[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 14, No. 3 (2004)

CNT-confined reaction에 의한 탄화규소 나노튜브의 합성

노대호† · 김재수* · 변동진 · 양재웅** · 김나리

고려대학교 재료공학과
*한국과학기술연구원 금속공정연구센터
**대진대학교 신소재공학과

Synthesis of SiC Nanotube by CNT-confined Reaction

Dae-Ho Rho†, Jae-Soo Kim*, Dong-Jin Byun, Jae-Woong Yang** and Na-Ri Kim

Korea University, Department of Materials Science and Engineering
*Korea Institute of Science and Engineering, Metal Processing Research Center
**Daejin University, Department of Advanced Materials Science and Engineering

(2004년 1월 9일 받음, 2004년 2월 6일 최종수정본 받음)

Abstract SiC nanotubes were synthesized by CNT-confined reaction. Evaporated SiO gas reacted with carbon nanotubes by VS growth mechanism. By confineded reaction, carbon nanotube was changed to SiC nanotube, and synthesized SiC nanotube was filled partly by the gas reaction in the nanotubes. SiC nanotube's mean diameters were not changed than carbon nanotubes because of means ratio of CO_2 and SiO gas was maintained evenly during the process. This result was same of data of simulation. By TEM observastion, SiC nanotube was filled by reaction of inner wall of CNT and SiO gas through the VS reactions. Converted SiC nanotube's compositions were revealed Si and C of 1:1 ratios at all sites of nanotube by EDS.

Key words SiC nanotube, SiC, nanotube, CNT-confined reaction

1. 서 론

많은 나노구조를 가진 물질 중 나노튜브 및 나노와이어는 특유의 물리적, 화학적 특성과 나노전자소자로의 활용가능성 때문에 크게 주목받고 있다. 탄소나노튜브의 경우, 우수한 전기적, 화학적 특성이 밝혀지고, 다양한 제조방법이 개발됨으로서 실용화에 관한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 수소저장합금[1] 및 나노전자소자의 배선재료와 전계방출 디스플레이의 tip으로 활용이[2] 제안되고, 활발히 연구되고 있다. 첨단부분의 미세한 감도를 이용하여 가스센서로의 활용도 기대되고 있다.[3] 더불어 탄소나노튜브이외의 다른 나노구조체의 연구가 시작되었다. 탄화물, 질화물과 황화물 반도체의 합성이 연구되었으며, 그 특성에 관한 연구와 다양한 제조 방법들이 소개되고 있다. 그 중 대표적인 물질로서 탄화규소와[4] 질화갈륨[5] 등이 있으며, 높은 bandgap과 우수한 전기적, 화학적 특성을 가지고 있어 많은 응용 연구가 진행되고 있다. 특히 탄화규소는 우수한 전기·화학적 특성 및 기계적 특성을 가지고 있어 차세대 나노전자소자의 재료로서 주목 받고 있다.

탄화규소 나노튜브와 나노와이어의 제조는 대부분 SiO 가스와 탄소구조체의 반응을 통한 열탄화법으로 이루어진다.[6] 열탄화법은 1300~1700°C의 고온에서 장시간의 반응을 통하여 이루어지며, 반응의 구조상 나노로드의 외부에 SiOx 피막을 가지게 된다. 이러한 반응의 단점을 개선하기 위하여 금속촉매를 사용함으로서 VLS(vapor-solid-liquid) 성장기구를 이용하여 반응온도를 낮추고 탄화규소의 생성효율을 증가시키는 연구도[7] 진행되었다. 이러한 전통적인 방법외에 탄소나노튜브의 제조방법을 응용한 arc discharge,[8] laser ablation[9] 방법도 사용되었다. 또한 전자소자로서 후처리 없이 사용하기 위하여 bottom-up 방식의 화학증착방법을 사용하여 탄화규소 나노와이어와 나노튜브를 Si 기판위에 성장시키는 연구도 진행되었다.[10] 탄화규소 나노와이어와 나노튜브의 성장기구로서 SLS(solid-liquid-solid) 성장기구와 oxide assisted growth mechanism이[11] 새롭게 제안되었다. 이외에 대표적인 나노튜브와 와이어의 제조 방법으로서 탄소나노튜브를 예비성형체로 이용하는 CNT-confined reaction이 있다.[12]

CNT-confined reaction은 탄소나노튜브의 외벽과 내벽을 기상반응을 통하여 다른 물질로 치환시킴으로서 예비성형체인 탄소나노튜브의 형상을 가지는 나노튜브와 나노로드를 제조하는 방법이다. 이 방법을 사용하여, 질화붕소,[13] 질화갈륨, 탄화규소[14] 등의 나노튜브와 나노와이어가 제조되었다. 이 방법은 원료로 사용된 탄소나노튜브의 형상을 유지함으로서 일정한 크기를 가지는 나노튜브와 나노와이어의 제작이 이루어질 수 있으며, 기판위

†E-Mail : myfudr2@hanmail.net

에 성장된 탄소나노튜브를 예비성형체로 사용하는 경우, 기판위에 정열된 형태의 나노튜브와 나노와이어를 제조할 수 있다. 또한 치환되는 양을 공정변수를 변화시켜 조절함으로서 2종 접합형태를 가진 나노튜브를 제작할 수 있다.

본 연구에서는 앞서 설명한 CNT-confined reaction을 이용하여 탄화규소 나노튜브를 합성하였으며, 반응기구와 합성된 탄화규소 나노튜브의 미세조직을 관찰하였다.

2. 실험 방법

CNT-confined reaction을 이용하여 탄화규소 나노튜브를 제작하기 위하여 탄화규소를 열원으로 이용하는 관상로를 사용하였으며, 반응관으로서 석영관을(직경 28 mm, 길이 80 cm) 이용하였다. 우선 SiO 가스의 원료로서 Si와 SiO_2의 혼합물을 이용하였다. Si(325mesh, 99%, Aldrich Co.)와 SiO_2(325mesh, 99.5%, Aldrich Co.) 분말을 1:1의 무게 비율로 혼합한 후, ball mill을 사용하여 약 2시간 동안 건식 혼합하였다. 제조된 Si와 SiO_2 혼합물과 탄소나노튜브(95%, Iljin Co.)을 1:1 무게 비율로 혼합한 후, 다시 ball mill을 사용하여 약 2시간 동안 건식 혼합하였다. 혼합된 원료 2 g을 알루미나 홀더에 넣은 후 반응노 안에 장입하였다. 본 실험에 사용된 나노튜브는 arc discharge 방식에 의해 제조되었으며 multi-wall 구조를 가지고 있다. 노를 가열하기 전에 반응관안에 잔류하고 있는 산소와 불순물을 제거하기 위하여 Ar(99.999%)을 1slm의 유량으로 약 30분간 흘려주었다. 그 후 5°C/min의 가열속도로 반응조건에 따라 900~1200°C까지 가열한 후, 30분~20시간 동안 유지하였다. 분위기 가스로서 Ar을 반응과정 동안 20sccm의 유량으로 흘려주었다. 반응가스의 유량은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 유지시켰다.

탄화규소 나노튜브의 변환반응이 일어나는 온도를 조사하기 위하여 TGA (Thermogravimetric analyzer, TGA 92-16, SETARAM Co.)를 사용하여 Ar 분위기내에서 무게변화를 관찰하였다.

생성된 반응물을 채집하여 FE-SEM(Field Emission - Scanning Electron Microscope, S-4200, Hitachi Co.)와 STEM(Scanning Transmission Electron Microscope, CM-30, Phillips Co.)을 사용하여 관찰하였으며, STEM에 부착되어 있는 EDS를 사용하여 각 부위의 조성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 탄소나노튜브와 Si 혼합물의 반응온도를 알아보기 위하여 실시한 TGA 결과이다. 512°C, 990°C, 1212°C에서 무게 변화가 관찰되었다. 512°C에서 관찰된 무게변화는 원료물질인 탄소나노튜브에서 발생하는 무게변화로서 나노튜브와 섞여서 존재하는 비정질 탄소의 연

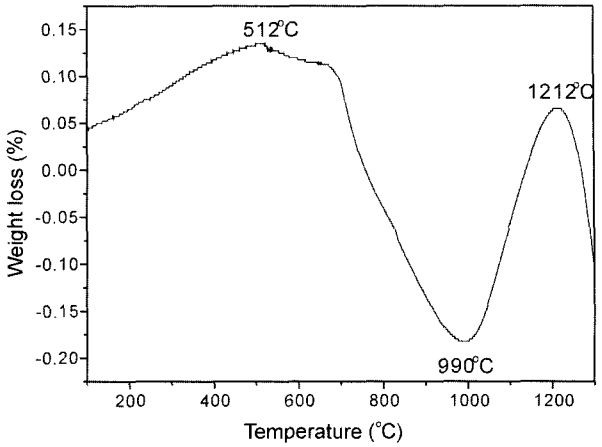

Fig. 1. TGA spectrum of SiO_2, Si and CNT mixture.

소에 의한 것이며, 단일 벽을 가진 탄소나노튜브의 정화과정에서도 관찰된다.[15,16] 990°C에서 관찰되는 무게 변화는 식 (1)과 같이 Si의 공급 원료인 Si와 SiO_2 혼합물에서 SiO 가스가 방출되면서 발생된다.[17]

$$SiO_2(s) + Si(s) \rightarrow 2SiO(g) \quad (1)$$

여기서 (s)는 고체상태를, (g)는 기체상태를 의미한다. 1212°C에서 관찰되는 무게변화는 식 (1)에 의하여 발생된 SiO 가스가 표면이 정화된 탄소나노튜브와 반응하면서 식 (2)와 같이 탄화규소로 변환되는 점을 나타낸다.[18]

$$SiO(g) + 2C(s) \rightarrow SiC(s) + CO(g) \quad (2)$$

이러한 변환반응에 의하여 탄화규소 나노튜브로 합성됨을 알 수 있었다.

반응조건을 변화시켜가며 탄화규소 나노튜브를 합성한 결과, 900~1000°C에서는 탄화규소로 변환되지 않았으며, 1100°C에서는 부분적으로 탄화규소 나노튜브로 변환되었다. 1200°C에서는 대부분 탄화규소로 변환되었으며 5시간 이상 반응시켰을 경우 탄소나노튜브가 모두 탄화규소 나노튜브로 변환됨을 알 수 있었다. 그 이유는 Fig. 1에 나타낸 대로 식 (2)의 반응이 1200°C 이상에서 활발히 발생되기 때문으로 여겨진다. 반응시간에 따른 직경의 변화는 거의 관찰되지 않았으며, 생성된 탄화규소 나노튜브는 약 30 nm임을 image analyzer를 사용한 분석을 통하여 알 수 있었다.

반응 전·후의 탄소나노튜브의 형상을 관찰한 전자현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 (a)와 (b)는 반응 전·후의 형상을 나타낸 것이다. 반응 전의 탄소나노튜브에 비하여, 반응 후 생성된 탄화규소 나노튜브는 약간 응집된 형상을 가짐을 알 수 있었으나, 직경은 약 30 nm 정도로서 원료로 사용된 탄소나노튜브의 약 30 nm와 거의 유사함을 알 수 있었다. 이러한 직경의 변화는 CNT-confined reaction에서는 중요한 의미를 가진다. 대

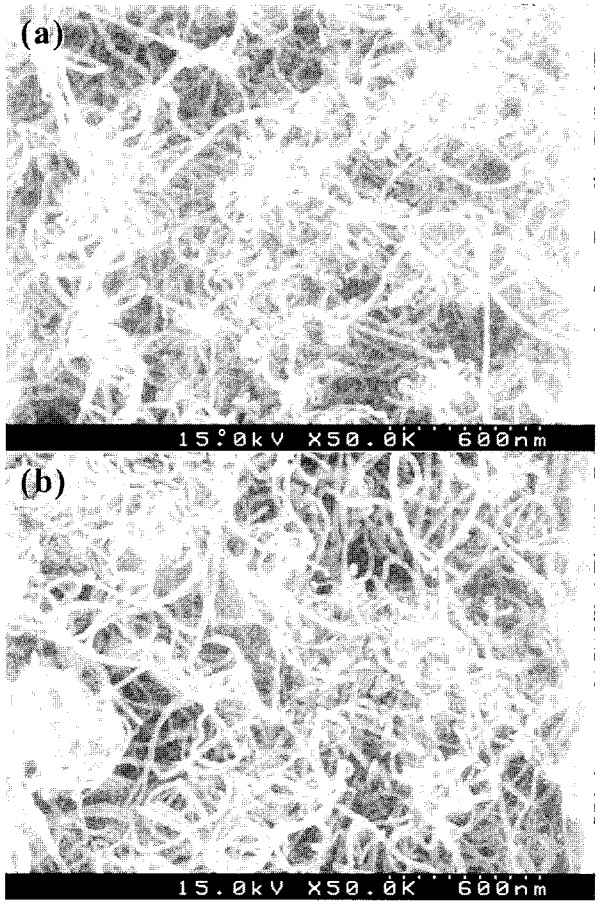

Fig. 2. FE-SEM images of nanotubes by CNT-confined reaction. (a) Image of Carbon nanotubes before CNT-confined reaction. (b) Image of SiC nanotubes after CNT-confined reaction at 1200°C during 20 hrs.

부분의 CNT-confined reaction반응은 탄소나노튜브 표면에서 일어나는 치환반응, 증착반응과 내부에서 가스와 탄소나노튜브의 내벽과 반응으로 나뉘어 진다. 일반적인 CNT-confined reaction의 반응식은 다음의 식 (1)-(4)로 표현 될 수 있다. 앞서 설명된 것처럼 약 1000°C 부근에서 식 (1)에 의하여 발생된 SiO 가스가 식 (2)에 의하여 탄소나노튜브의 외벽과 반응하여 탄화규소로 변환된다. 이외에도 식 (1)에서 발생된 SiO 가스와 식 (2)에서 발생되는 CO 가스가 식 (3)과 같이 서로 반응하여 새로운 나노튜브나 나노와이어를 형성한다.

$$SiO(g) + CO(g) \rightarrow SiC(s) + 2CO_2(g) \quad (3)$$

이 과정에서 발생된 CO_2 가스는 고온에서 탄소 나노튜브의 외벽이나, 내벽과 식 (4)와 같은 반응을 통하여 새로운 CO 가스를 발생시키게 된다.

$$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) \quad (4)$$

식 (2)-(4)의 반응은 연속적으로 일어나게 되며, 반응의 상대적인 양에 따라 최종적으로 생성되는 탄화규소 나노튜브의 직경이 결정된다. 즉 탄소 나노튜브의 외벽에서 식 (2)의 반응이 일어날 경우, 생성된 탄화규소 나노튜브의 직경은 원료물질인 탄소나노튜브의 직경보다 증가하게 된다. 또한 식 (3)에 나타낸 기상반응에서 생성된 탄화규소가 탄소나노튜브나 식 (2)에 생성된 탄화규소 나노튜브의 외벽에 증착될 경우, 생성된 나노튜브의 직경이 증가하게 된다. 이에 반하여 식 (4)에 표시된 반응에 의하여 탄소나노튜브의 외벽에 존재하는 탄소가 휘발되고, 이 자리에 탄화규소가 생성되는 경우 생성된 나노튜브의 직경은 원료로 사용된 탄소나노튜브의 직경보다 작거나 거의 같게 된다.

식 (2)-(4)의 반응은 원료로 사용된 탄소나노튜브의 내부에서도 일어날 수 있으며, 내부에서 반응하는 반응의 우선순위에 따라 내부 형상이 달라지게 된다. 식 (2)와 식 (4)의 반응이 우선적으로 일어나는 경우, 탄소나노튜브의 내부층이 탄화규소층으로 바뀌게 된다. 식 (3)의 반응이 추가적으로 발생되면, 탄소나노튜브의 내부가 탄화규소로 채워지는 filling 현상이 발생한다. 따라서 나노튜브 형상이 아닌 나노로드 혹은 나노와이어의 형상을 가지게 된다.

Fig. 2(b)에 나타난 것처럼 반응 전·후의 나노튜브의 직경이 거의 변하지 않음에 따라 식 (3)의 반응보다는 식 (2)와 식 (4)에 나타난 반응이 표면에서 우선적으로 나타난다는 것을 알 수 있다. 이러한 직경의 변화는 탄소나노튜브를 원료로 사용한 탄화규소 나노로드와 나노와이어의 제조방법에 따라 달라진다. Liu 등은[19] 성장된 나노튜브위에 Si을 증착한 후, 열처리하여 SiC 나노튜브를 제작하였으며, 이 경우 직경이 증가하였음을 관찰하였다. Han 등은[20] 1400°C 이상의 고온에서 Si와 SiO_2의 혼합물을 Si 원료로 사용하여 탄소나노튜브를 탄화규소 나노로드로 변환 시켰으며, 이때 직경이 약 2배 정도 증가함을 관찰하였다. 그러나 Han 등의[20] 연구와 유사한 방법으로 성장시킨 Tang 등의 연구[14]에서는 직경의 변화가 거의 없음을 확인하였으며, 탄소나노튜브를 화학증착방법을 사용하여 탄화규소 나노로드로 변환시킨 경우[21]에도 원료물질인 탄소나노튜브에 비하여 직경이 거의 변하지 않음을 확인할 수 있었다. 이러한 직경의 변화에 대하여 Tang 등[14]은 식 (2)와 식 (4)에 표현된 반응에서 발생되는 CO가 직경의 변화에 중요한 역할을 담당한다고 보고하였다. 이러한 직경의 변화를 Han 등[20]은 원료로 사용된 탄소나노튜브의 직경과 외벽의 두께를 이용하여 식 (5)를 사용하여 추정가능하다고 보고하였다.

$$d = \left(\frac{2[(D/2)^2 - (D/2 - A)^2]\rho_C M_{SiC}}{\rho_{SiC} M_C} \right)^{1/2} \quad (5)$$

여기서 d는 변환된 탄화규소 나노튜브의 직경, D는 탄소나노튜브의 직경, A는 탄소나노튜브의 외벽의 두께, M_C는 탄소나노튜브의 몰질량(12 g), ρ_C는 탄소나노튜브의 밀도 (2.26 g/cm^3), M_{SiC}는 탄화규소의 몰질량이며(40 g),

ρ_{SiC}는 탄화규소의 밀도를(3.2 g/cm^3) 나타낸다. 본 연구에서 사용된 탄소나노튜브의 직경인 30 nm와 외벽의 두께인 8 nm를 대입하면 예측된 탄화규소 나노튜브의 직경은 28.8 nm로서 거의 실험결과와 일치함을 알 수 있었다. 즉 본 연구에서 탄소나노튜브의 생성은 식 (2)에 표현된 반응이 거의 주도적임을 알 수 있었으며, 식 (3)에 표현된 반응과 식 (4)에 표현된 반응의 균형이 유지됨으로서 직경이 증가하지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 3에 생성된 반응전의 탄소나노튜브와 반응 후 생성된 탄화규소 나노튜브의 투과전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 3(a)는 반응전의 탄소나노튜브의 형상으로서 응집된 형상을 가지고 있으며, Fig. 3(a)안에 삽입된 SAED (selective area electron diffraction) pattern을 통하여 다결정성을 가지고 있음을 알 수 있었다. Fig. 3(b)~(d)는 변환된 탄화규소 나노튜브의 여러가지 형상을 나타낸 것이다. Fig. 3(b) 안에 삽입된 SAED pattern을 통하여 생성된 탄화규소 나노튜브는 (100) 방향으로 성장된 단결정임을 알 수 있었다. 변환된 탄화규소 나노튜브는 원료물질인 탄소나노튜브에 비하여 부분적으로 채워진 형상을 가지고 있음을 알 수 있었다. (Fig. 3(b)) 내부에 채워진 부분과(A) 튜브의 외벽을(B) 투과전자현미경에 설치된 EDS를 통하여 나노튜브의 조성을 관찰한 결과,(Fig. 4(a), (b)) 각 부분의 조성이 모두 Si과 C로 이루어져 있음을 알 수 있었으며, 1:1의 비율로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이러한 나노튜브의 채움 현상은 탄소나노튜브의 내부로 들어간 SiO 가스가 탄소나노튜브의 외벽과 반응함으로서 발생되며(식 (2)), 이때 발생된 CO 가스와 SiO 가스의 기상 반응에(식 (3)) 의하여 채워지는 것으로 알려져 있다. 이러한 채움 현상이 고온에서 장시간 진행되는 경우 로드나 와이어의 형태로 변화되며, 내부에 일정한 방위의 stacking fault를 가지는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상은 Han 등[20]의 연구에서도 관찰되었다. 식 (3)에 표현된 기상반응에 의하여 나노튜브가 채워지는 경우, 탄소나노튜브의 벽이나 식 (2)에 의하여 이미 변환된 탄화규소 나노튜브의 벽에서 핵생성이 우선적으로 발생하여 stacking fault가 생성된다.(Fig. 3(b))

Fig. 3(b)~(d)에 나타나 있듯이 변환된 탄화규소 나노튜브는 다양한 형상을 가짐을 확인 할 수 있었다. 원료로 사용된 탄소나노튜브와 유사한 응집된 형상과 내부가 완전히 채워진 입자가 관찰되었으며,(Fig. 3(c), 화살표로 표기) 직경이 약 10~30 nm에 이르는 미세한 나노와이어도 관찰됨을 알 수 있었다.(Fig. 3(d)) 이러한 다양한 형상은 본 연구에서 탄소나노튜브와 Si와 SiO_2의 혼합물을 서로 혼합하였기 때문이다. 반응원료가 서로 혼합된

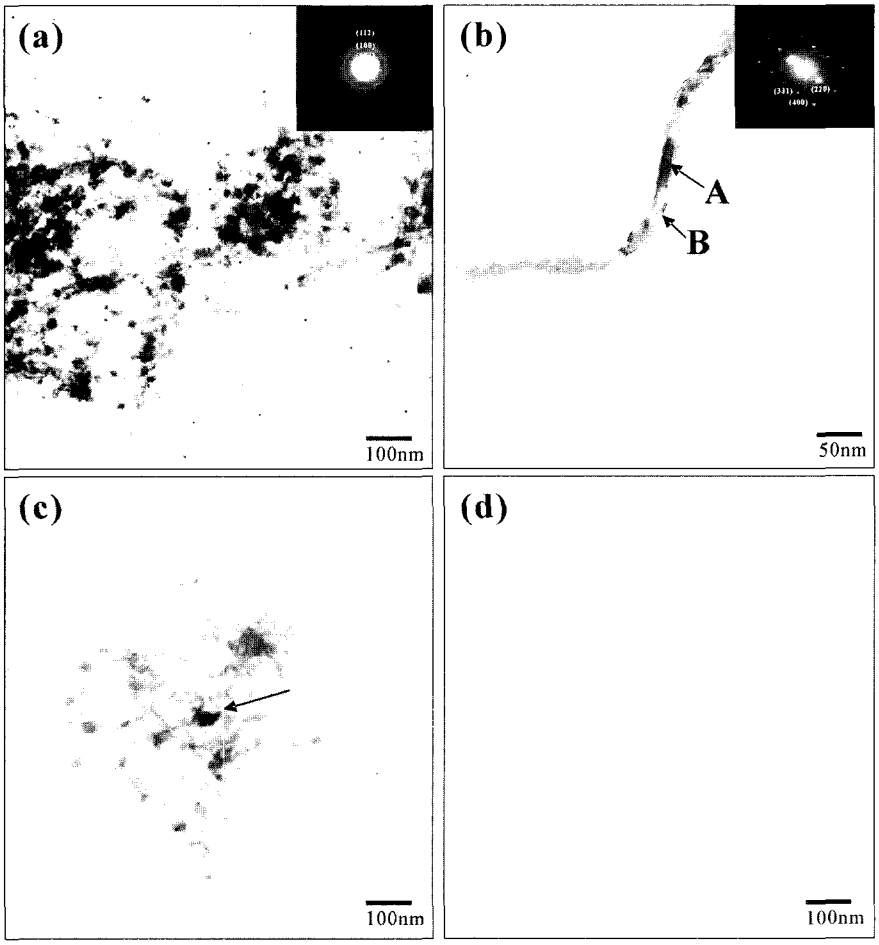

Fig. 3. TEM images of nanotubes by CNT-confined reaction. (a) Image of Carbon nanotubes and SAED patterns of before CNT-confined reaction. (b), (c), (d) Images of SiC nanotubes and SAED patterns after CNT-confined reaction at 1200°C during 20 hrs.

경우, Si과 SiO_2와 탄소나노튜브가 서로 접하였기 때문에 식 (6)과 같은 반응이 발생될 수 있으므로 여분의 SiO가스와 CO가스가 발생될 수 있다.[18]

$$SiO_2(s) + C(s) \rightarrow SiO(g) + CO(g) \quad (6)$$

이때 발생된 SiO 가스가 응집되어 있는 탄소나노튜브에 과잉으로 공급됨으로서 식 (2)와 식 (3)의 반응을 통하여 비교적 직경이 큰 입자가 형성될 수 있다. 또한 이러한 입자가 존재함으로서 미세한 탄화규소 나노와이어가 생성될 수 있다. 미세한 탄화규소 나노와이어는 이미 변환된 탄화규소 나노튜브의 외벽에 노출된 전위나 기상증착공정에 의해 형성된 핵생성 사이트에 새로운 핵이 형성된 후, VS(vapor-solid) 성장기구에[22] 의하여 미세한 직경을 가지는 나노로드가 성장된다. 이러한 성장현상은 Fig 3(c)에 나타난 입자에서도 발생될 수 있다. 이러한 현상을 brenching 현상[23]이라고 불리우며, 탄소나노튜브나,[24] 열탄화법을 이용하여 탄화규소 나노와이어를 성장시킨 경우[7]에도 발견된다. 이러한 현상이 Fig. 3(c), (d)에 나타나 있다.

CNT-confined reaction에 의하여 생성된 탄화규소의 형상은 반응온도와 반응조건에 의하여 달라질 수 있다. 탄소나노튜브가 충분히 휘발될 수 있는 1600°C 이상의 고온에서나 laser ablation 혹은 hot filament등의 높은 에너지가 순간적으로 가해지는 조건에서는 예비성형체로 사용된 탄소나노튜브의 형상을 가지지 않고 새로운 형상을 가진 미세한 크기의 SiC 나노와이어의 성장이 가능하다. 이러한 현상은 원료물질인 탄소나노튜브가 높은 에너지를 받음으로서 기존의 구조가 무너지고 오직 탄소 공급원의 역할만을 하기 때문이다. 따라서 기존의 탄소나노튜브의 구조가 무너지고 VS 성장기구에 의하여 새로운 탄화규소 나노튜브, 나노와이어가 성장되기 때문이다.

CNT-confined 반응의 주된 성장기구는 VS 성장기구로서, 예비성형체의 역할을 담당하는 탄소나노튜브위에 기상화된 SiO 가스가 식 (1)-(4)와 같은 반응을 통하여 변환된다. 이러한 성장기구는 일반적인 나노와이어의 성장기구인 VLS 성장기구와 다르며, 일반적으로 산화물 혹은 질화물 나노와이어의 성장에서 관찰된다. VLS 성장기구의 경우, 고온에서 액상의 금속촉매를 통하여 확산, 과포화, 석출의 과정을 통하여 나노와이어나 나노튜브가 성장되나, CNT-confined reaction의 경우, 원료로 사용된 탄소나노튜브의 외벽과 내벽에서 기상반응을 통하여 탄화규소로 변환됨으로서, 화학증착의 기구와 유사한 반응기구를 가진다.

4. 결 론

CNT-confined reaction을 이용하여 탄화규소 나노튜브를 제조하였다. SiO 가스가 탄소나노튜브의 탄소와 기상반응을 통하여 탄화규소로 변환되었으며, 원료로 사용된 탄소나노튜브와 같은 형상을 가지는 튜브형상으로 변환됨을 알 수 있었다. 제조된 탄화규소 나노튜브는 원료물질인 탄소나노튜브와 유사한 직경을 가지고 있었으며, 또한 탄화규소 나노튜브의 직경의 예측 결과와 실험결과가 유사함을 알 수 있었다. 이는 기상반응과정에서 발생되는 CO_2 가스와 SiO 가스의 비율이 일정하게 유지되었기 때문이었다. 투과전자현미경 관찰결과, 탄소나노튜브 내부로 유입된 SiO 가스가 내부에서 기상반응에 의하여 부분적으로 채워진 형상을 가지고 있었으며, 변환된 나노튜브의 외벽과 내부가 모두 Si와 C가 1:1의 비율을 가지는 탄화규소임을 EDS 분석를 통하여 알 수 있었다.

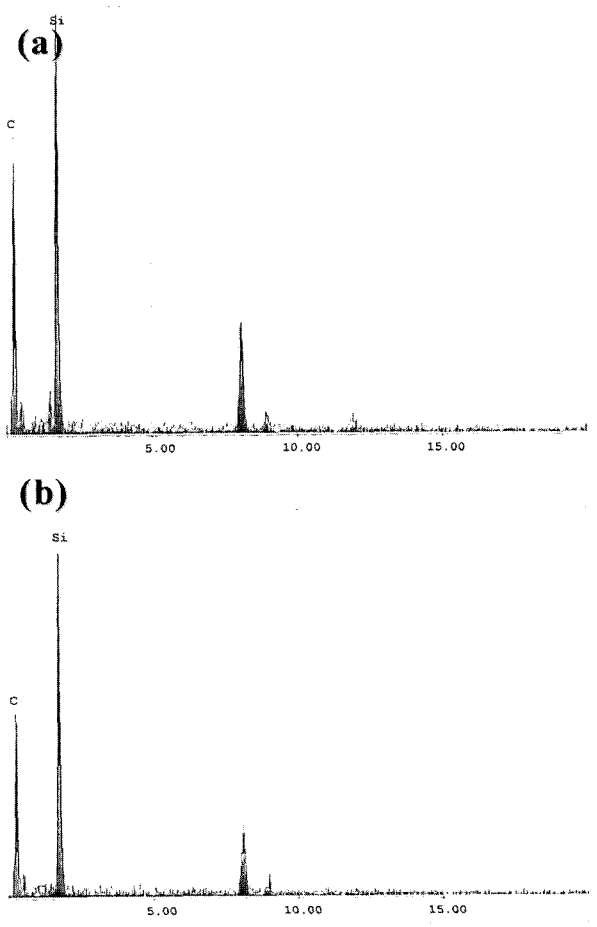

Fig. 4. EDS spectrum of SiC nanotubes. (a) A part of Fig. 3 (b), (b) B part of Fig. 3(b).

감사의 글

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

References

1. G. E. Gadd, M. Blackford, D. Moricca, N. Webb, P. J. Evans, A. M. Smith, G. Jacobson, S. Leung, A. Dat and

Q. Hun, Science, **277**, 933 (1997).
2. Y. S. Shi, C. C. Zhu, W. Qikun and Li. Xin, Diamond and Related Materials, **12**(9), 1449 (2003).
3. Y. M. Wong, W. P. Kang, J. L. Davidson, A. Wisitsora and K. L. Soh, Sensors and Actuators B: Chemical, **93**(1), 327 (2003).
4. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, Kor. J. Mater, Res., **13**(6), 404 (2003).
5. J. Zhang, L. Zhang, F. Jianf and Z. Dai, Chem. Phys. Lett., **383**(3), 423 (2004).
6. G. W. Meng, L. D. Zhand, C. M. Mo, F. Phillipp, Y. Qin, H. J. Li, S. P. Feng and S. Y. Zhang, Mater. Res. Bull., **34**(5), 783 (1999).
7. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, Kor. J. Mater, Res., **13**(10), 677 (2003).
8. Y. B. Li, S. S. Xie, X. P. Zhou, D. S. Tang, Z. Q. Jiu, W. Y. Zhou and G. Wang, J. Crystal Growth, **223**(2), 125 (2000).
9. W. Shi, Y, Zheng, H. Peng, N. wang, C. S. Lee and S. T. Lee, J. Am. Ceram. Soc., **83**(12), 3228 (2000).
10. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, J. Kor. Met. & Mater., **41**(9), 600 (2003).
11. Y. Yao, S. T. Lee and F. H. Li, Chem. Phys. Lett., **381**(5), 628 (2003).
12. X. H. Sun, C. D. Li, W. K. Wong, N. B. Wong, C. S. Lee, S. T. Lee and B. K. Teo, J. Am. Chem. Soc., **124**(48), 14464 (2002).
13. J. B. Yoo, J. H. Han, S. H. Choi, T. Y. Lee, C. Y. Park, T. W. Jeong, J. H. Lee, S. G. Yu, G. S. Park and W. K. Yi, Physica B: Condensed Matter, **323**(1), 180 (2002).
14. C. C. Tang, S. S. Fan, H. Y. Dong, J. H. Zhao, C. Zhang, P. Li and Q. Gu, J. Crystal Growth, **210**(4), 595 (2000).
15. Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang and S. Ijima, Solid, State Comm., **112**(1), 35 (1999).
16. Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, H. Li, K. T. Yue and S. L. Zhang, J. Phys. & Chem. of Solids, **61**(7), 1031 (2000).
17. X. T. Zhou, H. L. Lai, H. Y. Peng, F. C. K. Au, L. S. Liao, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee and S. T. Lee, Chem. Phys. Lett., **318**(1), 58 (2000).
18. Y. Zhang, N. wang, R. He, S. Miaigno, I. Zhu and X. Zhang, Chem. Mater., **14**(8) 3564 (2002).
19. J. W. Liu, D. Y. Zhang, F. Q. Xie, M. Sun, E. G. Wang and W. X. Liu. Chem. Phys. Lett., **348**(5), 357 (2001).
20. W. han, S. fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu and D. Yu, Chem Phys. Lett., **265**, 374 (1997).
21. M. Shajahan, Y. H. Mo, A. K. M. F. Kibria, K. C. Kim, K. S. Nahm and E. K. Suh, J. Kor. Phys. Soc., **41**(5), 789 (2002).
22. Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. wang, X. Z. Gai, Q. L. Hang, G. C. Xiang and S. Q. Feng, Chem. Phys. Lett., **303**(3), 311 (1999).
23. H. J. Li, Z. J. Li, A. L. Meng, K. Z. Li, X. N. Zhang and Y. P. Xu, J. Alloys and Compounds, **352**(2), 279 (2003).
24. B. C. Satishkumar, P. J. Thomas, A. Govindara and C. N. R. Rao, Appl. Phys. Lett., **77**(16), 2530 (2000).