

열기계적으로 연마한 다이아몬드 막의 적외선 투과도 및 표면구조

정상기 · 최시경 · 정대영 · 최한미 · 권순용

한국과학기술원 재료공학과

(1995년 3월 27일 접수)

IR Transmittance and Surface Structure of Diamond Film Polished by Thermomechanical Method

Sang-Gi Jung, Si-Kyung Choi, Dae-Young Jung, Han-Mei Choi and Soon-Yong Kweon

Dept. of Mater. Sci. and Eng., KAIST

(Received March 27, 1995)

요 약

열 필라멘트 화학기상증착법에 의해서 제작한 다이아몬드 막의 거친 성장면을 열기계적 연마법에 의해서 연마한 후, 적외선 영역에서의 투과도 측정. 막 표면의 구조분석을 통하여 광학적 창에의 응용을 검토하였다. 비교를 위해 증착상태 및 기계연마한 막에 대해서도 동일 실험을 행하였다. 기계연마한 막의 투과도는 약 57~66%를 나타내는 반면, 열기계적으로 연마한 경우는 약 35% 이하로 상당히 낮은 투과도를 나타내었으며 증착한 상태의 그것과 비슷하였다. 이 투과도의 감소는 열기계적으로 연마하는 경우 연마과정 중에 연마면에서는 다이아몬드의 흑연화, Si 기판과의 계면에서는 β -SiC의 성장에 의한 광범위 흡수효과에 기인한 것이었다. 또한, 열기계적으로 연마한 표면에서는 Fe가 잔존하였으며 이것이 다이아몬드의 흑연화에의 촉매 역할을 하였다.

ABSTRACT

The rough growth surfaces of diamond films fabricated by the hot filament CVD were polished using thermomechanical polishing method. And then, its application to the optical windows was discussed through the measurement of transmittance in the range of infrared radiation and analysis of surfaces structure. The results were compared with those of the films polished with conventional mechanical polishing. The transmittance of the mechanically polished film reached 57~66% over the whole range from 500 to 4000 cm⁻¹. But the transmittance of the film polished with thermomechanical polishing method was reduced below 35%. This decrease in transmittance was due to both the graphitization of diamond on the polished surface and the growth of β -SiC at diamond/Si interface during polishing. The residual Fe in the thermomechanically polished surface was confirmed by SIMS analysis. This Fe played the role of the graphitization of near surface region of the diamond film.

Key words: Diamond film, Thermomechanical polishing, Transmittance, Graphitization, β -SiC

1. 서 론

저온 저압에서의 화학 기상 증착에 의한 다결정 다이아몬드 막의 제조 기술의 발달로 다이아몬드가 갖는 뛰어난 성질을 공업적으로 응용하기 위한 연구가 수행되고 있다¹⁾. 다이아몬드가 갖는 광범위한 광장영역의 투과성과 우수한 내식, 내마모, 경도를 동시에 이용하는 광학적 창(Optical window)에의 응용. 특히, 적외선 영역의 높은 투과율을 이용한 적외선 창의 제조는 그 가

능성이 가장 높은 분야 중의 하나이다^{1,2)}. 이를 위해서는 다른 광학재료에 다이아몬드 막을 광학적 브래이징하거나, 아니면 다이아몬드의 자유막(Free standing film)을 그대로 사용하게 된다. 후자의 경우에는 막의 질과 표면 특성이 특히 매우 중요하다.

다이아몬드 막은 어떤 방법에 의해서 제조하든 대개의 경우 매우 거친 성장 표면을 가진다. 거친 표면은 입사 광의 산란을 초래하여 막의 투과도를 감소시키는 원인이 된다. 그러므로, 다결정 다이아몬드 막을 광학적 창으로

이용하기 위해서는 성장 표면이 매우 평탄한 막을 제조하는 것이 가장 중요한 문제중의 하나이다. 현재, 두 가지 방법에 의해서 성장표면이 평탄한 다이아몬드 막을 제조할 수가 있다. 먼저, 증착조전을 적절히 제어하여 (100) 판상침합구조(Plate like texture)로 성장시키면 성장표면이 바둑판같이 정렬된 평탄한 막을 제조할 수가 있다⁹⁾. 다음은 기계적, 열기계적⁴⁻⁶⁾, 이온비임밀링⁷⁻⁹⁾, 레이저¹⁰⁾ 등의 방법에 의해서 증착상태의 거친 성장면을 연마하여 평탄한 표면을 갖는 다이아몬드 막을 얻는 방법이다. 기계적 연마법은 타 방법에 비해 시간이 많이 소모되는 전통적인 연마 방법이다. 열기계적 연마방법은 고온에서 연마해야 하는 단점은 있으나 시간이 적게 걸리고 표면 거칠기를 아주 미세하게 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 열필라멘트 화학 기상 증착법에 의해서 제작한 다이아몬드 막을 열기계적 연마법에 의해서 연마하여, 적외선 영역에서의 투과도 측정, 막표면의 특성 분석을 통하여 광학적 쟁에의 응용을 검토하였다. 또한, 비교를 위해서 증착상태의 다이아몬드 막과 기계적 방법에 의해서 연마한 다이아몬드 막에 대해서도 동일한 실험을 행하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 다이아몬드 막은 열 필라멘트 화학 기상 증착에 의해서 제작하였다. 기판은 (100) Si 단결정이며, 증착전에 0.25 μm의 다이아몬드 입자로 표면을 전처리하였다. W 필라멘트와 기판의 온도는 각각 2000°C, 900°C로 유지하고, H₂ 중에 CH₄ 농도가 0.8%인 혼합기체를 전체압력 5.3 kPa로 유지하면서 흥려보내 다이아몬드 막을 증착하였다.

제작한 다이아몬드 막의 성장면의 연마는 다음의 2 가지 방법을 적용하였다. 먼저, Yoshikawa 등⁴⁾에 의해서 개발된 열기계적 연마법을 필자들이 다시 수정하여 연마에 사용하였다. 연마조건은 다음과 같다. 먼저, 다이아몬드 막의 성장면(10×10 mm)을 경면연마한 순찰판 위에 직접 접촉시킨 후, 약 10⁻⁵ torr 정도의 진공 중에서 900°C까지 가열하였다. 연마는 다이아몬드 막을 5 rpm의 속도로(회전반경 : 50 mm) 1시간 회전시킴으로서 행하였다. 이때 막에 가해준 하중은 30 kg 중이었다. 다음은 전통적인 기계연마법을 적용하였다. 즉, # 400~# 2000 까지의 다이아몬드 지석 위에 다이아몬드 막의 성장면을 접촉시킨 후 지석을 고속회전시켜 연마하였다.

증착상태의 성장면, 열기계적 연마 및 기계연마법에

의해서 연마한 연마면을 먼저, SEM을 사용하여 관찰한 후, 표면조도기(Surface profilometer)를 사용하여 평균 표면 거칠기, Ra(Average surface roughness)를 측정하였다. 다음에 이를 시편을 HF-50% HNO₃ 용액 중에서 Si를 용해시켜 Si 기판이 제거된 세 종류의 다이아몬드 자유막을 얻었다.

광학적 투과도는 FT-IR을 이용하여 Bomen DA8.1 series 스펙트로미터로 측정하였다. 측정은 500~4000 cm⁻¹의 파수 범위에서 행하였다. 막의 두께가 투과도에 미치는 영향을 최소화하기 위해서 투과도 측정에 사용된 자유막의 두께는 약 18 μm로 조절하였다. 연마에 따른 다이아몬드 자유막의 양표면의 구조 변화를 확인하기 위해서, 박막용 X-선 회절분석, 라マン분광분석 및 AES 분석을 행하였다. 특히, 열기계적으로 연마한 막의 표면에 전류 Fe의 존재 유무를 확인하기 위해서 SIMS 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 열 필라멘트법에 의해서 제작한 증착상태의 다이아몬드 막의 성장면을 나타내는 주사전자현미경 사진이다. 성장면은 (111) 및 (100) 결정면이 혼재하는 전형적인 피라미털형태의 매우 거친 표면으로 이루어져 있다. Fig. 1(b)와 (c)는 (a)의 거친 성장표면을 각각, 열기계 연마법 및 기계연마법에 의해서 연마처리 한 후의 주사전자현미경사진이다. (a)의 증착상태의 거친 성장 표면은 (b), (c)에서 알 수 있듯이 열기계 및 기계연마에 의해서 경면 연마처리된 것을 알 수 있다. 한편, 이상의 시편에서 표면조도기를 이용한 평균표면 거칠기(Ra)의 측정에서, 연마전(a)에는 Ra가 ~0.83 μm이었으나 열기계 (b) 및 기계연마법(c)으로 연마한 후에는 두 경우 모두 Ra가 ~0.02 μm로 크게 감소한 것을 확인하였다.

Fig. 2는 세 종류의 다이아몬드 막에 대해서 적외선 영역의 광학적 투과도를 측정한 결과이다. 기계연마한 다이아몬드 막의 경우 투과도는 이론적 투과도인 71%²⁾에는 미치지 못하나, 57~66%에 이르고 있는 것을 알 수가 있다. 그러나, 열기계 연마법에 의해서 연마한 다이아몬드 막의 투과도는 20~35%로, 기계연마한 경우 보다도 현저히 낮으며, 오히려 연마전의 다이아몬드 막의 그것과 거의 비슷하다. 증착상태의 다이아몬드 막의 투과도가 가장 낮은 것은 표면거칠기로 인한 산란 손실 효과가 주요한 원인이다¹¹⁻¹³⁾. 기계연마 및 열기계 연마법에 의해서 연마한 막의 투과도가, 막의 두께 및 연마면의 표면거칠기가 거의 동일함에도 불구하고 큰 차이를

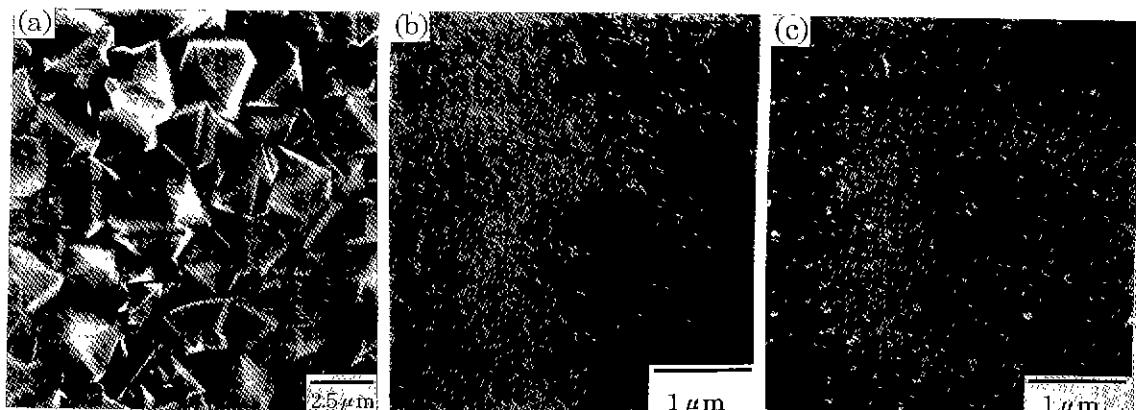


Fig. 1. SEM micrographs of growth surfaces of diamond films, (a) as-deposited growth surface, (b) thermomechanically polished surface, (c) mechanically polished surface.

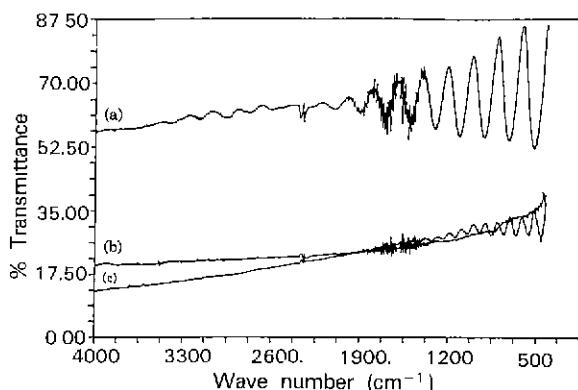


Fig. 2. Infrared transmission spectra measured on as-deposited film (a), thermomechanically polished film (b), and mechanically polished film (c).

보이는 것은 흥미 있는 실험결과이다. 이것은, 열기계 연마법에 의해서 다이아몬드 막을 연마하는 경우에는 연마과정 중에 막의 표면 구조가 변하여 이로 인한 광범위 흡수효과 때문일 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위해서 다이아몬드 막의 표면 구조를 분석하였다.

Fig. 3은 중착상태의 성장면(a), 열기계 연마법(b) 및 기계연마(c)에 의해서 연마한 면에서 얻은 라만 스펙트리를 나타낸다. 열기계 연마법에 의해서 연마한 경우에는 1581 cm^{-1} 위치의 흑연의 라만 피크는 중착상태 및 기계연마한 막의 넓게 퍼진 형태에서 뾰족한 형태로 그 강도가 크게 증가한 것을 알 수가 있다. 본 연구에 사용된 막의 두께는 $\sim 18\text{ }\mu\text{m}$ 이고 라만 분광분석에 사용된 단색광($\lambda=514.53\text{ nm}$)의 침투 깊이가 $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 미만인 점을 고려하면, 열기계적 연마법에 의한 연마면에서 흑연 피크의 형태 및 강도가 크게 변한 것은 연마면이 얇은

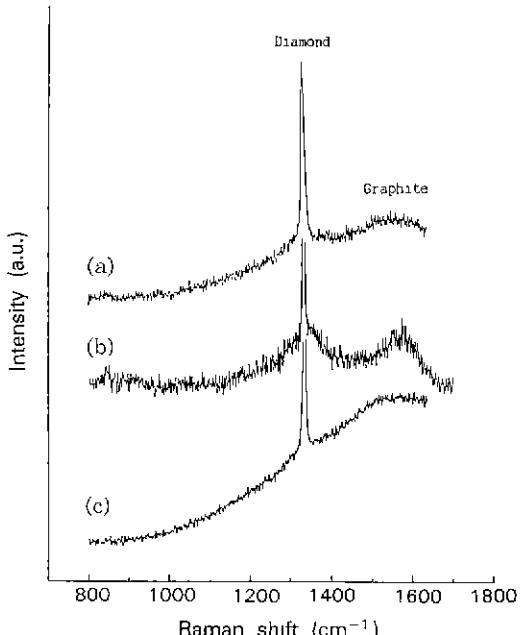


Fig. 3. Raman spectra obtained on as-deposited growth surface (a), thermomechanically polished surface (b), and mechanically polished surface (c).

흑연의 막으로 구성되어 있을 가능성을 나타내고 있다. 이것을 확인하기 위해서 다음의 AES 분석을 수행하였다.

중착상태 및 열기계적 연마법에 의해서 연마한 다이아몬드 자유막을 비등의 과염소산, 초산, 유산화합용액(1 : 1 : 1 비율)에서 5시간 부식시킨 후, 증류수 속에서 세척하여 시료표면에 부착되어 있는 오염물질을 제거하였다. 이를 다이아몬드 자유막의 중착상태의 성장면 및 연마면에서 C(KLL) 피크의 AES 분석을 하였다. AES

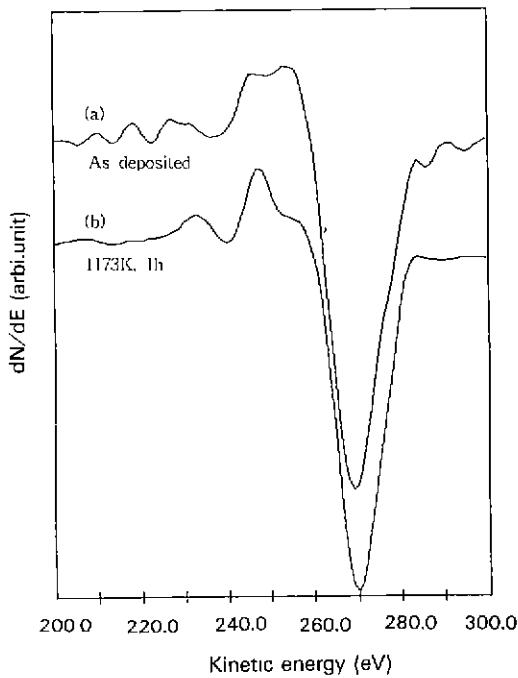


Fig. 4. C (KLL) Auger line shapes obtained on as-deposited growth surface (a) and thermomechanically polished surface (b).

분석은 시료표면에 Ar 이온의 충격없이 오염물질이 제거된 청정한 표면에서 직접 수행하였다. 차징 및 전자충격효과를 최소화하기 위해서 가속전압과 전류는 각각 1000 V, 100 nA를 사용하였다. 증착상태의 성장면 및 열기계적 연마법에 의해서 연마한 막의 연마표면에서 얻은 C(KLL)의 AES 선 형태를 각각 Fig. 4(a) 및 (b)에 나타낸다. 증착상태의 표면에서 얻은 C(KLL)의 AES 선은 다이아몬드의 전형적인 그것인 반면, 열기계적 연마법에 의해서 얻은 C(KLL)의 AES 선은 흑연의 전형적인 그것이다. 이 실험결과는 다이아몬드 및 흑연의 C (KLL)의 AES 선 형태에 대해서 이전에 보고된 것^[14]과 정확하게 일치하고 있다. 한편, Ar 이온의 충격에 의해서 다이아몬드의 표면에서 흑연화가 일어나는 것이 잘 알려져 있으나^[15,16], 이미 언급하였듯이 Fig. 4의 결과는 Ar 이온의 충격없이 얻어졌다. 그러므로, 이상의 결과로부터 Fig. 1(b)의 열기계적 연마법에 의해서 연마한 연마표면은 다이아몬드가 아니고 흑연의 얇은 막으로 이루어져 있다고 결론 지을 수 있다. 이것은 열기계적 연마법에 의해서 다이아몬드 막의 성장표면을 연마할 때에 연마과정 중에 표면에서 흑연화가 일어나는 것을 나타내고 있다.

본 연구에서 열기계적 연마법에 의한 연마는 900°C,

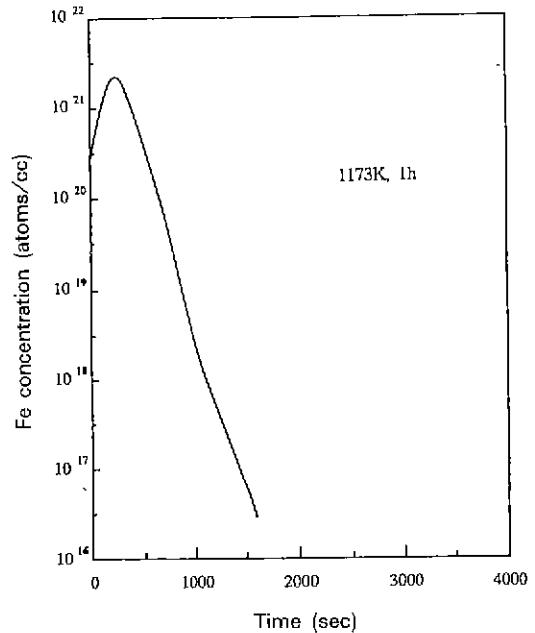


Fig. 5. Fe concentration profile obtained on thermo-mechanically polished surface.

$\sim 10^{-5}$ torr에서 수행하였으며, 이 조건에서는 다이아몬드의 흑연화가 일어나지 않는다. $\sim 10^{-5}$ torr의 진공중에서 다이아몬드의 흑연화가 일어나기 위해서는 1400°C 이상의 온도가 필요하다^[17]. 한편, Rone 등^[18]은 1800°C에서 인조 다이아몬드 중에 Ni이 잔존함으로서 다이아몬드의 흑연화가 가속되는 것을 확인하였다. 그러므로, 본 연구에서 관찰된 흑연화는 열기계적 연마과정 중에 Fe의 촉매작용에 기인된 것이다. 열기계적 연마법에 의해서 연마한 연마표면에서 AES 분석을 수행한 후, 동일 표면에서 가속전압 8 kV의 O₂ 비임을 이용하여 SIMS 분석을 행하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 얇은 흑연막 중에는 Fe가 함유되어 있는 것을 알 수가 있다. 그러므로, 열기계적 연마과정 중에 철판으로부터 다이아몬드 중에 침투하여 들어 온 이 Fe가 다이아몬드의 흑연화에 큰 역할을 한 것이다.

Fig. 6은 다이아몬드 자유막의 Si과의 계면쪽에 X-선을 입사시켜 얻은 X-선 회절도형이다. 증착상태(a) 및 기계연마한 경우(c)에는 다이아몬드의 (111) 피크만이 관찰되나, 열기계적으로 연마한 경우(b)에는 다이아몬드 피크 외에 36.50° 및 41.40° 위치에 두 개의 회절선이 관찰된다. 이 회절선의 위치는 각각 β -SiC의 (111) 및 (200) 회절선의 위치와 정확하게 일치한다. 다이아몬드 막 증착시에 다이아몬드/Si 계면에 β -SiC가 생성되는 것은 잘

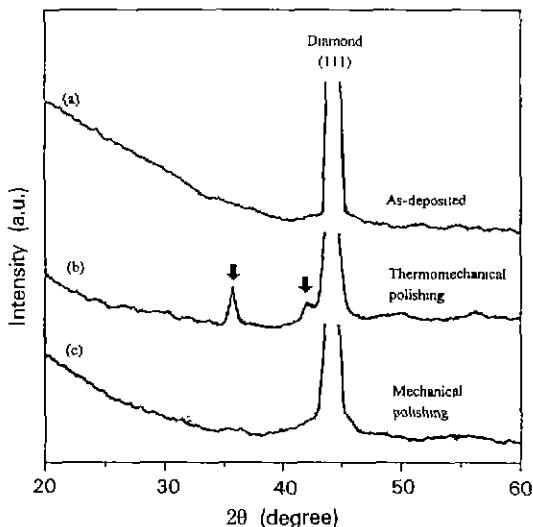


Fig. 6. XRD patterns obtained on diamond/Si substrate interface of as-deposited film (a), thermomechanically polished film (b), and mechanically polished film (c).

알려져 있는 사실이다^{19~24)}. 그러나, 증착상태 및 기계연마한 경우에는 증착시에 생성된 것으로 생각되는 β -SiC는 X-선 회절 범위에서는 관찰되지 않는다. 그러므로, 열기계적으로 연마한 경우에 관찰되는 β -SiC는, 연마과정 중에 다이아몬드와 Si과의 반응에 의해서 새로이 생성된 것이라기보다도, 증착과정 중에 생성된 β -SiC가 연마과정 중에 X-선 회절에 의해서 관찰될 수 있을 정도로 성장한 것으로 생각하는 것이 타당하다. 위에서 다이아몬드 막의 성장표면을 열기계적 연마법에 의해서 연마하는 경우에는 다이아몬드의 흑연화가 일어난다는 것을 확인하였다. 이 흑연층은 Fig. 6(b)에서 알 수 있듯이 X-선 회절 범위에서는 관찰되지 않는다.

지금까지 기술하였듯이, 열필라멘트 기상증착법에 의해서 제작한 다이아몬드 막의 성장표면을 기계적으로 연마했을 경우에는 막 표면의 구조는 변하지 않는다. 그러나, 열기계적으로 연마할 경우에는 막 표면의 구조가 크게 변한다. 즉, 연마면은 연마과정 중에 다이아몬드의 흑연화가 일어나 깊은 흑연층으로 이루어져 있으며, Si 기판과의 계면에서는 β -SiC가 상당한 두께로 성장해 있다. 이와 같이 양 표면의 구조가 변질된 다이아몬드 막에 적외선 영역의 파장이 입사하면 광범위한 흡수가 일어난다. 그러므로 Fig. 2에서 열기계적 연마한 경우가 기계적으로 연마한 경우보다도 투과도가 크게 떨어진 것이다. 또한 연마면의 흑연층에 함유되어 있는 Fe 성분도

적외선 영역의 파장 흡수에 기여할 것으로 생각된다. 그러므로, 열기계적 연마방법에 의해서 증착상태의 거친 성장면을 연마하여 광학적 응용을 고려하는 경우에는 연마과정 중에 막의 양 표면구조가 변질되지 않는 조건, 아니면 변질된 표면층을 제거하는 방법 또는 연마후 연마면에 친존하는 Fe을 제거하는 방법 등에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

열 필라멘트 화학 기상 증착법에 의해서 제조한 다이아몬드 막의 거친 성장 표면을 열기계적 연마법을 적용하여 연마한 후 적외선 영역에서의 투과도의 측정, 막의 양표면의 구조분석을 행하였다. 비교를 위해서 증착상태의 성장면을 가진 막과 기계적으로 연마한 막에 대해서도 동일한 실험을 수행하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 기계적으로 연마한 다이아몬드 막의 적외선 영역에서의 투과도는 약 57~66%를 나타낸 반면, 열기계적으로 연마한 막의 경우는 약 20~35%로 상당히 낮은 투과도를 나타내었으며, 증착 상태의 그것과 비슷하였다. 이것은 열기계적으로 연마되는 경우 연마과정 중에 연마면에서 일어나는 다이아몬드의 흑연화 및 Si 기판과의 계면에서 일어나는 β -SiC의 성장에 의해서 광범위한 흡수가 일어 났기 때문이다.

2. 열기계적 연마법에 의해서 연마한 연마표면에는 Fe의 존재가 확인되었다. 이 Fe은 연마과정 중에 고온의 철판으로부터 침투한 것으로 다이아몬드의 흑연화에 기여하였다.

3. 열기계적으로 연마한 다이아몬드 막이 광학적 창으로 적용되기 위해서는 연마과정 중에 일어나는 막 표면의 구조변화 및 Fe의 침투의 문제 등에 관한 연구가 좀 더 이루어져야 한다고 생각된다.

감사의 글

본 연구의 수행을 위해 다이아몬드 지석을 제공해 주신 이화다이아몬드 주식회사에 근무하시는 최성국 부장님께 깊은 감사의 뜻을 전합니다.

REFERENCES

1. K.E. Spear, "Diamond-Ceramic Coating of the Future," *J. Am. Ceram Soc.*, 72, 171-191 (1989).
2. Y. Tzeng, "Diamond Transmissive Windows," *Di-*

- mond Films and Technology*, **1**, 31-54 (1991).
3. P. Koidl, C. Wild, R. Locher and R. Kohl, "Smooth Diamond Film for Optical Applications," 87-94 in 2nd International Conference on the Application of Diamond Films and Related Materials, Ed by M. Yoshikawa *et al.*, MYU, Tokyo, (1993).
 4. M. Yoshikawa, "Development and Performance of a Diamond Film Polishing Apparatus with Hot Metals," *SPIE Diamond Optics III*, **1325**, 210-221 (1990).
 5. C.F. Hickey, T.P. Thorpe, A.A. Morrish, J.E. Butler, C. Vold and K.A. Snail, "Polishing of Filament Assisted CVD Diamond Films," *SPIE Diamond Optics IV*, **1534**, 67-76 (1991).
 6. H. Tokura, C.F. Yang and M. Yoshikawa, "Study on the Polishing of Chemically Vapour Deposited Diamond Film," *Thin Solid Films*, **212**, 49-55 (1992).
 7. Z. Tianji, D.F. Grogan, B.G. Bovard and H.A. Macleod, "Diamond Film Polishing with Argon and Oxygen Ion Beams," *SPIE Diamond Optics III*, **1325**, 142-151 (1990).
 8. B.G. Bovard, T. Zhao and H.A. Macleod, "Smooth Diamond Films by Reactive Ion Beam Polishing," *SPIE Diamond Optics IV*, **1534**, 216-222 (1991).
 9. A. Hirata, H. Tokura and M. Yoshikawa, "Smoothing of Chemically Vapour Deposited Diamond Films by Ion Beam Irradiation," *Thin Solid Films*, **212**, 43-48 (1992).
 10. S. Tezuka and M. Yoshikawa, "Processing of CVD Diamond Films by YAG Laser," *J Jpn. Soc. Precision Eng.*, **56**, 2255-2260 (1990).
 11. A.J. Gatesman, R.H. Giles and J. Waldman, "Optical Properties of Polycrystalline Diamond Films in the Far-Infrared," *SPIE Diamond Optics III*, **1325**, 170-177 (1990).
 12. X.H. Wang, L. Pilione, W. Zhu, W. Yarbrough, W. Drawl and R. Messier, "Infrared Measurements of CVD Diamond Films," *SPIE Diamond Optics III*, **1325**, 160-167 (1990).
 13. X.H. Wang, L. Pilione, W. Zhu, W. Yarbrough, W. Drawl, and R. Messier, "Infrared Optical Properties of CVD Diamond Films," *J. Mater. Res.*, **5**, 2345-2350 (1990).
 14. B.B. Pate, "The Diamond Surface: Atomic and Electronic Structure," *Surf Sci.*, **165**, 83-142 (1986).
 15. P.G. Lurie and J.M. Wilson, "The Diamond Surface II. Secondary Electron Emission," *Surf. Sci.*, **65**, 476-498 (1977).
 16. A. Hoffman, P.J.K. Paterson and S. Prawer, "Comparison of the Effect of Argon and Hydrogen Ion Bombardment on the Diamond (100) Surface as Studied by AES and EELS," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B52**, 63-67 (1990).
 17. J.E. Field, "The Properties of Diamond," Academic press, London (1979).
 18. K.J. Rone, A.D. Miller and D.B. Fischbach, "Graphitization of Diamond," *Am Ceram Soc. Bull.*, **50**, 791-792 (1971).
 19. B.E. Williams and J.T. Glass, "Characterization of Diamond Thin Films: Diamond Phase Identification, Surface Morphology, and Defect Structures," *J. Mater. Res.*, **4**, 373-384 (1989).
 20. D.N. Belton, S.J. Harris, S.J. Schmieg, A.M. Weiner and T.A. Perry, "In Situ Characterization of Diamond Nucleation and Growth," *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 416-417 (1989).
 21. R. Meilunas, M.S. Wong, K.C. Sheng, R.P.H. Chang and R.P. Van Duyne, "Early Stages of Plasma Synthesis of Diamond Films," *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2204-2206 (1989).
 22. B.E. Williams, J.T. Glass, R.F. Davis and K. Kobashi, "The Analysis of Defect Structures and Substrate/Film Interfaces of Diamond Thin Films," *J. Crystal Growth*, **99**, 1168-1176 (1990).
 23. D.J. Pickrell, W. Zhu, A.R. Badzian, R.E. Newnham, and R. Messier, "Near-Interface Characterization of Diamond Films on Silica and Silicon," *J. Mater. Res.*, **6**, 1264-1277 (1991).
 24. C. Tsai, W. Gerberich, Z.P. Lu, J. Heberlein and E. Pfender, "Characterization of Thermal Plasma CVD Diamond Coatings and the Intermediate SiC Phase," *J. Mater. Res.*, **6**, 2127-2133 (1991).