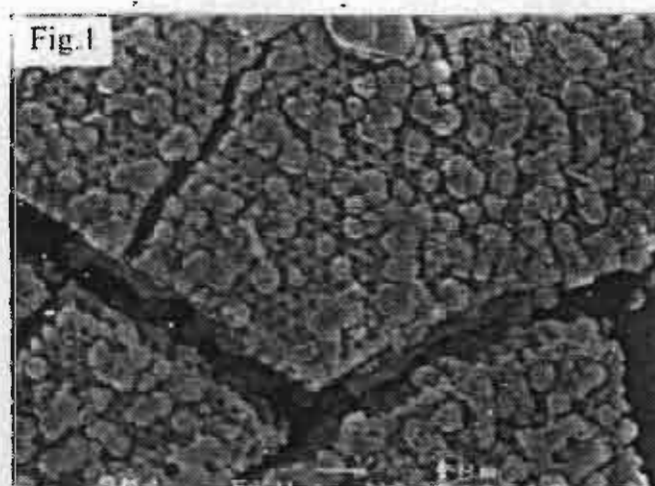
The diamond substrate was loaded into the load-lock chamber which was evacuated by turbomolecular pump under pressure from the growth chamber of 2.7×10^{-8} millibar. The diamond substrate was transferred into the center of the growth chamber through the gate valve. Before the CVD process started, the diamond surface was etched with argon ions for 15 minutes. The growth

condition parameters were 2×10^{-1} millibar, 10 hours deposition time with a.c. 50 Hz sputtering assisted chemical vapour deposition from methane gas during glow discharge by a.c. power, 3.2 kV, 38 mA.

Laser Raman microprobe spectrometer with reflected optical microscope was used to detect the Raman spectrograph in the same area as the "microgrid- shaped" diamond crystals similar to a "beehive", as shown in FE-SEM image in Fig.1. The Raman spectrographs from 4 different points (A,B,C, and D) from FE-SEM image are shown in Fig. 2, and overlayed with standard(std) diamond Raman spectrograph showing small shifts as shown in Fig.3. The peak position has been measured at the position of the centre at the full width at half maximum intensity (FWHM). The 4 different points give Raman peaks of points A,B,C, and D at 1332.35 , 1332.10 , 1332.72 , and 1332.72 cm^{-1} respectively. The FWHM of Raman peaks of points A,B,C, and D are 4.25 , 4.25 , 3.62 , and 3.62 cm^{-1} respectively. The standard diamond gives a Raman peak at 1331.85 cm^{-1} , and FWHM is 3.0 cm^{-1} . Small shifts in the band wavenumber have been related to the stress state of crystallites and deposited films.

REFERENCES

1. V. Amornkitbamrung : New Diamond and Frontier Carbon Technology Vol.9, No.4 (1999) xxx.(in press).
2. T. Ando, H. Haneda, M. Akaishi, Y. Sato and M. Kamo: Diamond Relat. Mater. Vol.5 (1996) 34.



POSTER

7th International Conference on New Diamond Science & Technology

23-28 July 2000

City University of Hong Kong,
Hong Kong

PROGRAM & ABSTRACTS

Supported by π
Innovation and Technology Commission,
Hong Kong Government

Japan New
Diamond
Forum



超金剛石及
先進薄膜中心
Center Of Super-Diamond
and Advanced Films



香港城市大學
City University
of Hong Kong

Session 15: Posters & Mini-trade Exhibition

Chairmen:

C.S. Lee (City University of Hong Kong, Hong Kong),
L.K.Y. Li (City University of Hong Kong, Hong Kong)

Session 15A: Growth and Processing

- 15a.1 111-Oriented Growth of Diamond on Ir/CaF₂/Si(111) Substrates by Electron Cyclotron Resonance Nucleation and Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition.
C. H. Lee, L. S. Hung, I. Bello and S. T. Lee
(COSDAF, University of Hong Kong, Hong Kong)
- 15a.2 Analysis of Carbon Conversion Efficiency and Heat Transfer Characteristics in Microwave-Assisted Diamond Chemical Vapor Deposition
D. S. Dandy¹, R. Campbell,² J. E. Butler³ and A. Srinivasan²
(¹Colorado State University, USA), (²Geo-Centers, Inc., USA),
(³Naval Research Laboratory, USA)
- 15a.3 Charged Cluster Model as a Growth Mechanism of CVD Diamond
N.M. Hwang^{1,2}, I.D. Jeon¹, H.S. Ahn¹ and D.Y. Kim¹
(¹Seoul National University, South Korea),
(²Korea Research Institute of Standards and Science, South Korea)
- 15a.4 Diamond Films Grown by a 60 kW Microwave Plasma CVD System
T. Tachibana¹, Y. Ando¹, A. Watanabe¹, Y. Nishibayashi¹, K. Kobashi¹, T. Hirao² and K. Oura²
(¹FCT Project/JFCC, Japan)
(²Osaka University, Japan)
- 15a.5 Diamond Single Crystals Kinetic Growth with Using of a Set Seeds
S. A. Ivakhnenko, O. A. Zanevsky, I. S. Belousov
(Institute for Superhard Materials Ukrainian Academy of Sciences, Ukraine)
- 15a.6 Diamond Synthesis on Large Area of Silicon Substrate by a Combination Method
B. Y. Miao, Q. Huang, B. Zhang, L. J. Fan, Q. J. Zheng (Southeast University, Nanjing)
- 15a.7 Early Stages of Diamond Growth on an Epitaxied Ir Layer Studied by Electron Spectroscopies (AES, XPS).
J. C. Arnault, S. Pecoraro and F. L. Normand
(Institute de Physique et Chimie de Strasbourg, France)
- 15a.8 Effect of Substrate Holder Boundaries on Diamond Nucleation by Biasing in Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition
T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno (Nagoya Institute of Technology, Japan)
- 15a.9 First Stages of Diamond Nucleation on Iridium
F. Hörmann, H. Roll, M. Schreck and B. Stritzker
(Universität Augsburg, Institut Für Physik, Germany)
- 15a.10 Hot Filament Chemical Vapor Deposition of Diamond Films on Ion-beam nitrided Steel
N. G. Shang, Z. F. Zhou, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee
(COSDAF, City University of Hong Kong, Hong Kong)
- 15a.11 Hot Filament Chemical Vapor Deposition and Alternating Current Assisted Chemical Vapor Deposition for Diamond Thin Film Production
V. Amornkitbamrung (Khon Kaen University, Kohon Kaen)

Hot filament chemical vapour deposition and alternating current assisted chemical vapour deposition for diamond thin film production

V. Amornkitbamrung

Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Thailand
40002, Thailand. email: vittaya@kku1.kku.ac.th

In this study, a system for the efficient production of diamond thin films is developed. Films can be produced both by hot filament chemical vapour deposition (HF-CVD) and alternating current assisted chemical vapour deposition (AC-CVD), or by a hybrid of the two methods at the same time. It is a system that can measure the partial pressure of mixed gases, such as methane, hydrogen and oxygen. The sample can also be changed without disrupting vacuum because it incorporates a load-lock system. The temperature of the hot filament and the substrate can be measured externally using an optical pyrometer, thus enabling greater variation of parameters such as temperature, pressure, ratio of gas flows and constitution of gas mixture. This will allow the reproducible production of diamond thin films in the future. Thirty-one diamond thin film samples were prepared in this project. It was found that the production of thin film on diamond substrate by vapour-phase epitaxy (VPE) depends on the thickness of oxide layer and the method of the oxide layer removal. However since the number of samples is small, the optimal parameters for complete epitaxy have not been found. More samples must be prepared in order to remove finely tune the parameters that are involved in finding the optimum set of parameters.

Key words: hot filament, alternating current, chemical vapour deposition, thin film diamond, homoepitaxial, vapour-phase epitaxy, XPS, Raman, SEM

Hot Filament Chemical Vapour Deposition and Alternating Current Assisted Chemical Vapour Deposition for Diamond Thin Film Production

Vittaya Amornkitbamrung, Ong-On Topon and Wirat Jarernboon

Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

email:vittaya@kku1.kku.ac.th, Phone: (66)(43)246534-39ext.2248, Fax: (66)(43)244416

Keywords: hot filament, alternating current, chemical vapour deposition, thin film, diamond, DLC, homoepitaxial, vapour-phase epitaxy, XPS, Raman, SEM

Abstract

In this study a system for the efficient production of diamond and diamond-like carbon (DLC) thin film is produced. Films can be produced both by hot filament chemical vapour deposition (HF-CVD) and alternating current assisted chemical vapour deposition (AC-CVD), or by a hybrid of the two methods at the same time. It is a system that can measure the partial pressure of mixed gases, such as methane, hydrogen and oxygen. The sample can also be changed without disrupting vacuum because it incorporates a load-lock system. The temperature of the hot filament and the substrate can be measured externally using an optical pyrometer, thus enabling greater variation of parameters such as temperature, pressure, ratio of gas flows and constitution of gas mixture. This will allow the reproducible production of diamond and DLC thin films in the future. Thirty-one diamond thin film and twenty DLC thin film samples were prepared in this project. It was found that the production of diamond thin film on diamond substrate by vapour phase epitaxy (VPE) depends on the amount of oxide layer and the method of removing the oxide layer. The quality of DLC thin film depends on the chemical etching time. However since the number of samples is small, the optimal parameters for complete epitaxy and high quality DLC thin film have not yet been found. More samples must be prepared in order to more finely tune the parameters that are involved to find the optimum set of parameters.

1. Introduction

There are many techniques[1] which have succeeded in diamond and DLC thin film preparation such as chemical vapour deposition(CVD) from hydrocarbon gas cracking by using microwave, r.f., hot filament energy sources; or a.c., d.c. sputtering from graphite target and carbon ion beam deposition. The r.f. hydrocarbon gas discharge technique[2] gives DLC films which have some impurity contamination from electrode material. Ion beam techniques[3] can eliminate impurities by using sophisticated technology. The present authors introduced a simple hybrid alternative method composed of a.c. 50 Hz sputtering from dual graphite targets and chemical vapour deposition from $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ mixed gas, is called AC-CVD; and hot filament chemical vapour deposition, is called HF-CVD. The a.c. 50 Hz sputtering is similar to the method of Koinuma et al.[4] using for

deposition of high T_c superconducting thin films. The a.c. 50 Hz sputtering technique was used successfully in deposition of DLC on various substrates[5] and the a.c. 50 Hz sputtering-MPCVD hybrid technique has succeeded in deposition of DLC on ZnSe infrared windows[6]. In this paper we discuss the sputtering-CVD hybrid system growth procedures; the compositional characterization of films on Si and diamond substrates; surface morphology by scanning electron microscope. The influence of the argon ions etching the diamond surface and chemical etching Si surface on the growth process is also discussed.

2. Experimental details

Plan view diagram of the a.c. 50 Hz sputtering-CVD hybrid system is shown in Fig.1. The 12 inch diameter cylindrical growth chamber was made of stainless steel type no. 316. In this system we flow all processing gases in the horizontal manner. In this experiment we introduced a substrate holder guide rod also made of stainless steel horizontally too. The substrate holder plate was made of high purity gold to reduce impurity contamination, especially oxide species. We monitored the substrate temperature by the chromel-alumel thermocouples. The thickness monitor was close to the substrate position to measure the suitable growth condition for diamond deposition. We detected the relative partial pressures of gases such as H_2 , CH_4 , and O_2 during processing by sampling gas from the growth chamber through a bypass fine metering control valve.

The diamond substrates, (100) orientation face with size 2.5 mm x 2.5 mm x 0.3 mm in size, type Ib (Sumitomo Electric Co., Japan) were first solvent-cleaned using acetone and methanol in an ultrasonic water bath, and rinsed with deionized (18 Megaohm-cm) water. The substrates were dried in a stream of nitrogen gas. After solvent-cleaning treatment, the substrates were treated in boiling mixtures of H_2SO_4 and HNO_3 , 9:1 by volume, for 1 hour the same as a work of Ando et al. [7] to remove metallic and graphite impurities, then washed thoroughly in deionized (18 Megaohm-cm) water.

The Si (100) wafer, 25.4 mm in diameter and 0.45 mm in thickness, was sectioned into specimens 10 mm x 10 mm and cleaned with acetone and methanol in an ultrasonic cleaner for 1 h in each solvent, rinsed with deionized water and dried with dry nitrogen. The clean Si substrate was etched with lactic acid : HNO_3 : HF by volume for 10 minutes and rinsed with deionized water until neutralized, then dried with dry nitrogen.

The growth chamber was evacuated by combined turbomolecular and titanium pump until the ultimate pressure of about 10^{-8} torr. The substrate was loaded into the load-lock chamber which was evacuated by turbomolecular pump. The substrate was

transferred into the center of the growth chamber through the gate valve. The growth condition parameters of some samples are summarized in Table 1.

3. Results and Discussion

Fig.2 (a), (b) show the surface morphology from SEM images. For AC-CVD process, Fig.2(a) shows the facet edges which are registered along the same directions for different flat crystals. Hence, the growth is epitaxial, not randomly seeded. For HF-CVD process, Fig.2 (b) shows a diamond crystal which has a facet edge parallel to the substrate.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to study the diamond surface before and after diamond deposition by AC-CVD and HF-CVD methods. The XPS results were comparative analyzed with other works [8-13] are summarized in Table 2. The important peaks are at 284-285 eV, 286.8 eV and 288 eV for C-C, C-OH, and C-O bonding, respectively. XPS results are shown in Fig.3. HF-CVD shows C1s peak at about 285 eV. There is no significant difference between 30 and 60 minutes heat treatment of substrate surface at 4×10^{-3} torr deposition pressure as shown in Fig.3(a). In AC-CVD there is C1s peak at 284-285 eV with 15 minutes etching with Argon ion, 5.7×10^{-1} torr in deposition pressure, but in the 60 minutes Argon ion etching, at 1.8×10^{-2} torr deposition pressure, there is another peak at about 286.6 eV which should be from C-OH bonding during deposition because of higher deposition pressure as shown in Fig.3(b).

The laser Raman microprobe spectrometer, renishaw Model Ramascope 2000, with laser beam from the laser diode set at 782 nm wavelength was used to investigate the chemical structure of thin films or crystallites through an optical with 500x magnification for the most of all samples.

The impurity in thin film was not detected by EDS technique in SEM, except oxygen and gold which should come from gold coating for SEM experiment.

4. Conclusions

The AC-CVD method appears to be promising for diamond thin film production in more effective than HF-CVD in epitaxial growth.

Acknowledgment

The authors wish to thank the Thailand Research Fund (TRF) and Khon Kaen University for financial support of this research under contract no.RSA/19/2543. We thank Dr. Yoichiro Sato so much from NIRIM, Tsukuba, Japan for supporting the synthetic diamond plates for standard calibration in characterization. The Metallurgy

Department, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand is also thanked for helping with the XPS characterization.

References

- [1] J.C. Williams, *Status and applications of diamond and diamond-like materials: emerging technology*, National Research Council Rep. NMAB-445, 30 April 1990, (National Materials Advisory Board, Committee on Superhard Materials) National Academic Press.
- [2] H Vora and T.J. Moravec, *J. Appl. Phys.*, 52 (1981) 6151.
- [3] M. Kitabatake and K. Wasa, *J. Vac. Sci. Technol., A* 6(1988) 1793.
- [4] H. Koinuma, M. Kawasaki, M. Funabashi, T. Masegawa, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Fueki, *J. Appl. Phys.*, 62 (1987) 1524.
- [5] V. Amornkitbamrung and N. Suttisiri, *Surface and Coating Technology*, 47 (1991) 533.
- [6] V. Amornkitbamrung and N. Suttisiri, Applications of Diamond Films and Related Materials: Third International Conference, 1995, pp.793-796, Editors: A. Feldman, Y. Tzeng, W.A. Yarbrough, M. Yoshikawa, and M. Murakawa.
- [7] T. Ando, H. Haneda, M. Akaishi, Y. Sato and M. Kamo, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 34.
- [8] D.N. Belton and S.J. Schmieg, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 2353.
- [9] P. Reinke, J.E. Klemberg-Sapieha and L. Matinu, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 5754.
- [10] J. Shirafuji, Y. Sakamoto, A. Furukawa, H. Shigeta and T. Sugino, *Diamond Relat. Mater.*, 4 (1995) 984.
- [11] N. Yokonaga, Y. Katsu, T. Machida, T. Inuzuka, S. Koizumi and K. Suzuki, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 43.
- [12] C. Benndorf, S. Hadenfeldt, W. Luithardt and A. Zhukov, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 784.
- [13] P. Karve, J.P. Pal, S.C. Patil, A.A. Kulkarni, S.M. Kanetkar, N. Parikh, B. Patnaik and S.T. Kshirsagar, *Diamond Relat. Mater.*, 5 (1996) 1527.

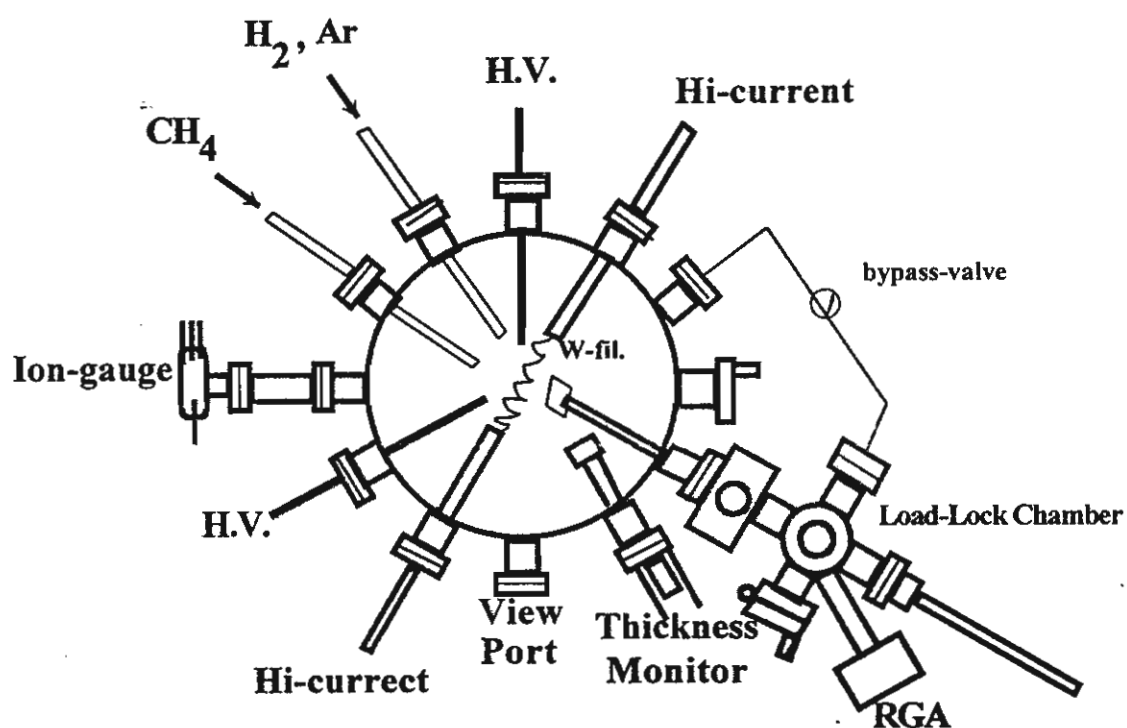
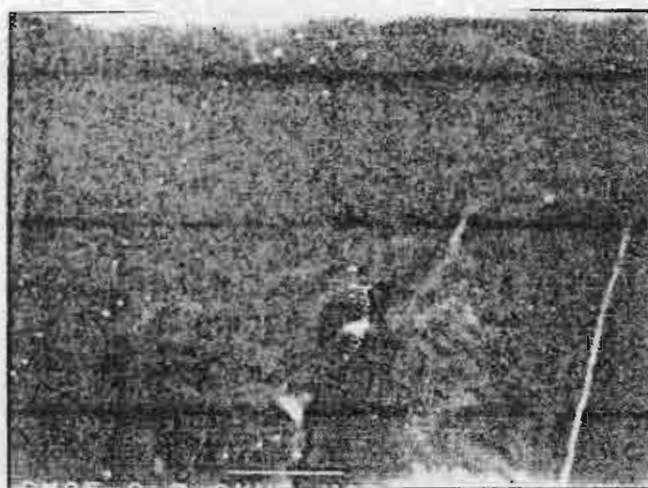


Fig.1 A schematic of the alternating current graphite electrodes (ACGE) sputtering + hot filament (HF) CVD hybrid system; H.V. = high voltage feedthroughs, Hi-current = high current feedthroughs, W-fil. = tungsten filament, RGA = residual gas analyzer.



(a)



(b)

Fig. 2 SEM images (a) from AC-CVD and (b) from HF-CVD processes.

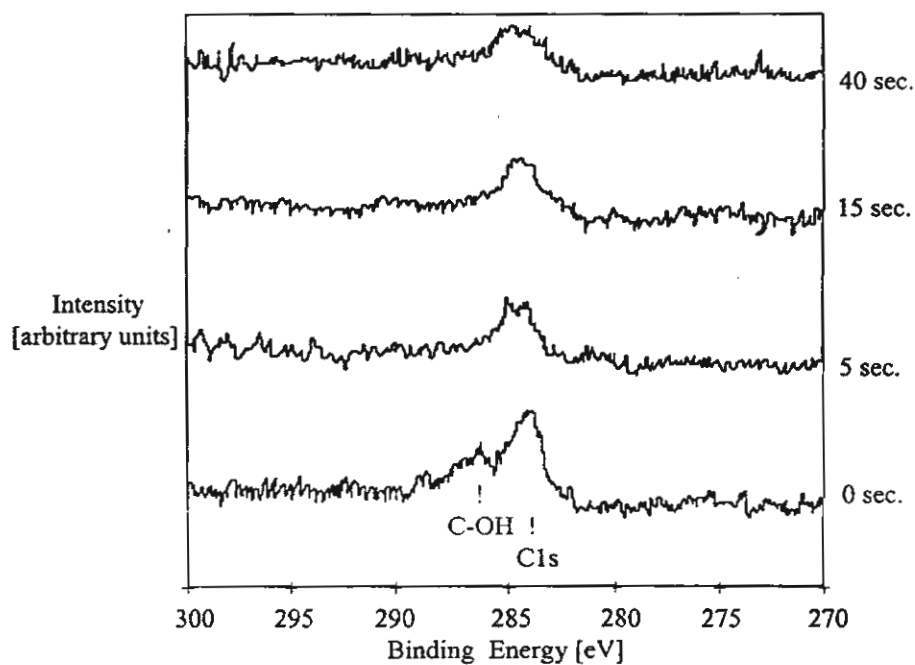


Fig.3 (b) XPS of sm16 from AC-CVD process in 0, 5, 15 and 40 seconds argon ion etching in preparation chamber of XPS setup.

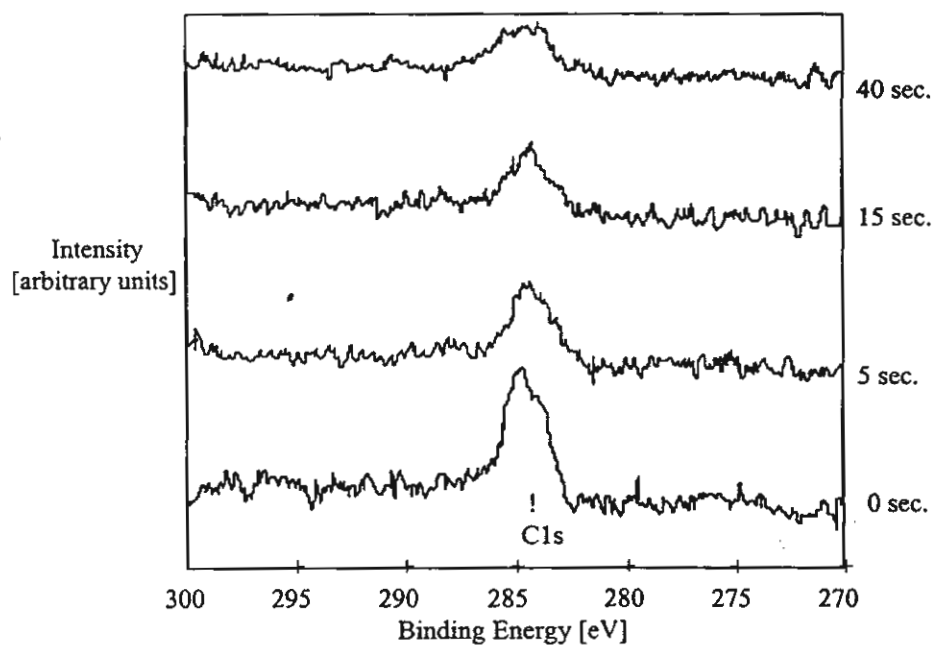


Fig. 3 (a) XPS of sm8 from HF-CVD process in 0, 5, 15, and 40 seconds argon ion etching in preparation chamber of XPS setup.

Table 1 Summary of preparation conditions in this study.

sample no.	base pressure (torr)	surface treatment	deposition technique	deposition time	deposition pressure (torr)
sm6	6.1×10^{-8}	15 min. heat	HF-CVD	5 hours	3.5×10^{-1}
sm14	7.8×10^{-8}	30 min. heat	HF-CVD	5 hours	3.2×10^{-1}
sm12	7.8×10^{-8}	30 min. heat	HF-CVD	5 hours	3.7×10^{-2}
sm5	5.9×10^{-8}	30 min. heat	HF-CVD	5 hours	3.9×10^{-3}
sm8	1.9×10^{-8}	60 min. heat	HF-CVD	5 hours	4.3×10^{-3}
sm9	1.8×10^{-8}	15 min. Ar etch	AC-CVD	5 hours	5.7×10^{-1}
sm13	3.1×10^{-8}	30 min. Ar etch	AC-CVD	5 hours	3.5×10^{-1}
sm15	2.8×10^{-8}	45 min. Ar etch	AC-CVD	5 hours	2.2×10^{-2}
sm16	2.1×10^{-8}	60 min. Ar etch	AC-CVD	5 hours	1.8×10^{-2}

Table 2 Comparison XPS results between our work and other work from literature reviews [8-13].

comment	C-O bonding	hydrocarbon bonding	C-C bonding	References
natural diamond (111)	-	-	284.3 eV (1x1)	Shirafuji (1995) refer Pate (1986)
natural diamond (111) anneal 1100 C	-	-	284.8 eV (2x1)-(2x2)	Shirafuji (1995) refer Pate (1986)
CVD diamond	285.5-286.8 eV	285.3 eV adsorbed hydrocarbon	284.8 eV	D.N. Belton (1990)
CVD diamond	-	-	284.6 eV	Reinke (1994)
CVD diamond anneal + O ₂ plasma	289.9 eV	288.7 eV, C-OH	287.2 eV	Shirafuji (1995)
CVD diamond anneal	288.9 eV	287.8 eV, C-OH	286.4 eV	Shirafuji (1995)
CVD diamond anneal + Ar etch	288.2 eV	287.0 eV, C-OH	285.4 eV	Shirafuji (1995)
CVD diamond	-	-	284.4 eV	N. Yokonaka (1996)
CVD diamond	288.1 eV	-	284.6 eV	Karve (1996)
CVD diamond	287.3 eV	-	284.2 eV	C. Benndorf(1996)
CVD diamond	-	286.8 eV AC-CVD	284-285 eV AC-CVD, HF -CVD	present work
synthetic diamond (100)	288 eV before Ar etch	-	284-285 eV after Ar etch	present work

Session P2.05: Diamond-Like Carbon

- P2.05.1** Surface and quality modification of diamond-like carbon films by CO₂ laser heating assisted hot filament chemical vapour deposition
V.Amornkitbamrung and Ong-On Topon
(Department of Physics, Khon Kaen University, Thailand)
- P2.05.2** The use of multiplex IBM/PACVD method in the preparation of diamond-like films on metal substrates
F.Cerny, J.Gurovic, D.Palamarchuk and M.Zoriy
(Department of Physics, Czech Technical University, Czech Republic)
- P2.05.3** Morphological and structural study of plasma deposited fluorocarbon films at different thickness
G.Cicala¹, A.Milella², F.Palumbo¹, P.Favia² and R.d'Agostino²
(¹Istituto di Metodologie Inorganiche e dei Plasmi, Universita di Bari, Italy)
(²Dipartimento di Chimica, Universita di Bari, Italy)
- P2.05.4** Molecular dynamics simulations of structure in plasma deposited diamond-like alloys
N.C.Cooper¹, M.M.M.Bilek¹, N.A.Marks¹, D.G.McCulloch²,
D.R.McKenzie¹ and A.R.Merchant²
(¹Department of Applied and Plasma Physics, The University of Sydney, Australia)
(²Department of Applied Physics, RMIT University, Australia)
- P2.05.5** A comparative study between pure and aluminium containing amorphous carbon films using FCVA with high substrate pulse biasing
D.Sheeja, B.K.Tay, L.Yu and S.P.Lau
(School of Electrical and Electronic Engineering, Nanyang Technological University, Singapore)
- P2.05.6** Hard Amorphous carbon-fluorine films deposited by PECVD using C₂H₂-CF₄ gas mixtures as precursor atmospheres
L.G.Jacobsohn¹, M.E.H. Maia da Costa¹, V.J.Trava-Airoldi² and F.L.Freire Jr.¹
(¹Departamento de Fisica, Pontificia Universidade Catolica do Rio de Janeiro, Brazil)
(²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Brazil)



8th International Conference
New Diamond Science and Technology
2002

Sunday 21st to Friday 26th July 2002

The University of Melbourne
Australia

Wed. 24 July 2002, 1.00 p.m., Dr. Paul, 4th floor

P2.05.1

Surface and quality modification of diamond-like carbon films by CO₂ laser heating assisted hot filament chemical vapor deposition

V. Amornkitbamrung and Ong-On Topon

Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University,
Khon Kaen 40002, Thailand

The infrared CO₂ laser was used for regional heating to study the heat effect on HF-CVD of DLC formation on Si(100) face substrates. The micro-Raman spectrometer and scanning electron microscope were used for characterization of the chemical bonding types and surface morphology. The silicon substrate was loaded into the load-lock system and manually transferred into the ultra high vacuum chamber at a pressure of 10⁻⁸ mbar, evacuated by means of combined titanium sublimation and turbomolecular pump for keeping the silicon surface clean before the deposition process was started. The tungsten filament temperature was about 1850-1950 °C, detected by optical pyrometer. The substrate surface temperature was about 450-500 °C, detected by the chromel-alumel thermocouple. A CO₂ laser beam, 2 mm in diameter, continuous wave, was used to heat the substrate for a further 20 minutes. The power of laser was varied by biasing the CO₂ laser tube at three different input currents, 6, 7, and 8 mA which raised the temperature of the substrate locally by 25, 45 and 55 °C respectively. At the medium laser power, the central laser beam region had a broad Raman peak centered at 1438 cm⁻¹ which had higher intensity than D-peak(1365cm⁻¹) and G-peak(1720cm⁻¹) at the outer region. It can be concluded that this region had good quality DLC. This moderate high frequency peak corresponds to the four-fold rotation symmetry atoms in the amorphous carbon network from the tight-binding molecular dynamic simulation of C.Z. Wang and K.M. Ho¹. The SiC Raman sharp peak at 765 cm⁻¹ was observed. This should be a phase at the interface between DLC film and Si substrate. We observed this interface region in the cross-sectional SEM image. In this Raman spectrograph a small peak about 1080 cm⁻¹ was observed, which may be the nanocrystalline diamond phase which corresponds to some nano-DLC particles observed by SEM.

1. C.Z. Wang and K.M. Ho, Structure, Dynamics, and Electronic Properties of Diamondlike Amorphous Carbon. Phys. Rev. Lett.,71(1993)1184.

Surface and quality modification of diamond-like carbon films by CO₂ laser heating assisted hot filament chemical vapor deposition



V. Amornkitbamrung and Ong-On Topon

Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University,
Khon Kaen 40002, Thailand

An infrared CO₂ laser was used for regional heating to study the heating effect on HF-CVD of DLC formation on Si(100) face substrates. The micro-Raman spectrometer and scanning electron microscope were used for characterization of the chemical bonding types and surface morphology. The silicon substrate was loaded into the load-lock system and manually transferred into the ultra high vacuum chamber at a pressure of 10⁻⁸ mbar, evacuated by means of combined titanium sublimation pump (TSP) and turbomolecular pump (Fig.1) for keeping the silicon surface clean before the deposition process was started. The tungsten filament temperature was about 1850-1950 °C, detected by optical pyrometer. The substrate surface temperature was about 450-500 °C, detected by chromel-alumel thermocouple (TC). A CO₂ laser beam, 2 mm in diameter, continuous wave, was used to heat the substrate for a further 20 minutes. Ultrapure H₂ was flowed into the chamber with a flow rate about 200-215 sccm, followed by flowing CH₄ gas with flow rate about 0.40-0.50 sccm. The power of the laser was varied by biasing the CO₂ laser tube at three different input currents, 6, 7 and 8 mA which raised the temperature on the substrate locally by 25, 45 and 55 °C respectively. These raising temperatures were calculated by the heat conduction equation.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T$$

Where k is the thermal conductivity and T denotes the temporal and spatial distribution of temperature. The deposition conditions were 5 hours and 21-25 mbar of pressure.

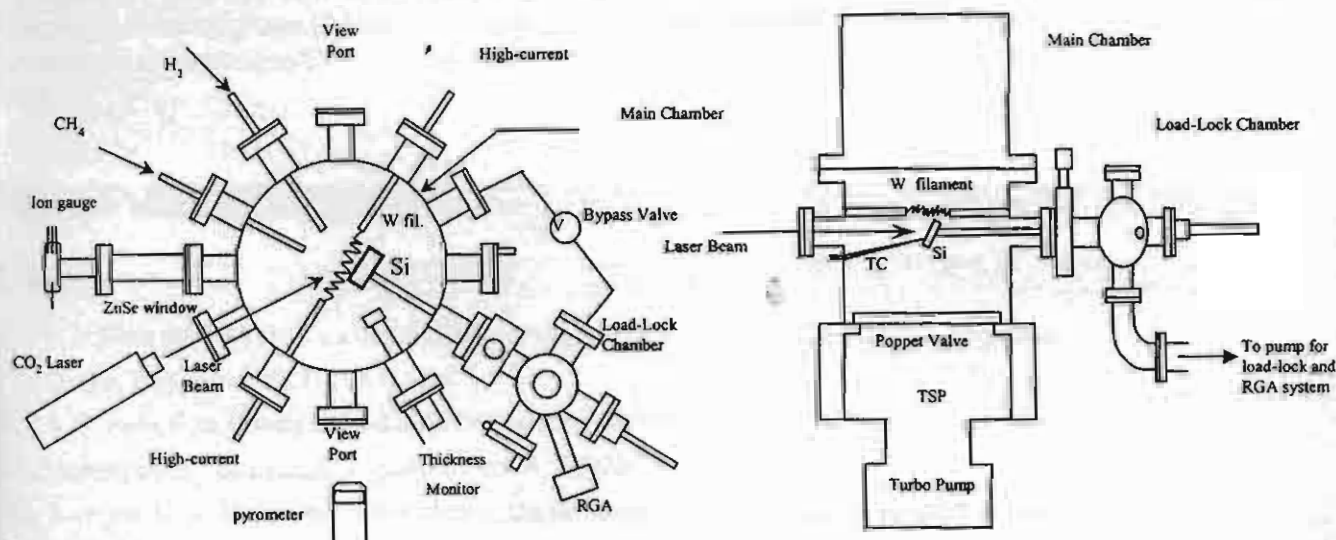


Fig. 1. Plane and sideview diagram of CO₂ laser heating assisted HF-CVD system.

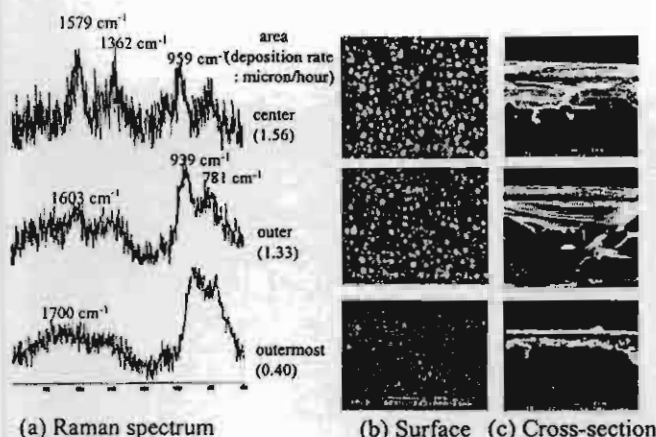


Fig. 2 (a) Raman spectrum (b) surface morphology and (c) cross-section of the low-power laser film has particle size 0.12 micron

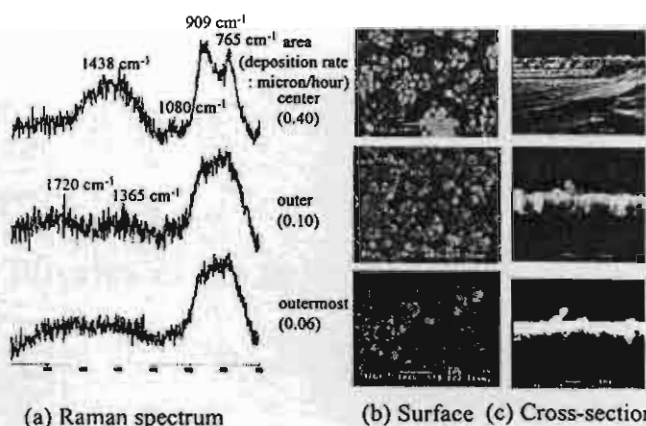


Fig. 3 (a) Raman spectrum (b) surface morphology and (c) cross-section of the medium-power laser film has particle size 0.20 micron

Results

The Raman spectrographs, SEM pictures of surface and cross-section in these deposition conditions are shown in Fig. 2, 3 and 4. For medium laser power, at the central laser beam region a broad Raman peak centered at 1438 cm^{-1} was detected which had more intensity than D-peak (1365 cm^{-1}) and G-peak (1720 cm^{-1}) at the outer region. It can be concluded that this region had a good quality of DLC. This moderate high frequency peak corresponds to the four-fold rotation symmetry atom in amorphous carbon network from the tight-binding molecular dynamic simulation of C.Z. Wang and K.M. Ho[1]. The SiC Raman sharp peak at 765 cm^{-1} observed should be due to a phase at the interface between DLC film and Si substrate. We observed this interface region in the cross-sectional SEM image. In this Raman spectrograph a small peak about 1080 cm^{-1} was observed. This may be nanocrystalline or amorphous diamond phase [2,3] in cluster which corresponds to some nano-DLC particles observed by SEM.

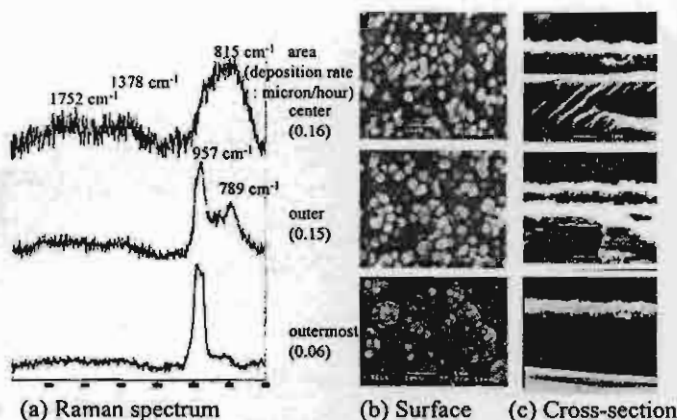


Fig. 4 (a) Raman spectrum (b) surface morphology and (c) cross-section of the high-power laser film has particle size 0.25 micron

Conclusion

In DLC deposition by laser assisted HFCVD, the temperature had more effect on pure DLC phase and homogenous surface. We observed the most homogenous DLC deposition condition for coating on Si substrate which can be applied for development of solar cell efficiency improvement.

This work was supported by the Thailand Research Fund : contract number RSA/19/2543.

Reference

1. C.Z. Wang and K.M. Ho, *Structure, Dynamics, and Electronic Properties of Diamondlike Amorphous Carbon*. Phys. Rev. Lett., 71 (1993) 1184.
2. A. V. Rode, E. G. Gamaly and B. Luther-Davies, *Formation of Cluster-assembled Carbon Nano-foam by High-repetition-rate Laser Ablation*. Appl. Phys. A, 70(2000) 135.
3. S. Praver, K. W. Nugent and D. N. Jamieson, *The Raman Spectrum of Amorphous Diamond*. Diamond Relat. Mater., 7(1998) 106.

Proceedings of the Thai Physics in the next century

December 22-23, 2000
Chulalongkorn University
Bangkok
THAILAND

Editors:

Virulh Sa-yakanit
Chanin Churrahmun

Forum for Theoretical Science (FTS), Department of Physics,
Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, THAILAND



Support by:

The National Research Council of Thailand

TABLE OF CONTENTS

	Page
<i>Biological Physics</i>	1-18
Virulh Sa-yakanit and Piyapol Anubuddhangkura	
<i>Generalized Calculation of and Interferometer with Signal Processing Applications</i>	19-26
S. Suchat, T. Charnuwong and P.P. Yupapin	
<i>Effect of Firing Temperature on Phase Transformation and Microstructure Development in Lead Titanate Ceramics</i>	27-31
A. Udomporn, S. Ananta and T. Tunkasiri	
<i>Real Time Physics: Motion Studies</i>	32-39
Tharest Thanakitivirun and David Wheeler	
<i>Algebraic description of the core-plus-alpha-particle cluster states of the ^{44}Ti nucleus</i>	40-45
A. Intasorn, J. Cseh, G. Levai and K. Kato	
<u><i>Initial Diamond Growth Study of the Chemical Vapour Deposition Process by CO₂ Laser Heating</i></u>	46-51
Vittaya Amornkitbamrung, Ong-On Topan and Wirat Jarernboon	
<i>Interband Transition Studies on Er-δ doped InP by Photocurrent Spectroscopy</i>	52-59
Wisanu Pecharapa and Jiti Nukeaw	
<i>Harmonics By DSP: Quick, Accurate and Reproducible</i>	60-64
Tharest Thanakitivirun, Vittaya Tipsuwanporn and David Wheeler	
<i>Microstructure of BaTi₄O₉ Prepared by Solid State Reaction Method</i>	65-71
S. Tangjuank, T. Tunkasiri and S. Ananta	
<i>Characteristic of Polymer Membrane: The Effect of DC Voltage on Diffusion Potentials</i>	72-82
Pikul Wanichapichart, Wanida Sumethakulawat and Amnuoy Keawpiboon	
<i>A Coherence Length Shortening of Long Coherence Laser Beam For Interferometric Use</i>	83-91
P.P. Yupapin	
Appendix	

Initial Diamond Growth Study of the Chemical Vapour Deposition Process by CO₂ Laser Heating

Vittaya Amornkitbamrung, Ong-On Topon and Wirat Jareenboon.

Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University,
Khon Kaen 40002, Thailand

Key words: CO₂ laser, hot filament, XRD

Abstract

Initial diamond growth was studied in a UHV chamber at an ultimate pressure of 10^{-8} Torr by online monitoring of the gas mixture composition with a quadrupole mass spectrometer during the deposition process. The CH₄-H₂ mixed gas, hot filament chemical vapour deposition method was used in diamond thin film deposition on silicon (100) substrate in a temperature range of 1,700-1,800 °C and 20 millibar deposited pressure. A CO₂ laser beam was used to raise the temperature locally on the substrate surface. The crystal shape and surface morphology were observed by optical microscope. An X-ray diffractometer was used to study the stress over the sample by observing the (311) silicon diffracted peak shift at some incident X-ray beam glancing angles. The stress distribution on the irradiated sample is more homogeneous than the normal sample.

1. Introduction

Diamond is a material which has unique properties better than other materials in many ways such as optical transparency from X-rays to infrared radiation, high thermal conductivity five times that of copper, inert for chemical agents, extreme hardness and can withstand radioactivity. It is a good insulator, but it can be doped to become a semiconductor for device applications in an aggressive corrosion, high temperature and high radiation environment.

A laser was used to assist chemical vapour deposition for improved homogeneity, adhesion to substrate, surface smoothness, and electrical properties [1]-[8].

In this research, a CO₂ laser was used to assist the hot filament chemical vapour deposition (HF-CVD) of diamond thin film on silicon (100) at a low pressure, 10-30 mbar. The optical microscope and X-ray diffractometer were used to observe surface morphology and stress distribution respectively.

2. Experimental Procedure

A Si(100) wafer, p-type, 1 inch in diameter and 0.30 mm in thickness, was sectioned into specimens 10 mm x 10 mm and cleaned with acetone and methanol in an ultrasonic cleaner for 1 hour in each solvent, rinsed with deionized water and dried with dry nitrogen for a few minutes. The silicon substrate was loaded into the load-lock

system and manually transferred into the ultra high vacuum chamber at a pressure of 10^{-8} Torr, evacuated by means of combined titanium sublimation and turbomolecular pump, as show in the photograph of the system in Fig.1. The silicon substrate was about 1-2 mm from a tungsten filament circular coil and the substrate was " in situ " thermally cleaned with thin hot filament for 1 hour. The filament temperature was about 1,600-1,800°C, detected by optical pyrometer. The substrate surface temperature was about 500-600 °C, detected by the chromel-alumel thermocouple. A CO₂ laser beam, 1 mm in diameter, continuous wave, was used to heat the substrate for a further 20 minutes. Ultra pure H₂ gas was flowed into the chamber with flow rate about 180-200 sccm, followed by flowing CH₄ gas with flow rate about 0.35-0.50 sccm. The conditions for thin film deposition on seven Si (100) samples are summarized in Table 1.

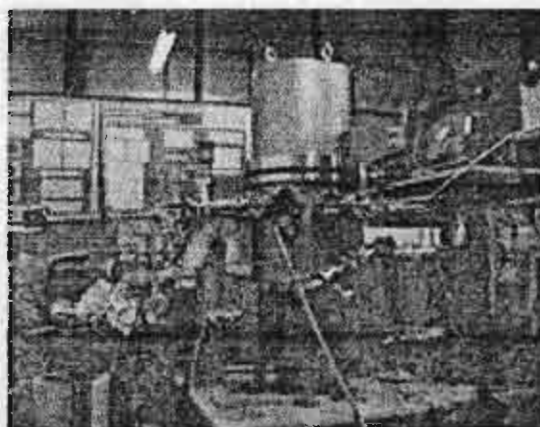


Fig. 1 The photograph of the system.

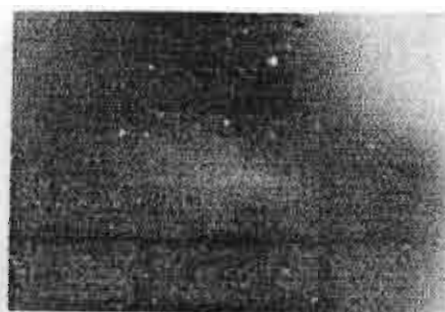
Table 1 Summary of preparation conditions.

Sample	Pressure (mbar)	T _{filament} (°C)	T _{substrate} (°C)	H ₂ rate (sccm)	CH ₄ rate (sccm)	Deposition time	CO ₂ laser time
DIL01	30	1,650	400	180	0.35	3 hr	3 hr
DIL02	10	1,675	555	210	0.45	4 hr	2 hr
DIL03	25	1,700	555	190	0.40	4 hr 40 min	4 hr
DIL04	20	1,600	560	190	0.50	10 hr	10 hr
DIL05	20	1,800	580	180	0.40	10 hr	-
DIL06	25	1,800	600	180	0.45	20 hr	-
DIL07	20	1,850	570	180	0.50	20 hr	None

The surface morphology of the deposited diamond was observed by optical microscope, 100x and 400x magnifications. Results are shown in Fig.2



(a)



(b)

Fig. 2 The surface morphology of the deposited diamond was observed by optical microscope (a) 400x of DIL01 (b) 100x of DIL02

The deposited thin film was structurally analyzed by means of a parallel beam X-ray diffractometer, using a power of 40 kV, 35 mA from Cu anode X-ray tube, with a divergence slit width of $1/6^\circ$. The results were analyzed by comparing peaks with ASTM standard values as shown in Table 2.

Table 2 Summary of d-spacings, observed values and ASTM standard.

Material (hkl)	ASTM standard ° (Å)	DIL01 ° (Å)	DIL02 ° (Å)	DIL03 ° (Å)	DIL04 ° (Å)	DIL05 ° (Å)	DIL06 ° (Å)	DIL07 ° (Å)
SiO ₂ (101)	3.343	-	-	-	3.1246	-	-	-
β-SiC(310)	2.510	2.5225	-	-	-	-	-	-
SiC(101)	2.360	-	-	-	2.3562	2.3394	2.3733	2.3480
α-SiC(018)	2.320	-	-	-	2.3562	2.3394	2.3733	2.3480
SiC(018)	2.317	-	-	2.3070	-	-	-	-
SiO ₂ (102)	2.882	-	2.7520	-	-	-	-	-
SiO ₂ (111)	2.237	-	2.2384	-	-	-	-	-
α-SiC(01,13)	2.230	2.2355	-	-	-	-	-	-
SiC(104)	2.179	-	2.1655	-	2.1704	-	-	-
β-SiC(200)	2.170	-	-	-	2.1704	-	-	-
Diamond(111)	2.060	2.0310	2.0339	2.0380	2.0376	2.0376	2.0376	2.0292
Graphite(111)	2.039	2.0310	2.0339	2.0380	2.0376	2.0376	2.0376	2.0292
α-SiC(01,41)	2.030	2.0310	2.0339	2.0380	2.0376	2.0376	2.0376	2.0292
Graphite(101)	2.027	2.0310	2.0339	2.0380	2.0376	2.0376	2.0376	2.0292
α-SiC(01,43)	1.980	-	1.9180	-	-	-	-	-
β-SiC(220)	1.540	-	-	1.5490	-	-	-	-
β-SiC(222)	1.260	-	-	-	1.2240	-	-	1.2229
Diamond(220)	1.261	1.2511	-	-	1.2240	-	-	1.2229
Graphite(110)	1.228	-	-	-	1.2240	-	-	1.2229
SiO ₂ (310)	1.180	-	-	1.1610	-	-	-	1.2229
Diamond(311)	1.075	-	-	1.0540	-	-	1.0126	-
Graphite(201)	1.050	-	-	-	-	-	1.0126	-
SiO ₂ (223)	1.014	-	-	-	-	-	1.0126	-

Table 2 Summary of d-spacings, observed values and ASTM standard.(cont.)

Material (hkl)	ASTM standard ° (Å)	DIL01 ° (Å)	DIL02 ° (Å)	DIL03 ° (Å)	DIL04 ° (Å)	DIL05 ° (Å)	DIL06 ° (Å)	DIL07 ° (Å)
β-SiC(311)	1.000	-	-	-	-	-	1.0126	-
Graphite(203)	0.9601	-	-	-	0.9299	0.9293	-	-
SiO ₂ (410)	0.9280	-	0.9293	-	0.9299	0.9293	-	-
Diamond(400)	0.8916	-	-	0.8902	0.9299	0.9293	-	-
Graphite(008)	0.8774	-	0.8675	-	-	-	-	-
Graphite(116)	0.8256	-	-	-	-	-	0.8200	-
Diamond(331)	0.8182	-	-	-	-	-	0.8200	-

Stress and strain distribution were investigated from the silicon diffraction peak (311) using an incident X-ray beam at fixed small angles with two different sample orientations, which are called normal and parallel to the X-ray beam as shown in Fig.3. By considering the equation which governs stress and strain by the peak shift plot [9] as

$$\frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma \sin^2 \psi$$

where ψ = incident X-ray beam angle with respect to the sample surface, d_{ψ} = d-spacing calculated from the peak which corresponds to the incident X-ray beam angles with respect to sample surface, ν = Poisson's ratio = 0.28 for silicon, E = Young's modulus = 1.67×10^{10} Pa for silicon. By plotting the graph using the relation between $\frac{d_{\psi} - d_0}{d_0}$ and $\sin^2 \psi$, we obtain a slope, which is equal to $\frac{1 + \nu}{E} \sigma$. By substitution ν and E for silicon we obtain a stress σ . A summary of the stress of six samples with two orientations is shown in Table 3.

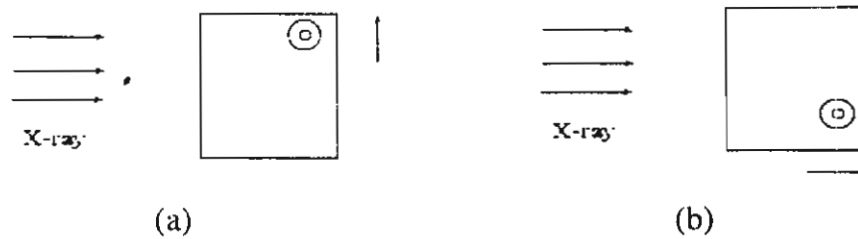


Fig. 3 An incident X-ray beam at fixed small angles with two different sample orientations,

which are called (a) normal to the X-ray beam and (b) parallel to the X-ray beam for investigation of the silicon diffraction peak (311).

Table 3 A summary of the stress from X-ray diffraction peak shift plot.

Samples	Stress (GPa)	Note
DIL02	3,310	Normal to the X-ray beam
	3,419	Parallel to the X-ray beam
DIL03	3,424	Normal to the X-ray beam
	3,465	Parallel to the X-ray beam
DIL04	3,422	Normal to the X-ray beam
	3,402	Parallel to the X-ray beam
DIL05	3,388	Normal to the X-ray beam
	3,976	Parallel to the X-ray beam
DIL06	3,437	Normal to the X-ray beam
	3,246	Parallel to the X-ray beam
DIL07	3,364	Normal to the X-ray beam
	3,439	Parallel to the X-ray beam

3. Results and Discussion

From the optical microscopic image, 400x in Fig. 2(a), sample no. DIL01, different grain sizes are seen at the upper right corner of the image which is near laser beam position. There are different crystallites which are parallel as indicated by the heteroepitaxial characteristic of crystallites on the substrate. Some big crystallites show the upper part of octahedral crystals. In the optical microscopic image, 100x in fig. 2 (b), sample no.DIL02 showed different colors, which should come from refractive dispersion patterns from incident white light on the sample because of thin film thickness being gradually different from laser position at the upper right corner of the image.

From the X-ray diffraction analyzed data in Table 2, there are some diffracted peaks which are comparable with ASTM standard β -SiC and diamond peaks, such as β -SiC(220), β -SiC(222), diamond(311) and diamond(400). These peaks have d-spacing values less than ASTM standard values, which occurred because of stress and strain on the silicon substrate. These effects come from lattice mismatching between the thin film and substrate materials. The stress distribution is modified from an elliptical area to a circular area as shown in Table 3 for sample nos. DIL02, DIL03, DIL04 and DIL07, especially in DIL04 which was irradiated with CO₂ laser for a longer time of 10 hr.

4. Conclusion

It can be concluded that the CO₂ laser heating on substrate surface can modify the early stage of diamond deposition on silicon(100) substrate. The buffer layer phase, β -SiC crystalline is also qualitatively improved and this makes the diamond layer more perfect in the crystalline structure. This method may improve the quality of heteroepitaxial diamond thin films on silicon, and can be used in electronic applications.

5. Acknowledgments

This research was funded by the Local Graduate Scholarship of the National Science Technology and Development Agency (NSTDA). It was also funded by the Thailand Research Fund (TRF) under contract no. RSA/19/2543 and Khon Kaen University. We are indebted to Assistant Professor Pipat Chokesuwattanaskula for giving us a CO₂ laser for this research.

Reference

1. Fujimori Susumu, Kasai Toshio, Inamura Takahiro. Carbon film formation by laser evaporation and ion beam sputtering. *Thin Solid Films* 1982; 92 : 71-80.
2. Tyndall George W, Hacker Nigel P. KrF* laser-induced chemical vapor deposition of diamond. Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, Symposium held November 27-December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A. *Materials Research Society Symposium Proceeding* 1989; 162: 173-178.
3. Pehrsson Pehr E, Nelson HH, Celii FG. Investigations of excimer laser effects on CVD diamond growth. Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, Symposium held November 27-December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A. *Materials Research Society Symposium Proceeding* 1989; 162: 179-184.
4. Rengan A, Biunno N, Narayan J. Laser assisted techniques for diamond and diamond-like thin films. Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, Symposium held November 27-December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1989; 162: 185-188.
5. Metev SM, Ozegowski M, Meteva K, Sepold G, Kononenko TV, Konov VI, Obraztsova ED, Pimeso ED, Pimenov SM, Ralchenko VG, Smolin AA. Laser-assisted ECR-plasma-CVD of a C : H films. *Diamond and Related Materials* 1996; 5: 420-424.
6. Johnson SE, Ashfold MNR, Knapper MP, Lade RJ, Rosser KN, Fox NA, Wang WN. Production and characterisation of amorphous diamond films produced by pulsed laser ablation of graphite. *Diamond and Related Materials* 1997; 6: 569-573.
7. Lindstam Mikael, Boman Mats, Carlsson Jan-Otto. Area selective laser chemical vapor deposition of diamond and graphite. *Applied Surface Science* 1997; 109/110: 462-466.
8. Badzian A, Weiss BL, Roy R, Badzian T, Brawl W, Mistry P, Turchan MC. Characterization and electron field emission from diamond coating deposition by multiple laser process. *Diamond and Related Materials* 1998; 7: 64-69.
9. Amornkitbamrung Vittaya. Stress and strain in heteroepitaxial diamond thin film on Si(100) observed by X-ray diffraction and X-ray diffraction topography. *Diamond Films and Technology* 1998; 8(3): 138.

เอกสารประกอบการประชุม
การประชุมวิชาการทางด้าน

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ แห่งประเทศไทย ครั้งที่

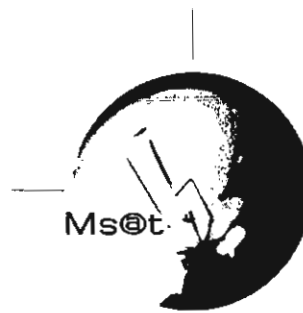
The Second Thailand Materials Science
and Technology Conference :
Materials Science and Technology for
a Sustainable Development of Thailand

6 - 7 สิงหาคม 2545

อาคารสารนิเทศ 50 ปี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



จัดโดย
ศูนย์เทคโนโลยีสารสนเทศและวัสดุแห่งชาติ (อวทค.)



สารบัญ

ORAL PRESENTATIONS

วัสดุทางการแพทย์

B1	The Design of Custom Biocompatible Implants for Skull Reconstruction Surgery by Means of Reverse Engineering and Rapid Prototyping	1
	P. Oris, K. Sitthiseripratip, J. Suwanprateeb and J. V. Sloten	
B2	Finite Element Analysis of an Orthopaedic Device Inserted in the Proximal Femur : The Value of Coloured RP Models for Concept Modelling	3
	K. Sitthiseripratip, P. Oris, B. Mahaisavariya, J. Suwanprateeb, H. V. Oosterwyck, J. V. Sloten and E. Bohez	
B3	เครื่องย้ายชิ้นงานสลับร้อนเย็นอัตโนมัติสำหรับงานทดสอบวัสดุทางทันตกรรม	6
	อนุพงษ์ ศรีงประภา, สุรศักดิ์ บุญกล้า และ ประจักษ์ ทองจันทร์	
B4	การกำจัดชิ้นส่วนทางชีวภาพด้วยสารพลาสติก	9
	อุทัย ดันกิตติวัฒน์, เอมอร เจริญสรรพพืช และ พูลพล ผดุงชัยโชติ	

เซรามิกส์

C1	A Simple and Inexpensive Technique for Low-Temperature Deposition of Nanocrystalline SnO ₂ Thin Films	12
	S. Supothina	
C2	หังสเดนออกไซด์และการประยุกต์ใช้งานเป็นก๊าซเซนเซอร์วัดแอลกอฮอล์	15
	มานะ ศรียุทธศักดิ์ และ สิทธิสุนทร สุโพธิณะ	
C3	Nitrogen Dioxide Sensing Characteristics of Lead Phthalocyanine in Polypyrrole	18
	R. Tongpool and S. Yoriya	
C4	Effect of Moisture Contents on Ball Clay Suspensions	21
	T. Tonthai	
C5	ผลของปริมาณสารช่วยกระจายตัวต่อสมบัติการหล่อแบบซิลิกอนคาร์ไบด์สเลอรี	24
	กรรณิการ์ เคชรรักษา, ผกามาศ แซ่ห่อ้ง และ กุลจิรา สุจิโรจน์	
C6	ผลของขนาดผงซิลิกอนต่อสมบัติหลังการเผาผนึกชั้นดิน	27
	กิตติมา ศิลปะ, ไสว คำนชัยจิตร และ กุลจิรา สุจิโรจน์	
C7	Utilization of Rice Husk as Silica Source for Mesoporous Molecular Sieve Synthesis	30
	N. Grisdanurak, W. Suriyakrai, J. Wittayakun and S. Chiarakorn	
C8	Alumina/Silicon Carbide Nanocomposite Ceramic Coatings via Plasma Spraying Technology	33
	S. Jiansirisomboon, S. G. Roberts and P. S. Grant	
C9	Crack Healing and Strength Recovery in Thermally-Shocked Alumina-SiC Nanocomposite	36
	S. Maensiri and S. Roberts	
C10	Effect of Polarization on the Fracture Toughness of BaTiO ₃ -Al ₂ O ₃ Composites	39
	S. Rattanachan, Y. Miyashita and Y. Mutoh	

C11	การนำวัสดุเหลือทิ้งจากขบวนการหลอมเหล็กมาใช้ในงานคอนกรีต อิทธิพร ศิริสวัสดิ์, ชูศักดิ์ ภูเจริญณชัย และ นวนิด ร่วมเจริญกิจ	42
C12	การเคลือบวัสดุด้วยคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีสปีดเคอริงจากไฟฟ้ากระแสสลับ วิทยา อมรกิจบำรุง, อดิสร คอพล, วิรัตน์ เจริญบุญ, สุนันท์ธญา ทิธา และ รวิพร บุญศิริ	45
C13	Solid State MAS NMR for Phase Identification in Glass-Ceramic Materials A. Niyompan and D. Holland	48
C14	Ferroelectric Bismuth Germanate (Bi_2GeO_5) Glass-Ceramics K. Pengpat and D. Holland	50

การออกแบบและเครื่องจักรกล

D1	Analysis of Crack Propagation in Metals by Adaptive Finite Elements S. Phongthanapanich, P. Bhandhubanyong and P. Dechaumphai	53
D2	Effects of Thin Sealant-Like Adhesive Layer on Countersunk Riveted Lap Joint C. Dechwayukul, T. Fongsamootr, N. Kamnerdtong, C. A. Rubin and G. T. Hahn	56
D3	การพัฒนาฐานการเคลื่อนไหวนาฬาย่อยส่วนของเครื่องจำลองการขับรถยนต์ สันติภาพ เชิดชูศิลป์, ชัยวัฒน์ โพธิ์ปรีสุทธ์ และ สุวัฒน์ กุลธนปรีดา	59
D4	การจำลองกระบวนการลากขึ้นรูปโลหะแผ่นด้วยระเบียบวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ ธนสาร อินทรกำธรชัย และ วิโรจน์ ช่วยชู	62
D5	การผลิตชิ้นงานตัดเย็บตรงสูงที่ไม่มีส่วนโค้งมนและรอยฉีกขาดโดยกรรมวิธีผสมระหว่างการตัดและการเซฟวิ่ง สุรพงษ์ ชัยรัตน์ธรรม, พงศ์พันธ์ แก้วดาทิพย์ และ วารุณี เปรมมานนท์	66
D6	การศึกษาการลดครีบบนขอบของชิ้นงานตัดโดยกรรมวิธีการกดตัดและดันกลับ นทีชัย ผัสดี, พงศ์พันธ์ แก้วดาทิพย์ และ วารุณี เปรมมานนท์	69
D7	การออกแบบและสร้างอุปกรณ์ RCC ธรรมรัตน์ กิตติพงษ์พัฒนา	72
D8	การออกแบบและสร้างอุปกรณ์การวัดการรั่วไหลของเส้นแรงแม่เหล็กเพื่อตรวจสอบรอยบกพร่องแบบ เฉพาะที่ของสายเคเบิล เชิดพงษ์ จอมเดช, อาษา ประทีปเสน และ วชิระ มีทอง	76
D9	การจำลองการขึ้นรูปถ้วยทรงกระบอกด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ แบบไดนามิก เอ็กพลิต / ยึดหยุ่น-พลาสติก ดิลก ศรีประไพ และ จุลศิริ ศรีงามผ่อง	79

โพลิเมอร์

P1	การเตรียมถุงมือชนิดไร้แบ่งโดยการเคลือบด้วยอะคริลิกพอลิเมอร์ผสมกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ของน้ำยางธรรมชาติ โปรตีนต่ำกับเมทิลเมทาครีเลท เจริญ นาคะสรรค์, มัสวานี นราธิชาติ และ อาชีวัน แกสमान	83
P2	Crystallization Behavior of Highly-Purified Natural Rubber J. Ruangdech, S. Kawahara and Y. Isono	86
P3	Controlled Photodegradation of Natural Rubber Glove by Encapsulated Benzophenone and 2,6-Di- <i>t</i> -Butyl- <i>p</i> -Cresol Toluene S. Riyajan, K. Kanyawarak, T. Likhitaksanakul, J. Sakdapipanich and Y. Tanaka	88
P4	Effect of Hot Plate and Part Geometry on Joint Quality of Hot Plate Welding B. Poopat	91
P5	อิทธิพลของสปีดอัตราการให้ความร้อนในกระบวนการเชื่อม TIG โชคชัย สิงห์ธรรม, ณรงค์ฤทธิ์ สมบัติสมภพ และ บวรโชค ผู้พัฒนา	94
P6	Mathematical Modeling of Microencapsulation by Interfacial Polycondensation A. Pathomsakul	97

การเคลือบวัสดุด้วยคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีสเปตเตอริงจากไฟฟ้ากระแสสลับ

Diamond-like Carbon Coating on Materials by Alternating Current Sputtering

วิทยา อมรกิจบำรุง , องค์พร ตอพล , วิจารณ์ เจริญบุญ , สุมินทร์ญา ทิพา , วรวิพร บุญศิริ

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

โทรศัพท์ (043) 242333 - 9 ต่อ 2248 , โทรสาร (043) 244416 , e-mail : vittaya@kku1.kku.ac.th

บทคัดย่อ

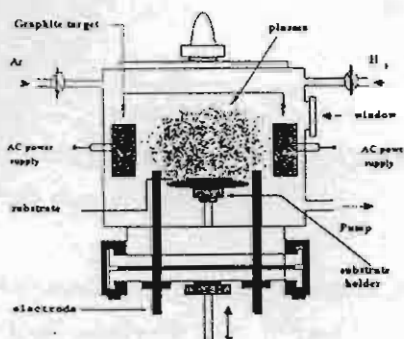
ได้ทำการเคลือบวัสดุด้วยฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีสเปตเตอริงจากไฟฟ้ากระแสสลับบนเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและเคลือบดอกสว่านเพื่อเพิ่มความคงทนในการใช้งาน คาร์บอนคล้ายเพชรถูกเตรียมที่ความดัน 70-200 มิลลิทอร์ อุณหภูมิของวัสดุฐานรองขณะเตรียมประมาณ 100 องศาเซลเซียส พบว่าการเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรบนเซลล์แสงอาทิตย์ช่วยให้ประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นร้อยละ 27.3 จากประสิทธิภาพเดิมและดอกสว่านใช้เวลาในการเจาะต่อครั้งน้อยลง

Abstract

The diamond-like carbon films were deposited by AC sputtering on solar cell to increase efficiency and on some drills to increase durability. The deposition conditions were 70-200 mTorr in pressure and 100 °C in substrate temperature. The deposition solar cell efficiency was increased between 1.5-27.3%. The deposition drill showed the drilling through a steel plate 5 mm in thickness, it took time less than the normal drill.

บทนำ

คาร์บอนคล้ายเพชรถูกนำมาประยุกต์เพื่อคุณสมบัติที่ดีขึ้นของวัสดุที่ทำการเคลือบ เช่น การเคลือบฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนเซลล์แสงอาทิตย์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ การเคลือบบนดอกสว่านเพื่อเพิ่มความคงทนและความแข็งแรง การเคลือบเลนส์แว่นตาเพื่อป้องกันการขีดข่วน การเคลือบหัวอ่านฮาร์ดดิสก์เพื่อป้องกันความเสียหายที่เกิดจากการเสียดสี ฯลฯ ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้มีประโยชน์อย่างมากในทางอุตสาหกรรม



รูปที่ 1 แสดงรายละเอียดระบบสุญญากาศสำหรับวิธีสเปตเตอริงจากไฟฟ้ากระแสสลับ

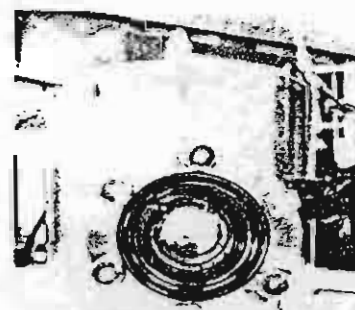
การทดลอง

ระบบสุญญากาศแสดงดัง รูปที่ 1 และรูปที่ 2 ถูกควบคุมความดันด้วยปั๊มโรตารี ใช้เป้าแกรไฟท์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 4.5 เซนติเมตร 2 เป้าวางห่างกัน 2 เซนติเมตร ให้แรงดันไฟฟ้า 500-1000 โวลต์ ความถี่ 50 เฮิรตซ์ กระแสไฟฟ้า 50 มิลลิแอมแปร์ อุณหภูมิของวัสดุฐานรองขณะเตรียมประมาณ 100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเตรียม 1-2 ชั่วโมง ในการเตรียมฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรทำบนวัสดุ 3 ชนิด คือ แผ่นซิลิกอน (100) แผ่นซิลิกอนเซลล์แสงอาทิตย์และดอกสว่าน

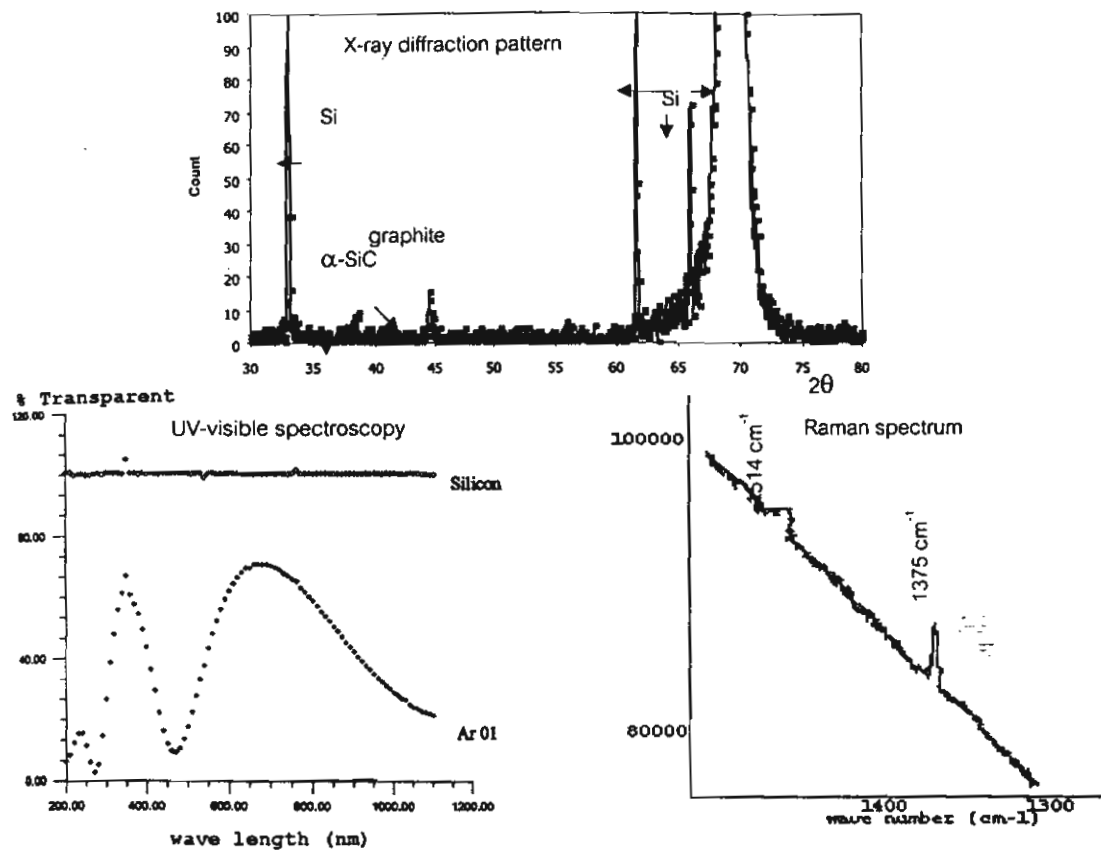
ผลการทดลอง

1. คาร์บอนคล้ายเพชรบนวัสดุฐานรองซิลิกอน (100) ขนาด 10X10 มิลลิเมตร² ถูกเตรียมที่ความดัน 75 มิลลิทอร์ ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อนำไปตรวจทดสอบด้วยการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่า α -SiC เป็นส่วนประกอบของฟิล์มและพบความเค้นที่เกิดขึ้นระหว่างคาร์บอนคล้ายเพชรกับวัสดุฐานรองซิลิกอนเป็น 3409 จิกะปาสกาล สเปกตรัมของรามานแสดงพีคที่ 1375 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งเป็นพีคของรามานของเพชรที่เลื่อนไปเนื่องจากความเค้น นอกจากนี้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้ยังแสดงการสะท้อนรังสีอัลตราไวโอเลตในช่วงความยาวคลื่น 200-300 นาโนเมตรน้อยที่สุดอีกด้วย ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 3

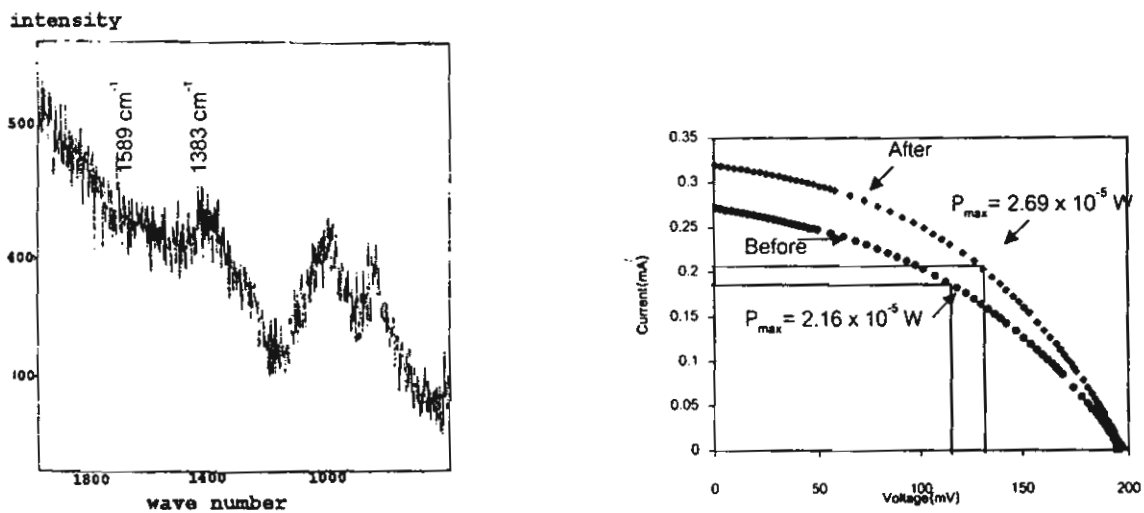
สำหรับคาร์บอนคล้ายเพชรที่ถูกเตรียมในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนจะให้สเปกตรัมของรามานแสดงจีพีค (G-peak) ที่ 1589 เซนติเมตร⁻¹ และดีพีค (D-peak) ที่ 1383 เซนติเมตร⁻¹ ซึ่งแสดงถึงคุณสมบัติที่มีความคล้ายเพชรมากกว่าคาร์บอนที่เกิดในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน แสดงได้ดังรูปที่ 4



รูปที่ 2 แสดงระบบสุญญากาศสำหรับวิธีสเปตเตอริงจากไฟฟ้ากระแสสลับ



รูปที่ 3 แสดงคุณสมบัติของฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรบนซิลิกอน (100) ที่เตรียมในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน



รูปที่ 4 แสดงสเปกตรัมของรามานของคาร์บอนคล้ายเพชรบนซิลิกอน ที่เตรียมในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน

รูปที่ 5 แสดงคุณสมบัติของกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีพื้นที่ 0.98 เซนติเมตร²

2. คาร์บอนคล้ายเพชรบนเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีพื้นที่ 0.98 เซนติเมตร² ถูกเตรียมที่ความดัน 60-70 มิลลิทอร์ ในบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรที่ได้มีคุณสมบัติในการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตได้ดีจึงทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นจาก 5.5 เป็น 7.0 (เพิ่มขึ้นร้อยละ 27.3) คุณสมบัติของกระแสไฟฟ้าและแรงดันไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 5

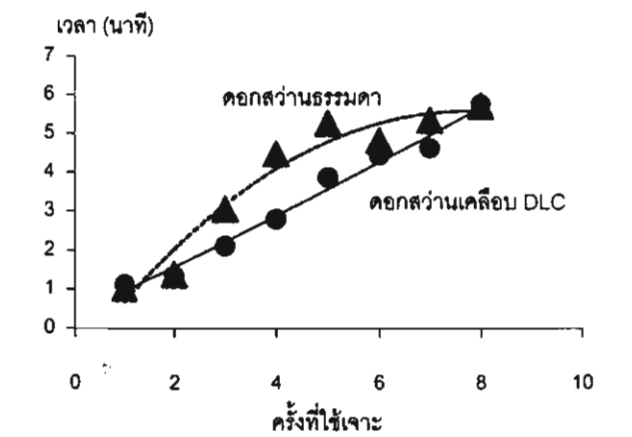
สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์อีกชิ้นหนึ่งที่มีพื้นที่ 4.05 เซนติเมตร² ที่ทำการเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นเป็น 6.6 จากเดิม 6.5 (เพิ่มขึ้นร้อยละ 1.5) จะเห็นว่าถึงแม้พื้นที่ในการรับแสงของตัวอย่างนี้มีมากกว่าตัวอย่างแรกแต่เนื่องจากพื้นที่ที่ทำการเคลือบด้วย

คาร์บอนคล้ายเพชรไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นจึงทำให้มีการเพิ่มประสิทธิภาพไม่มากนัก

3. คาร์บอนคล้ายเพชรถูกเตรียมบนดอกสว่านที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 5 มิลลิเมตร ที่ความดัน 200 มิลลิทอร์ ในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาทดสอบด้วยการเจาะแผ่นเหล็กที่มีความหนา 5 มิลลิเมตร โดยใช้แรง 50 นิวตันและจับเวลาในการเจาะทะลุผ่านแผ่นเหล็กในแต่ละครั้งซึ่งได้ผลการทดลองดังตารางที่ 1 พบว่าดอกสว่านที่ผ่านการเคลือบคาร์บอนคล้ายเพชรใช้เวลาในการเจาะทะลุผ่านเหล็กในแต่ละครั้งน้อยกว่าดอกสว่านที่ไม่ได้ทำการเคลือบแสดงดังรูปที่ 6 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการประหยัดเวลาและพลังงานในการเจาะของดอกสว่านที่ผ่านการเคลือบด้วยคาร์บอนคล้ายเพชรได้เป็นอย่างดี

ตารางที่ 1 แสดงการเปรียบเทียบเวลาที่ดอกสว่านใช้ในการเจาะทะลุแผ่นเหล็กหนา 5 มิลลิเมตร

ครั้งที่	เวลาที่ดอกสว่านใช้ในการเจาะทะลุแผ่นเหล็กหนา 5 มิลลิเมตร (นาท)	
	ดอกสว่านธรรมดา	ดอกสว่านที่เคลือบด้วยคาร์บอนคล้ายเพชร
1	1.03	1.13
2	1.38	1.34
3	3.06	2.12
4	4.47	2.80
5	5.27	3.86
6	4.82	4.43
7	5.35	4.62
8	5.72	5.76



รูปที่ 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง เวลาที่เจาะทะลุแผ่นเหล็ก กับ ครั้งที่ใช้เจาะของดอกสว่านธรรมดาและดอกสว่านเคลือบ DLC

สรุป

การเคลือบวัสดุด้วยคาร์บอนคล้ายเพชรด้วยวิธีสเปดเตอร์จากไฟฟ้ากระแสสลับช่วยเพิ่มคุณสมบัติที่ดีขึ้นแก่วัสดุ ซึ่งเห็นได้จากประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ทำการเคลือบด้วยคาร์บอนคล้ายเพชรเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 27.3 แต่ยังคงพบปัญหาความไม่สม่ำเสมอของคาร์บอนคล้ายเพชรสำหรับพื้นที่บริเวณกว้าง ดอกสว่านที่ทำการเคลือบด้วยคาร์บอนคล้ายเพชรใช้เวลาในการเจาะเหล็กหนา 5 มิลลิเมตรน้อยกว่าดอกสว่านธรรมดา เปรียบเทียบในการเจาะครั้งที่เดียวกัน ตามที่แสดงในรูปที่ 6 จะพบว่าในการเจาะครั้งที่ 1- 2 ใช้เวลาไม่ต่างกัน ส่วนครั้งที่ 3 – 7 นั้นใช้เวลาน้อยลงอย่างเห็นได้ชัด สำหรับดอกสว่านเคลือบ DLC จนกระทั่งการเจาะครั้งที่ 8 เป็นต้นไปใช้เวลาไม่ต่างกัน แสดงว่า DLC ที่เคลือบคงหลุดออกเป็นจำนวนมากแล้ว ซึ่งเป็นปัญหาที่ต้องปรับปรุงต่อไป ในคุณสมบัติการยึดแน่นของ DLC บนดอกสว่าน ผลการทดลองทั้งสองแสดงให้เห็นว่าสามารถนำคาร์บอนคล้ายเพชรไปประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวันได้

เอกสารอ้างอิง

1. Windischmann H, Gray KJ. Stress measurement of CVD diamond films. *Diamond and Related Materials* 1995; 4: 131-141.
2. Knight Diane S, White William B. Charecterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research* 1989; 4(2): 385-393.
3. สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว. เทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร 1983.



บทคัดย่อ EXTENDED ABSTRACTS

การประชุมวิชาการ
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 28

24-26 ตุลาคม 2545
ณ ศูนย์การประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ กรุงเทพฯ

28th Congress on Science and Technology of Thailand

24-26 October 2002

Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok



สมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์
THE SCIENCE SOCIETY OF THAILAND UNDER THE PATRONAGE
OF HIS MAJESTY THE KING



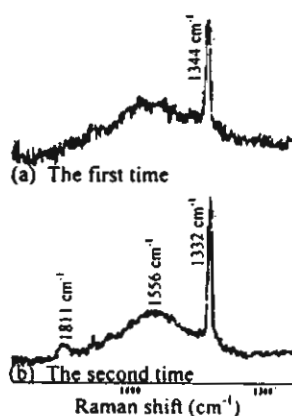
คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
FACULTY OF APPLIED SCIENCE
KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY NORTH BANGKOK

บทคัดย่อ. การปลูกผลึกเพชรโดยอาศัยการขัดผิววัสดุฐานรองซิลิกอนด้วยผงเพชร แล้วนำไปปลูกผลึกด้วยกระบวนการ HFCVD (hot filament chemical vapor deposition) ที่ใช้แก๊สไฮโดรเจนและแก๊สมีเทนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนเริ่มต้น เพื่อใช้ใช้ในการปลูกผลึกคือ อุณหภูมิของเส้นลวดกำเนิดความร้อน 1900 – 2000 °C, อุณหภูมิผิวของวัสดุฐานรอง 500 °C ปลูกผลึกเป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่ความดัน 31 มิลลิบาร์ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยสเปกตรัมของรามานและกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ฟิล์มเพชรที่เกิดขึ้นแสดงรามานสเปกตรัมของเพชรที่ 1344 cm^{-1} และเลื่อนกลับมาที่ 1332 cm^{-1} หลังจากเวลาผ่านไป 51 วัน และฟิล์มเพชรเกิดรอยแตก จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นความเค้นที่เกิดขึ้นในฟิล์มเพชร นอกจากนี้เรายังพบความเค้นระหว่างฟิล์มกับวัสดุฐานรองเป็น 3392 GPa และ 3532 GPa ในทิศทางที่ตั้งฉากกัน

Abstract: The diamond powder was used to scratch surface of silicon (100) substrate for diamond crystal growth by HFCVD (hot filament chemical vapor deposition) with H_2 and CH_4 gas sources. The deposition conditions were 1900 – 2000 °C of filament temperature 500 °C of substrate surface temperature, 31 mbar in pressure and 5 hour in deposition time. The Raman spectroscopy and SEM techniques were used to analyze the film. The diamond Raman spectrum was shift to 1348 cm^{-1} and relaxed to 1334 cm^{-1} after 51 days. The film was cracked when diamond film stress was relaxed. These results show that the diamond film has stress in the film. The stress between film and substrate was observed by XRD. The stresses are 3392 GPa and 3532 GPa in normal and parallel orientation, respectively.

Methodology: The vacuum system in pressure 10^{-8} mbar was pumped by titanium sublimation pump and turbomolecular pump. A Si(100) wafer, p-type, specimen 10 mm x 10 mm was scratched by diamond powder, cleaned by acetone and methanol in ultrasonic for 1 hour in ultrasonic cleaner in each solvent, etched by lactic acid : HNO_3 : HF = 25 : 4 : 1 for 10 minutes and dried by dry nitrogen for a few minutes. The silicon substrate was 1-2 mm from a tungsten filament, 1900–2000 °C in temperature and was thermally cleaned with filament for 1 hour. The substrate surface temperature about 500 °C. The deposition conditions were 5 hour and 31 mbar. H_2 flow rate is 176 sccm and CH_4 flow rate is 0.44 sccm.

Result, Discussion and Conclusion: The diamond film was analyzed by Raman spectroscopy, SEM and XRD.



The first order peak of standard diamond Raman spectrum was 1332 cm^{-1} standard peak. The film showed 1344 cm^{-1} sharp peak, crystalline diamond, and 1550 cm^{-1} broad peak, crystalline graphite (Fig. 1a) [1]. The diamond peak was shifted 16 cm^{-1} from standard because of stress between diamond film and silicon substrate. The film has grain size 0.3 μm and has space between grains that cause of stress [2]. After 51 days, the diamond peak was shifted to 1332 cm^{-1} (Fig. 1b) because stress was relaxed and caused the film cracked [3]. These results showed that diamond powder scratched technique caused stress in the film. The XRD technique was used to observe stress between the film and the substrate. The substrate was orientated in normal and parallel to the X-ray that found stress 3392 GPa in normal and 3532 GPa in parallel.

Fig. 1 The Raman spectrums of diamond film.

- References:** (1) Tydall, George W. Hacker, Nigel P. (1989) *Mat. Res. Soc. Sym. Pro.* **162**, 173-178.
 (2) Dowling, D. P. Ahern, M. J. Kelly, T. C. Meenan, B.J. Brown, N. M. D. O'Connor, G. M. Glyn, n T. J. (1992) *Sur. Coa. Tech.* **53**, 177-183.
 (3) Boteler, J. M. Gfupta, Y. M. (1993) *Phy. Rev. Lat.* **71(21)**, 3497-3500.

Keywords: diamond film, silicon substrate, stress Raman spectroscopy, SEM

Surface and quality modification of diamond-like carbon films by CO₂ laser heating assisted hot filament chemical vapor deposition

V. Amornkitbamrung and Ong-On Topon

Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University,
Khon Kaen 40002, Thailand

Abstract

An infrared CO₂ laser was used for regional heating to study the heating effect on HF-CVD of DLC formation on Si(100) face substrates. The micro-Raman spectrometer and scanning electron microscope were used for characterization of the chemical bonding types and surface morphology. The tungsten filament temperature was about 1850-1950 °C. The substrate surface temperature was about 450-500 °C. The power of the laser was varied by biasing the CO₂ laser tube, 30 cm long at three different input currents, 6, 7, and 8 mA which raised the temperature on the substrate locally 25, 45 and 55 °C respectively. At the medium laser power, at the central laser beam region a narrow Raman peak centered at 1438 cm⁻¹ was detected. It can be concluded that this region has good quality DLC. This moderate high frequency peak corresponds to the four-fold rotation symmetry atom in amorphous carbon network from the tight-binding molecular dynamic simulation of C.Z. Wang and K.M. Ho. The SiC Raman sharp peak at 765 cm⁻¹ was observed which should be a phase at the interface between DLC film and Si substrate. We observed this interface region in the cross-sectional SEM image. In the Raman spectrograph a small peak at about 1080-1090 cm⁻¹ was observed, which may be nanocrystalline diamond phase corresponding to some nano-DLC particles observed by SEM.

Keywords : DLC; Laser heating; Raman spectroscopy; SEM; UV-VIS

1. Introduction

Diamond is a material which has unique properties better than other materials in many ways such as optical transparency from X-rays to infrared radiation, high thermal conductivity five times that of copper, inert to chemical agents, extreme hardness and can withstand radioactivity. It is a good insulator, but it can be doped to become a semiconductor for device applications in an aggressive corrosion, high temperature and high radiation environment.

Diamond-like carbon (DLC) is an amorphous form of carbon which has hydrogen in a carbon tetrahedral matrix. The DLC is very interesting because it has comparable properties with diamond. The DLC thin film preparation has been successful since high vacuum technology was developed for thin film deposition. DLC thin films are normally composed of sp² (graphite phase) and sp³ (diamond phase) mixed bonding due to the hydrogen content in the thin film.

There have been attempts in using lasers to assist chemical and physical vapor deposition processes for improvement of homogeneity, adhesion to substrate, surface smoothness, structure, deposition rate, electrical and optical properties of diamond and DLC production [1-9]. There have been some attempts in using pulsed-laser ablation of graphite for induced transformation of graphite to diamond via an intermediate rhombohedral graphite [10] and for homoepitaxial growth of diamond in oxygen atmosphere [11].

In this research we used an infrared CO₂ laser for regional heating to study the heating effect on HF-CVD of DLC and diamond formation on Si(100) face substrates. The micro-Raman spectrometer, scanning electron microscope and UV-visible spectrophotometer were used for characterization of the chemical bonding types, surface morphology and optical transparency.

2. Experimental

A Si(100) wafer, p-type, 1 inch in diameter and 0.30 mm in thickness, was sectioned into specimens 10 mm x 10 mm and cleaned with acetone and methanol in an ultrasonic cleaner for 1 hour in each solvent, rinsed with deionized water and dried with dry nitrogen for a few minutes. The silicon substrate was loaded into the load-lock system and manually transferred into the ultra high vacuum chamber at a pressure of 10⁻⁸ mbar,

evacuated by means of combined titanium sublimation and turbomolecular pump as shown in the diagram of the system in Fig. 1. The silicon substrate was about 1-2 mm from a tungsten filament circular coil and the substrate was "in situ" thermally cleaned with the hot filament for 1 hour. The filament temperature was about 1850-1950 °C, detected by optical pyrometer. The substrate surface temperature was about 450-500 °C, detected by the chromel-alumel thermocouple. A CO₂ laser beam, 2 mm in diameter, continuous wave, was used to heat the substrate for a further 20 minutes. Ultra pure H₂ was flowed into the chamber with a flow rate of about 200-215 sccm, followed by flowing CH₄ gas with a flow rate of about 0.40-0.50 sccm. The power of the laser was varied by biasing the CO₂ laser tube 30 cm long at three different input currents, 6, 7 and 8 mA which raised the temperature of the substrate locally 25, 45 and 55 °C respectively. These raising temperatures were calculated by the heat conduction equation [12]. The three different laser powers were called low, medium and high power heating conditions for the three different input currents, 6, 7 and 8 mA respectively. The deposition conditions were 5 hours and 21-25 mbar in pressure. These samples were characterized by micro-Raman spectrometer, scanning electron microscope and UV-visible spectrophotometer.

3. Results and discussion

In the low power laser heating condition, there are DLC, mainly graphite-like carbon and β -SiC phases as observed on Raman spectrograph as shown in Fig.2a. The β -SiC peaks are at 781, 959 cm⁻¹ compared with the β -SiC standard peaks of 796, 973 cm⁻¹ ($\Delta\nu = -14, -15$ cm⁻¹; $\Delta\nu = \nu_o - \nu$; ν_o is the standard wave number, ν is the observed wave number) which may come from tensile stress of β -SiC heteroepitaxial thin film on Si substrate. The D-peak (1362 cm⁻¹) and G-peak (1579 cm⁻¹) are the same as the G and D standard peaks (1360 and 1580 cm⁻¹) and these phases are independent of the substrate structure.

In the medium power laser heating condition, the single narrow Raman peak of FWHM about 300 cm⁻¹ centered at 1438 cm⁻¹ was observed as shown in Fig.2b. This peak has more intensity than the D-peak (1362 cm⁻¹) and G-peak (1579 cm⁻¹) which were observed in the low power laser heating condition. This is the first time in observing a quite sharp peak of 1438 cm⁻¹ from the moderate laser power heating on the substrate surface during HFCVD of DLC on Si. This peak was predicted by using tight-binding molecular-dynamic (TBMD) simulation[13]. The TBMD scheme was used to generate diamond-like amorphous carbon structure by quenching high-density carbon liquid from high temperatures. The simulation parameters such as carbon density, temperature, cooling rate, annealing process are comparable with the experimental condition. The simulation concluded that these high frequency modes (between 1300-1500 cm⁻¹) came from the stretching vibrations between the fourfold and threefold atoms, and between fourfold sites when bond angles are severely distorted. It was found that this mode was relatively localized with 20-30% of the vibrational amplitudes on a pair of atoms. It correspond to our experiment results of this peak which was observed only from the exact center of the laser beam region.

In the high power laser heating condition, there are two broad bands of Raman spectrograph centered at 1378 cm⁻¹ and 1752 cm⁻¹ as shown in Fig.2c. These peaks should come from the distortion of D and G peaks due to high temperature. It is confirmed by observing the two β -SiC peaks were broadened and overlapped, becoming a broad peak centered at 815 cm⁻¹.

The SEM from top view and cross section of three different laser powers are shown in Fig. 3a-c and Fig.4a-c respectively. In the low power laser heating condition, the particles of DLC, graphite-like carbon and β -SiC are quite nearly the same size of about 120 nm. These particles are distributed homogeneously in the central laser beam region. In the medium power laser heating condition, there are DLC and β -SiC particles at nearly the same size of about 200 nm. These particles agglomerated in each group but are clearly separated in each particle in the central beam region. In the high power laser heating condition, there are DLC and β -SiC particles of nearly the same size of about 250 nm.

The deposition rates and grain sizes of thin films in three different laser powers are shown in Fig.5 (the left axis is the deposition rate, the right axis is the grain size). The deposition rate decreased when the laser power increased. This result contradicts with the former results of other researches when the substrates were heated from the back side by a resistive heater. In this experiment, the thermal energy on the substrate surface from the

laser had the effect of fusing small grain size particles in forming the big grain size particles, and therefore the deposition rate decreased.

The UV-visible transmission of three different laser powers DLC thin films in wavelength range 200-1100 nm are shown in Fig.6. The transmission of DLC under medium power laser heating condition are better than under high power laser heating condition. This is because the medium power laser heating condition gave the best quality DLC.

4. Conclusions

At the central laser beam region, the single narrow Raman peak of FWHM about 300 cm^{-1} centered at 1438 cm^{-1} (Fig.2b) of the medium laser power condition has more intensity than the D-peak(1362 cm^{-1}) and G-peak(1579 cm^{-1}) which were observed at the central laser beam region of the low laser power condition (Fig.2a). It can be concluded that this region of the medium laser power condition gives good quality DLC. This high frequency narrow peak at 1438 cm^{-1} corresponds to the four-fold rotating symmetry atom in amorphous carbon network from the tight-binding molecular dynamic simulation of [13]. This narrow peak at 1438 cm^{-1} may compare with the broad peak at 1465 cm^{-1} from fullerenes in carbon foam[14] and may compare with sharp peaks at $1422, 1447, 1467\text{ cm}^{-1}$ from defect structure in diamond implanted with MeV He ions, [15]. In the Fig.2b and 2c of Raman spectrograph there is a peak at about 1080 and 1090 cm^{-1} which may be the nanocrystalline diamond phase which corresponds to the nano-DLC particles observed by SEM. The SiC Raman sharp peak at 765 cm^{-1} (Fig.2b) should be the interface phase between DLC film and Si substrate. We observed this interface region in the cross-section SEM image in Fig. 4b. Another SiC peak at 909 cm^{-1} (Fig.2b) interfered with the second order Si square topped peak which usually is at about 950 cm^{-1} . These peaks shifted from the standard β -SiC Raman peaks at 796 and 973 cm^{-1} [16], which should come from the stress formation between Si substrate and DLC thin film or these peaks may be the α -SiC Raman peaks.

The central laser beam regions at the three laser power conditions can be compared from Raman spectrographs among Fig.2a, 2b and 2c. It can be concluded that the low laser power condition is the initial state of DLC formation. In the initial state of DLC formation; G-, D- and β -SiC peaks appeared at the same time which implied graphite-like, disordered carbon and β -SiC assisted DLC formation on Si. In the medium laser power condition in which the substrate temperature is higher than the low laser power condition by about 20°C , the broad Raman peak at about 1480 cm^{-1} was observed. There is a very narrow temperature range[17], $490\text{-}495^\circ\text{C}$, for high ordering of carbon formation similar to defect structures in diamond. It may be called amorphous diamond in our work.

In DLC deposition by laser assisted HFCVD, the temperature affected the purity of the DLC phase and made the surface more homogenous. The homogenous DLC deposition condition for coating on Si substrate may be applied for increasing solar cell efficiency[18]. There are two reasons for this effect i.e. DLC absorbed UV spectrum and emission of visible light to enhance the silicon solar cell efficiency. Another reason should be the DLC particle size which corresponds to UV wavelength of about 200 nm . It can absorb UV more than other sizes. This application should be used in the near future.

Acknowledgement

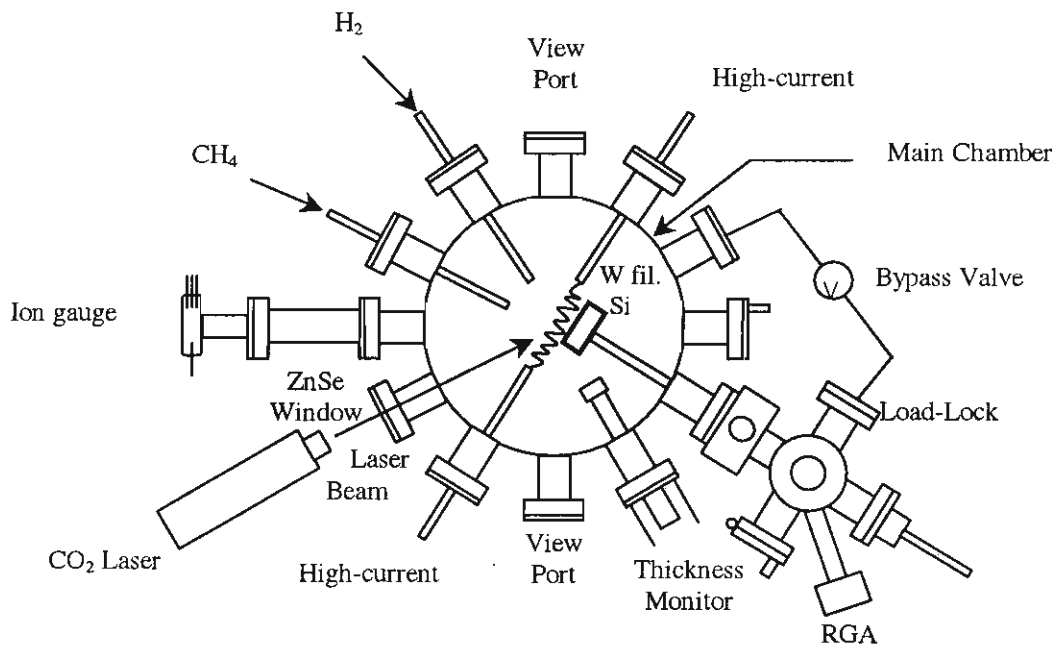
This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) under contract no. RSA/19/2543.

References.

- [1] S. Fujimori, T. Kasai and T. Inamura, *Thin Solid Films*, 92(1982) 71.
- [2] G. W. Tyndall and N. P. Hacker, *Symp. on Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors*, November 27-December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A., *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 162(1989) 173.
- [3] P. E. Pehrsson, H. H. Nelson and F. G. Celii, *Symp. on Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors*, November 27-December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A., *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 162(1989) 179.

- [4] A. Rengan, N. Biunno and J. Narayan, Symp. on Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, November 27-December 1, 1989, Boston, Massachusetts, U.S.A., Materials Research Society Symposium Proceeding, 162(1989) 185.
- [5] S. M. Metev, M. Ozegowski, K. Meteva, G. Sepold, T. V. Kononenko, V. I. Konov, E. D. Obraztsova, S. M. Pimenov, V. G. Ralchenko and A. A. Smolin, *Diamond Relat. Mater.*, 2(1996) 420.
- [6] S. E. Johnson, M. N. R. Ashford, M. P. Knapper, R. J. Lade, K. N. Rosser, N. A. Fox, *Diamond Relat. Mater.*, 6(1997) 569.
- [7] M. Lindstam, M. Boman and J. O. Carlsson, *Appl. Surf. Sci.*, 109/110(1997) 462.
- [8] A. Badzian, B. L. Weiss, R. Roy, T. Badzian, W. Drawl, P. Mistry and M. C. Turchan, *Diamond Relat. Mater.*, 7(1998) 64.
- [9] V. I. Konov, A. M. Prokhorov, S. A. Uglov, A. P. Bolshakov, L. A. Leontiev, F. Dausinger, H. Hugel, B. Angstenberger, G. Sepold and S. Metev, *Appl. Phys. A*, 66 (1998) 575.
- [10] G. W. Yang and J. B. Wang, *Appl. Phys. A*, 72(2001) 475.
- [11] T. Yoshitake, T. Nishiyama and K. Nagayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40(2001) L573.
- [12] Q. Wang, R. Schliesing, H. Zacharias and V. Buck, *Appl. Surf. Sc.* 138-139(1999) 429.
- [13] C.Z. Wang and K.M. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, 71(1993)1184.
- [14] A. V. Rode, E. G. Gamaly and B. Luther-Davies, *Appl. Phys. A*, 70(2000) 135.
- [15] S. Praver, K. W. Nugent and D. N. Jamieson, *Diamond Relat. Mater.*, 7(1998) 106.
- [16] B. R. Stoner and J. T. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, 60(1992)698.
- [17] S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J. C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand and P. Boher, *Appl. Phys. A*, 71(2000) 433.
- [18] V.G. Litovechenko and N.I. Klyui, *Solar Energy Mater.* 68(2001) 55.

Plan view



Side view

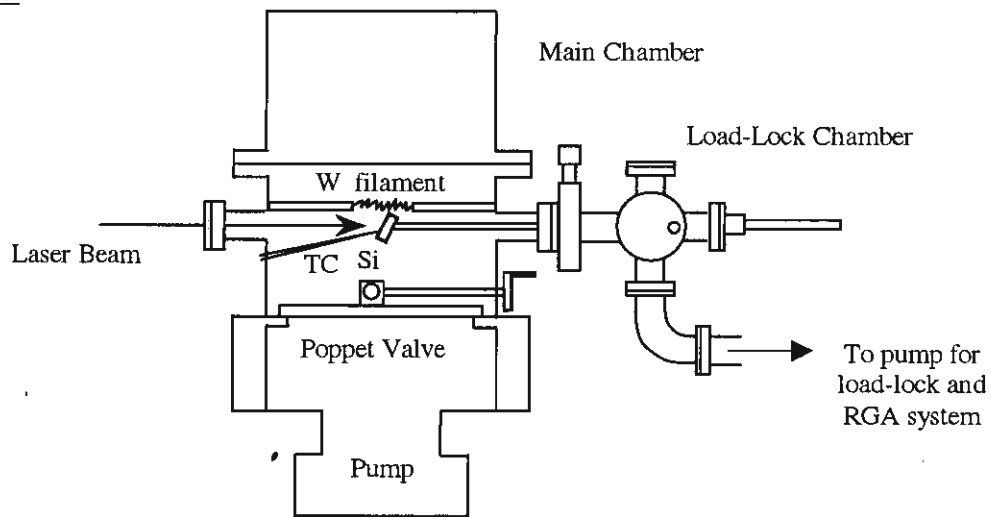


Fig. 1. Plan and side views of CO₂ laser heating assisted HF-CVD system

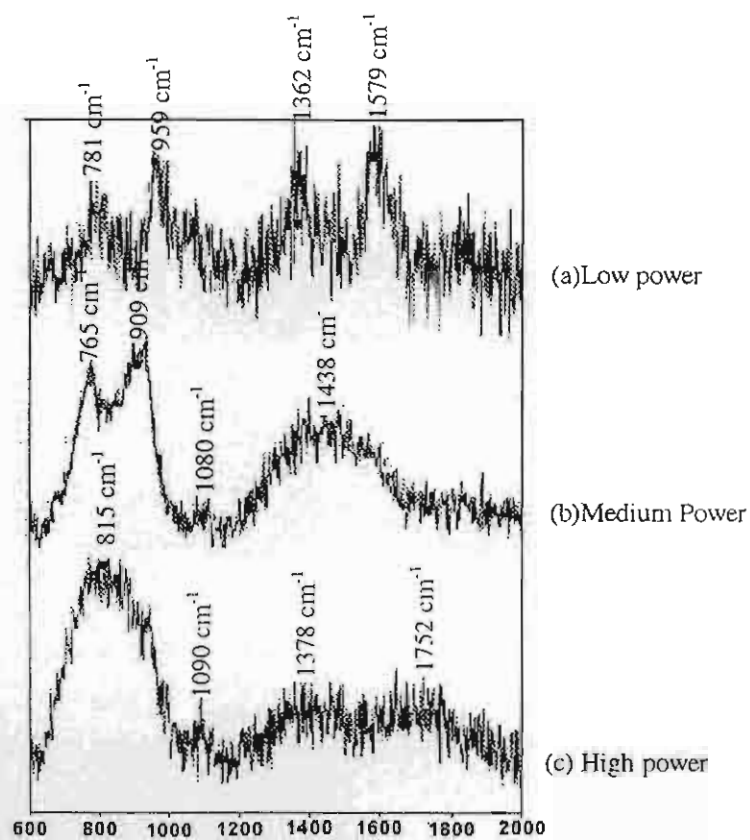


Fig. 2 Raman spectra for three different laser power densities at the center.

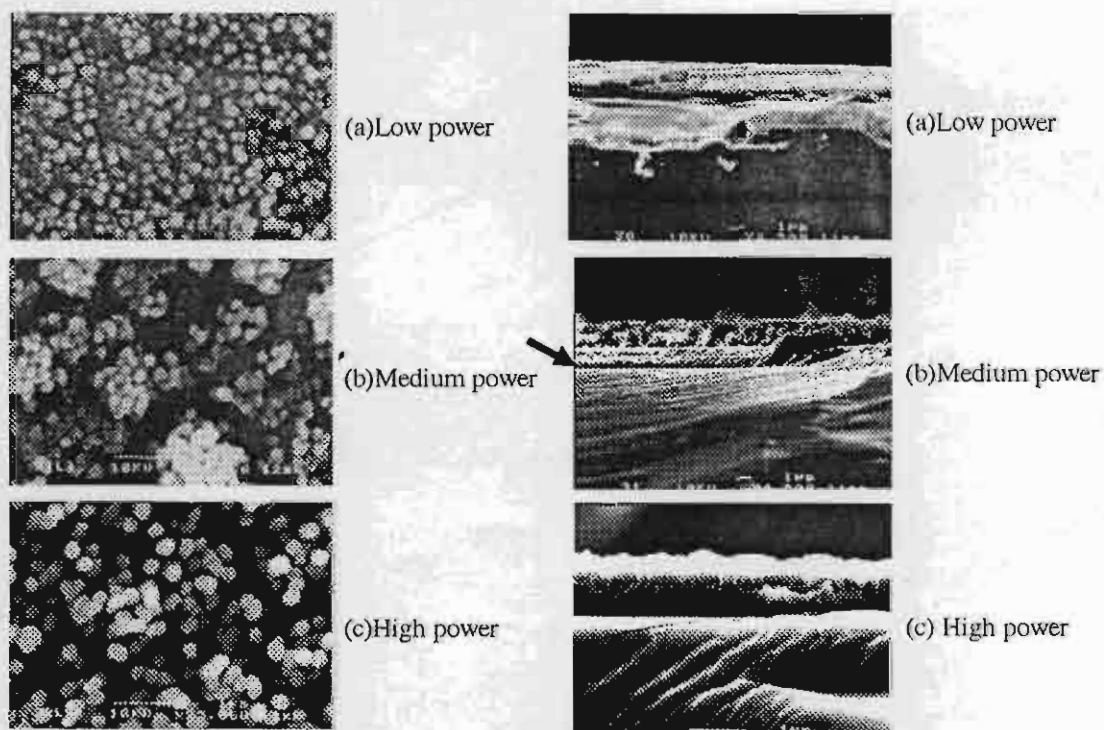


Fig. 3 Top view of different laser power densities at the center by SEM.

Fig. 4 Cross-section of different laser power densities at the center by SEM. Arrow in (b) indicates the interface.

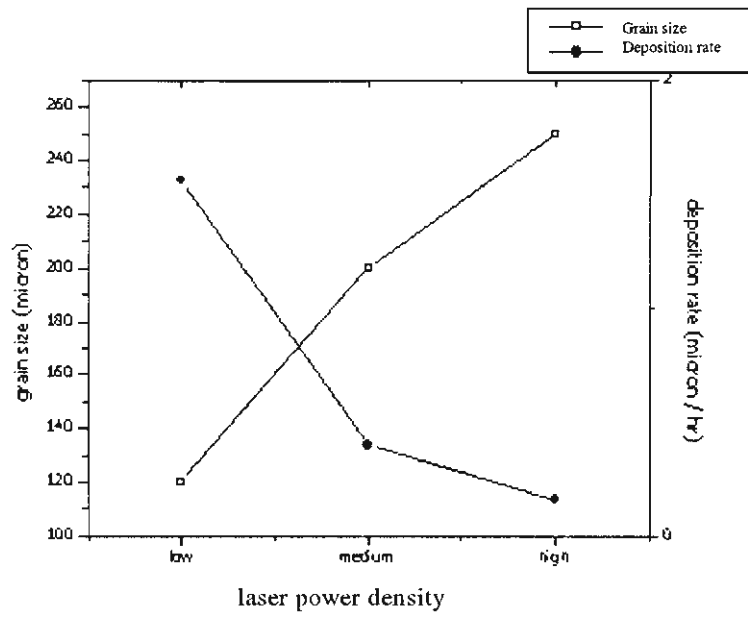


Fig. 5 Deposition rates and grain sizes for different laser power densities at center

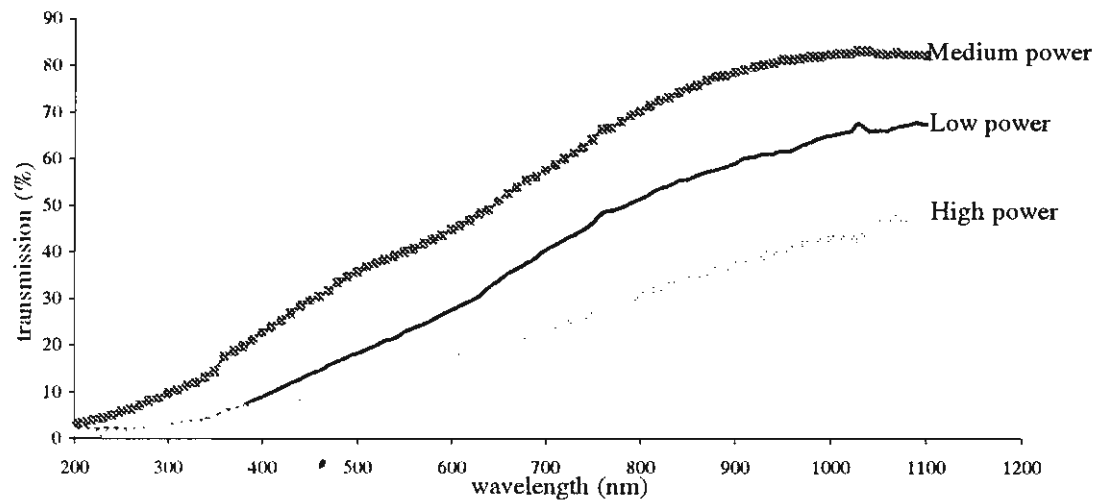


Fig. 6 UV visible transmission for different laser power densities at center.