

## Investigation of the pyrolysis of GaN OMVPE precursors by Raman spectroscopy

Soonae Lee, Yootaek Kim\*, Moowhan Shin\*\*, Kunchul Shin\*\*\* and Chinho Park

School of Chemical Eng. & Tech., Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

\*Division of Advanced Industrial Eng., Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

\*\*Department of Inorganic Materials Eng., Myong-Ji University, Yongin 449-728, Korea

\*\*\*Department of Materials Eng., Kangwon University, Chuncheon 200-701, Korea

(Received January 31, 2000)

**Abstract** The temperature profiles of gas phase and the concentration profiles of GaN precursors in an inverted OMVPE reactor have been carried out by in-situ Raman spectroscopy. Pure rotational Raman scattering from the carrier gas (N<sub>2</sub>) was used to determine the temperature profiles in the reactor, and a large temperature gradient perpendicular to the susceptor surface was observed. The homogeneous gas phase decompositions of the OMVPE precursors were investigated by the vibrational Raman spectra, and it was found that the pyrolyses of NH<sub>3</sub> and TMGa begin above 800 K and 650 K, respectively, but a noticeable amount of precursors remain undecomposed even in the region very close to the susceptor.

## Raman 분광법에 의한 GaN OMVPE 전구체들의 열분해에 관한 연구

이순애, 김유태\*, 신무환\*\*, 신건철\*\*\*, 박진호

영남대학교 응용화학공학부, 경산, 712-749

\*경기대학교 첨단산업공학부, 수원, 442-760

\*\*명지대학교 무기재료공학과, 용인, 449-728

\*\*\*강원대학교 재료공학과, 춘천, 200-701

(2000년 1월 31일 접수)

**요 약** 도립형 OMVPE 반응기 내부의 기상 온도분포와 OMVPE 전구체들의 농도분포를 in-situ Raman 분광법으로 조사하였다. 운반기체의 회전 Raman 스펙트럼 분석을 통해 반응기 내부의 온도 분포를 측정하였고, 기판 근처에 수직적 온도 구배가 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한 진동 Raman 스펙트럼 해석으로부터 전구체의 열분해도를 관찰할 수 있었다. NH<sub>3</sub>의 경우 800 K 근처에서, TMGa의 경우 650 K 근처에서 열분해가 시작됨을 알 수 있었고, 기판에 매우 근접한 지역에서도 상당량의 전구체가 분해되지 않은 상태로 잔류함을 알 수 있었다.

### 1. 서 론

GaN은 청색 가시광 영역으로부터 자외선 영역에 걸쳐 사용될 수 있는 전자 광학 소자의 재료로서 가장 기대되는 III-V족 화합물 반도체 중의 하나이다. 특히 청색 발광을 하는 light emitting diode(LED)나 laser diode(LD)의 출현은 viewing angle에 영향을 받지 않는 full color display의 실현과 고집적도 정보 통신 기기의 출현을 가능하게 하고 있다[1].

GaN 박막은 상업적으로 organometallic vapor phase epitaxy(OMVPE)법에 의해 주로 증착되고 있다. 이 기술

은 박막층의 두께 및 두께 균일도의 조절이 비교적 용이하고 큰 기판위에 급격한 heterojunction과 불순물 분포를 갖는 얇은 결정막을 형성시킬 수 있는 장점이 있어 가장 활발하게 연구되고 있으며 산업적으로도 널리 응용되고 있다[2]. OMVPE 공정은 물질 전달 제한 영역에서 주로 진행되며 이에 따라 반응기 내부의 기체 유동이 증착되는 박막의 재료 특성에 매우 중요한 영향을 미친다[3]. 또한 OMVPE에 의한 GaN 박막의 성장 과정을 보다 잘 이해하고 제어하기 위해서는 반응기 내부의 전구체들의 움직임 및 변화, 특히 기판에 가까운 지역(고온지역)에서의 열분해 거동에 대해 자세히 조사할 필요가 있다.

이제까지 GaN 증착 공정에 관한 기초 연구는 주로 *ex-situ* 실험기법을 사용하여 행해졌다[4, 5]. 그러나 *ex-situ* 실험 기법을 사용하는 경우 sampling tube에 수집된 기체 분자들이 분석 장치로 이동하는 동안 기체 상호간 또는 tube 벽면과의 무수한 충돌을 경험하게 되고, 그 결과 기체 분자의 상태는 분석시 이미 다른 상태로 변화하게 되어, 실제 반응기 내부의 상태와는 매우 다른 결과를 보일 수 있다. 그러므로 반응기 내부를 실제 반응이 일어나는 현장에서 *in-situ* 실험기법을 사용하여 진단할 필요가 있다. *In-situ* 실험기법 중 광학적 기법으로서 Raman 분광법은 위치 해상도가 매우 뛰어나고 기체의 온도 측정과 기상 화학 종들의 농도 측정이 동시에 가능한 특성을 갖고 있으므로 OMVPE 공정의 기상 반응 연구에 매우 적합한 기술이라 할 것이다[6, 7, 8].

본 연구에서는 광학적인 *in-situ* 실험기법인 Raman 분광법을 사용하여 도립형 수직 OMVPE 반응기 내부의 GaN 전구체들 즉, TMGa와 NH<sub>3</sub>의 열분해 과정을 조사하였다. 이를 위해 반응기 내부의 위치에 따른 정확한 기상 온도 분포를 우선 측정하였으며 이는 운반기체인 질소의 순수한 회전 Raman 스펙트럼의 해석을 통해 이루어졌다. 또한 진동 Raman 스펙트럼의 해석을 통해 전구체들의 열분해도도 관찰하였다.

## 2. 실험

Raman 분광법을 이용한 OMVPE 기상 반응의 *in-situ* 측정을 위하여 Raman 분광기의 macro-chamber 내에 소규모로 제작된 실험용 OMVPE 반응기를 설치하였다. 제작된 OMVPE 반응기는 cold-wall 반응기로서 기관이 놓이는 곳만 가열되고 그 외의 지역은 대기중에 방치되었

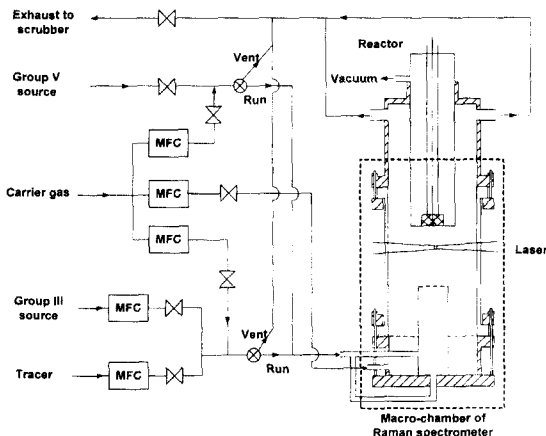


Fig. 1. Schematic of the experimental OMVPE system.

다. Fig. 1에 실험에 사용된 반응장치의 개략도를 나타내었다. 반응기는 차가운 기관이 가열된 기관을 향해 붙어 올라가는 도립형 구조를 가지고 있으며 라만 분광 시스템의 optical gas cell로서 작용한다. 원형 단면의 기체 주입구는 둘로 나뉘어져 있어 중앙부(center flow)로는 운반 기체에 희석된 전구체들이 주입되고 중앙부 둘레(sweeping flow)로는 순수한 운반기체만이 주입된다. 이는 반응 실험 시 반응물들을 반응기의 중앙부에 위치시켜 기생 기상 반응에 의한 생성물들의 반응기 내벽에의 증착을 방지하고 레이저 광선의 투과 부위를 투명하게 유지하여 재현성 있는 실험 결과를 얻기 위한 디자인이다. 또한 가열된 기관 방향으로 기체가 붙어 올라가는 도립형(upflow) 구조를 채택함으로써 밀도 구배의 안정 효과와 더불어 반응기 내부에서 생길 수 있는 부력에 의한 recirculation flow를 최소화하였다. 반응기 전체는 micrometer에 의해 x축, y축, z축 등 어느 방향으로도 미세하게 그 이동을 제어할 수 있는 stage 위에 부착시켰다. 이 구성은 excitation source인 레이저의 초점을 항상 분광 시스템과 조화시켜 한 위치에 고정시키고 반응기 전체를 움직임으로써 반응기 내부의 위치에 따른 기상 측정을 가능하게 하는 디자인이다.

Excitation source로는 Ar<sup>+</sup> 이온 레이저를 사용하였고, 레이저의 파장은 487.986 nm, 레이저의 power는 1 W로 유지하였다. Double monochromator가 분광기로 사용되었고 photomultiplier tube(PMT)와 photon counting electronics가 사용되었다. 스펙트럼을 얻는 integration time은 1초였다. Excitation 레이저의 진행 방향과 분산된 빛의 집광 방향은 서로 수직하였고 시스템의 작동 및 데이터의 전달과 해석 등은 모두 개인용 컴퓨터에 의해 수행되었다.

Raman scattering에 관한 이론은 2원자 분자들에 대해 매우 잘 정립되어 있고 특히 2원자 분자를 이용한 기상 온도 분포 측정에 관한 이론은 이미 문헌에 보고된 바 있다[9, 10]. 또한 Raman 분광법을 이용한 OMVPE 반응기 내부의 온도 분포 측정에 관한 실험 연구도 이미 발표되었다[11]. 본 연구에서 운반기체로 사용한 N<sub>2</sub>의 경우, Stokes-Raman band 중 회전 양자수가 0에서 20까지의 band들이 관찰되었으며, 이 모든 band들을 사용하여 기체의 열역학적 온도를 측정할 수 있었다. 측정된 온도의 정확성은 얻어진 스펙트럼의 signal to noise(S/N) 비에 의존하였으며 의미있는 온도 측정을 위해 적어도 8:1 이상의 S/N 비를 갖는 peak들을 선택하였다. 본 실험에서 얻은 온도 측정 오차의 정도는 대부분의 측정치에 대하여 약 ±20 K 이내였다.

OMVPE 전구체들의 열분해 반응 연구는 전구체의 진동 Raman 스펙트럼의 해석을 통해 행해졌다. 우선 상온에서 전구체들(TMGa, NH<sub>3</sub>)의 진동 Raman 스펙트럼을 관찰하

여 Raman active한 신축 진동(stretching vibration) 및 굽힘 진동(bending vibration) mode들을 모두 관찰하였으며 이중 가장 강한 intensity를 보이는 peak를 열분해 기상 반응 연구를 위한 기준 peak로 사용하였다. TMGa의 경우  $526\text{ cm}^{-1}$  근처의 in-plane Ga-N 대칭 신축 진동 peak를, 그리고  $\text{NH}_3$ 의 경우는 N-H 대칭 신축 진동 peak ( $3337\text{ cm}^{-1}$ )를 기준 peak로 선정하였다.

### 3. 결과 및 토의

Fig. 2는 질소 기체의 회전 Raman 스펙트럼을 분석하여 얻은 반응기 내부의 축 중심 온도 분포를 나타낸 그래프이다. 가열관의 설정온도( $T_{\text{set}}$ )가  $1153\text{ K}$ 이고 운반기체(center & sweep)의 주입 유속( $v_0$ )이  $3\text{ cm/s}$ 인 경우의 온도 분포 그래프로서 급격한 온도 상승이 시작되는 지역은 기관으로부터 약  $4\text{ mm}$  이내에 형성되어 있음을 알 수 있고, 또한 그 외 대부분의 반응기 내부는 비교적 낮은 온도로 온도의 변화가 거의 없는 수평적 온도 분포를 가지고 있음을 알 수 있다. 여기서 AR은 aspect ratio의 약자로서 center inlet tube에서 기관까지의 거리를 center inlet tube의 내경으로 나눈 값이다. OMVPE 반응기 내부의 온도 분포는 기관의 설정 온도, 운반기체의 종류 및 유속과 밀접한 관계가 있으며 형성된 온도 분포는 전구체의 열분해 거동에 직접적인 영향을 미친다. Fig. 2에 나타난 온도 분포는 여러 번의 실험을 통해 얻은 가장 우수한 온도 분포 중의 하나로서 이러한 온도 분포를 만들어 내는 운전 조건이 전구체 열분해 반응 연구의 유체 유동 조건으로 사용되었다. 본 연구에서 얻은 기관 근처의 급격한 수직적 온도 구배는 기생 기상 반응에 의한 핵 형성을 방지하여 양질의 박막층을 얻을 수 있는 온도 분포이기도 하다.

Figs. 3, 4, 5는 GaN OMVPE의 전구체들인 TMGa

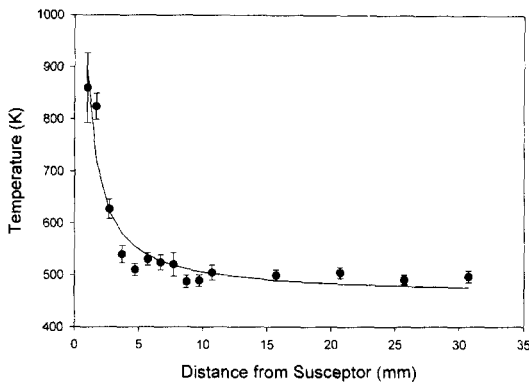


Fig. 2. Axial centerline temperature profile in the reactor (AR = 1,  $v_0 = 3.0\text{ cm/s}$ ,  $T_{\text{set}} = 1153\text{ K}$ ).

와  $\text{NH}_3$ 의 열분해 과정을 *in-situ*로 측정된 결과들이다. 우선, TMGa의 열분해 거동을 살펴보면, Fig. 3(a)에서 보듯이, 기관이 가열된 상태에서 TMGa의 기준 peak( $526\text{ cm}^{-1}$ )의 intensity가 기관 근처로 접근함에 따라 감소하는 것을 관찰할 수 있었고, Fig. 3(b)는 이를 TMGa의 기상 농도 분포로 나타낸 것으로서 TMGa와  $\text{N}_2$  peak의 면적비 (area ratio)로부터 계산된 결과이다. 초기 농도가  $0.97\%$  인 TMGa의 열분해는 약  $650\text{ K}$ (기관 약  $4\text{ mm}$ ) 부근에서 시작되며  $800\text{ K}$ (기관 약  $1\text{ mm}$ ) 이상에서도 상당량의 TMGa가 분해되지 않은 상태로 잔류함을 알 수 있었다.

본 연구의 측정 결과를 다른 광학적인 *in-situ* 실험 기법인 CARS(coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) 기법[12]을 사용하여 OMVPE 반응기 내에서 측정된 결과와 비교해 보면(Fig. 4), *in-situ* CARS 기법에 의한 TMGa의 열분해도 측정이 본 연구의 측정 결과와 매우 잘 일치함을 알 수 있다. 그림에서 “Reduced TMGa concentration”은 반응기로 주입되는 TMGa의 초기 퍼센트 농도를 1로 환산하였을 때의 상대농도이다. Fig. 4에는 또한

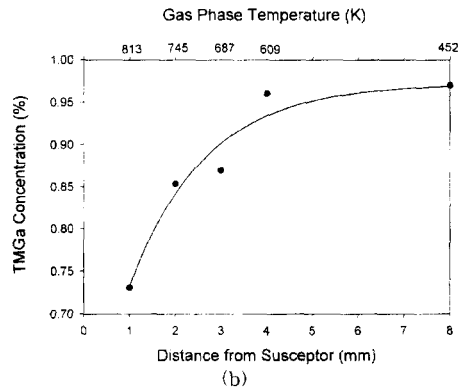
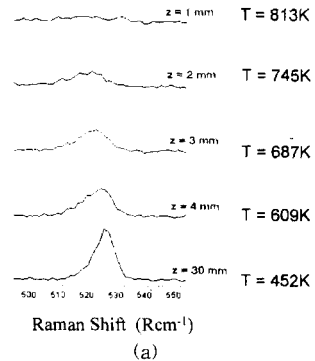


Fig. 3. (a) Intensity variations of Raman scattering transitions for TMGa in  $\text{N}_2$ , (b) Concentration profile of TMGa in  $\text{N}_2$  along the centerline of the reactor (AR = 1,  $v_0 = 3.0\text{ cm/s}$ ,  $T_{\text{set}} = 1161\text{ K}$ ).

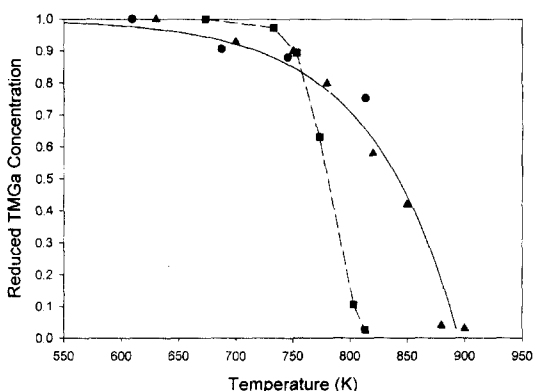


Fig. 4. Gas phase diagnostics of TMGa (in  $N_2$ ) decomposition by *in-situ* or *ex-situ* method. ●: *in-situ* Raman spectroscopy (this study), ▲: *in-situ* CARS [12], ■: *ex-situ* mass spectroscopy [13].

등은 flow tube 반응기에서 *ex-situ* 기법인 mass spectroscopy[13]에 의해 측정된 결과도 같이 비교하였으며 온도에 따른 열분해도에 있어 상호간에 주목할 만한 차이점이 관찰됨을 알 수 있었다. OMVPE 반응기의 경우 TMGa 분해 온도의 범위가 약 650 K에서 900 K 사이에서 관찰되는 반면 등은 flow tube 반응기의 경우는 약 700 K에서 800 K 사이에 걸친 아주 좁은 범위에서 관찰된다. 이는 일차적으로는 반응기 디자인의 차이에 따른 것으로서, flow tube 반응기는 등은 반응기로서 반응기 전체가 동일한 온도를 유지하는데 비해 OMVPE 반응기는 기관에 인접한 지역에서 TMGa가 급격한 온도 변화를 겪게 된다. 따라서 OMVPE 반응기의 경우 TMGa의 체류시간이 짧아 동일한 온도에서의 열분해도는 감소하며, 같은 열분해도를 얻기 위해서는 보다 높은 온도를 필요로 하게 된다. 또한 두 경우의 열분해 시작 온도를 살펴볼 때 OMVPE 반응기의 경우가 보다 낮은 온도에서 열분해가 시작되는 것을 알 수 있는데 이는 TMGa의 열분해 메커니즘과 OMVPE 반응기 내부의 유체 유동을 고찰함으로써 이해될 수 있다.

Jacko와 Price[14]에 의하면 flow tube 반응기 내의 TMGa의 열분해는 Ga-C 결합의 동족 분열(homolytic fission)에 의해 진행되며 이때 비교적 안정된 반응 중간 생성물로는  $GaCH_3$ (monomethylgallium; MMGa) radical이 존재한다고 보고하였다. 그러나 이후 time-of-flight mass spectroscopy를 사용한 Larsen과 Stringfellow[13]의 연구에 의하면 TMGa의 열분해가 homolytic fission 메커니즘과 더불어  $CH_3$  radical 공격 메커니즘에 의해서도 진행됨을 보고한 바 있다. 이와 같은 열분해 기상 반응 기구들을 고려할 때 기관 근처에는  $CH_3$  radical을 포함하는 활성 radical들이 존재함을 예상할 수 있다. 이러한 활성

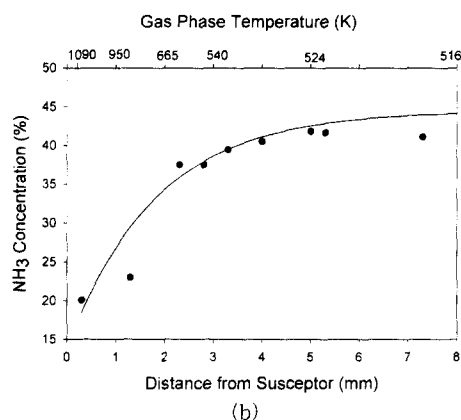
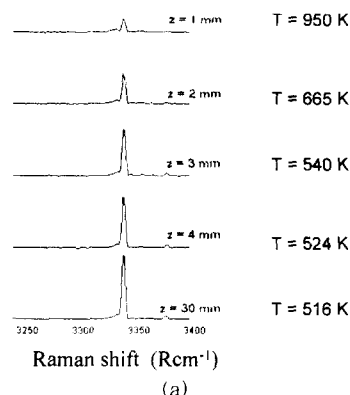


Fig. 5. (a) Intensity variations of Raman scattering transitions for  $NH_3$  in  $N_2$ , (b) Concentration profile of  $NH_3$  in  $N_2$  along the centerline of the reactor ( $AR = 1$ ,  $v_0 = 3.0$  cm/s,  $T_{set} = 1161$  K).

radical들은 OMVPE 반응기에서 기관과 떨어진 지역으로 back diffusion하여 투입되는 TMGa를 공격하게 되고 그 결과 TMGa의 분해를 가속시키는 것으로 추론된다. 이러한 사실은 본 연구에서 사용한 것과 같은 OMVPE 반응기에서의 TMIn의 열분해 연구 결과에서도 확인된 바 있다[15].

Fig. 4에 나타난 TMGa 열분해도 차이의 해석에 있어 실험기법의 차이에 의한 효과도 또한 고려되어야 한다. TMGa는 상온에서 아주 불안정한 물질로서 *ex-situ* 실험기법의 사용시 flow tube 반응기 내에 존재하는 미량의 활성 radical이 sampling tube 내에서 TMGa와 반응하여 위의 문헌[13]에 보고된 준 안정상태의 중간 생성물이나 최종생성물인 MMGa,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  등을 형성시킬 수 있으며, 이 양이 증가할수록 측정되는 TMGa의 분해도는 증가하게 된다. 즉, 고온의 flow tube 반응기에서 생성된 다량의 활성 radical들은 sampling tube 내에 존재하는 TMGa의 분해를 더욱 촉진시켜 *in-situ* 실험기법에 의한

측정값보다 높은 열분해도를 제공하게 된다. 이로 미루어 볼 때, *in-situ* 기술을 이용한 측정 방법이 *ex-situ* 기법에 비해 반응기 내부에서 일어나는 과정을 보다 정확하게 측정하는 방법임을 알 수 있고 실제 증착 연구의 기초 자료로서도 그 활용도가 보다 높음을 알 수 있다.

Fig. 5에는  $\text{NH}_3$ 의 열분해도 측정 결과를 나타내었고 이는 TMGa 실험과 같은 방법으로 진행한 결과이다. Fig. 5(a)에서 보듯이 기판이 가열된 상태에서  $\text{NH}_3$ 의 기준 peak의 intensity가 기판으로부터의 거리에 따라 변하는 것을 역시 명확하게 관찰할 수 있었으며,  $\text{N}_2$ 에 대한 상대적인 Raman scattering cross-section을 고려하여  $\text{NH}_3$ 의 농도 분포(Fig. 5(b))도 얻을 수 있었다. 이 경우 반응기의 초기 주입 농도를 48%로 유지하였다. TMGa의 경우와는 달리 분자량이 매우 작은  $\text{NH}_3$ 의 경우에는 기체가 주입되어 기판 근처로 이동하는 동안 분자 확산의 영향을 더 많이 받고 있는 것으로 나타났다. 약 800 K(기판 약 2 mm 부근) 이상에서 열분해가 시작됨을 관찰할 수 있었고 1100 K 이상에서도 초기 농도에 비해 약 1/2 정도의 분해도만 보이며 상당량이 분해되지 않은 채 잔류하는 것을 확인할 수 있었다.  $\text{NH}_3$ 의 열분해와 관련한 Bamford와 Tipper의 문헌[16]에 따르면, homogeneous decomposition의 활성화에너지(activation energy)가 약 100 kcal/mole로 보고되고 있으며 이는  $\text{NH}_3$ 의 homogeneous decomposition에 많은 에너지가 필요하다는 사실을 말해 준다. 한편 석영 반응기 내부에서  $\text{NH}_3$ 가 표면에 흡착되어 분해되는 heterogeneous decomposition의 경우는  $\text{NH}_3$ 의 열분해가 훨씬 작은 활성화에너지(약 35 kcal/mole)를 가지며 따라서 비교적 낮은 온도에서도 쉽게 분해된다[17]. 본 연구에 사용된 OMVPE 반응기는 가열된 기판 근처에서만 열분해가 일어나며, 또한 반응기 벽면에서의 증착을 억제하기 위한 sweeping flow가 존재하고, 고온에서 상당량의 분해되지 않은  $\text{NH}_3$ 가 잔류하는 것으로 볼 때, OMVPE 반응기 내부에서는 homogeneous decomposition이 우세하게 나타날 것으로 추정된다. 그러나 정확한 열분해 반응 기구의 해석을 위해서는 반응 중간체의 측정과 같은 심층 분석이 필요하다.

#### 4. 결 론

본 연구는 GaN OMVPE 반응기 내부의 축 중심 온도 분포와 전구체의 열분해를 *in-situ* Raman 분광법을 사용하여 조사한 것이다. 운반기체( $\text{N}_2$ )의 진동 Raman 스펙트럼을 통해 기판으로부터 약 4 mm 이내에 수직적 온도 구배가 형성됨을 관찰하였으며, 진동 Raman 스펙트럼 해석으로부터 전구체들의 열분해도를 조사하였다. TMGa

의 경우 약 650 K 부근에서 열분해가 시작되었고 기판 약 1 mm(800 K) 이내에서도 여전히 분해되지 않은 상태로 다량이 존재함을 알 수 있었고,  $\text{NH}_3$ 의 경우는 TMGa 보다 높은 온도(800 K)에서 열분해가 시작되며 기판에 매우 가까운 지역(0.3 mm 이내)에서도 상당량의  $\text{NH}_3$ 가 존재함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 flow tube 반응기의 실험 결과와는 매우 상이한 것으로서 실험 기법의 차이와 OMVPE 반응기 내부의 비평형 반응으로 인한 활성 radical의 back diffusion, 그리고 반응기 내에서의 기체의 체류시간의 영향으로 설명될 수 있었다. *In-situ* Raman 분광법이 제공하는 위치 정밀도와 각 위치에서의 정확한 온도 및 농도 측정 능력은 온도에 따른 정확한 열분해도 측정을 가능하게 하였으며, 또한 열분해가 일어나는 현장의 직접적인 측정을 가능하게 하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 96년도 과학재단 특정연구과제 분야(과제번호: 96-0300-14-01-3) 지원 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] I. Akasaki, H. Amano, N. Sawaki, M. Hashimoto, Y. Ohki and Y. Toyoda, Japan. Ann. Rev. Electron. Computers' Telecommun. 19 (1986) 295.
- [2] D.T.J. Hurle, Thin Films and Epitaxy Vol. 3, A Elsevier Publishing Co., New York (1994).
- [3] A.K. Khan, R.A. Skogman, R.G. Schulze and M. Gershenson, Appl. Phys. Lett. 54 (1983) 430.
- [4] M. Yoshida and H. Watanabe, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 677.
- [5] C.A. Larsen, N.I. Buchan and G.B. Stringfellow, Appl. Phys. Lett. 52 (1987) 480.
- [6] J. Bouix, M.P. Berth  t, J. Dazord and H. Vincent, Proc. 8th Intern. Symp. on CVD (1981) 203.
- [7] Y. Monteil, R. Favre, P. Raffin, M. Vaille and P. Gibart, J. Crystal Growth 93 (1988) 159.
- [8] P. Abraham, A. Bekkaoui, V. Souliere, J. Bouix and Y. Monteil, J. Crystal Growth 107 (1991) 26.
- [9] D.A. Long, Raman Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1986).
- [10] H.W. Schr  tter and H.W. Kl  ckner, in: Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Ed. A. Weber, Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [11] Chinho Park and T.J. Anderson, J. Korean Association of Crystal Growth 8 (1998) 448.
- [12] W. Richter, P. Kurpas, R. L  ckerath, M. Motzkus and

- W. Waschbüsch, J. Crystal Growth 107 (1991) 13.
- [13] C.A. Larsen, N.I. Buchan, S.H. Li and G.B. Stringfellow, J. Crystal Growth 102 (1990) 103.
- [14] M.G. Jacko and S.J.W. Price, Can. J. Chem. 41 (1963) 1560.
- [15] Z.S. Huang, C.H. Park and T.J. Anderson, Proc. 12th Intern. Symp. on CVD 93-2 (1993) 13.
- [16] C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics Vol. 4, (Elsevier Publishing Co., New York, 1972).
- [17] M.T. Russow and C.W. Pewsner, J. Phys. Chem. 28 (1954) 1765.