

탄소의 원료로 일산화탄소를 사용한 다이아몬드 박막 성장 관찰에 대한 분광 Ellipsometry의 응용

논문
11-5-6

The Spectroscopic Ellipsometry Application to the Diamond Thin Film Growth Using Carbon Monoxide(CO) as a Carbon Source

홍 병 유
(Byungyou Hong)

Abstract

The plasma chemical vapor deposition is one of the most utilized techniques for the diamond growth. As the applications of diamond thin films prepared by plasma chemical vapor deposition(CVD) techniques become more demanding, improved fine-tuning and control of the process are required. The important parameters in diamond film deposition include the substrate temperature, CO/H₂ gas flow ratio, total gas pressure, and gas excitation power. With the spectroscopic ellipsometry, the substrate temperature as well as the various parameters of the film can be determined without the physical contact and the destructiveness under the extreme environment associated with the diamond film deposition. Through this paper, the important parameters during the diamond film growth using CO+H₂ are determined and it is shown that sp² C in the diamond film is greatly reduced.

Key Words(중요용어) : Spectroscopic ellipsometry(분광타원해석기), Diamond(다이아몬드), Thin film(박막), Plasma CVD(플라즈마 화학기상증착), CO(일산화탄소)

1. 서 론

다이아몬드는 그 물질의 단단함, 높은 열전도율, 전자의 이동성, 아주 좋은 고주파 투과성(transparency), 그리고 탁월한 반도체 성질등 기술적으로나 과학적으로, 자연에서 찾을 수 있는 아주 귀중한 물질중의 하나임이 오래 전부터 알려져 왔다. 그리하여 다이아몬드는 보어링과 드릴링들과 같

은 작업을 위한 여러 공구표면에 입혀져 수명연장에 큰 역할을 해오고 있을 뿐만 아니라 고주파 음을 위한 스피커의 진동판 코팅, heat sinks, 광 windows 및 비디오 헤드표면의 코팅등 다양한 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 특히 오늘날은 평면 디스플레이를 위한 유망한 물질로서 광범위한 연구가 이루어지고 있으며 첨단 기술의 집합체라 할 수 있는 군사용 무기의 성능 향상을 위한 다이아몬드의 사용가능성이 제기되고 있다. 더불어 다양한 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition; CVD) 방법에 의한 다결정 다이아몬드 박막의 생성이 가능하다는 것이 발견됨으로써 다이아몬드에 대한 세계적 관심이 더욱 고조되어 가고 있다.

화학기상증착 방법에 의한 다결정 다이아몬드 박

성균관대학교 전기전자 및 컴퓨터공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300, FAX: 0331-290-7179
E-mail: byhong@yurim.skku.ac.kr
1998년 3월 2일 접수, 1998년 4월 21일 심사완료

막의 공정가운데 가장 많이 사용되는 기술중의 하나가 바로 플라즈마에 의한 방법이다^{1) 2)}. 플라즈마 화학기상증착 기술에 의한 다이아몬드 박막응용이 더욱 요구되면서 박막 성장에 대한 정확한 관찰을 필요로 한다. 분광 ellipsometry는 다이아몬드 박막이 성장되는 환경 하에서도 필름자체의 여러 성질 뿐만 아니라 기초샘플의 온도까지도 결정할 수 있는 훌륭한 방법이다³⁾. 또한 다이아몬드 박막의 성장 과정동안의 실시간 측정은 거의 이루어지지 않아왔고 대부분이 필름의 성장이 완료된 후에 대기 중에서 관찰되어 그 정확한 성장 특성을 알기 어려웠다. 본 논문에서의 실시간 분광 ellipsometry의 응용이 박막성장 관찰을 위한 하나의 도구로서 많은 기여가 되기를 기대하는 바이다.

다이아몬드 박막은 여러 가지의 여기 방법(마이크로웨이브 플라즈마, 필라멘트등)과 다양한 종류의 가스 혼합을 사용하여 성장될 수 있다. 가장 많이 애용되고 있는 혼합 가스는 수소와 메탄이다. 또한 산소가 다이아몬드 박막의 질을 향상시킬 수 있는 가장 좋은 후보성분중의 하나라는 것은 잘 알려져 있는 사실이다^{1) 2) 4) 5)}. Bachmann⁶⁾에 의해 소개된 C-H-O 상태를 살펴보면 일산화탄소를 나타내는 선이 다이아몬드 성장지역의 가운데를 통과하고 있음을 알 수 있다. 그로부터, 일산화탄소와 수소를 혼합하면 양질의 다이아몬드가 만들어질 수 있으리라 기대된다. 그래서 일산화탄소는 플라즈마 안의 수소원자 성분을 조직적으로 감소시키는 좋은 가스임을 기대할 수 있다.

초기에, 일산화탄소는 고온에서 안정하므로 다이아몬드 합성을 위한 탄소원으로서는 합당하지 않다고 생각되어 왔다. 그러나 그후 많은 과학자들은 일산화탄소와 수소를 합성하여 마이크로웨이브 플라즈마 화학기상증착에 의해 다이아몬드를 합성하는데 성공하였다^{7) 8) 9) 10) 11)}

2. 실험방법

분광 ellipsometry는 그림 1에서 보여지는 것처럼 광원에서 방출되는 빛이 회전 편광소자(polarizer)를 통해 특정 방향으로 편광 되고 편광이 샘플에서 반사되어 나와 고정 편광소자를 통해 탐지기로 들어간다. 이 탐지기는 1024개의 실리콘 발광 다이오드로 구성되어 있어 그레이팅에 의해 분광되는 빛이 각각의 대응되는 실리콘 발광 다이오드상에 입사되어 탐지기 조정장치(detector controller)에 의해 컴퓨터로 전달, 저장된다. 탐지기는 최대 2^{14} 의

카운트 레벨을 가지며 모든 픽셀이 읽혀지는 정상적인 스캔 모드시 16 [ms]의 시간이 걸린다. 그리고 조정장치는 그룹 스캔이라는 특별한 스캔 모드를 제공하는데 이는 입사되는 빛에 대한 탐지기의 효율적인 감도를 증가시킨다. 본 연구에서는 8개의 픽셀을 하나의 그룹으로 묶어 총 128개의 그룹을 사용한다. 이때의 모든 그룹을 읽는데 걸리는 시간은 4.5 [ms]이다. 회전 편광기의 회전 속도는 15.6 [Hz]이고 실험을 위한 측정 범위는 1.47 [eV]부터 6.03 [eV]에 걸쳐 하나의 스펙트럼에 대해 128개의 데이터가 얻어진다. 스펙트로그래프에 사용되는 그레이팅은 200 [grooves/mm]을 가진다.

다이아몬드 필름은 마이크로웨이브를 이용한 플라즈마 화학기상증착 기술에 의해 성장한다. mechanical 펌프에 의해 소개되는 chamber안의 일정한 압력을 유지하기 위해 배기 밸브 조절기(exhaust valve controller)가 사용되며, 플라즈마는 2.45 [GHz] 마그네트론을 구동시키는 전원장치에 의해 발생된다. 마이크로웨이브 에너지는 웨이브가이드를 따라 전달되고 튜너의 조절을 통하여 반사되는 에너지가 최소(0~1 [W])가 되도록 한다. 반응가스인 일산화탄소와 수소는 chamber의 상단으로부터 유입되며, chamber의 상부는 수청자로 된 viewport가 있어서 광 pyrometer를 이용시 기관의 온도를 측정할 수 있다. 또한 기관 지지대 밑에 thermometer가 부착되어 있어 기관의 온도를 근사적으로 알 수 있다.

다이아몬드 박막 성장에 대한 연구를 위해 우선 실리콘 샘플을 미세한 (<0.25 [μm]) 다이아몬드가루로 문지른다. 이때 세심한 주의가 필요하며 다음과 같은 성질을 얻는데 매우 중요한 역할을 한다: (1) 초기 성장 단계에서의 고밀도의 핵형성, (2) 후기 성장 단계에서의 박막의 매끄러운 표면, (3) 거시적으로 균일한 필름. 다음순서로 다이아몬드가루로 처리된 기관을 샘플 지지대에 놓고, 일정한 압력(10 [Torr])과 온도(785 [$^{\circ}\text{C}$])로 유지되는 chamber안에 수소 가스를 주입하여 플라즈마를 발생시킨다. 그때 마이크로웨이브 전력은 500 [W]이다. 수소 플라즈마의 점화후에 기관 지지대를 분광 ellipsometry의 측정을 위한 높이까지 낮춘 다음에 다이아몬드를 구성하는 탄소의 공급을 위해 일산화탄소 가스를 주입하며 이때 플라즈마가 꺼지지 않도록 주의하여야한다. 일산화탄소 가스의 주입과 동시에 ellipsometry의 데이터 측정이 시작된다 ($t=0$ 를 정의한다). 따라서 다이아몬드 박막의 성장과 함께 분광 ellipsometry의 데이터 (Ψ , Δ)도 동시에 얻어지며 이

렇게 해서 얻어진 데이터들은 실험이 완료된 후, 별도의 자체 제작용 소프트웨어를 사용해 컴퓨터 해석을 통해 필요로 하는 정보를 추출한다.

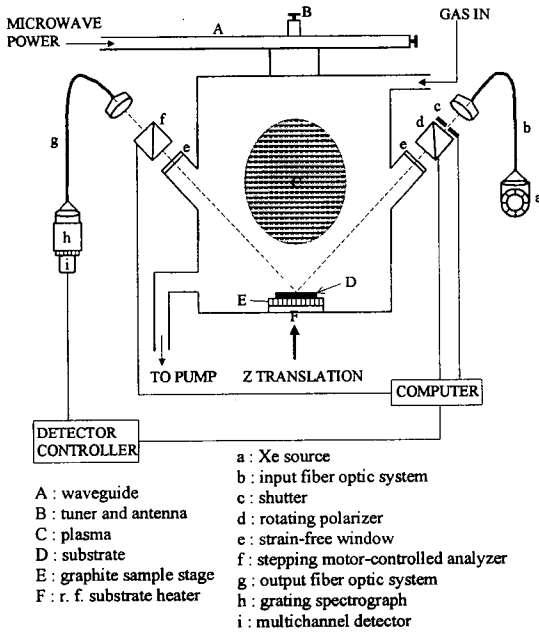


그림 1. 다이아몬드 박막 성장을 위한 마이크로 웨이브 플라즈마 화학기상증착 시스템과 실시간 분광 ellipsometry.

Fig. 1. Deposition system and multichannel spectroscopic ellipsometer employed to monitor microwave plasma-enhanced CVD of nanocrystalline diamond thin films in real time.

Ellipsometry 데이터로부터 다이아몬드 필름의 성장과정을 지켜볼 수 있으며 기본적으로 박막의 두께, 핵형성과 grain의 합체와 같은 미세구조 (microstructure)의 전개과정 등을 추출할 수 있고, 또한 그 과정 속에서 순수 다이아몬드 물질(sp³ Carbon)과 함께 전개되는 비다이아몬드 물질(sp² Carbon; sp² C)이 양적으로 그리고 광학적으로 분리될 수 있다. 이러한 정보들을 사용하여 핵의 밀도 (nucleation density), 표면의 거친 정도(surface roughness), 성장 속도 및 합성물질내의 미확인 물질의 광학적 특성 등을 관찰할 수 있다.

Ellipsometry에서 반사에 의한 편광상태의 변화는 반사되는 빛과 입사되는 빛의 편광비로서 측정된다.

그래서 일반적인 ellipsometer의 목적은 복소수 크기의 반사비, ρ,를 구하는 것이다:

$$\begin{aligned} \rho &\equiv r_p / r_s \\ &= (|r_p| / |r_s|) \exp[i(\delta_p - \delta_s)] \\ &\equiv \tan \Psi \exp(i\Delta) \\ &= \left\{ \sin^2 \phi - [(\epsilon_s / \epsilon_a) - \sin^2 \phi]^{1/2} \cos \phi \right\} \\ &\times \left\{ \sin^2 \phi + [(\epsilon_s / \epsilon_a) - \sin^2 \phi]^{1/2} \cos \phi \right\}^{-1} \end{aligned}$$

여기서 r_p와 r_s는 수평(p)과 수직(s) 방향에 대한 입사 전계성분에 대한 반사 전계성분의 비이고 δ_p와 δ_s는 반사에 의해 발생하는 위상의 변화, 그리고 φ는 입사각이다.

3. 실험결과 및 해석

Ellipsometry 데이터 해석은 Bruggemann의 effective medium approximation (EMA)과 least-squares regression analysis (LRA)¹²⁾를 사용하여 두 가지 이상의 다른 성분들로 이루어진 합성 물질로부터 광자 에너지와 무관한 물질의 두께와 체적비율을 추출한다. Ellipsometry 데이터로부터 결정되는 물리적인 변수들은 각 층의 두께와 두 가지 이상의 성분들로 이루어진 합성물질의 어떤 매체에 대한 체적비율들이다. 각 성분들의 모든 유전함수는 알고 있어야 한다. 이러한 해석은 샘플 구조에 대한 추측으로 시작한다; 즉, 물질 성분, 매체의 수, 각 매체에 대한 성분들의 수. 처음에 모든 미상의 변수들에 대한 가정값으로부터 시작한다. 그때, LRA로부터 unbiased estimator, σ,를 최소로 만드는 일련의 변수들을 결정한다. Unbiased estimator는 처음의 모델과 다른 가능한 모델과의 비교를 위한 척도를 제공하며 가장 적절한 모델이 가장 낮은 σ 값을 보여준다. 이러한 해석 절차를 적용하는데 있어 EMA가 사용된다. EMA는 합성물질들 [(다이아몬드)+(sp² C)+(void)]의 유전함수를 결정하기 위하여 각 성분의 유전함수와 그 물질들의 체적비율을 사용한다.

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} = \sum_{i=1}^{N_f} f_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h}$$

이 식에서 ϵ , ϵ_h , and ϵ_i , $i=1, \dots, N_c$ 들은 각각 합성물질과 주성분(host), 그리고 N_c 성분들의 유전함수들이다. 가장 널리 사용되고 있고, 또한 본 실험에서도 사용되는 Bruggeman의 EMA는 $\epsilon = \epsilon_h$ 인 집합적인 미세구조를 가정함으로써 결과가 나타난다. 즉, 주성분이 바로 effective medium이다.

그림 2는 박막 두께가 2230 [Å] 까지 성장하는 동안 관찰된 ellipsometry 데이터로부터 LRA를 이용하여 추론되는 여러 변수들을 시간 변화에 따라 보여준다. 다이아몬드 박막 성장을 위해 사용된 반응 가스 양은 3 [sccm]의 일산화탄소와 73.5 [sccm]의 수소이며 $[CO]/([CO]+[H_2])$ 비율은 0.039이었다. 또한 thermocouple이 가리키는 온도는 800 [°C] (ellipsometry로 측정된 실제 기판 표면의 온도는 785 [°C]였다.)이고 전체 압력은 10 [Torr]로 유지되었으며 플라즈마 전력은 500 [W]였다. 이 경우 박막 성장의 초기단계에서 필름은 시간에 따라 크기가 증가하는 고립된 다이아몬드 핵들로 구성되어있다고 생각된다. 이 단계에서 불연속적인 다이아몬드 필름에 대한 광학적 모델은 다이아몬드, sp^2 C, 및 void등이 혼합되어 하나의 층을 형성하고 있으며 계속되는 성장과 함께 다이아몬드 핵들이 서로 합쳐져 결합되고 연속적인 필름을 형성하게된다. 따라서, 핵의 합체 이후의 성장을 묘사하기 위해 두층으로 이루어진 광학적 모델이 발달하게된다. 여기서 각 층은 다이아몬드, sp^2 C 및 void 등으로 구성되어 있으며 표면 층은 표면의 거친 정도를 나타낸다. 그림 3은 데이터 해석을 위해 사용된 광학적 모델을 보여주며 단층인 경우 3개의 자유변수를 가지며 두 개의 층이 사용되는 경우 4개의 자유 변수가 사용된다. Sp^2 C 은 그레인내와 그 경계면에 존재하는 defects를 나타내고 void는 핵들의 불완전한 결합으로부터 초래하는 공간을 표현한다.

한 층을 사용하는 모델과 두 개의 층을 사용하는 모델을 나누는 분기점은 모델링시 나타나는 세 가지의 현상에 의해 구분된다.

1. 단층만이 사용될 때 void 체적 비율이 시간에 따라 감소하면서 ~0.5아래로 강해된다. (사각형의 grid상에 놓여있는 반구에 대한 void 체적비율은 0.48이 됨을 참조하라.)
2. 최적의 모델링에 대한 척도를 나타내는 unbiased estimator는 모든 성장 시간에 걸쳐 단층 모델이 사용될 경우 어느 순간 갑자기 큰 값으로 증가한다. 다시 말해, 두 층을 사용한 모델이 사용되어야하는 경우에 단층 모델의 사용은 적합하지

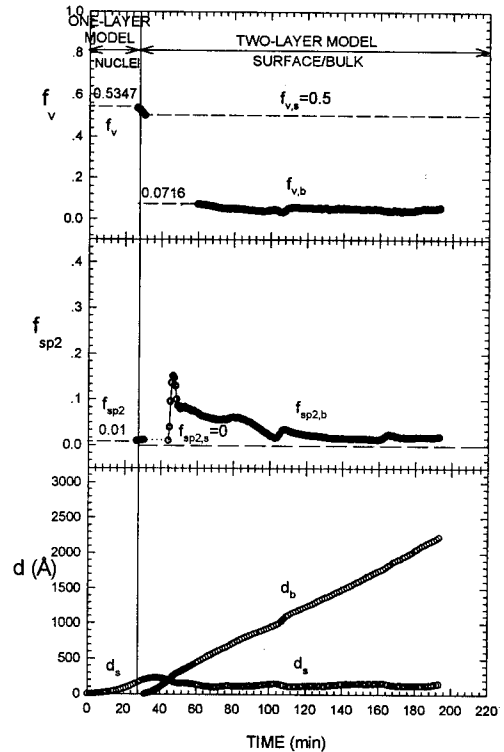


그림 2. 분광 ellipsometry 데이터의 해석으로부터 보여지는 일산화탄소를 이용한 다이아몬드 박막 성장동안의 미세구조 전개. f_v 는 필름내의 void 체적비율을 표시하고 f_{sp^2} 는 sp^2 C의 체적비율, 그리고 d 는 필름의 두께를 표시한다. s 와 b 는 각각 표면층과 bulk층을 가리킨다.

Fig 2. Evolution of the microstructure during MPECVD diamond film growth using CO, deduced from an analysis of real time spectroscopic ellipsometry data. f_v is the void volume fraction, and f_{sp^2} is sp^2 C volume fraction in the film. s and b indicate the surface and the bulk layer, respectively.

않다는 것을 알 수 있다.

3. 두 층을 사용한 모델의 경우 bulk층의 두께는 시간이 감소함에 따라 0으로 접근한다.

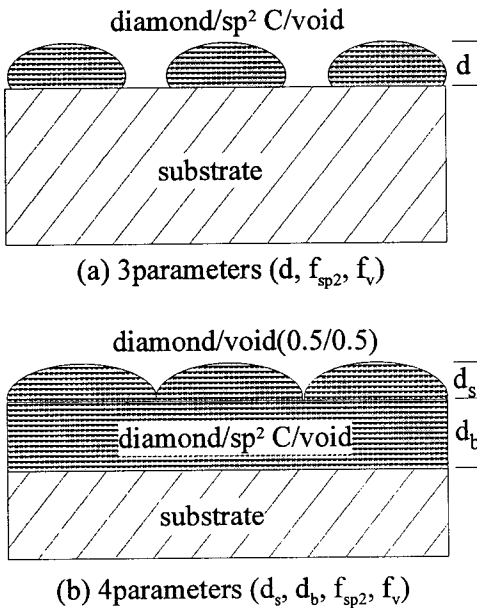


그림 3. 다이아몬드 박막의 성장을 해석하기 위해 사용되는 광학적 모델. 단층과 두 층 모델을 사용할 때 사용되는 구성 성분의 변수들은 표면층(단층 모델)과 bulk층(2층 모델)안의 sp^2 C의 체적비율 (f_{sp2})과 void의 체적비율 (f_v)이고 각 변수들은 서로 독립적이다.

Fig 3. The optical models used to simulate diamond film growth in the nucleation and coalescence/bulk growth regimes, respectively. The compositional parameters (f_{sp2} , f_v) and ($f_{sp2,b}$, $f_{v,b}$) are the independent volume fractions of sp^2 C and void in the nucleating layer of the one-layer model and the bulk layer of the two-layer model, respectively.

따라서 그림 2에서 28 분을 기준으로 이보다 작을 때 단층으로 이루어진 모델이 사용되고 그 이후에 두 개의 층으로 이루어진 모델이 사용된다.

핵이 형성되는 층과 bulk층의 두께가 극히 얇을 때는 필름의 성분을 추출하기가 어려운데 이는 본 연구에 사용된 분광 ellipsometry의 민감도에 대한 척도가 되는 점으로 sp^2 C에 대한 향상된 유전함수를 통해 더 나은 결과를 얻을 수 있으리라 기대된다. 그러나, 적절한 sp^2 C 유전함수는 sp^2 C cluster의 크기에 민감하게 반응하고 다이아몬드 박막의

전개단계와 성장 조건에 의존하는 것으로 여겨진다. 어느 조건하에서도, 상대적인 sp^2 C 양은 100 [Å]만큼의 얇은 필름에서도 아주 정확하게 결정될 수 있으며, 또한 void양도 80 [Å](단층을 이용한 모델의 경우)과 500 [Å](두 층을 이용한 모델의 경우)만큼 얇은 필름에 대해 결정될 수 있다. 이러한 민감도는 그림 2안의 점선을 설명하며, 그 점선들은 각 성분을 나타내는 고정된 변수값에 대응한다.

단층을 이용한 영역으로부터 시작하여 그림 2에 대한 물리적인 해석은 다음과 같다. 처음 13분 동안은 성장속도가 매우 느리지만 (평균 4.9 [Å/min]) induction시간이 없다. 15분이 더 경과한 후에 성장속도는 10 [Å/min]으로 증가한다. 이 시간동안, sp^2 C 체적비율 (f_{sp2})은 0.01의 비교적 일정한 값을 유지한다. 이 성분은 고립된 다이아몬드 grain내의 defect를 반영한다. 한편, void 체적비율 (f_v)은 0.55로부터 0.5로 감소하며 이는 입자들의 크기가 증가하면서 서로 접촉을 하게되며 결국 두 층을 사용하는 영역으로 접근한다는 것을 의미한다. 입자들이 접촉을 한 후에 두 가지 두께는 명백한 경향을 보여준다. 처음, 표면층의 두께 (d_s)는 합체 과정에 의해 감소하며 결과적으로, bulk층의 성장 초기에 230 [Å]이었던 표면층이 150 [Å]의 안정된 값으로 떨어지는 표면을 고르게 하는 과정이 관찰된다. 처음에 bulk층의 두께 (d_b)는 합체가 일어나는 초기에 갑작스럽게 증가하지만 그후, 시간에 따라 14 [Å/min]의 일정한 비율로 증가한다.

sp^2 C 체적비율(f_{sp2})은 한 층을 이용한 영역에서 비교적 작고 일정한 값을 유지한다. 그러나, 합체가 일어나는 영역에서 sp^2 C은 처음 ~300 [Å]의 bulk층이 형성되면서 빠른 증가를 보여준다. 그러한 영향은 합체동안 접촉을 하는 grain들 사이의 경계지역에서 defect의 형성에 관여된다. bulk내의 sp^2 C 체적비율 ($f_{sp2,b}$)의 지속적인 감소가 관찰되고 이러한 감소는 축적되는 bulk층안의 sp^2 C의 평균값의 감소에 의한다. 그래서, sp^2 C 체적비율의 감소는 필름내의 sp^2 C의 필름 두께에 대한 종속성을 반영한다. 합체가 일어나는 초기단계에 이웃하고 있는 grain들의 내부 표면은 플라즈마로부터 차단되어있다. 이러한 차단은 플라즈마로부터의 수소원자들의 유동을 감소시키고 defect형성을 증진시킨다. 필름이 합체되고 표면이 고르게 된 후에 플라즈마는 직접 표면에 힘을 발휘하게되고 완전히 합체된 필름 위의 sp^2 C의 비율을 감소시키게 된다.

본 실험의 결과를 다른 모든 조건은 같게 하고 수소와 메탄가스를 사용해서 성장되는 다이아몬드

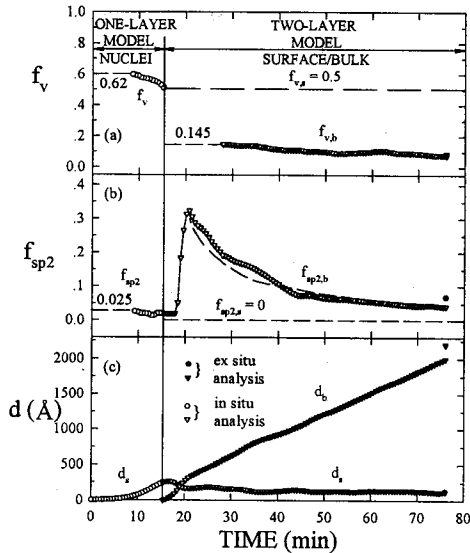


그림 4. 수소와 메탄 혼합가스를 사용할 때 분광 ellipsometry 데이터의 해석으로부터 추론되는 다이아몬드 박막 성장동안의 미세구조 전개.

Fig. 4. Evolution of microstructure during diamond film growth using H₂+CH₄ mixed gas, deduced from an analysis of spectroscopic ellipsometry.

박막에 대한 분광 ellipsometry의 측정 결과와 비교하여 보면 bulk층의 성장 비율은 아주 비슷한 값을 보여준다 (그림 4 참조). 그러나, 합체 이후, 박막의 표면층이 안정될 때 관찰되는 bulk층 내의 sp² C의 값을 살펴보면 메탄을 탄소의 주원료로 사용할 때 더 높은 값의 sp² C 체적 비율(f_{sp2,b})이 관찰됨을 알 수 있다; (f_{sp2,b} = 0.0856: 수소와 일산화탄소, 0.31: 수소와 메탄). 이때 전체 원자 (수소와 탄소 원자)에 대한 수소 원자의 비율은 0.97로 같다. 이러한 결과는 서론에서도 언급된 바와 같이 아세틸렌 농도의 감소나 또는 비다이아몬드의 산화작용에 의해 그래파이트나 비정질 탄소의 성장이 산소에 의해 억제되기 때문이다.

4. 결 론

일산화탄소를 탄소 성분의 주원료로 사용하여 마이크로웨이브 플라즈마 화학 기상 증착에 의한 방

법으로 성장되는 다이아몬드 박막을 분광 ellipsometry를 이용, 관찰하였다. 이로부터 핵형성으로부터 그레이의 합체, 그 이후의 벌크와 표면층 성장의 미세구조 전개를 알 수 있었다. 광학적으로 분류되는 모델을 실제 박막이 성장되는 모델에 적용하여 박막내의 다이아몬드와 sp² C 성분의 체적 비율 (f_{sp2})과 void의 체적비율 (f_v), 그리고 성장 속도 (14 [Å/min]) 및 핵 밀도 (6.15x10¹⁰ [cm⁻²]) 등을 추출할 수 있었으며 일산화탄소를 구성하는 산소 성분에 의하여 메탄을 사용하여 얻은 다이아몬드보다 더욱 향상된 질의 박막을 얻을 수 있었다 [f_{sp2} = 0.0856: 수소와 일산화탄소; 0.31: 수소와 메탄]. 이는 플라즈마에 더해지는 산소에 의하여 비다이아몬드 성분들이 억제되기 때문이다. 이로부터 산소원자를 포함하는 가스의 사용이 비다이아몬드 성분을 억제하는데 도움이 되는 것을 알 수 있으며 다른 분야에서의 응용을 위하여 더 낮은 온도에서의 성장에 관한 연구가 계속되어야 한다고 생각된다.

5. 참고문헌

1. C.-P. Chang, D. L. Flamm, D. E. Ibbotson, and J. A. Mucha, "Diamond crystal growth by plasma chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., vol. 63, no. 5, pp. 1744-1748, 1988.
2. K. Kobayashi, K. Nishimura, Y. Kawate, and T. Horiuchi, "Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapor deposition: Morphology and growth of diamond films", Phys. Rev. B, vol. 38, no. 6, pp. 4067-4084, 1988.
3. P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, "Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon", Phys. Rev. B, vol. 36, no. 9, pp. 4821-4830, 1987.
4. Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, and R. Messier, "The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition", J. Mater. Res., vol. 5, no. 11, pp. 2305-2312, 1990.
5. P. J. Fallon, and L. M. Brown, "Analysis of chemical-vapour-deposited diamond grain

- boundaries using transmission electron microscopy and parallel electron energy loss spectroscopy in a scanning transmission electron microscope", *Diamond Relat. Mater.*, vol. 2, pp. 1004-1011, 1993.
6. P. K. Bachmann, D. Leers, and H. Lydtin, "Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition", *Diamond Relat. Mater.*, vol. 1, pp. 1-12, 1991.
 7. K. Ito, T. Ito, and I. Hosoya, "Diamond synthesis by the microwave plasma CVD method using a mixture of carbon monoxide and hydrogen gas (I)", *Chem. Lett.*, vol. 4, pp. 589-592, 1988.
 8. J.-I. Suzuki, H. Kawarada, K.-S. Mar, J. Wei, Y. Yokoda, A. Hiraki, "Synthesis of diamond films at lower pressure and lower temperature using magnetomrowave plasma CVD", *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 2, L281-L283, 1989.
 9. N. Hayashi, Y. Etoh, T. Kazahaya, S. Katsumata, and M. Aketagawa, "Effects of carbon dioxide and oxygen on diamond synthesis using CO+H₂ mixed gas", *Proc. the Second International Conference: New Diamond Science and Technology*, pp. 473-478, 1990.
 10. Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato, and H. Miyadera, "The role of hydrogen in diamond synthesis using a microwave plasma in a CO/H₂ system", *J. Appl. Phys.*, vol. 67, no. 10, pp. 6247-6254, 1990.
 11. F. M. Cerio, W. A. Weimer, and C. E. Johnson, "Diamond growth using carbon monoxide as a carbon source", *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 5, pp. 1195-1203, 1992.
 12. D. E. Aspnes, "Microstructural information from optical properties in semiconductor technology", *Proc. SPIE*, vol. 276, pp. 188-195, 1981.