

## 전도된 정체점 흐름을 갖는 반응기에서 암모니아의 비균질 분해 반응 연구

황장연<sup>†</sup> · Tim Anderson\*

엘지화학 기술연구원  
304-345 대전시 유성구 문지동 104  
플로리다대학교 화학공학과

\*University of Florida, Department of Chemical Engineering, Gainesville, FL 32611, U.S.A.  
(2009년 3월 10일 접수, 2009년 4월 6일 채택)

### Investigation of the Heterogeneous Decomposition of Ammonia in an Inverted, Stagnation-point Flow Reactor

Jang Y. Hwang<sup>†</sup> and Tim Anderson\*

LG Chemical Research Park, 104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 304-345, Korea  
\*University of Florida, Department of Chemical Engineering, Gainesville, FL 32611, U.S.A.  
(Received 10 March 2009; accepted 6 April 2009)

#### 요 약

전도된 정체점 흐름을 갖는 반응기 안의 가열된 석영(quartz) 표면에서 암모니아(NH<sub>3</sub>)가 분해되는 반응을 실험과 수치 모사율 이용하여 조사하였다. 질소(N<sub>2</sub>)와 혼합된 8 mole%의 암모니아를 사용하였고 반응 표면으로 사용된 석영 표면을 가열하기 위한 전열기의 온도는 300~900 °C 범위로 설정하였다. 라만 분광법(*in situ* Raman spectroscopy)을 이용하여 획득한 반응기 내부의 온도와 암모니아 농도 정보를 반응기 모델을 이용하여 분석한 결과, 전열기의 온도 설정에 의존하는 석영 표면의 온도는 235~619 °C 범위였으며 암모니아 분해 반응의 활성화 에너지는 10.9~15.8 kcal/mol 범위를 가졌다.

**Abstract** – The heterogeneous decomposition of ammonia on a quartz surface in an inverted, stagnation-point flow reactor was investigated using a measurement reactor and a numerical model of the reactor. In the experiments, 8 mole% of ammonia in nitrogen was used and the temperature of an electric heater was set in the range 300~900 °C to heat the quartz surface where the decomposition took place. Gas temperatures and ammonia concentrations in the reactor obtained using *in situ* Raman spectroscopy were analyzed with the numerical model and it was revealed that, depending on the heater temperature, the temperature of the quartz surface was estimated to be in the range 235~619 °C and the activation energy of the decomposition on the surface was in the range 10.9~15.8 kcal/mol.

Key words: Ammonia, *in situ* Raman Spectroscopy, Reactor Modeling, Surface Reaction

#### 1. 서 론

고온용이나 고전력용 전자소자를 제작하기 위해서는 넓은 밴드갭(bandgap)을 갖는 반도체 물질이 필요하며, 청색 혹은 녹색 발광 다이오드나 자외선 검출기와 같은 광전 소자를 제작하기 위해서는 디렉트 밴드갭을 갖는 반도체 물질을 사용하여야 한다. 이런 용도에 적합한 반도체 물질로는 III-V 족 화합물이 널리 사용되고 있는데, 대표적인 III-V 족 화합물 반도체로는 InN, GaN, AlN 등의 질화물들이 있다. 이들로 고체용액(solid solution)을 제조하여 밴드갭을 조절하면 가시광 영역은 물론이고 자외선 영역까지 용도에 맞는

반도체를 제조할 수 있는 장점이 있다[1]. 질화물 반도체는 이런 특징들 이외에도 높은 기계적 강도, 우수한 열전도도와 화학적 안정성을 갖고 있어 전술한 용도에 적합하다[2,3].

암모니아(NH<sub>3</sub>)는 질화물 반도체 제조에 사용되는 대표적인 질소 물질의 하나인데, 일반적인 질화물 반도체 제조 온도에서도 열적으로 안정하다고 알려져 있다. 예를 들면, 약 700 °C에서도 투입한 암모니아의 약 4% 정도만 갈륨(Ga)과 반응하여 질화갈륨(GaN)을 형성한다고 알려져 있다[4]. 이런 낮은 분해 효율은 Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 같은 III 족 원료에 비해 암모니아를 월등히 과량으로 반응기에 투입하게 되는 원인의 하나이다.

암모니아의 기상 분해 반응은 잘 연구되었으며 약 90 kcal/mol 이상의 활성화 에너지를 갖는 2차 반응으로 알려져 있으며[5, 6], 기상 분해 반응은 다음과 같이 제안되어 있다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

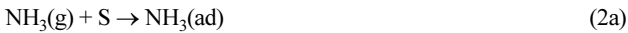
E-mail: mastjang@hotmail.com

<sup>‡</sup>이 논문은 서울대학교 최창균 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.



여기서, M은 이송용 가스(carrier gas)나 다른 암모니아 분자를 가리킨다. 두 번째 반응의 활성화 에너지는 36.5 kcal/mol로 보고되었다[5]. 그런데, 첫 번째 반응의 활성화 에너지가 90 kcal/mol 이상이므로 약 1,000 °C까지 사용되는 유기금속형 화학 증착(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 조건에서도 기상 분해 반응은 매우 미미할 것이다.

암모니아 분해에 고체 표면이 개입된 비균질 분해 반응도 연구되었으며[7-9], 다음과 같은 순서로 분해 반응이 진행된다고 제안되었다. 여기서, 고체 표면은 ‘S’로 표시되었다.



암모니아는 300 K의 실리콘 표면에 흡착되면서도 해리되어 Si-H<sub>2</sub>와 Si-NH<sub>2</sub>가 적외선 분광 기법으로 관측된 보고가 있다[10]. 그리고 Si-H와 Si<sub>3</sub>-N은 600 K 이상의 온도에서 관측되었고, 700 K 이상의 온도에서는 Si<sub>3</sub>-N이 주로 관측되었으며, 660 K 이상으로 가열된 실리콘 표면에서 수소 분자(H<sub>2</sub>)가 방출되는 것으로 알려졌다[11].

Tamaru[12]는 전이 금속 표면에서 암모니아의 분해 반응을 연구하여 다음과 같은 2개의 실험적인 반응 모델을 제안하였다.

$$r = kK_{\text{P}_{\text{NH}_3}} / (1 + K_{\text{P}_{\text{NH}_3}}) \quad (3a)$$

$$r = k(\text{P}_{\text{NH}_3}^2 / \text{P}_{\text{H}_2}^3)^\alpha \quad (3b)$$

여기서, k, K와 α는 상수이다. 반응식 (3a)와 (3b)는 각각 텅스텐과 철을 이용한 반응에서 얻어졌으며, 대부분의 전이 금속 표면에서 암모니아의 분해는 반응식 (3b)로 설명된다고 보고하였다.

본 연구에서는 정체점 흐름을 갖는 반응기와 이 반응기의 수학적 모델 그리고 라만 분광 기법(*in situ* Raman spectroscopy)을 사용하여 석영 표면에서 암모니아의 분해 반응을 조사하였다. 사용된 반응기 모델은 열전달과 물질 전달에 대해 실험적으로 검증되었고[13, 14], 화학 반응 상수들과 물리적 인자들을 추출하는데 성공적으로 사용된 바 있다[14,15].

## 2. 실험

이 연구에 사용한 전도된 정체점 흐름을 갖는 화학 증착 반응기는 Fig. 1에 묘사되어 있다[14]. 반응기 내부에서 일어나는 현상을 광학적인 방법으로 검출할 수 있도록 반응기의 외벽은 투명한 석영 재질로 만들어졌다. 실험에 사용된 기체들은 반응기의 아래 부분에서 도입되어 위쪽을 향해 흘러가도록 되어 있는데, 3개의 동심원 형태의 기체 투입구들 가운데 질소는 중심부(Center flow)와 외곽부(Sweep flow)를 통해 반응기로 공급되었고 8 mole%의 암모니아(나머지는 질소)는 환형부(Annular flow)를 통해 반응기로 공급되었다. 실험에서 반응기로 투입되는 기체의 유량은 선속도가 2.5 cm/s이도록 설정되었다. 이 반응기에서 유일한 열원인 전열기는 반응기의 위 부분에 있는 석영 재질의 용기 안에 설치되어 있어서 전열기에서 발생한 열이 석영 용기의 밑 면(Susceptor, 이하에서 “석영면”으로 부름)까지 전달되고, 기체 투입구와 반응기 벽면으로는 복사에 의한 열전달이 일어난다. 실험에서 전열기의 온도는 전열기 아래 면과 석

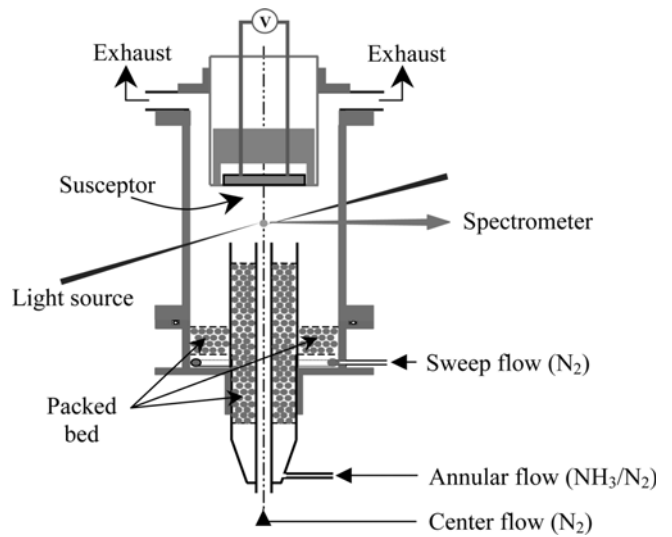


Fig. 1. Schematic of the measurement reactor.

영 받침 사이에 설치된 열전쌍을 이용하여 300, 500, 700과 900 °C로 조절하였다.

라만 분광 기법(*in situ* Raman spectroscopy)을 이용하여 반응기 내부의 암모니아 농도를 추적하였고 동시에 기체의 온도를 측정하였다. 고체 레이저(Verdi 8, Coherent Lasers)에서 나오는 532 nm 라인의 초점을 반응기의 중심선 위에 형성시켰고, 형성된 초점에서 산란되는 빛을 입사 광원 라인에 대해 90° 위치에서 라만 분광기(Ramanor U-1000, Jovin-Yvon)로 분석하였다. 고정된 광원 라인에 대해 반응기를 위-아래(z 방향)로 움직일 수 있도록 장치가 구성되어 있으므로, 필요한 정보(농도, 온도)를 반응기 중심선 위를 따라 얻을 수 있었다. 이렇게 라만 분광 기법을 사용하면 분석을 위한 시료 채취 과정이 없이 반응기 안의 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다.

기상의 온도는 43.8~241.4 cm<sup>-1</sup> 범위에서 관찰되는 질소 분자(N<sub>2</sub>)의 회전 밴드(Rotation band)를 해석하여 추정하였고[13], 암모니아의 농도(mole fraction)는 3,335 cm<sup>-1</sup> 위치의 암모니아 진동과 2,331 cm<sup>-1</sup>에서 관측되는 질소 분자의 진동에서 얻은 라만 산란 강도를 식 (4)로 분석하여 얻었다.

$$X_{\text{NH}_3} = \left\{ 1 + \left( \frac{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{\text{NH}_3}}{\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_Q} \right)^4 \frac{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_Q/k_B T)}{1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_{\text{NH}_3}/k_B T)} \left( \frac{I_Q}{I_{\text{NH}_3}} \right) \Sigma_{\text{NH}_3} \right\}^{-1} \quad (4)$$

여기서  $\tilde{\nu}$ , h, c, k<sub>B</sub>, T, I와  $\Sigma_{\text{NH}_3}$ 는 각각 파수(wavenumber), 플랑크 상수(=6.626×10<sup>-34</sup> Js), 빛의 속도(=2.998×10<sup>8</sup> m/s), 볼츠만 상수(=1.381×10<sup>-23</sup> J/K), 열역학적 온도, 산란 강도, 암모니아의 라만 크로스섹션을 나타낸다. 아래 첨자 ‘0’과 ‘Q’는 각각 532 nm의 입사 광원과 2331 cm<sup>-1</sup>에서 관측되는 질소의 진동을 가리킨다.

## 3. 결과와 검토

전열기의 온도가 500 °C인 경우, 열전달과 물질전달에 대해 검증된 반응기 모델[13-15]을 이용하여 반응기 안의 유동, 온도 분포와 암모니아의 농도 분포를 묘사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 결과는 석영면(Susceptor)에서 암모니아의 분해를 가정하여 얻은 것인데, 사용된 표면 반응의 속도는 속도론적으로 추정되는 식 (5)를 사용하여 기상의 암모니아 농도(C<sub>NH3</sub>)로부터 계산하였다[16, 17].

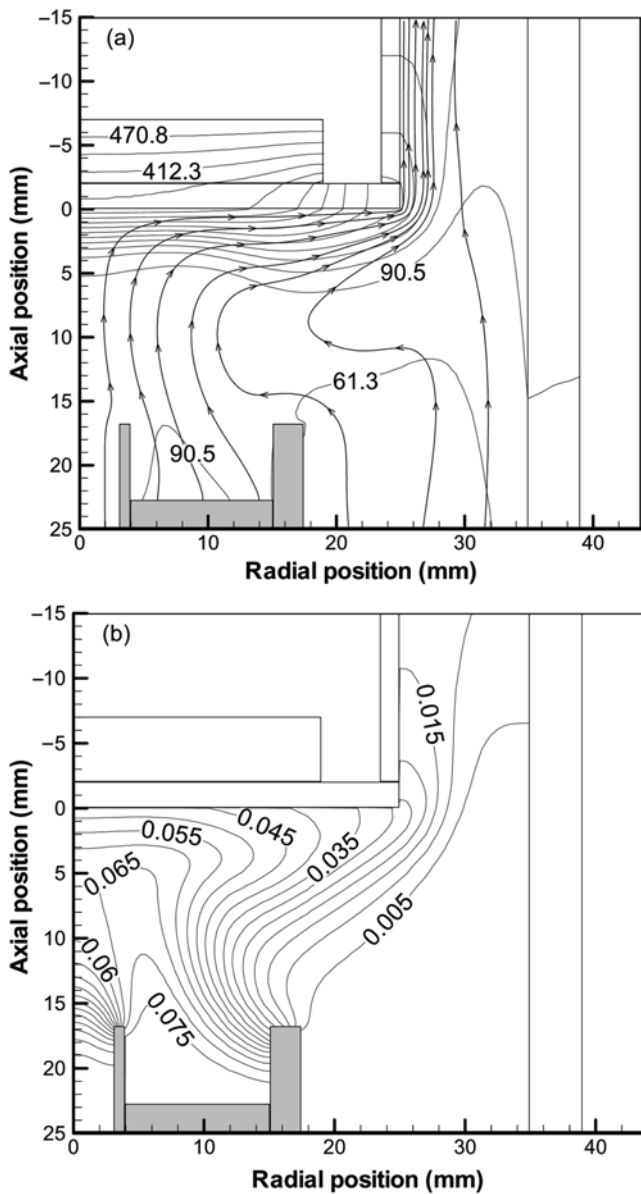


Fig. 2. Streamlines and temperature distribution (a) and concentration distribution of ammonia (b) in the reactor. The numbers on the contours represent temperature or mole fraction of ammonia.

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = -\sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} e^{-E_s/RT} C_{NH_3} \quad (5)$$

여기서,  $R$ ,  $T$ ,  $M$ ,  $E_s$ 는 각각 기체상수(=8.314 J/mol·K), 열역학적 온도, 암모니아의 분자량, 표면반응 활성화 에너지를 나타낸다.

전열기는 Fig. 2에서 축방향 -7 mm에 위치하며 약 5 mm 두께의 석영 받침 위에 설치되어 있다. 실험 조건에서 상부의 온도가 하부의 온도보다 높으므로 온도차에 의한 자연대류가 억제되어 Fig. 2a는 비교적 안정된 스트림라인을 보여주고 있으며, 석영면에서 약 5-6 mm 사이의 영역에서 평행한 등고선들이 밀집되어 급격한 온도 변화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 그리고, Fig. 2b는 반응기 모델을 사용하여 모사한 암모니아의 농도 분포를 보여주고 있다. 8 mole%의 암모니아는 3개의 동심원 형태의 기체 투입구들 가운데 환형부(Annular flow)로 공급되어 석영면(축방향 0 mm 위치)을 향해 흘러

가면서 반경 방향의 주변으로 확산된다. Fig. 2는 이와 같은 반응물 투입 방법을 사용하면 석영면 근처에서 암모니아의 농도가 비교적 균일하게 유지할 수 있음을 보여 준다. 실험에서는 반응기의 중심선을 따라 기상의 온도와 암모니아의 농도 정보를 수집하였으므로, 아래에서는 반응기 모델을 이용한 모사 결과에서 반응기 중심선 상의 결과를 추출하여 실험에서 얻은 정보와 비교하였다.

전열기의 온도가 각각 300, 500, 700, 900 °C인 경우에 얻은 실험 결과를 Fig. 3에 정리하였다. Fig. 3에서 거리 16.8 mm 위치에 나타난 수직 점선은 기체 투입구의 끝 위치를 나타낸다. 원형의 점들은 실험에서 얻은 기상의 온도와 암모니아의 농도(mole fraction)이며, 각 점마다 표시된 오차는  $\pm 2$  시그마 범위를 나타낸다. 그런데, 전열기의 온도 설정이 900 °C인 경우에는 석영면(거리 0 mm)에 다가가면서 전열기에서 나오는 복사열에 의해 암모니아 농도의 오차가 커짐을 알 수 있다(단, 1 mm에서는 반복이 없었음). Fig. 3에서 기체상의 온도는 라만 산란 신호를 가운데 질소 분자의 회전 밴드를 분석하여 구하였고, 암모니아의 농도는 질소( $2,331 \text{ cm}^{-1}$ )와 암모니아( $3,335 \text{ cm}^{-1}$ )의 라만 산란 강도로부터 식 (4)를 이용하여 구하였다. 그리고, Fig. 3에 나타난 선들은 검증된 반응기 모델[13-15]을 이용한 모사 결과에서 반응기의 중심선 위의 정보만 추출한 것들이다. 점선들은 화학 반응이 포함되지 않은 경우에 얻은 예측이고, 실선들은 고체 표면(석영면)에서 반응식 (5) 형태로 표면 반응을 포함시킨 경우에 얻어진 계산 결과이다. Fig. 3에서 실험 결과(라만 산란 강도)와 반응기 모델의 예측을 근사시키는 암모니아의 라만 크로스섹션(relative Raman cross-section)과 표면 반응의 활성화 에너지를 Table 1에 정리하였다.

상온에서 Fig. 1에 나타난 반응기를 사용하여 평가한 암모니아의 라만 크로스섹션은 4.2-4.3 정도이다[14]. 그런데, Table 1에 정리된 라만 크로스섹션은 사용한 온도 조건(전열기의 온도)에 따라 4.0에서 3.0까지 감소하고 있다. Fig. 3에 나타난 수치 모사 결과를 보면 전열기의 온도가 300, 500, 700, 900 °C인 경우에 석영면의 온도는 각각 235, 378, 504, 619 °C로 추정됨을 알 수 있다. 이들 온도는 암모니아의 구조를 변화시킬 정도로 높지 않고, 암모니아의 높은 진동 에너지( $3,335 \text{ cm}^{-1}$ )를 고려할 때 사용된 온도에서 전자의 전이가 일어날 가능성도 낮다. 따라서, 암모니아의 라만 크로스섹션이 실험 오차 수준보다 크게 변할 가능성은 매우 낮다고 할 수 있으며, 온도에 따라 라만 크로스섹션이 감소하는 관측은 반응기 벽을 구성하는 석영의 광학적 특성에 기인한 것으로 보인다[18].

Fig. 3에서 기체상의 온도는 전열기에 의해 가열되는 석영면(0 mm 위치)에 가까이 다가갈수록 점차 증가하였으며, 석영면에서 약 5 mm 이내의 구간에서 급격하게 변화하였다. 이는 Fig. 2에서 알아본 바와 같이 석영면 근처에서 자연대류가 억제되어 안정한 흐름이 유지되기 때문으로 생각된다. 그런데, 실험에서 얻은 암모니아의 농도는 기체 투입구 근처에서는 낮지만 기체의 흐름을 따라 가면서 증가하다가 석영면에 가까이 다가가면서 점차 낮아지는 거동을 보였다. 화학반응이 고려되지 않은 경우 반응기 모델을 이용하여 계산한 암모니아의 농도 분포를 Fig. 3의 점선으로 나타내었는데, 실험에서 얻은 농도 분포와 달리 석영면(0 mm 위치)에 다가갈수록 암모니아의 농도가 증가하는 것으로 예측되었다. 이는 환형부(Annulus flow)로 도입된 암모니아가 석영면 쪽으로 흘러 가면서 확산에 의해 반응기의 중심선 쪽으로도 전달되기 때문이다. 물론, 석영면이 기체 투입구에서 충분히 떨어져서 암모니아 흐름이 긴 거리를 이동한다면 확산

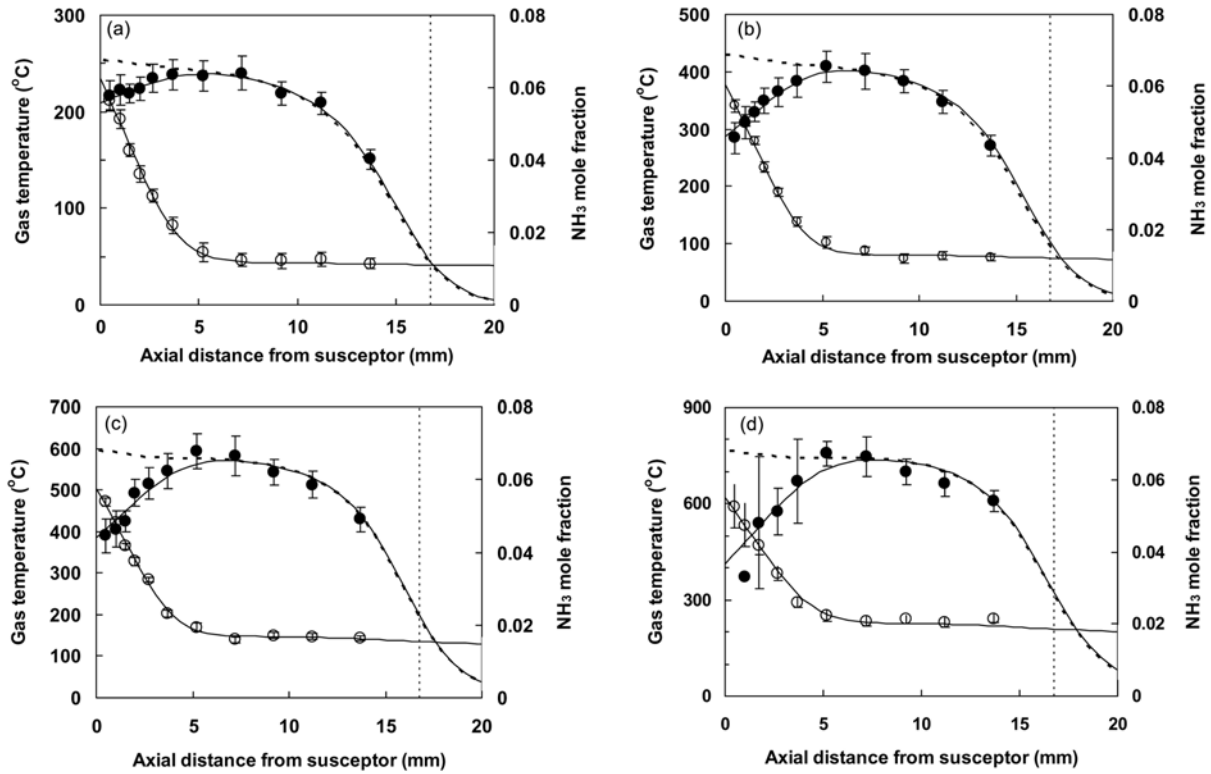


Fig. 3. Ammonia concentration (●) and gas temperature (○) profiles along the centerline of the reactor at different heater temperatures: (a) 300, (b) 500, (c) 700, and (d) 900 °C. The surface reaction was included in the solid line, while no reactions were considered in the dotted line.

Table 1. Values of apparent relative Raman cross-section ( $\Sigma_{NH_3}$ ) of ammonia and activation energy ( $E_S$ ) for decomposition rate estimation

$T_{heater}$ (°C)	300	500	700	900
$\Sigma_{NH_3}$	4.0	3.8	3.4	3.0
$E_S$ (kcal/mol)	10.9	12.6	14.5	15.8

에 의해 암모니아의 농도가 다시 감소할 수도 있다.

반응식 (1)에 나타난 기체상에서 암모니아 분해 반응의 활성화 에너지는 90 kcal/mol보다 크다고 알려져 있으므로[5, 6], 이 실험에서 사용된 온도 조건(최대 ~619 °C)에서 기체상의 반응이 일어날 가능성은 무시할 만 하다. 따라서, 전열기에 의해 가열된 석영면에서 암모니아 분해 반응이 있었거나, 예측하지 못한 원인으로 유동 불안정성(Flow instability)이 발생하여 외곽부(Sweep flow)로 공급되던 질소가 반응기의 중심선 부근까지 직접 공급되어 석영면 근처에서 암모니아의 농도가 낮게 관측되었을 가능성이 있다.

먼저, 유동 불안정성이 발생했을 가능성을 점검해 보기 위해 외곽부(Sweep flow)로 공급되던 질소를 잠그고, 기체 투입구에서 기체의 선속도와 암모니아 농도는 앞서의 실험과 동일하게 유지하며 암모니아의 농도와 기체상의 온도 변화를 반응기 중심선을 따라 점검하였다. Fig. 4에 나타난 실험 결과는 Fig. 3b와 비슷한 분포를 보여 주고 있다( $\Sigma_{NH_3}$ =3.8 사용, Table 1 참고). 그러나, 석영면(Fig. 4에서 0 mm)에서 약 5~10 mm 사이에서 관측된 암모니아의 농도는 반응기 모델이 계산한 농도보다 높아 보인다. Fig. 4의 실험 조건에서는 반응기로 투입되는 기체의 유속이 기체 투입구에서 일치되지 않아서 불안정성이 발생했을 가능성이 높으므로, 반응기 모델을 이

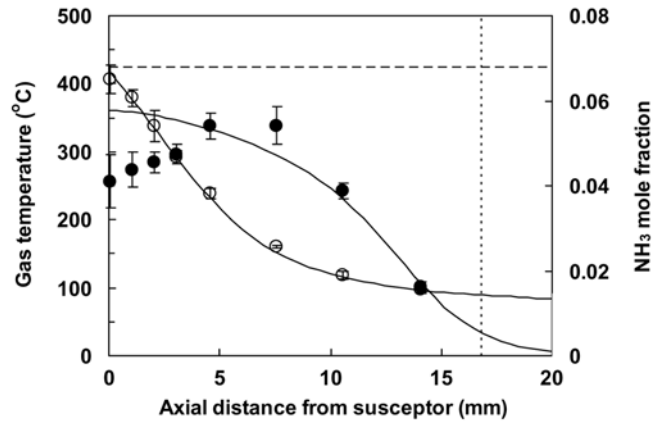


Fig. 4. Ammonia concentration (●) and gas temperature (○) profiles along the centerline of the reactor. The sweep flow was turned off and the heater temperature was set at 500 °C. The horizontal dashed line denotes the mixing-cup concentration in the reactor (=0.068).

용한 예측이 Fig. 3의 결과보다 좋지 않은 것으로 생각된다[19]. 그런데, 석영면(0 mm 위치) 근처에서 암모니아의 농도는 Fig. 3과 유사한 경향으로 감소하였다. Fig. 4에서 수평 점선으로 나타낸 반응기 안의 평균 농도(=6.8 mole%)는 실험에서 얻은 중심선 상의 최고 농도보다 높다. 즉, 외곽부(Sweep flow)로 질소가 공급되지 않는 조건에서 반응기 중심선 쪽은 항상 주변보다 농도가 낮으므로, 표면 반응을 고려하지 않는다면 암모니아의 농도는 석영면 근처까지 계속 증가해야 할 것이다. 그러나, Fig. 3과 4에 나타난 실험 결과는 암모니아의 농도가 석영면 근처에서 감소함을 보여 주었으므로 암

모니아가 석영면(Susceptor)에서 흡착되면서 분해되는 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

반응기 안에서 일어나는 물리적 화학적 현상을 교란하지 않고 측정된 온도와 반응물의 농도를 검증된 반응기 모델로 분석함으로써 반응기 안에서 일어나는 현상에 대해 보다 자세한 이해를 할 수 있었다. 속도론적으로 제시되는 표면 반응 속도식을 사용하는 경우, 235~619 °C로 가열된 석영면에서 암모니아의 분해가 10.9~15.8 kcal/mol의 활성화 에너지를 갖고 진행됨을 확인하였다. 사용된 반응속도식은 가열된 석영면에서 일어나는 암모니아의 반응기구를 충분히 설명하지 못하지만, 본 연구에서 얻어진 활성화 에너지는 암모니아의 표면 반응을 이해하는데 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

- Khan, M. A., Shatalov, M., Maruska, H. P., Wang, H. M. and Kuokstis, E., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 7191(2005).
- Ambacher, O., "Growth and Applications of Group III-Nitrides," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 2653-2710(1998).
- Morkoc, H., "Potential Applications of III-V Nitride Semiconductors," *Mater. Sci. Eng.*, **B43**, 137-146(1997).
- Mesrine, M., Grandjean, N. and Massies, J., "Efficiency of NH<sub>3</sub> as Nitrogen Source for GaN Molecular Beam Epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 350-352(1998).
- Davison, D. F., Kohse-Höinghaus, K., Chang, A. Y. and Hanson, R. K., "A Pyrolysis Mechanism for Ammonia," *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 513(1990).
- Dove, J. E. and Nip, W. S., "A Shock-tube Study of Ammonia Pyrolysis," *Can. J. Chem.*, **57**, 689-701(1979).
- Kim, S. H., Kim, H. S., Hwang, J. S., Choi, J. G. and Chong, P. J., "In Situ FTIR Analysis for the Thermal Decompositions of Trimethylgallium and Trimethylgallium-Ammonia Adduct," *Chem. Mater.*, **6**, 278-281(1994).
- Liu, S. S. and Stevenson, D. A., "Growth Kinetics and Catalytic Effects in the Vapor Phase Epitaxy of Gallium Nitride," *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1161-1169(1978).
- Mesrine, M. N., Grandjean, N. and Massies, J., "Efficiency of NH<sub>3</sub> as Nitrogen Source for GaN Molecular Beam Epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 350-352(1998).
- Dillon, A. C., Gupta, P., Robinson, M. B., Bracker, A. S. and George, S. M., "Ammonia Decomposition on Silicon Surfaces Studied Using Transmission Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9**, 2222-2228(1991).
- Gupta, P., Colvin, V. L. and George, S. M., "Hydrogen Desorption Kinetics from Monohydride and Dihydride Species on Silicon Surfaces," *Phys. Rev. B*, **37**, 8234(1988).
- Tamaru, K., "A New General Mechanism of Ammonia Synthesis and Decomposition on Transition Metals," *Acc. Chem. Res.*, **21**, 88-94(1988).
- Park, C., Hwang, J. Y., Huang, M. and Anderson, T. J., "Investigation of An Upflow Cold-wall CVD Reactor By Gas Phase Raman Spectroscopy," *Thin Solid Films*, **409**, 88-97(2002).
- Hwang, J. Y., Park, C., Huang, M. and Anderson, T., "Numerical Procedure to Extract Physical Properties from Raman Scattering Data in a Flow Reactor," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(5), C334-C339(2005).
- Hwang, J. Y., Park, C., Jung, J. H. and Anderson, T. J., "Homogeneous Decomposition of Trimethylindium in an Inverted, Stagnation-Point Flow Reactor by In Situ Raman Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, **155**, H124(2008).
- Mountziaris, T. J. and Jesen, K. F., "Gas-Phase and Surface Reaction Mechanisms in MOCVD of GaAs with Trimethyl-Gallium and Arsine," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2426-2439(1991).
- Safvi, S. A., Redwing, J. M., Tischler, M. A. and Kuech, T. F., "GaN Growth by Metallorganic Vapor Phase Epitaxy," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1789-1796(1997).
- Hwang, J. Y., "Quantitative Investigation of the Homogeneous Decomposition of Trimethylindium and Ammonia by in situ Raman Spectroscopy," Ph.D. Dissertation, Ch. 3, University of Florida, Gainesville, Florida(2004).
- Hwang, J. Y., Park, C., Huang, M. and Anderson, T., "Investigation of Mass Transport Phenomena in an Upflow Cold-wall CVD Reactor by Gas Phase Raman Spectroscopy and Modeling," *J. Cryst. Growth*, **279**(3-4), 521-530(2005).