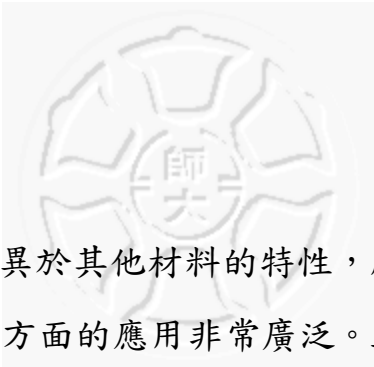


# 第一章 緒論

## 1.1 研究動機



鑽石材料擁有許多異於其他材料的特性，所以近幾年來被用來作為機械、電子、半導體方面的應用非常廣泛。正因如此許多有關鑽石方面的研究也被熱烈的討論。以鑽石在半導體領域而言，鑽石具有諸多的特性：高能帶(bandgap 5.4eV)[1]、及負電子親和力(Negative Electron Affinity)[2]等異於傳統半導體材料「矽」的特性，對於許多工業上的應用極具潛力。

利用電漿化學汽相沈積法(MPCVD)成長從奈米尺寸(nanometer)至微米尺寸(micrometer)晶粒大小的鑽石薄膜，此晶粒屬於多晶(polycrystalline)[3]，並且包含有一些非鑽石的部分，比如石墨(graphite)、非晶碳(amorphous carbon)等成分[4][5]，這些不同結構將使得鑽石薄膜的物理特性分析不只呈現純鑽石(pure diamond)的特性，而變的更加複雜。除了鑽石薄膜本身碳原子結構的差異，在晶粒的表面以及晶界間會有一些碳氫(C-H)、碳氧(C=O)等鍵結，這些可以被視為鑽石薄膜表面缺陷(defect)的部分，對鑽石薄膜的物理特性有顯著的影響。

本實驗由電子掃描顯微鏡(SEM)、拉曼光譜(Raman spectroscopy)、傅立葉轉換紅外線光譜(FTIR)等量測對鑽石的表面形貌、結構、表面鍵結部分進行討論，再以光電子光譜儀量測鑽石膜的表面功函數，最後由晶粒大小、結構及表面鍵結等因素來探討功函數的變化情形。

## 1.2 鑽石材料的特性

### 1.2.1 鑽石的結構

鑽石由碳原子所構成，碳原子間以  $sp^3$  混成共價鍵相互鍵結。中心原子周圍有四個配位原子，位於正四面體的頂點位置；每一配位原子同時也是另一個中心原子，有其相對的四個配位原子，如此連接形成鑽石結構，相鄰碳原子間鍵長為  $1.545 \text{ \AA}$ ，鍵角為  $109.5^\circ$ 。圖 1.1 為鑽石結構圖，屬於面心立方體結晶(face-centered cubic lattice crystal)，每個晶格點上伴隨一個基元(basis)，基元中包含兩個碳原子。

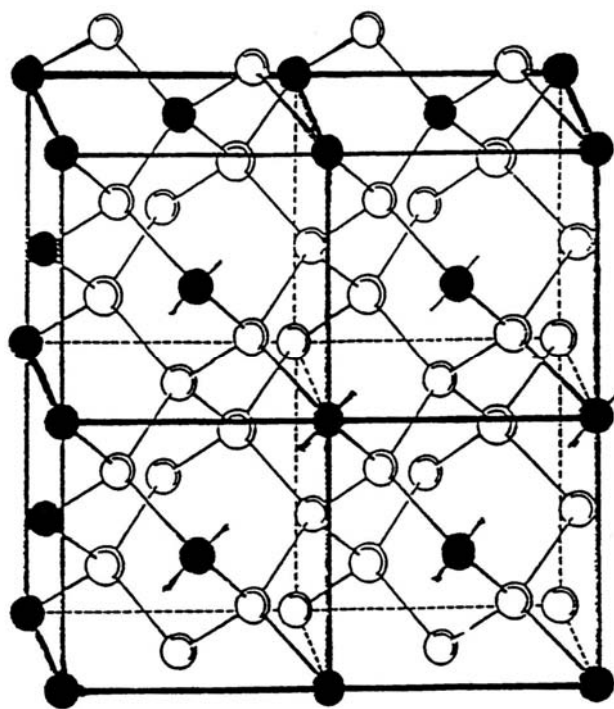


圖 1.1 鑽石結構圖[6]

### 1.2.2 鑽石的能階

密集的共價鍵使鑽石能隙(energy band gap)加大至  $5.45 \text{ eV}$ ，使鑽

石傳導帶的最低能量接近真空帶，這樣特殊的能隙，造就了鑽石特殊的電子特性。從能帶理論 (band theory) 而言，純鑽石中價帶 (valence band) 與導帶 (conduction band) 之能帶間隙 (band gap) 在常溫常壓下是 5.4eV。可見光之能量位於 1.7eV 到 3.1eV 之間，因此不含雜質的鑽石是透明無色的。若氮雜質在鑽石中取代碳原子，則因為氮比碳多一個價電子，這多出一個電子可以在高出價帶 1.4eV 之上形成一雜質能階 (然而這雜質能階與導帶仍有 4eV 之能隙 (energy gap))。另一方面在含有硼雜質的鑽石中，因為硼比碳少一個價電子，所以會在高於價帶 0.4eV 上形成電洞雜質能階，任何價電子可以在吸收足夠的能量後從價帶進入這雜質能階的任何一個電洞之中。事實上這個雜質能階是以高出價帶 0.4eV 為中心的一個甚為複雜而能域甚寬的雜質能帶。

參雜的鑽石屬於半導體的一種且具有負電子親和力 (圖 1.2)。鑽石表面吸附氫原子時，會有形成負電子親和力的表面的情形。由於碳的陰電性大於氫，所以氫原子的電子有移轉至碳原子的傾向，此時碳氫鍵所產生的電偶極 (Dipole)，可由碳的價電帶及傳導帶的能量提高。當傳導帶的最低能量超過真空帶的能量，則會產生具負電子親和力的鑽石表面。這種由碳、氫原子間離子鍵形成偶極而產生的負電子親和力稱為有效的負電子親和力 (Effective NEA)。所以，鑽石的負電子親和力除了與鑽石晶面有關外，與其表面的氫原子吸附亦有相關。

目前已知具有 NEA 的鑽石表面為 (111)1×1 與 (100)2×1，相反的 (111)2×1 與 (100)1×1 則為正電子親合力。表面氫原子吸附可利用加熱 (annealing) 的過程使其改變，Weide 等人]將 (100)1×1 的鑽石表面經過約 1000°C 的加熱後其表面重構成 (100)2×1 鑽石表面，而產生了負電子親合力的表面。

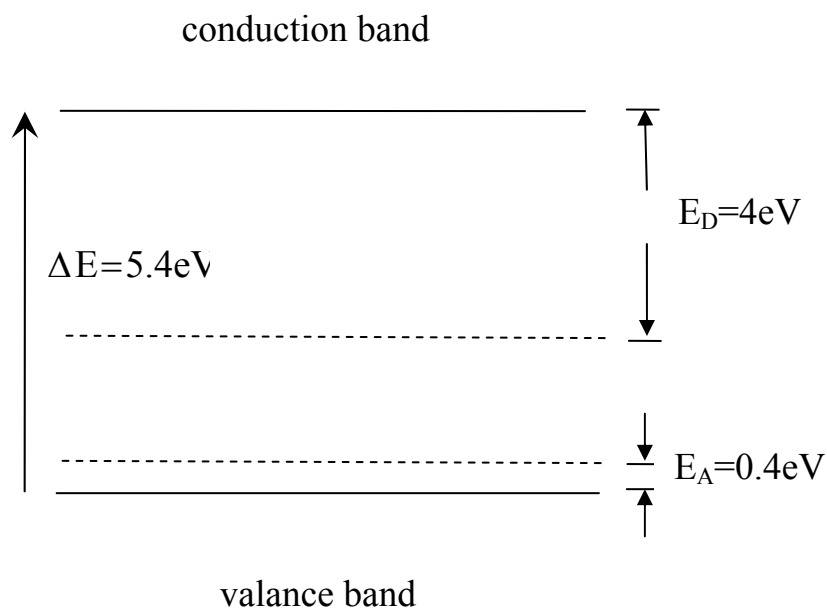


圖 1.2 摻雜硼、氮鑽石的能帶圖

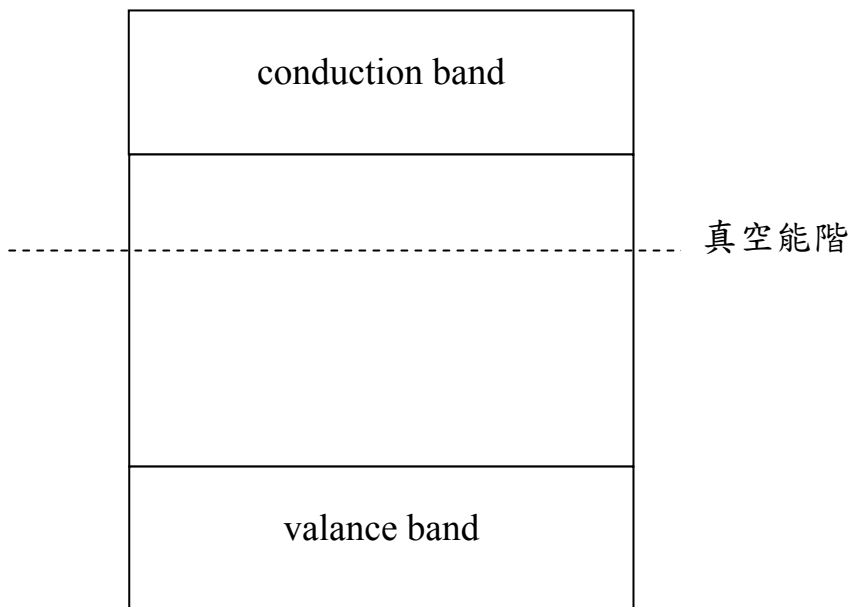


圖 1.3 鑽石的負電子親和力