

화학 기상 증착법을 이용한 유/무기 MAPbI₃ 페로브스카이트 박막 성장

정장수, 엄지호, S.V.N. Pammi, 윤순길 

충남대학교 신소재공학과

Growth of Organic/Inorganic MAPbI₃ Perovskite Thin Films *via* Chemical Vapor Deposition

Jang-Su Jung, Jiho Eom, S.V.N. Pammi, and Soon-Gil Yoon

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received April 8, 2020; Revised April 10, 2020; Accepted April 13, 2020)

Abstract: Methylammonium lead iodide (MAPbI₃) thin films were grown at low temperatures on glass substrates *via* 3-zone chemical vapor deposition. Lead iodide (PbI₂) and lead bis (dipivaloylmethanate) [Pb(dpm)₂] precursors were used as lead sources. Due to the high sublimation temperature (~400°C) of the PbI₂ precursor, a low substrate temperature could not be constantly maintained. Therefore, MAPbI₃ thin films degraded into the PbI₂ phase. In contrast, for the Pb(dpm)₂ precursor, a substrate temperature of ~120°C was maintained because the sublimation temperature of Pb(dpm)₂ is as low as 130°C at a high vapor pressure. As a result, high-quality MAPbI₃ thin films were successfully grown on glass substrates using Pb(dpm)₂. The rms (root-mean-square) roughness of MAPbI₃ thin films formed from Pb(dpm)₂ was as low as ~19.2 nm, while it was ~22.7 nm for those formed using PbI₂. The grain size of the films formed from Pb(dpm)₂ was as large as approximately 350 nm.

Keywords: Chemical vapor deposition, Organic/inorganic perovskite, MAPbI₃, Pb precursors, MAI sublimation temperature

1. 서론

유/무기 하이브리드 페로브스카이트는 높은 광 흡수 계수, 긴 전하 확산 거리, 높은 전하 이동도 등 뛰어난 특성을 가지고 있어 태양전지(solar cell), 발광 다이오드(LED), 광 검출기(photodetector) 등 다양한 전자 소자의 소재로 연구가 되고 있다 [1-6]. 특히, 태양전지 부분에서는 처음 페로브스카이트 태양 전지가 발표된 2009년 이후 지난 수년간 에너지 변환 효율이 3.8%에서

25.2%로 향상되는 주목할 만한 발전을 이루었다 [7,8].

이러한 유무기 하이브리드 페로브스카이트 합성은 다양한 방법으로 진행되었다. 대부분 연구에서 스프인 코팅, 스프레이 코팅 등 저렴하고 간단한 용액 공법을 이용하여 페로브스카이트 박막을 합성하였다 [9,10]. 하지만 용액 공법은 대면적의 균질한 박막을 증착하기 어렵기 때문에 산업화에 적합하지 않다. 또한, 잔류 용매에 의한 페로브스카이트 박막의 열화가 일어날 수 있다 [11]. 한편, 용액 공법 이외에 페로브스카이트 박막을 열 증착법, 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD) 등의 진공 증착법을 이용한 연구들이 보고되었다 [12-14]. 이 중 CVD는 박막을 대 면적으로 균질하게 증착이 가능하며, 고순도의 박막을 얻을 수 있다. 또한, 저비용, 저온 공정이 가능하며 좋은 step coverage 등의 장점

✉ Soon-Gil Yoon; sgyoon@cnu.ac.kr

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

을 가진다.

기존의 보고된 연구는 유/무기 하이브리드 페로브스카이트인 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (methylammonium lead iodide, MAPbI_3)를 CVD로 합성하기 위해 전구체(precursor)로 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (methylammonium iodide, MAI)와 PbI_2 (lead iodide)를 사용하였다 [13,14]. PbI_2 의 경우 증기압이 낮아 고온으로 가열해야 하는 단점을 가지고 있으며, 이 경우 각 전구체들을 같은 반응 reactor 내에 위치해야 하므로 높은 승화 온도는 기판 온도에 영향을 미쳐 일정하게 증착 온도를 유지하기가 매우 어렵다.

따라서 본 연구에서는 3-zone CVD를 이용하여 MAPbI_3 를 합성하였으며, 납 전구체로 PbI_2 와 유기 금속 전구체인 $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ 를 사용하여, 납 전구체의 승화 온도가 MAPbI_3 박막 성장에 미치는 영향을 파악하고, 실험 조건별 성장된 MAPbI_3 박막의 구조, 표면 및 광학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 MAPbI_3 박막을 증착하기 위해 3-zone CVD를 사용하였다. CVD의 구조는 그림 1에 나타내었다. MAI와 납 전구체가 zone 2와 zone 3에서 반응하는 것을 방지하기 위해서 3 inch 튜브 내에 1 inch 튜브를 삽입하여 3 inch 튜브와 1 inch 튜브 내 MAI와 납 전구체를 각각 위치시켜 서로 분리시켰다. 납 전구체로 PbI_2 를 사용한 실험은 높은 PbI_2 의 승화 온도가 증착공정 중 기판과 MAPbI_3 박막에 미치는 영향을 확인하기 위해 기판의 초기 온도에 따라 실험하였고, MAI와 PbI_2 는 각각 180°C , 400°C 로 가열하였다.

납 전구체를 $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ 를 사용한 실험은 기판 온도와 $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ 의 온도를 각각 120°C , 130°C 로 가열하였고, 전구체의 농도 조절을 통하여 MAPbI_3 단일 상을 합성하기 위해 MAI 온도를 180, 190, 200°C 로 변화시켜 실험하였다. 캐리어 가스를 튜브 내 가스 유동 패턴을 고려하여 1 inch 튜브와 3 inch 튜브에 각각 300, 500 sccm (standard cc/min)로 고정하고 주입하면서 90분 동안 증착하였다.

MAPbI_3 박막의 결정구조를 확인하기 위해서 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)로 측정하였고, 박막의 rms 거칠기(roughness) 및 표면 형상(morphology)을 측정하기 위해 원자 힘 현미경(atomic force microscopy, AFM)과 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하였다. 또한, MAPbI_3 박막

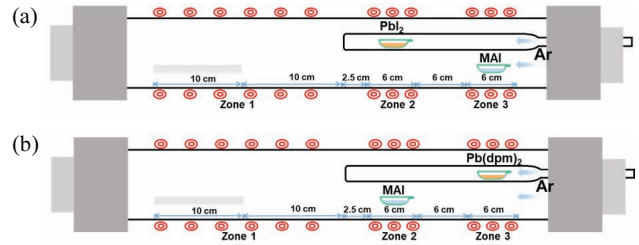


Fig. 1. Schematic diagram of 3-zone CVD system for MAPbI_3 thin film growth using (a) PbI_2 and (b) $\text{Pb}(\text{dpm})_2$ with a MAI precursor. Substrates were located at zone 1. Gas flow was carried from right to left direction.

의 광학적 특성을 평가하기 위해 UV-Vis spectroscopy를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

MAPbI_3 는 열, 습기 등과 같은 외부 환경에 매우 민감하여 쉽게 열화가 일어난다 [15,16]. 특히 열의 경우 MAPbI_3 내의 유기물 성분인 MAI가 열에 의해 분해되어서 열적 열화(degradation)가 일어난다 [17]. 따라서 CVD를 이용하여 MAPbI_3 를 증착할 때 기판의 온도는 MAPbI_3 박막에 영향을 미치는 중요한 요소이다.

PbI_2 의 경우 충분한 증기압을 얻기 위해서는 고온의 열이 필요하다. 이때, PbI_2 의 높은 가열 온도는 기판에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 실험에서는 PbI_2 의 온도에 의해 영향을 받는 기판온도가 MAPbI_3 박막 성장에 미치는 영향을 알아보기 위해 초기 기판온도에 따른 실험을 진행하였다. 이때 MAI의 승화 온도는 PbI_2 보다 낮기 때문에 PbI_2 증기가 기판에 도달하기 전에 승화되는 것을 막기 위해 그림 1(a)에서 나타낸 것처럼 1 inch 튜브 안에 PbI_2 를 zone 2에 MAI를 3 inch 튜브 안 zone 3에 위치하여 PbI_2 가 MAI보다 기판에 더 가깝게 하고, CVD의 중간 부분인 zone 2의 공정 온도를 가장 높게 유지하였다. 그림 2(a)는 기판의 초기 온도가 각각 60°C , 80°C , 120°C 일 때 성장한 박막의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 기판의 초기 온도가 120°C 일 때, PbI_2 에 해당하는 $2\theta = 12.7^\circ$, 25.6° , 38.8° peak를 확인할 수 있지만 MAPbI_3 에 해당하는 peak는 나타나지 않았다. 또한, 그림 2(b)의 SEM 이미지를 통해 박막의 표면을 관찰한 결과 판상 형태의 PbI_2 가 증착된 것을 확인하였다. 이는 본 연구에 사용된 CVD 시스템 구조 상 PbI_2 를 승화시키기 위한 400°C 의 높은 열이

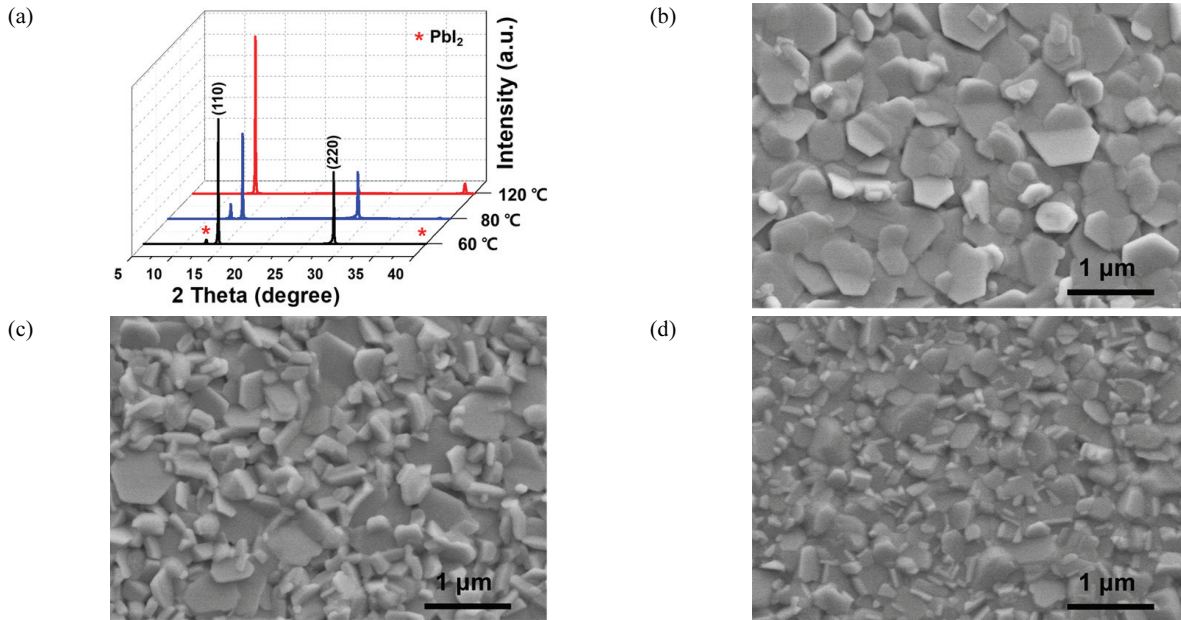


Fig. 2. (a) X-ray diffraction patterns of MAPbI₃ thin films deposited from 60°C to 120°C using PbI₂ precursor. SEM surface images of MAPbI₃ thin films deposited at (b) 120°C, (c) 80°C, and (d) 60°C.

캐리어 가스로 인해 기판에 전달되어, 증착공정 중 기판의 온도에 영향을 미쳐 기판의 온도가 불안정하기 때문이다. 불안정한 기판의 온도에 의하여 증착 초기에 성장되었던 MAPbI₃ 박막 내 MAI의 분해가 일어나 무기물 성분인 PbI₂만 남아 있게 된다 [18]. 다음으로 증착 공정 중 PbI₂의 온도에 대한 영향으로 MAI가 분해되어 MAPbI₃ 박막이 열화되는 것을 줄이기 위해 기판의 초기 온도를 80, 60°C로 하였다. 이렇게 증착된 X선 회절 패턴에서 MAPbI₃의 (110), (220) 면에 해당하는 $2\theta = 14.2^\circ, 28.6^\circ$ 의 peak과 PbI₂ peak [그림 2(a)]를 확인할 수 있고, 그림 2(c)와 (d)에서 초기 기판 온도가 작을수록 판상 형태의 PbI₂가 줄어드는 것을 확인하였다. 하지만 초기 기판의 온도를 낮추어도 불구하고 증착 시 기판의 온도가 불안정하여 증착된 박막에서 MAPbI₃뿐만 아니라 PbI₂가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 기존의 Pb 전구체인 PbI₂ 대신 낮은 온도에서 충분한 증기압을 가지는 Pb 전구체를 적용하여, CVD 시스템 내에서 구간별 온도 차이를 줄여 MAPbI₃ 박막 증착 시 기판 온도를 일정하게 유지할 필요가 있다.

이에, 본 연구에서는 Pb(dpm)₂를 CVD의 전구체로 이용하여 MAPbI₃ 박막을 1-step으로 증착하는 실험을 진행하였다. 유기 금속 납 전구체인 Pb(dpm)₂는 MOCVD (Metal-organic CVD)에서 PZT 박막 증착 시 사용하는

등 CVD 전구체로써 많은 연구가 보고되었다 [19,20]. 또한, Pb(dpm)₂와 황화수소(hydrogen sulfide, H₂S) 가스를 전구체로 사용하여 황화납(lead sulfide, PbS)을 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)을 이용하여 증착한 뒤, 요오드(iodine, I₂) 가스를 주입하여 PbS 박막을 PbI₂ 박막으로 치환하고, 마지막으로 MAI 용액에 PbI₂ 박막을 담가 MAPbI₃를 합성한 연구가 보고되었다 [21]. 이에, 본 연구에서는 먼저 온도에 따른 vapor pressure를 알아보기 위하여 다음 식을 이용하였다.

$$\log_{10}P = -\frac{7800}{T} + 18.42 \quad (1)$$

(P : Torr, T : K)

식 (1)은 Pb(dpm)₂의 온도에 따른 증기압을 나타내는 Clausius-Clapeyron 식이며, 그에 따른 그래프를 그림 3(b)에서 나타내었다 [22]. Pb(dpm)₂는 약 130°C의 온도에서 0.1 Torr의 증기압을 가지기 때문에 낮은 온도에서 사용이 가능하다 [23]. 따라서 PbI₂를 대신하여 Pb(dpm)₂를 사용하면, 전구체를 승화시키기 위한 열이 기판에 미치는 영향을 줄일 수 있다. 먼저, Pb(dpm)₂를 사용할 때 전구체의 가열 온도가 기판 온도에 미치는 영향을 확인하기 위해 증착공정 중 기판의 온도를 확인

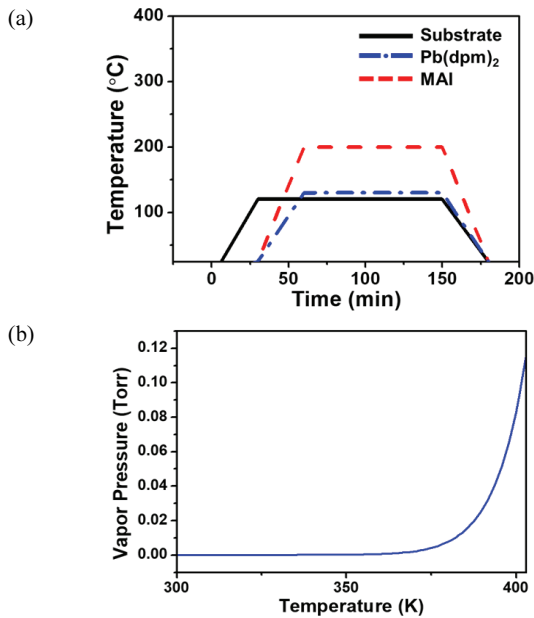


Fig. 3. (a) Temperature profile of substrate and precursors as a function of deposition time using $Pb(dpm)_2$ as lead precursor and (b) vapor pressure curve as a function of temperature of $Pb(dpm)_2$ precursor.

하였다. 이때, MAI의 승화에 필요한 온도가 $Pb(dpm)_2$ 보다 높기 때문에 MAI와 $Pb(dpm)_2$ 는 그림 1(b)에서처럼 각각 3 inch 튜브 내 zone 2, 2 inch 튜브 내 zone 3에 위치시키고 zone 2는 180°C에서 200°C로 가열하고, zone 3는 130°C로 가열하였다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이 PbI_2 를 사용했을 때는 기판의 온도가 불안정한 것과는 다르게 $Pb(dpm)_2$ 를 사용하였을 때 전구체와 기판의 가열 온도 차이가 줄어들었기 때문에 기판의 온도를 120°C로 일정하게 유지할 수 있었다. 이어서 $MAPbI_3$ 박막을 증착하기 위해 기판의 온도와 $Pb(dpm)_2$ 의 온도를 각각 120°C, 130°C로 유지하고 MAI 온도에 따라 실험을 진행하여 MAI 증기 농도 변화에 따른 실험을 진행하였다. 이에 따른 박막의 X선 회절 패턴을 그림 4(a)에 나타내었다. MAI의 온도가 180°C일 때 $MAPbI_3$ 의 peak이 나타나지만 PbI_2 의 peak이 $MAPbI_3$ peak에 비해 상대적으로 크게 나타난다. 또한, 그림 4(b)에서 PbI_2 에 해당하는 파장 500 nm에서 흡광도 peak을 볼 수 있고, 그림 5(a)와 (b)에서 증착된 박막의 대부분이 PbI_2 로 구성되고 PbI_2 사이에 $MAPbI_3$ 가 혼합되어 있는 형태인 것을 확인했다. 이는 $Pb(dpm)_2$ 가 120°C의 기판에서 MAI와 반응하여 $MAPbI_3$ 가 성장될 수 있지만, 기판에 전달되는 MAI 증기의 농도가 $MAPbI_3$ 단

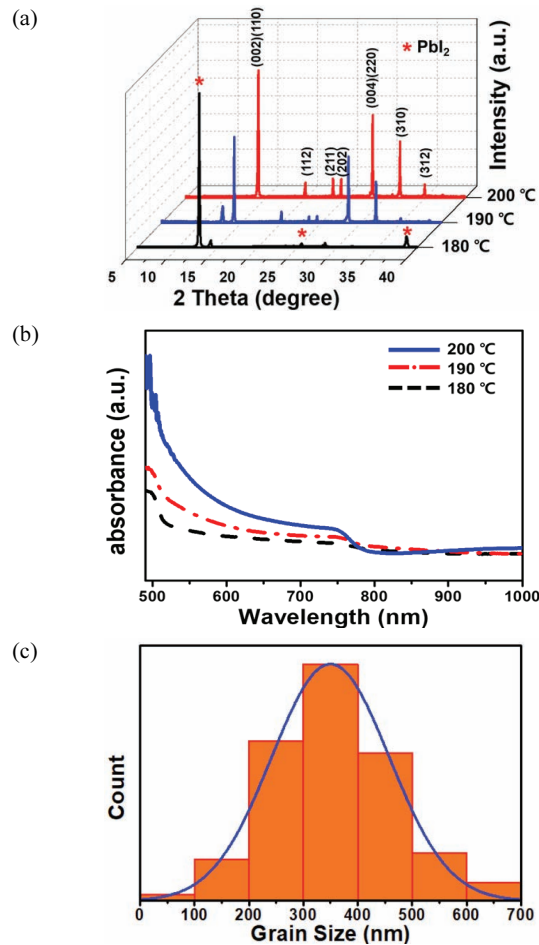


Fig. 4. (a) X-ray diffraction patterns of $MAPbI_3$ thin films using $Pb(dpm)_2$ at different MAI sublimation temperatures, (b) absorbance spectra of $MAPbI_3$ thin films at different MAI sublimation temperatures from 180 to 200°C, and (c) grain size distribution of $MAPbI_3$ thin films deposited at 200°C (MAI sublimation temperature).

일 상으로 합성되기 위한 농도보다 부족하다는 것을 의미한다. 따라서 $MAPbI_3$ 단일 상의 박막을 증착하기 위해서는 MAI 증기의 농도를 증가시켜야 한다. 기판에 전달되는 MAI 증기의 농도를 증가시키기 위한 방법은 zone 3 내 MAI의 캐리어 가스 유량을 증가시키거나 MAI의 온도를 올리는 방법이 있다. 하지만 본 실험에서 사용된 CVD의 3 inch 튜브 내에 1 inch 튜브가 삽입되어 있는 구조로 인하여, 가스 유동 패턴이 가스 유량 변화에 따라 와류가 생기는 등 민감하게 변화하기 때문에 본 연구에서는 MAI의 온도를 상승시켜 농도를 조절하였다. 그림 4(a)의 MAI 온도가 190°C일 때의 X선 회절 패턴에서 $MAPbI_3$ 의 peak 크기가 크게 증가하였지만, PbI_2 의 peak이 존재하고 박막의 표면에

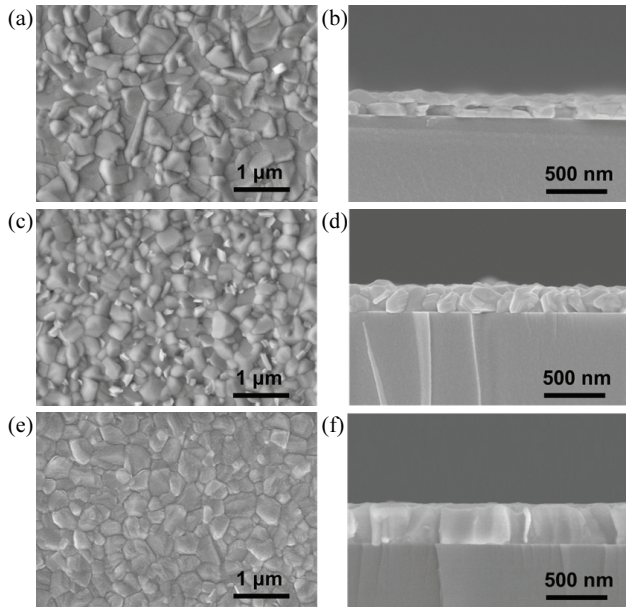


Fig. 5. SEM surface and cross-sectional images of MAPbI₃ thin films using Pb(dpm)₂ at different MAI sublimation temperature of (a) and (b) 180°C; (c) and (d) 190°C; (e) and (f) 200°C, respectively.

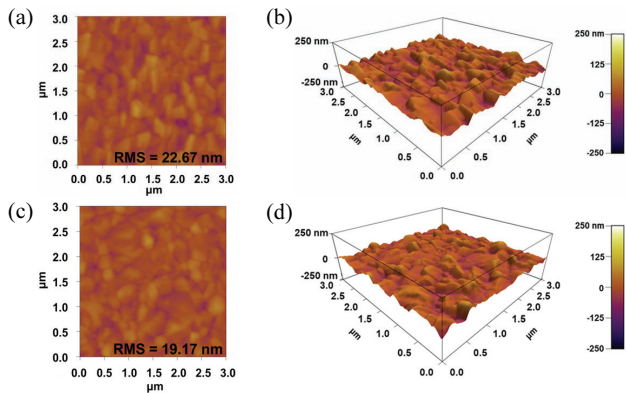


Fig. 6. AFM two- and three-dimensional images of MAPbI₃ thin films deposited using (a) and (b) PbI₂; (c) and (d) Pb(dpm)₂ precursors, respectively.

판상 형태의 PbI₂가 남아 있는 것[그림 5(c)]으로 보아 여전히 MAI의 농도가 부족하다고 판단할 수 있다. 따라서 MAI 증기 농도를 더 높이기 위해 MAI 온도를 200°C로 설정하여 실험을 진행했다. 그 결과, X선 회절 패턴 및 흡광도에서 PbI₂ peak가 없는 것[그림 4(a), (b)]을 확인하였고, 평균 350 nm의 결정립 크기 [그림 4(c)]를 갖는 300 nm 두께의 MAPbI₃ 단일 상이 만들어진 것[그림 5(e), (f)]을 알 수 있었다. 그림 6(a)

와 (b)는 PbI₂ (초기 기판 온도 60°C)를 납 전구체로 사용하였을 때, 그림 6(c)와 (d)는 Pb(dpm)₂를 사용하였을 때 MAPbI₃ 박막을 AFM으로 측정된 2D와 3D 이미지를 보여준다. Pb(dpm)₂로 증착한 MAPbI₃ 박막은 표면 rms (root-mean-square) 거칠기가 19.2 nm로 PbI₂로 증착했을 때보다 낮은 것을 볼 수 있으며, Pb(dpm)₂로 증착한 MAPbI₃의 결정립은 약 350 nm 정도로 매우 크게 관찰되었다.

4. 결론

본 연구에서는 CVD법을 이용하여 유/무기 하이브리드 페로브스카이트 물질인 MAPbI₃ 박막을 성장하였다. 본 연구에서 사용한 CVD 시스템에서 납 전구체로 PbI₂를 사용한 경우 PbI₂의 높은 승화 온도로 인해 기판의 온도가 불안정한 문제가 생겨 MAPbI₃ 단일 상을 성장할 수 없었다. 이에 PbI₂를 대체하여 낮은 온도에서 충분한 증기압을 가지는 Pb(dpm)₂를 납 전구체로 이용하였고 기판의 온도를 일정하게 유지하면서 MAPbI₃ 단일 상을 얻었다. Pb(dpm)₂로 성장된 MAPbI₃ 박막은 평균 350 nm의 매우 큰 결정립을 가지고 있으며, 19.2 nm의 낮은 거칠기를 나타내었다. 본 연구를 통해 낮은 온도에서 사용 가능한 납 전구체를 사용함으로써 최초로 MAPbI₃ 페로브스카이트 박막을 증착할 수 있었다.

ORCID

Soon-Gil Yoon

<https://orcid.org/0000-0002-5404-9876>

감사의 글

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

REFERENCES

[1] M. A. Green, A. Ho-Baillie, and H. J. Snaith, *Nat. Photonics*, **8**, 506 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>]
 [2] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M.J.P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, *Science*, **342**, 341 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1243982>]
 [3] C. Wehrenfennig, G. E. Eperon, M. B. Johnston, H. J. Snaith,

- and L. M. Herz, *Adv. Mater.*, **26**, 1584 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201305172>]
- [4] N. G. Park, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2423 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jz400892a>]
- [5] B. R. Sutherland and E. H. Sargent, *Nat. Photonics*, **10**, 295 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.62>]
- [6] L. Dou, Y. Yang, J. You, Z. Hong, W. H. Chang, G. Li, and Y. Yang, *Nat. Commun.*, **5**, 5404 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms6404>]
- [7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ja809598r>]
- [8] Best Research-Cell Efficiencies, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies.20190802.pdf> (2019).
- [9] N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, *Nat. Mater.*, **13**, 897 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4014>]
- [10] J. H. Heo, M. H. Lee, M. H. Jang, and S. H. Im, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 17636 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C6TA06718B>]
- [11] B. Wang and T. Chen, *Adv. Sci.*, **3**, 1500262 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.201500262>]
- [12] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature*, **501**, 395 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature12509>]
- [13] M. M. Tavakoli, L. Gu, Y. Gao, C. Reckmeier, J. He, A. L. Rogach, Y. Yao, and Z. Fan, *Sci. Rep.*, **5**, 14083 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep14083>]
- [14] S.V.N. Pammi, H. W. Lee, J. H. Eom, and S. G. Yoon, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 3301 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00505>]
- [15] B. Conings, J. Drijkoningen, N. Gauquelin, A. Babayigit, J. D'Haen, L. D'Olieslaeger, A. Ethirajan, J. Verbeeck, J. Manca, E. Mosconi, F. D. Angelis, and H. G. Boyen, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500477 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500477>]
- [16] Y. Han, S. Meyer, Y. Dkhissi, K. Weber, J. M. Pringle, U. Bach, L. Spiccia, and Y. B. Cheng, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8139 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA00358J>]
- [17] A. Dualeh, N. Tétreault, T. Moehl, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 3250 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201304022>]
- [18] T. Supasai, N. Rujisamphan, K. Ullrich, A. Chemseddine, and T. Dittrich, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 183906 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4826116>]
- [19] Y. M. Kim, W. J. Lee, and H. G. Kim, *Thin Solid Films*, **279**, 140 (1996). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08171-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08171-2)]
- [20] J. H. Choi and H. G. Kim, *J. Appl. Phys.*, **74**, 6413 (1993). [<https://doi.org/10.1063/1.355143>]
- [21] B. R. Sutherland, S. Hoogland, M. M. Adachi, P. Kanjanaboos, C.T.O. Wong, J. J. McDowell, J. Xu, O. Voznyy, Z. Ning, A. J. Houtepen, and E. H. Sargent, *Adv. Mater.*, **27**, 53 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201403965>]
- [22] KOJUNDO CHEMICAL LABORATORY CO.,LTD, Pb(dpm)₂, https://www.kojundo.co.jp/dcms_media/other/Pb_dpm_2_EN.pdf (2003).
- [23] V. V. Krisyuk, A. E. Turgambaeva, and I. K. Igumenov, *Chem. Vap. Deposition*, **4**, 43 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(199803\)04:02<43::AID-CVDE43>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3862(199803)04:02<43::AID-CVDE43>3.0.CO;2-J)]