



Fe와 Hexamethyldisilabutane를 이용한 SiC 나노로드의 성장

노대호^a, 김재수^b, 변동진^a, 양재웅^c, 김나리^a

^a고려대학교 재료공학과
^b한국과학기술연구원 금속공정연구센터
^c대진대학교 신소재공학과

Growth of SiC Nanorods Using Fe and Hexamethyldisilabutane

Rho Dae-Ho^{a*}, Kim Jae-Soo^b, Byun Dong-Jin^a, Yang Jae-Woong^c, Kim Na-Ri^a

^aKorea University, Department of Materials Science and Engineering.
^bKorea Institute of Science and Technology, Metal Processing Research Center.
^cDaijin University, Department of Advance Materials Science and Engineering.

(Received 29 May 2003 ; accepted 19 June 2003)

Abstract

SiC nanorod was synthesized directly on Si substrate using hexamethyldisilabutane and Fe catalyst with (111) direction. Fe acted a liquid catalyst at growth condition. Grown SiC nanorod has about 30nm diameter and 5 μ m length. SiC nanorod growth was divided by two regions with diameter distribution. This diameter distribution were occurred by surface deposition at as-grown nanorod's surface by limitaion of growth rate. At higher temperature, these division not occurred. Growth temperature and flow rates affected diameter and morphology of nanorods. With increasing flow rate of source gas, nanorod's diameter increased because of deactivation effect. Case of the increasing temperature, growth rate increased so deactivation did not occurred.

Keywords : SiC, Nanorod, VLS, HMDS, CVD, Fe

1. 서 론

SiC는 우수한 전기적 특성과 기계적 특성을 가지고 있으며 높은 열전도도와 고온에서 내열성을 지니고 있어, 고온전자소자 및 고압에서 사용되는 내열소자에 주로 사용된다.^{1,2)} iC 박막 및 소자 제작기술은 세계적으로 꾸준히 발전되고 있으나, 우리나라의 경우 발전속도가 더딘 편이다. 특히 공정상의 어려움과 제조된 박막의 불균일성 때문에 대부분의 연구가 한계에 이르고 있다. 특히 SiC 나노구조체의 연구는 분말제조공정 등을 제외하고는 거의 이루어지지 않고 있다.

SiC 나노구조체는 카본나노튜브의 발전 이후 꾸준히 연구되고 있는 물질 중 하나로서 다른 탄

화물 계열과 같이 주로 구조재의 인성강화재로 이용되고 있다. 최근에 탄소나노튜브의 전기·전자적 특성의 활용연구가³⁾ 진행되고 있으며 이러한 연구에 이어 다른 나노구조체의 독특한 전기적, 물리적 특성이 보고되었다. 특히 SiC의 경우 최근의 nanobeam을 이용한 연구에서 나노로드의 강도가 거의 이론 값을 가진다는 것이 보고되었다.^{4,5)}

일반적으로 SiC 나노로드는 휘스커의 성장기구를 따른다고 보고되었으며, 대부분의 경우 열탄화법을 이용하여 제작되고 있다.^{6,7)} 최근에는 탄소나노튜브의 제작방법을 응용한 laser ablation,⁸⁾ Arc-discharge법을⁹⁾ 사용한 연구가 진행되었다. 또한 다른 탄화물 및 질화물 나노로드 및 나노와

* Corresponding author. E-mail : myfudr2@hanmail.net

이어의의 제작방법을 응용하여 탄소나노튜브를 이용하여 SiC 나노로드를 제작하는 carbon nanotube-confined reaction 방법이¹⁰⁾ 이용되고 있다. 본 연구에서는 Si와 C가 포함된 단일 전구체인 HMDS (hexamethyldisilabutane)과 촉매금속인 Fe를 사용하여 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 반응기구를¹¹⁾ 통하여 Si 기판위에 SiC 나노로드를 성장시켰으며 그 성장특성을 조사하였다.

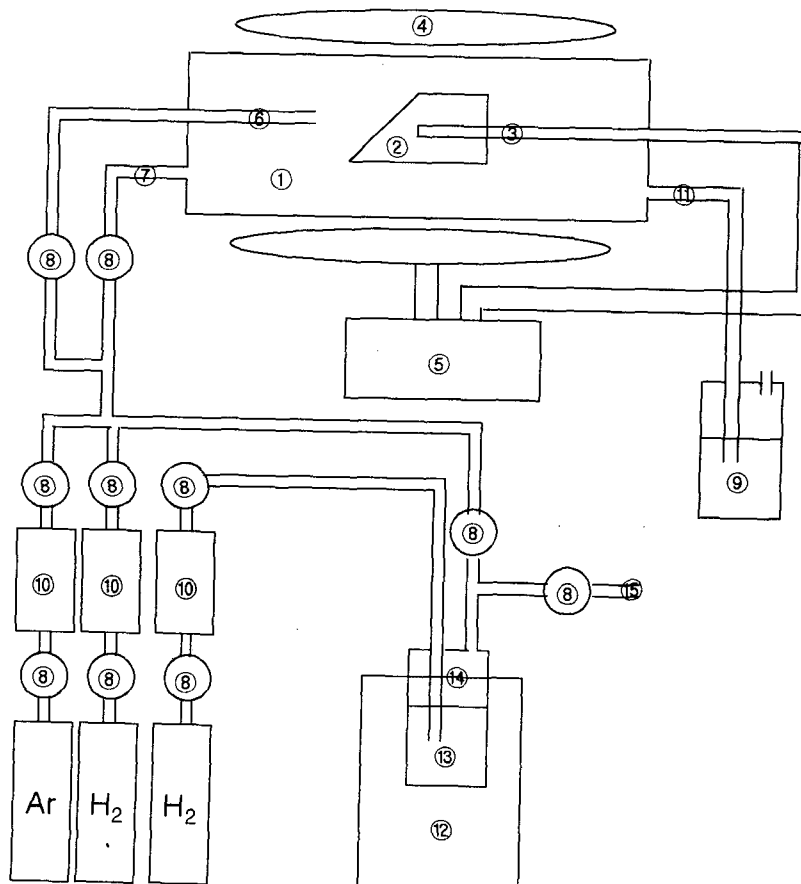
2. 실험방법

실험에 사용된 CVD 장비는 halogen ramp를 사용한 반사형 가열장치를 열원으로 사용하였다. 실험에 사용된 장비의 개요도를 그림 1에 나타내었다. Si (100) wafer (p-type, Boron doped)를

1cm×1cm의 크기로 절단한 후, 표면의 이 물질을 Ishizaka와 Shiraki가 제안한 세척방법을¹²⁾ 사용하여 세척하였다.

Fe를 촉매로 사용하기 위하여 up-stream 방식의 sputter를 사용하였다. 플라즈마 활성 가스로서 Ar을 80sccm 흘려주면서 10초간 Fe를 증착시켰다.

Fe가 코팅된 Si wafer를 반응로 안에 장입한 후 반응로 내부의 잔류 불순물과 산소를 제거하기 위하여, Ar gas (99.999%)를 1slm의 유량으로 10분간 흘려주었다. 그 후 H₂ gas (99.9999%)를 300sccm 흘려주면서 850 까지 분당 600℃의 속도로 급가열시킨 후, 촉매금속을 용집시키기 위하여, 10분간 열처리하였다. 이후 원료물질인 HMDS (C₆H₁₈Si₂, 98%, Acros Co.)를 H₂ gas를 사용하



① : Quartz Reactor, ② : Graphite susceptor, ③ : R-type Thermocouple,
 ④ : Halogen Ramp, ⑤ : Temperature Controller System, ⑥ : Reaction Line,
 ⑦ : Purging Line, ⑧ : Bellows Valve, ⑨ : Oil Trap, ⑩ : Mass Flow Controller,
 ⑪ : Venting Line, ⑫ : Chiller System, ⑬ : Source Gas (HMDS), ⑭ : Bubbler,
 ⑮ : Source Venting Line.

Fig. 1. Schematic diagram of SiC nanorod growth system.

여 흘러주었다. 원료물질의 높은 농도에 의한 불활성화 작용을 억제하기 위하여 희석가스로서 H_2 를 흘러주었다. 실험에 사용된 모든 가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였으며, HMDS의 증기압을 일정하게 유지시키기 위하여 bubbler의 온도를 chiller를 사용하여 $18^\circ C$ 로 유지시켰다.

성장된 시편의 미세구조는 FE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope, S-4200, Hitachi), STEM(Scanning Transmission Electron Microscope, CM-30, Philips)과 HRTEM(High Resolution TEM, JEM-3000F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 조건을 변화시켜가며 성장시킨 SiC 나노로드의 미세조직을 관찰한 사진이다. $850^\circ C$ 에서 1분간 반응시킨 경우(그림 2 (a)), 약 300nm 길이를 가진 수직적으로 성장된 직경이 약 30nm인 나노로드가 성장됨을 관찰할 수 있다. Fe를 촉매로 사용하는 경우, 촉매가 응집된 후, 형성된 구형의 Fe 촉매가 기판위에 도달하는 반응원소와의 반응성이 매우 우수하다는 것을 보여주며, 기존의 다른 촉매를 사용하는 탄소나노튜브의 성장 연구에서 보여진 성장을 위한 잠복기가 없음을 보여준다. 이러한 잠복기는 다른 나노로드 및 와이어의 경우에서도 관찰된다.¹³⁾ 잠복기는 촉매물질의 물리적 특성과, 응집된 촉매의 크기에 좌우된다. 이러한 현상은 식 1에 표현된 Gibbs-Thomson 효과로 설명 가능하다.

$$\Delta G_r = \frac{2\gamma V_m}{r} \quad (\text{식 1})$$

여기서 ΔG_r 은 반경 인 구가 가지는 Gibbs 자유에너지이며, r 는 액체/기체 사이의 계면 에너지이고 V_m 은 몰당 부피이다. 촉매를 사용한 나노로드와 나노와이어 성장은 대부분 VLS 기구를 따라 진행되며, 나노로드 성장의 잠복기는 열처리에 형성된 액상촉매에 기체상의 반응원료가 표면확산과 액상촉매 내부로의 확산을 통하여 액상 촉매의 반응원료의 농도를 과포화시키고, 과포화

된 원료물질이 촉매 외부로 석출되기 시작하기까지 걸리는 시간을 의미한다. 즉, 촉매의 역할을 반응물질의 과포화도를 증가시키고, 석출온도를 낮추어주며, 일정방향으로 성장시키는 중요한 역할을 담당하게 된다. ΔG_r 이 작을수록 석출이 빠르게 일어나게 되고 잠복기가 적어진다. 잠복기의 차이는 열처리에 의하여 응집된 구의 크기(r), 몰당 부피(V_m)와 액체/기체 사이의 계면 에너지(γ)에 따라 발생하게 되며, 동일한 촉매를 사용할 경우, 액상형태인 촉매금속과 기상으로 공급되는 반응원소의 계면에너지가 적어짐에 따라 석출이 빨라지게 된다. 본 연구와 같이 단일 전구체를 사용하는 경우, 기상으로 분해되어 공급되는 화학분해종과 촉매금속의 반응성에 의하여 잠복기가 결정될 수 있다.

그림 2의 (b)에서 보이는 것 같이 $750^\circ C$ 에서 성장된 나노로드의 경우, 상대적으로 큰 직경을 가지며, 휘어져서 성장함을 알 수 있다. 이 때 성장된 나노로드는 대부분 비정질로 구성되어 있음을 TEM 관찰을 통하여 알 수 있었다. $800^\circ C$ 이하의 온도에서 성장된 나노로드의 경우 비정질로 이루어진 경우가 대부분이며, 나노로드의 전체 길이도 짧았다. 낮은 반응온도에서는 소스가 가스 C와 Si로 분해되지 않고 대부분 Si-C-H 형태로 분해되어 촉매와 반응을 하기 때문이다. 저온에서는 로드가 성장하면서 생성되는 내부의 적층결함에 의하여 계면사이에 큰 결함이 발생하고, 이러한 현상에 의하여 따라서 큰 곡률을 가진 나노로드로 성장된다. 이러한 현상은 Si의 경우에서도 관찰되며 spring-shaped type이라고 불리운다.¹⁴⁾

그러나 온도가 증가하면 소스가 분해되면서 생성되는 화학반응종 중 Si와 C의 비율이 증가하고, 수소를 함유한 반응종들의 양이 현저하게 적어짐으로서 결정질 SiC 나노로드가 성장하게 되고, 여분의 반응종들이 희석가스에 의하여 제거되어 성장속도가 증가하고, 곧은 형태로 성장하게 된다. 그림 2 (c), (d)는 각각 $850^\circ C$, $1000^\circ C$ 에서 성장된 나노로드를 보여주고 있으며, 대부분 곧은 형태로 성장함을 알 수 있다. 그림 2의 (e), (f), (g)는 온도에 변화에 따라 성장된 시편의 단면사진이다. $850^\circ C$ 에서 10분간 증착시킨 경우(그림 2 (e)), 로드의 크기가 표면과 내

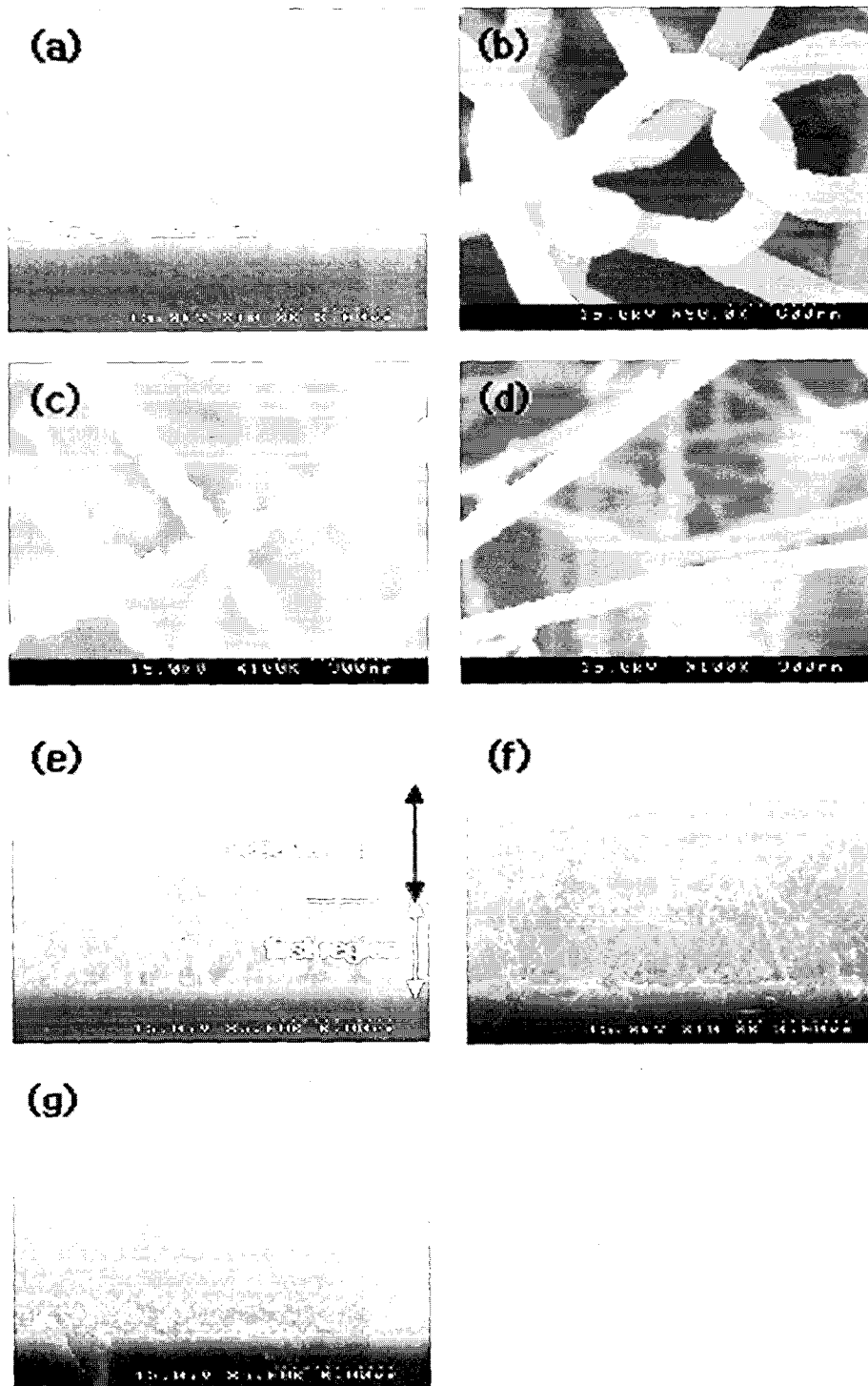


Fig. 2. SEM images of SiC nanorods with various growth conditions,
 (a) 850 °C 1min, (b) 750 °C 10min, (c) 850 °C 10min,
 (d) 1000 °C 10min, (e) 850 °C 10min, (f) 900 °C 10min,
 (g) 1000 °C 10min

부가 다른 성장이 이루어졌다. 설명의 편의상 first region과 second region으로 구분하였다. First region에 존재하고 있는 나노로드의 직경은 약 120~140nm이며 second region의 경우, 약

10~50nm의 크기를 가지고 있다. 이러한 현상은 밀집되어 성장된 구조와 성장속도의 한계에 따른 현상으로 보인다. 초기에 미세하게 성장된 나노로드가 일정길이 이상으로 성장되면서 성장속도

가 둔해지고, 밀집된 구조에 의하여 대부분의 반응 화학종들이 표면의 첨단과 그 주변에서 반응을 하게된다. 따라서 first region에 존재하는 나노로드들은 표면반응이 적게 일어나거나, 거의 일어나지 않음으로서 초기에 생성된 직경을 유지하나, second region에서는 성장과 표면반응이 동시에 이루어지므로 직경이 증가하게 된다. 그러나 반응계에 주어지는 활성화 에너지가 높아지는 경우 즉 성장온도가 높은 경우, 나노로드의 성장속도가 증가하게 되고, 이에 의해서 성장된 로드의 표면반응이 적어지게 된다. 그림 2의 (f), (g)에서 보이는 것처럼 초기에 성장된 나노로드의 직경의 변화 없이 성장하는 것을 알 수 있다.

그림 3은 반응시간의 증가에 따른 나노로드 직경의 변화를 나타낸 것이다. 반응시간이 5분 이상일 경우 직경이 급격히 증가하는 것이 관찰되었다. 이 현상은 초기에 약 30~40nm의 크기로 성장된 나노로드의 표면에 촉매와 반응하고 남은 잉여의 반응 화학종들이 흡착되고 이것이 장시간의 가열을 통하여 결정화되면서 로드의 직경이 증가하는 것으로 보인다. 이런 현상에 의하여 표면에 흡착되어 결정화된 마디형태로 성장된 나노로드가 그림 2의 (c)에 나타나있다. 이 그림에서 알 수 있듯이 중심부에 직경이 작은 나노로드가 존재하고, 마디형태로 결정화된 SiC가 존재함을 알 수 있다. 이런 현상이 지속되면, 불활성화 작용¹⁵⁾에 의하여 첨단 부분의 직경이 현저하게 증가하게 된다. 불활성화 작용이 일어나는 공정변

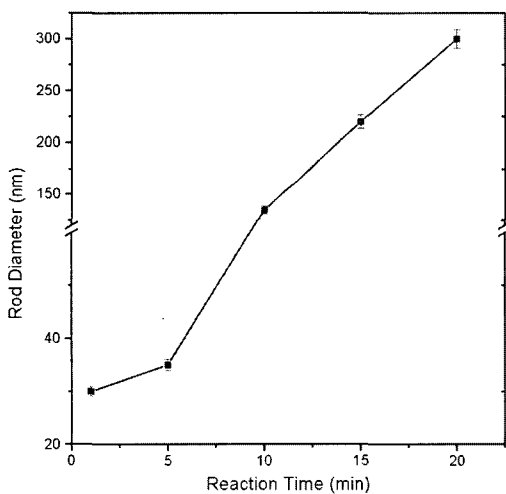


Fig. 3. Variations of SiC nanorod's diameter with reaction time.

수로는 반응중 공급되는 소스가스의 양과 시간이며, 불활성화 작용에 의하여 나노로드의 성장이 멈추고 직경이 크게 증가하게 된다. 즉 첨단에도 달한 화학 반응종중 이미 일부 Si과 C를 함유한 화학종들은 tip growth model에¹⁶⁾ 따른 흡착, 석출의 과정을 거쳐 성장하게 되나, 반응에 참여하지 못한 화학종들이 첨단부분에 막형태로 증착되고, 증착된 막이 금속촉매와 공급되는 소스의 흡착과정을 방해하여, 더 이상의 성장을 억제하게 된다. 따라서 추가로 공급되는 반응 화학종은 계속되어 첨단에 누적된다.

온도증가에 따른 직경의 변화를 그림 4에 나타내었다. 반응온도가 증가하면 로드의 직경이 급격히 감소하고, 900°C 이상에서는 거의 일정해짐을 알 수 있다. 공급되는 소스가스의 상대적 양이 감소한 경우에도 (H₂/HMDS:300/10) 같은 경향을 보이며, 850°C 이상에서는 거의 직경이 일정해짐을 알 수 있다. 온도 증가에 의한 나노로드의 직경의 증가는 결정성의 증가와 공급되는 에너지의 증가로 인한 성장속도의 급격한 증가로 볼 수 있다.

희석가스의 양이 증가함에 따라서 전체적으로 직경이 감소한다. 이러한 현상은 성장에 필요한 최소한의 반응원소의 양과 관련있는 것으로 보인다. 즉 로드 성장에 필요한 최소한의 반응원소의 양이 존재하며, 소스가스의 희석을 목적으로 공급되는 수소가스의 양이 증가하면 초기 나노로드

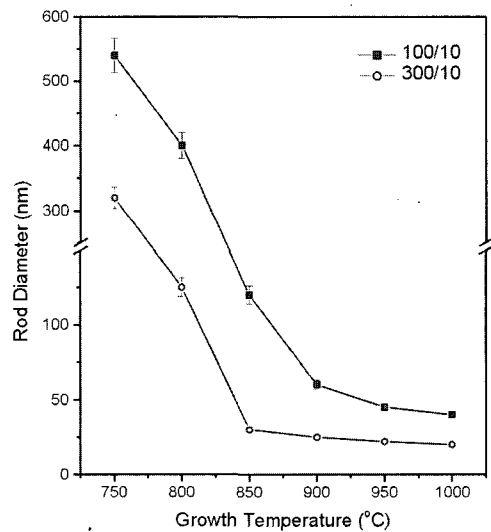


Fig. 4. Variations of SiC nanorod's diameter with reaction temperatures.

의 성장이 이루어진 후 성장된 나노로드의 표면에 흡착되는 여분의 반응종들을 배출시킴으로서, 더 이상의 직경 증가가 이루어지지 않는 것으로 보인다.

소스가스의 양이 증가에 의한 나노로드의 직경의 변화를 그림 5의 (a)에 나타내었다. 소스가스의 양이 10sccm일 때 약 130nm의 직경을 가지나 이보다 적거나 많을 경우, 직경이 크게 증가함을 알 수 있다. 즉 나노로드의 성장에 있어서 반응에 필요한 최소한의 반응종의 양이 존재함을 알 수 있다. 과잉의 소스가스가 반응에 참여하면 불활성화 작용이¹⁵⁾ 발생하여 나노로드의 성장이 억제되고 표면에 노출되어 화학종과 만나게 되는 첨단부분의 직경이 현저하게 증가한다. 즉 공급되는 소스의 양이 증가하여 발생한 불활성화 작용에 의하여 성장이 저하되고, 직경이 크게 증가한 경우가 그림 5의 (b)에 나타나 있다.

소스의 공급량을 일정하게 유지시킨 후 회석가스로 공급되는 수소의 유량을 변화시킨 결과(그림 5 (c)), 150sccm 이상의 회석가스가 공급될 때 적은 직경을 가지는 나노로드가 성장됨을 알 수 있었으며, 200sccm 이상에서는 나노로드의 직경이 거의 일정해 짐을 알 수 있었다. 이는 반응에 참여하지 못한 여분의 반응종들이 공급된 회석가스에 의하여 제거되기 때문이다.

성장된 나노로드를 scratching 기법으로 채취하여 투과전자현미경을 사용하여 관찰한 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6의 (a), (b), (c)에 나타난 것처럼 중심부에 결정질로 성장된 SiC가 존재하고 표면에는 표면 반응에 의하여 증착된 cluster들이 존재함을 알 수 있다. 나노로드의 성장방향을 확인하기 위하여 SAED (Selective Area Electron Diffraction) pattern을 분석한 결과, 2.52Å의 격자상수를 가지는 (111) 방향으로 성장되었음을 알 수 있었다. 그림 5의 (b)에서 보이는 것 같이 나노로드의 첨단부분에서 원형의 금속촉매가 관찰되며, 이 금속촉매의 존재는 전체적인 성장기구가 VLS 반응기구임을 보여준다. Sputtering에 의하여 증착된 Fe가 열처리 과정을 통하여 나노크기를 가진 액상입자로 Si 기판위에 응집되고, 응집된 Fe 입자를 촉매로 하여 성장된다. 성장과정 중 액상으로 존재하는 Fe와 공급되

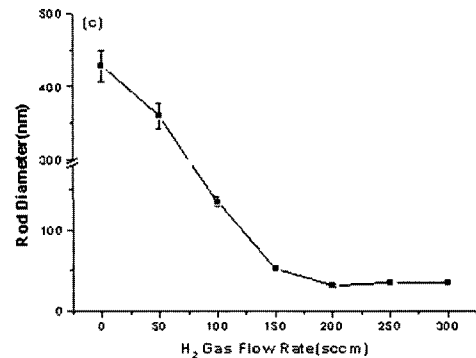
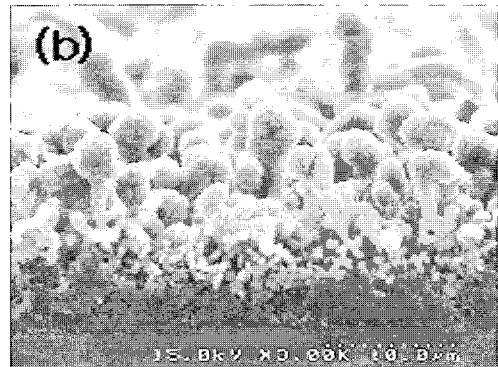
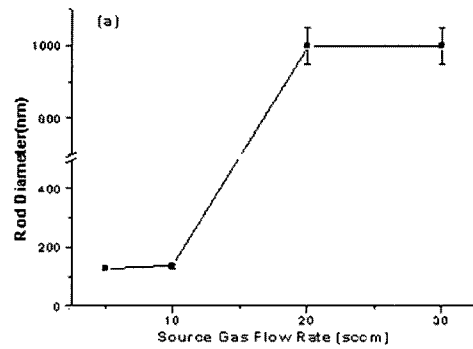


Fig. 5. Variations of SiC nanorod's diameter with gas flow rates.

는 Si와 C를 함유한 화학반응종들이 흡착, 석출에 의한 VLS 반응기구에 따라 SiC 나노로드가 성장된다.

표면에 존재하는 비정질 층의 두께와 내부의 결정상태를 HRTEM을 사용하여 관찰하였다. 그림 7의 (a), (b)에 나타난 것처럼, 약 15nm의 두께로 비정질 층이 둘러싸여 있음을 알 수 있었으며, 내부는 (111) 방향으로 성장된 결정질 SiC가 존재함을 알 수 있었다. 이러한 성장 방향은 laser ablation에 의해 성장된 SiC 나노로드의 (100) 방향과⁸⁾ Arc-discharge에 의해 얻어진 다결정질의 SiC 나노와이어와는⁹⁾ 다를 수 있다. 그러나 열산화 반응에 의하여 성장된 SiC 나

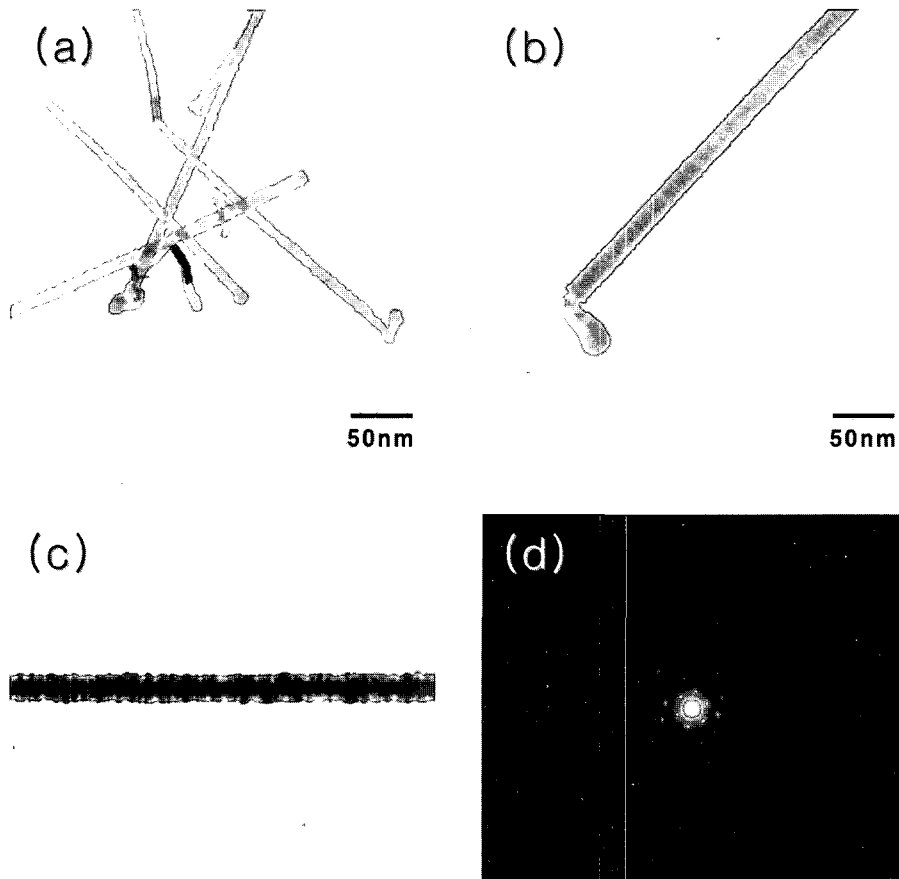


Fig. 6. TEM images of SiC nanorods (a), (b), (c) and SAED patterns (d).

노로드와 같은 성장방향을 보였다.^{6,7)} 이러한 나노로드의 성장방향의 차이는 촉매에서 석출되는 과정에서 결정되며, 촉매물질이 달라지면 다른 성장방향을 보인다. 촉매에 흡착된 원료물질이 촉매물질에서 석출하기 가장 쉬운면으로 석출되는 것으로 여겨지며, Fe의 경우 slip이 일어나기 쉬운 (111) 방향으로 성장하는 것으로 보인다.

그림 7의 (a)와 (b)에서 보여지는 stacking fault의 형성으로 인한 띠 모양의 결정성장은 석출과정에서 발생하는 촉매내의 과포화도의 변화에 따른 소스의 불균일한 농도구배와, 나노로드의 성장시 발생하는 열적 진동에 의한 것으로 보여지나, 그 원인은 확실히 밝혀지지 않았다. 그러나 이러한 띠 모양의 성장구조는 SiC, TiC 나노로드의 성장에서 빈번히 발생하며, 특히 휘스커의 성장에서는 두드러지게 나타난다. 휘스커 성장의 경우, oscillation 형상으로 나타나며, Givarginov는¹⁷⁾ 촉매금속 내의 과포화도의 변화에 따른 석출양의 변화로서 이 현상을 설명하였다.

표면에 형성된 약 15nm 두께의 층은 Si-C-H

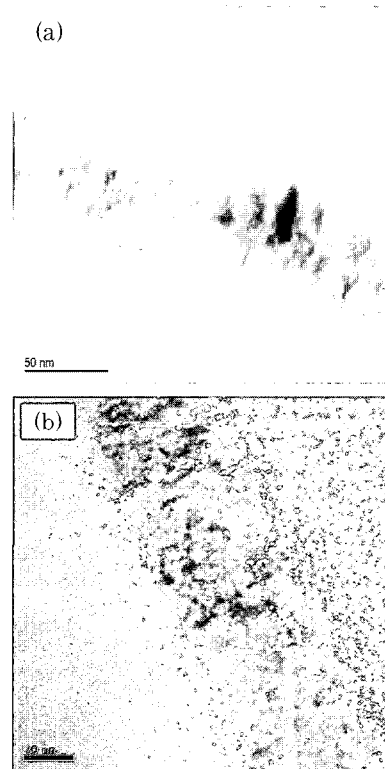


Fig. 7. HRTEM images of SiC nanorods.

로 구성된 비정질 층임을 FTIR과 EDX를 통하여 알 수 있었으며, 일반적인 열산화 반응에서 생성되는 SiO₂로 이루어진 비정질 층과조성이 다를 수 있었다. 본 연구에서는 단일전구체를 사용함으로써 반응기구 중 O₂가 직접적으로 생성되거나, 반응에 참여하지 않고, 오히려 반응원료 안에 포함된 H₂가 이 비정질 층의 형성에 중용한 역할을 담당한다. 냉각과정에서 주위에 잔류하고 있던 Si-C-H로 형성된 비활성 화학종들이 이미 성장된 SiC 나노로드의 표면에 증착되어 형성되는 것으로 보인다. 이러한 비정질층의 형성은 단일전구체를 사용한 CVD 공정에서 얻어지는 독특한 현상으로 볼 수 있다.

5. 결 론

HMDS와 Fe를 사용하여 SiC 나노로드를 성장시켰으며, 성장된 나노로드의 직경은 30~500nm로 다양하였다. 성장된 나노로드의 직경과 형상은 성장온도와, 성장시간에 의하여 크게 좌우됨을 확인할 수 있었다. 950Å 이상에서 성장된 경우 거의 직선적인 성장을 보였으며, 주어지는 에너지가 커짐에 따라 성장속도가 증가하고, 불필요한 표면반응이 제거되기 때문이다. 희석가스의 양이 증가할수록 성장된 나노로드의 크기는 감소하다가 일정해 짐을 알 수 있었으며, 이는 표면반응을 일으키는 여분의 반응 화학종들을 희석가스가 제거하기 때문이었다. 또한 성장은 크게 2 단계로 나뉘어지며 이는 노출된 표면에서 발생하는 증착반응에 의한 것으로 여겨진다. 전체 반응기구는 Fe를 촉매로 하여 VLS 성장기구에 의하여 성장됨을 확인할 수 있었으며, (111) 방향으로 성장됨을 알 수 있었다. 성장된 나노로드는 약 15nm의 비정질로 쌓여 있었으며, 이 비정질 층은 기존의 열산화반응시 생성되는 SiO₂가 아닌 Si-C-H로 이루어져 있어, 단일전구체로 성장시킨 나노로드의 고유한 특징을 보여준다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 사업 중 나노소재기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. S. Nishnino, H. Suhara, H. Ono, H. Matsunami, *J. Appl. Phys.*, 61 (1987) 4889.
2. O. Kordina, L. O. Bjorketun, A. Henry, C. Hallin, R. C. Glass, L. Hultman, J. E. Sundgren, E. Janzen, *J. Cryst. Gr.*, 154 (1995) 303.
3. J. M. Bonard, H. Kind, T. Stockli, L. O. Nilson, *Solid-State Electronics*, 45 (201) 893.
4. J. H. Boo, K. S. Yu, Y. Kim, S. H. Yeon, J. N. Jung, *Chem. Mater.*, 7 (1995) 694.
5. H. J. Dai, E. W. Wang, Y. Z. Lu, S. S. Fang, C. M. Lieber, *Nature*, 375 (1995) 769.
6. G. W. Meng, L. D. Zhang, C. M. Mo, F. Phlipp, Y. Qin, H. J. Li, S. P. Feng, S. Y. Zhang, *Mater. Res. Bull.*, 34 (1999) 783.
7. C. C. Tang, S. S. Fan, H. Y. Dang, J. H. Zhao, C. Zhang, P. Li, Q. Gu, *J. Cryst. Gr.*, 223 (2001) 125.
8. W. Shi, Y. Zheng, H. Peng, N. Wang, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 3228.
9. Y. B. Li, S. S. Xie, X. P. Zou, D. S. tang, Z. Q. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, *J. Cryst. Gr.*, 223 (2000) 125.
10. C. C. Tang, S. S. Fan, H. Y. Dang, J. H. Zhao, C. Zhang, P. Li, Q. Gu, *J. Cryst. Gr.*, 210 (2000) 595.
11. E. I. Givargizov, *J. Cryst. Gr.*, 31 (1975) 20.
12. Ishizaka, A, Shiraki, Y, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 166.
13. I. C. Leu, M. H. Hon, *J. Cryst. Gr.*, 236 (2002) 171.
14. Y. H. Tang, Y. F. Zhang, N. Wang, C. S. Lee, X. D. Han, I. Bello, S. T. Lee, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 7981.
15. J. Lahaye, D. Badie, J. Ducret, *Carbon*, 15 (1977) 87.
16. Z. W. Pan, S. S. Xie, L. F. Sun, G. Wang, *Chem Phys. Lett.*, 299 (1999) 97.
17. E. I. Givargizov, *J. Cryst. Gr.*, 20 (1973) 217.