

촉매의 휘발법에 의한 이산화규소 나노와이어의 성장

노대호 · 김재수^{*†} · 변동진 · 이재훈^{**} · 양재웅^{***} · 김나리

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 금속공정연구센터

**생산기술연구원 신소재본부

***대진대학교 신소재공학과

Growth of SiO₂ Nanowire by Catalyst Evaporation Method

Rho Dae-Ho, Kim Jae-Soo^{*†}, Byun Dong-Jin, Lee Jae-Hoon^{**}, Yang Jae-Woong^{***} and Kim Na-Ri

Korea University, Department of Materials Science and Engineering

*Korea Institute of Science and Technology, Metal Processing Research Center

**Korea Institute of Industrial Technology, Advanced Materials Center

***Dajin University, Department of Advanced Materials Science and Technology

(2005년 1월 18일 받음, 2005년 3월 15일 최종수정본 받음)

Abstract SiO₂ nanowires were synthesized using the catalyst evaporation method. Grown nanowires had different shapes by kind of used metal catalyst. Mean diameters of grown SiO₂ nanowire were about 30 nm. The kind of catalysts affected microstructure of grown SiO₂ nanowire because of its typical growth reactions through the liquid state metal catalysts. Optical property were measured by photoluminescence spectroscopy. Relatively broad peak was obtained and mean peak positioned at 450 nm.

Key words SiO₂ nanowire, SiO₂, nanowire, SLS growth mechanism, metal catalyst.

1. 서 론

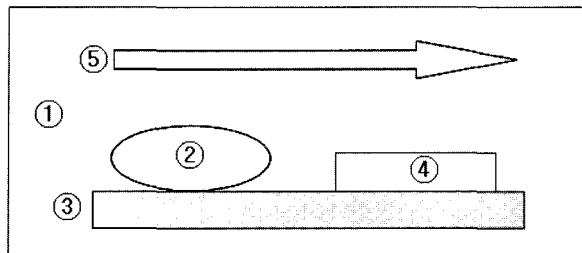
탄소나노튜브의 발견 이후,¹⁾ 여러 종류의 나노와이어 및 튜브의 연구가 진행되었다. 나노구조가 가지는 독특한 물성 때문에 꾸준한 연구가 이루어지고 있으며, 최근에는 응용연구가 진행되고 있다. 대표적인 예가 산화아연,²⁾ 질화규소,³⁾ 탄화규소⁴⁾ 등이며 이산화규소⁵⁾도 최근에 연구되고 있다. 이산화규소 나노와이어는 높은 기계적 강도와 더불어 우수한 전기적 특성을 가지고 있어 인성 강화제로 주목받고 있으며, 최근에는 청색발광현상⁶⁾이 관찰됨으로서 광학소재로서의 활용가능성이 주목받고 있다. 일반적인 나노튜브와 나노와이어는 주로 VLS (vapor-liquid-solid) 성장기구⁷⁾를 이용하여 성장되는 것이 일반적으로 알려져 있으며, 일부 산화물 나노와이어의 경우 VS (vapor-solid) 성장기구⁸⁾를 이용하여 성장된다. 이산화규소 나노와이어 경우 대부분 VLS 성장기구를 사용한 기상화학증착법이나 레이저 증착법⁹⁾을 이용하는 것이 보통이다. 본 연구에서는 촉매의 기상휘발법을 이용하여 이산화규소 나노와이어를 성장시켰으며, 성장에 미치는 촉매의 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법

이산화규소 나노와이어를 성장시키기 위하여 SLS (solid-liquid-solid) 성장기구¹⁰⁾를 이용하였다. 기존의 기상 휘발법⁵⁾과는 달리 촉매금속만을 휘발시켜 금속촉매와 기판과의 반응을 유도시켜 이산화규소 나노와이어를 성장시켰다. 촉매금속으로서 Ta, Ni, Fe와 W를 사용하였다. 반응으로서 탄화규소를 열원으로 사용하고 반응관으로 석영관을 사용하는 수평관상로를 사용하였다. 촉매금속분말 2 g을 다른 전처리 공정 없이 알루미나 도가니 앞쪽에 놓은 후, 도가니 뒤쪽에 세척된 규소 (100, p-type) 기판을 놓았다. 반응 전에 반응관내에 진류하고 있는 산소와 불순물을 제거하기 위하여 Ar(99.999%)을 1 slm의 유량으로 약 10분간 흘려주었다. 그 후 2시간 동안 반응온도까지 가열시킨 후 20시간 동안 실험조건에 따라 유지시킨 후 노냉하였다. 분위기 가스로서 Ar 20 sccm을 흘려주었으며, Ar 가스의 유량은 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였다. 이 실험에 사용된 장비의 개요도를 Fig. 1에 나타내었다.

제조된 이산화규소 나노와이어의 미세구조는 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope, S-4200, Hitachi Co.)과 STEM (Scanning Transmission Electron

[†]E-Mail : kimjsoo@kist.re.kr



① : quartz reactor, ② : metal catalyst,
③ : Al_2O_3 ④ : Si substrate, ⑤ : flow of Ar.

Fig. 1. Schematic diagram of reactor used SiO_2 nanowire growth by SLS growth mechanism.

Microscope, CM-30, Phillips Co.)을 사용하여 분석하였다. 또한 이산화규소 나노와이어의 광학적 특성을 관찰하기 위하여 YAG laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$)를 사용하여 상온에서 PL (Photoluminescence)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 휘발되는 금속촉매로서 Ta, Ni, Fe와 W를 이용하여 성장시킨 나노와이어의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Ta를 촉매로 사용한 경우, (Fig. 2(a), (b)) 초기에 침상형태로 성장됨을 확인할 수 있으며, 성장밀도가 낮고 직경의 변화가 매우 큼을 알 수 있었다. Ni를 촉매로 사용한 경우, (Fig. 2(c), (d)) 직선적인 나노와이어가 성장됨을 확인할 수 있었다. 촉매가 나노와이어의 첨단에 존재하는 것을 알 수 있었으며, 성장 밀도가 높음을 확인할 수 있었다. Fe를 촉매로 사용한 경우, (Fig. 2(e), (f)) 곡선적인 나노와이어가 성장되었음을 확인할 수 있었다. 또한 굽은 직경의 나노와이어와 작은 직경의 나노와이어가 혼재되어 있음을 알 수 있었다. 관찰되는 작은 직경의 나노와이어는 성장된 나노와이어에서 새로운 핵이 생성되어 성장된 것으로 여겨진다. 즉 breaching 현상이 발생되었음을 보여주고 있다. W를 촉매로 사용한 경우, (Fig. 2(g), (h)) 성장밀도가 상당히 낮음을 알 수 있으며 상당히 불균일한 직경의 분포를 가짐을 알 수 있었다.

이러한 다양한 나노와이어의 형상을 통하여 촉매의 물리적 특성에 나노와이어의 성장이 크게 좌우되는 것을 알 수 있었다. 상대적으로 용융온도가 높은 Ta, W를 촉매로 사용한 경우, 성장밀도가 낮은 것을 알 수 있으며, 용융온도가 낮은 Fe와 Ni를 사용한 경우 성장밀도가 높은 것을 알 수 있었다.

Ta를 촉매로 사용한 경우, (Fig. 2(a)) 침상형태의 나노와이어의 성장이 이루어짐을 알 수 있었다. 이러한 형상

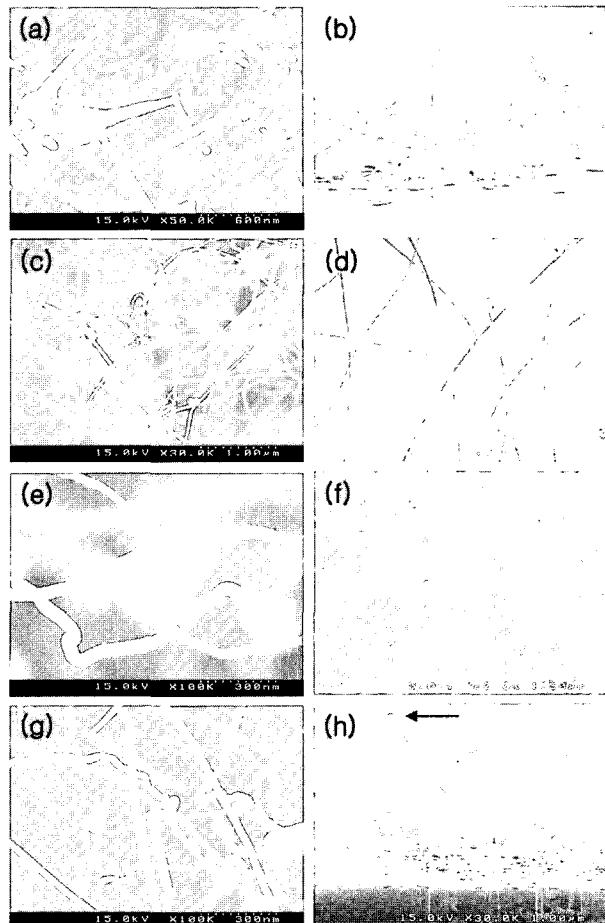


Fig. 2. SEM images of grown SiO_2 nanowires using various catalysts. (a) Plane image of SiO_2 nanowires using Ta catalyst, (b) Cross-sectional image of SiO_2 nanowires using Ta catalyst, (c) Plane image of SiO_2 nanowires using Ni catalyst, (d) Cross-sectional image of SiO_2 nanowires using Ni catalyst, (e) Plane image of SiO_2 nanowires using Fe catalyst, (f) Cross-sectional image of SiO_2 nanowires using Fe catalyst, (g) Plane image of SiO_2 nanowires using W catalyst and (h) Cross-sectional image of SiO_2 nanowires using W catalyst.

이 만들어지는 이유는 규소가 기판으로부터 흡착되어 성장이 이루어질 때 촉매의 아래부분으로 석출이 이루어지는 것이 아니라 촉매의 윗부분으로 석출이 이루어지기 때문이다. 즉 tip growth¹¹⁾가 아니라 base growth¹²⁾에 의하여 나노와이어의 성장이 이루어지기 때문에 이러한 형상이 만들어 진 것으로 여겨진다. 반면에 W를 촉매로 사용한 경우에는 (Fig. 2(c), (d)) tip growth mechanism¹¹⁾에 의하여 성장이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 관찰되는 불균일한 직경의 나노와이어는 휘발된 촉매가 응집될 때 불균일하게 응집되며 때문에 발생하며, 무작위 배열로 성장이 이루어짐을 알 수 있었다. Fe를 촉매로 사용한 경우에 (Fig. 2(e), (f)) 휘어진 형상으로 성장된 나노와이어가 관찰되었으며, 이러한 나노와이어의 성장은 앞

서 설명된 것처럼 성장과정 중 발생하는 와이어 내·외부에 형성된 결함에 의하여 만들어질 수 있다. 또한 이러한 결함에서 *bunching* 현상이 발생될 수 있다.

SLS 성장기구에서 *bunching*은 새로운 개념으로 여겨진다. VLS 성장기구⁷⁾에 의하여 성장된 나노와이어의 경우, 계속해서 원료가스의 공급이 이루어지기 때문에 표면에 만들어진 결함에 새로운 핵이 생성되어 성장이 일어난다. 표면에서 형성된 핵이 새로운 촉매 작용을 하여 VLS 성장기구에 의하여 성장이 이루어지는 것이다. *bunching*에 의하여 성장된 나노와이어는 최초로 성장된 나노와이어의 직경보다 적게 된다. 그러나 SLS 성장기구에서 발생되는 *bunching* 현상은 원료가스가 공급이 일어나지 않는 상태에서 이루어진다. 원료물질은 기판으로부터 공급되어 촉매에서 용융상태로 존재하기 때문에 *bunching* 현상은 내부에서 외부 피막을 깨고 성장이 이루어진다. 이러한 성장 현상은 CNT의 성장과정에서 발생하는 *bunching* 현상과¹³⁾ 매우 유사하다. 이 연구에서는 촉매가 계속해서 공급되므로 성장된 나노와이어의 표면에 촉매가 증착될 수 있으며, 촉매가 외부의 막과 상호반응을 일으켜서 성장된 나노와이어의 표면피막을 깨트리고, 나노와이어의 안쪽에서 석출되는 원료물질과 연속적인 반응을 통하여 이러한 성장이 이루어질 수 있다. 이렇게 성장된 나노와이어는 원래 나노와이어보다 미세한 크기로 성장가능하다.

이러한 *bunching*을 설명할 수 있는 다른 성장기구는 나노와이어의 표면의 이산화규소 층이 분해반응을 일으킬 수 있기 때문에 VLS 성장기구와 같이 외부에서 다른 핵이 생성되어 성장된다는 것이다. 초기에 성장된 나노와이어의 표면은 냉각 전까지 불안정한 상태를 유지하기 때문에 고온에서 분해반응이 발생하며, 성장된 나노와이어의 표면에 존재하는 이산화규소 층이 분해되어 SiO 가스가 생성되면 공급되는 기체상태의 촉매와 반응하여 이미 성장된 나노와이어의 표면에서 새로운 나노와이어의 성장이 이루어지는 것이다. 그러나 VLS 성장기구에 의하여 성장되는 나노와이어의 *bunching* 현상처럼 대량의 나노와이어가 성장되기는 어렵다고 여겨진다. 따라서 처음에 설명된 것처럼, 성장된 나노와이어의 표면에 흡착된 여분의 촉매와 내부에서 공급되는 원료물질의 반응으로 나노와이어의 성장이 이루어지는 것으로 보여진다.

SLS 성장기구를 통하여 이산화규소 나노와이어의 성장이 이루어진 것은 미량이지만 계속적으로 산소가 공급되어, 직접적으로 성장반응에 참여한다는 것을 보여주고 있다. 이산화규소 나노와이어를 형성하게 하는 산소는 주로 분위기 가스인 Ar 가스에서 공급되는 것으로 보여지며, 공정과정에서 반응관으로 유입된 산소와 결합부분에서 스며들어오는 산소 가스의 영향¹⁴⁾도 무시할 수 없다.

산소가 나노와이어의 반응에 참여하는 경로는 두 가지

로 생각할 수 있다. 액상화 된 촉매에 산소가 공급되는 것과, 기판에서 용융상태로 공급되는 Si에 산소가 공급되는 경우의 두 가지로 구분할 수 있다. 액상화 된 금속촉매에 산소가 고용되는 경우에는 금속촉매의 성분이 준 산화물 상태가 이루어진다. 따라서 Si-metal-O라는 준 안정상이 이루어지게 되고 석출이 발생된다. 기판에서 용융되는 규소에 산소가 포함되는 경우에는 고온에서 기판 표면의 규소가 산화되어 산화 막을 형성하고 형성된 산화막이 용융되는 경우와, 규소가 용융될 때 주변의 산소와 반응하는 경우로 구분할 수 있다. 두 경우 모두 공급되는 Si 원료 내부에 산소가 존재하는 경우로서, 안정된 이산화규소 나노와이어가 성장가능하다. 이 경우 촉매금속에 산소가 적은 양이 확산된다고 가정할 수 있으며, 성장속도가 상대적으로 빠를 수 있다. 이러한 산소의 유입경로에서 어느 것이 주도적인가는 정확히 확인할 수 없다. 그러나 Si-metal-O 구성을 가진 준안정상의 안정성과 측정되는 성장속도를 통하여 판단 가능할 것으로 여겨진다. 또한 촉매로 사용된 금속의 종류에 따라 달라질 것으로 여겨진다.

Fe와 Ni를 촉매로 사용한 경우 성장 밀도가 높아짐을 알 수 있었으며, 이 현상은 성장속도와 큰 관련이 있는 것으로 여겨진다. 이러한 빠른 성장속도는 촉매와 기판에서 공급되는 규소와의 정합성 때문이다. Fe와 Ni는 규소와 상대적으로 정합성이 높아서, 우수한 성장속도를 나타낼 수 있다. 특히 촉매 내부에서 형성되는 silicide는 성장과정 중에서 안정된 원료물질의 유동성을 보장함으로서 안정된 성장을 이룰 수 있게 한다. VLS나 VS 성장기구에서도 silicide를 형성함으로서 성장속도를 증가시키고, 안정한 성장을 이룰 수 있다.¹⁵⁾ 이러한 종류의 촉매로는 Fe, Ni, Au 등이 있다. 물론 Ta, W, Cu 등도 중간상인 silicide가 존재하나 고용구간이 적어서 낮은 성장속도를 가진다. 촉매를 Fe로 사용한 경우에는 Fe-Si-O, Fe-Si 사이에 매우 복잡한 상이 존재하게 되고, 안정된 FeSi₂ 상은 존재범위가 매우 적다. 따라서 빠른 성장속도와 높은 성장밀도를 가지는 것으로 여겨진다.

성장된 나노와이어를 투과전자현미경을 사용하여 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Ta를 촉매로 사용한 경우 직경이 20-30 nm인 나노와이어가 관찰되었다. 또한 부분적인 tube 형태도 발견되었으며(삽입된 그림), 이는 나노와이어의 성장과정을 보여주는 중요한 증거가 된다. 이러한 튜브형태의 성장은 CNT confinement 방식에 의한 VS 성장기구와¹⁶⁾ base growth mechanism 성장기구에 의하여 성장된 CNT에서 발견된다. 대표적인 base growth model¹²⁾에 의하여 나노와이어가 성장되었음을 보여주는 것이다. 이러한 성장에 의하여 초기에 needle 모양의 나노와이어가 성장이 가능한 것으로 여겨진다. 촉매위로 석출되는 이산화규소가 중

력에 의하여 아래부분으로 액상상태로 확산되어 내려오면서 첨단 부분의 직경보다 아래부분의 직경이 커지게 된다. 이러한 형상은 고온에서 제조되는 산화물 나노와이어에서 관찰될 수 있으며, 성장기구는 mixed-VLS 성장기구¹⁷⁾와 유사함을 알 수 있었다. 그러나 원료물질의 공급이 규소 기판에서만 이루어짐으로서 전체적인 성장기구는 SLS 성장기구라고 말할 수 있다.

Fig. 3(b)에 삽입된 SAED (selective area electron diffraction) pattern을 통하여 부분적으로 단결정화 된 결정이 존재하는 비정질임을 확인할 수 있었다. 외각 부분에 존재하는 shell은 비정질임을 알 수 있었으며, 내부에 안정적으로 채워진 부분은 단결정임을 알 수 있었다. 초기에 성장되는 외부 shell은 고온에서 끓임 없는 기화 반응을 거치게 때문에 비정질이 될 가능성이 높고, 내부는

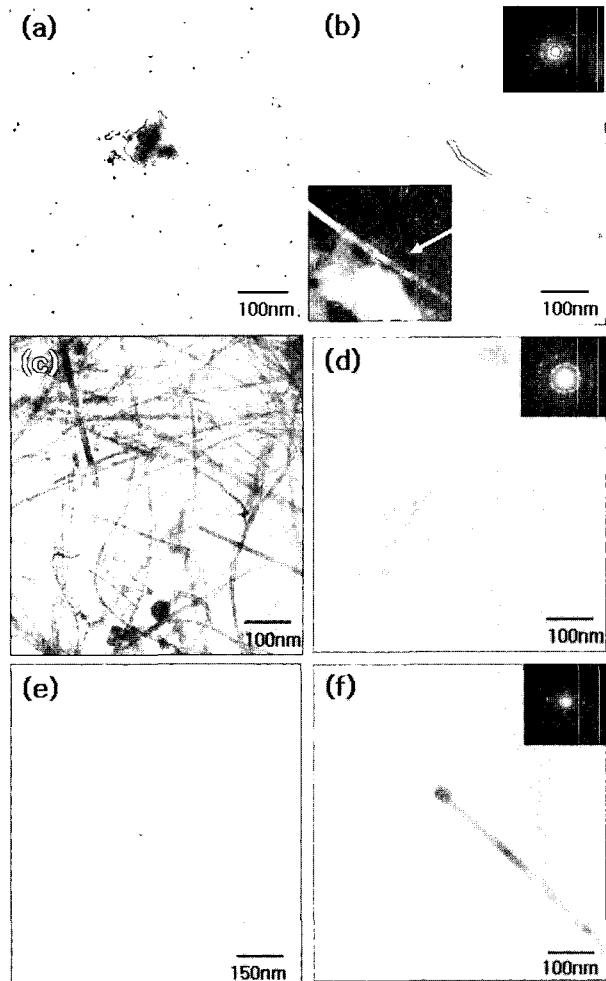


Fig. 3. TEM images of grown SiO_2 nanowires using various catalysts. (a), (b) TEM image and inserted SAED patterns of SiO_2 nanowires using Ta catalyst, (c), (d) TEM image and inserted SAED patterns of SiO_2 nanowires using Ni catalyst and (e), (f) TEM image and inserted SAED patterns of SiO_2 nanowires using W catalyst.

외부 shell에 비하여 안정적인 냉각이 진행됨으로써 결정화가 이루어질 수 있다.

Ni와 W을 촉매로 사용한 경우 상대적으로 직선적인 성장이 이루어졌다는 것을 알 수 있었다. 또한 나노와이어의 첨단부분에 촉매가 존재함을 EDS로 (Fig. 4) 확인함으로써 전체적인 성장기구가 SLS 성장기구임을 확인할

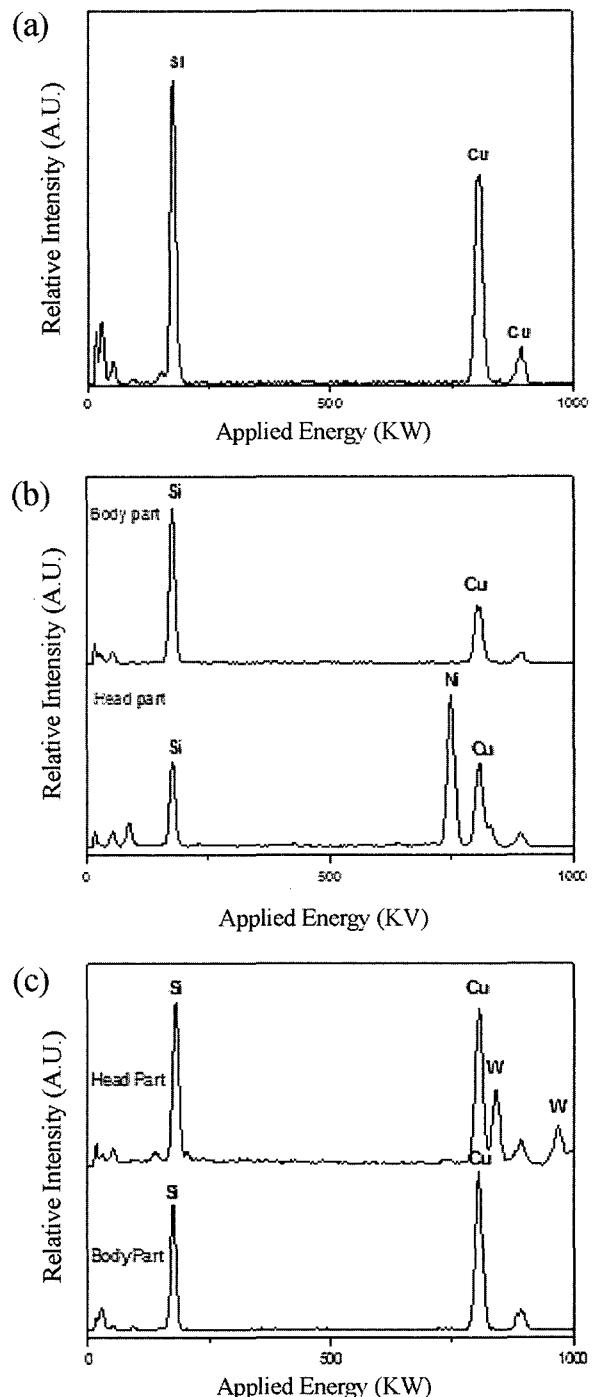


Fig. 4. EDS spectra of SiO_2 nanowires grown by SLS growth mechanism. (a) Ta catalyst used, (b) Ni catalyst used and (c) W catalyst used.

수 있었다. 첨단부분에 촉매의 존재는 tip growth mechanism¹¹⁾의 전형적인 증거이다. Ni를 촉매로 사용한 경우, 다결정질로 성장된 나노와이어임을 확인할 수 있었으며, W를 사용한 경우, 단결정으로 성장된 나노와이어임을 삽입된 SEAD pattern을 통하여 알 수 있었다.

이러한 나노와이어의 결정성의 차이는 기판과 촉매간의 정합성에 의하여 큰 영향을 받는 것으로 보인다. 상태도 상에서 형성되는 준안정상의 조성의 범위가 넓을수록 안정된 성장이 이루어질 수 있으며 단결정으로 성장이 가능하다. 그러나 존재하는 규화물의 조성이 복잡할 경우 여러 조성을 거쳐서 석출이 발생함으로써 다결정화될 가능성이 높다. 우선 성장방향은 촉매의 응집방향에 크게 의존하며, 단결정 박막의 성장의 예와 같이 기판과의 정합성에 크게 의존한다. 비정질로 존재하는 경우는 용융된 촉매에서 중간상의 존재가 불안정할 경우 형성될 수 있으며, 석출과정에서 불균일한 조성의 분배가 이루어지기 때문으로 보인다.

Fig. 4에 나타낸 EDS spectrum은 성장된 나노와이어의 조성을 나타낸 것으로서, 750 kW 이후에 표기된 Cu peak은 TEM 관찰에서 사용된 Cu grid에 의한 것이다. Ta를 촉매로 사용한 경우, base growth 성장기구에 의하-

여 나노와이어가 성장되기 때문에 Ta가 관찰되지 않으나, Ni와 W를 촉매로 사용한 경우, Head 부분에서는 촉매로 사용된 Ni와 W가 규소, 산소와 같이 측정되었다. Body 부분에서는 규소와 산소만 관찰되었다. 이러한 조성분석을 통하여 나노와이어의 성장기구를 분석할 수 있었다.

Fig. 5에는 성장된 나노와이어를 PL에 의하여 측정한 결과를 나타내었다. 사용된 촉매의 종류에 관계없이 420~440 nm 대역에서 넓은 광특성을 나타내었다. 이러한 결과는 1300°C에서 성장된 비정질 이산화규소 나노와이어에서 관찰된 540 nm peak¹⁸⁾와는 큰 차이를 보인다. 그러나 HFCVD에 의하여 성장된 Si 나노결정이 함유된 이산화규소 나노와이어에서 관찰된 420~460 nm¹⁹⁾와는 유사하다. Wu 등²⁰⁾은 420~460 nm에서의 발광현상은 비정질 이산화규소내의 neutral oxygen vacancy에 의한 것으로 추정하였다. 이러한 청색발광현상은 이산화규소 산화막 위에 제조된 Si 나노결정²¹⁾에서도 관찰되었으며(2.3~3.0 eV), 주로 산소가 결핍된 구조에서 발생된 결함에서 기인한다고 보고하였다. 나노 규소 결정의 이러한 발광현상은 quantum confinement effect 이외에도 hot carrier transport (high energy carrier excitation)²¹⁾과

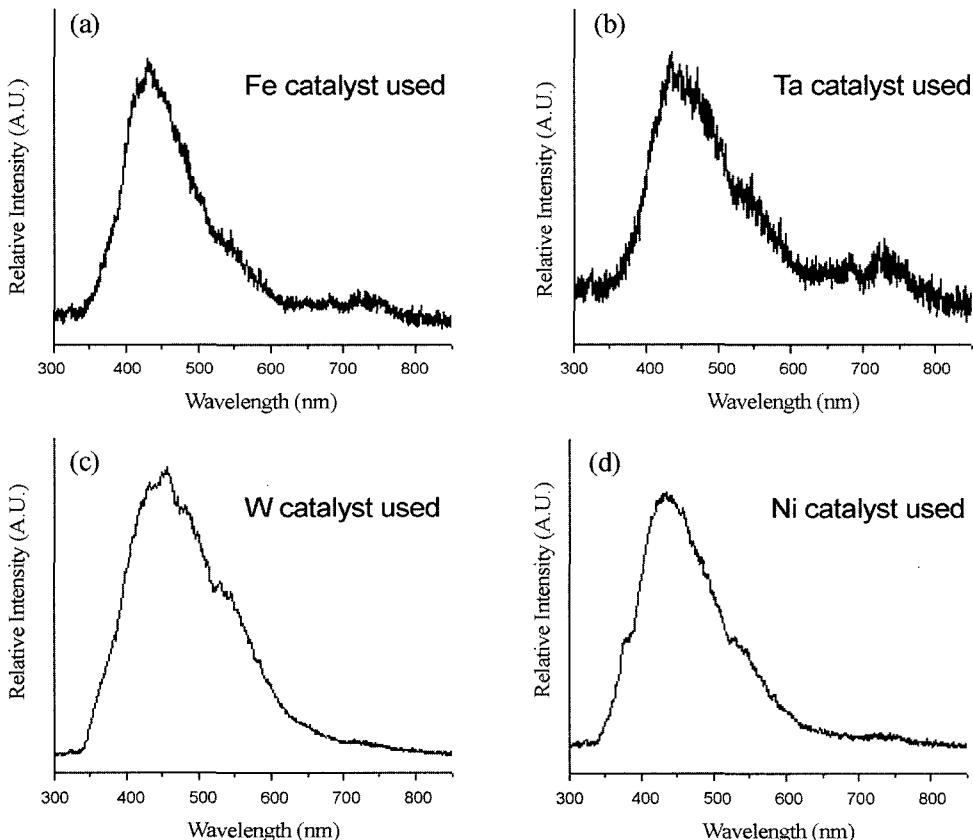


Fig. 5. PL spectra of SiO_2 nanowires grown by SLS growth mechanism. (a) Fe catalyst used, (b) Ta catalyst used, (c) W catalyst used and (d) Ni catalyst used.

Si/SiO_x 계면에서의 low energy carrier excitation²¹⁾으로 설명되기도 한다. 이산화규소 나노와이어에서 일어지는 발광현상은 아직 정확히 설명하기는 어려우나, 앞서 설명된 neutral oxygen vacancy에 의한 해석이 가장 일반적이다. 540~550 nm 대역에서 관찰된 shoulder peak는 Junjie등의 연구^{22,23)}에서도 발견되었으며, 역시 neutral oxygen vacancy에 의한 현상으로 설명되었으나 아직 명확한 이론이 성립되지 않았다. 700~750 nm 대역에서 관찰되는 peak는 20~30 nm 직경을 가진 Si 나노와이어에서 발견되는 peak와 매우 유사하다.^{24,25)} 불순물이나 interface state에 존재하는 전자에 의한 quantum confinement effect에 의한 것으로 보여지고 있다. 그러나 정확한 peak의 발생원인은 밝혀지지 않고 있다.

본 연구에서 성장된 이산화규소 나노와이어의 경우, 측정된 청색발광현상은 neutral oxygen vacancy에 의한 것으로 여겨지나, 아직 비정질 이산화규소에서의 발광기구에 대한 구체적인 이론이 성립되지 않은 상태이다.

4. 결 론

다양한 촉매와 SLS 성장기구를 이용하여 이산화규소 나노와이어을 성장시켰으며, 그 특성을 평가하였다. 성장된 나노와이어는 사용된 촉매의 종류에 따라 사로 다른 형상으로 성장되었으며, 그 원인은 촉매를 통한 석출과정의 차이에서 발생하는 것으로 보여진다. 성장된 나노와이어의 직경은 약 20~30 nm 정도로서 VLS 성장기구에 의해 성장된 이산화규소 나노와이어와 유사하였다. 투과전자현미경 관찰결과를 통하여 전형적인 SLS 성장기구로 성장되었음을 확인할 수 있었으며, 광학적 특성측정결과 청색발광현상이 나타남을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호: 04K1501-03110)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Iijima, Nature, **354**, 56 (1991).

2. N. R. Kim, J. S. Kim, D. J. Byun, D. H. Rho and J. W. Yang, Kor. J. Mater. Res., **13**, 668 (2003).
3. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, Kor. J. Mater. Res., **13**, 404 (2003).
4. I. J. Li, X. L. Chen, H. J. Li and Y. D. Xu, J. Cryst. Gr., **236**, 71 (2002).
5. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. H. Lee, J. W. Yang and N. R. Kim, Kor. J. Mater. Res., **14**, 482 (2004).
6. J. Q. Hul, Y. Jiang, X. M. Meng, C. S. Lee and S. T. Lee, Chem. Phys. Lett., **367**, 339 (2003).
7. E. I. Givargizov, J. Cryst. Gr., **31**, 20 (1975).
8. Z. G. Bai, D. P. Yu, H. Z. Zhang, Y. Ding, Y. P. Wang, X. Z. Gai, Q. L. Hang, G. C. Xiong and S. Q. Feng, Chem. Phys. Lett., **303**, 311 (1999).
9. K. H. Lee, H. S. Yang, K. H. Baik, J. Bang, R. R. Vanfleet and W. Sigmund, Chem. Phys. Lett., **384**, 380 (2004).
10. D. P. Yu, Y. J. Xing, Q. L. Hang, H. F. Yan, J. Xu, Z. H. Xi and S. Q. Feng, Physica E 9, 305 (2001).
11. Z. W. Pan, S. S. Xie, L. F. Sun and G. Wang, Chem. Phys. Lett., **299**, 97 (1999).
12. C. J. Lee, J. H. Park and J. Park, Chem. Phys. Lett., **323**, 560 (2000).
13. B. C. Satishkumar, P. J. Tomas, A. Govindaraj and C. N. R. Rao, Appl. Phys. Lett., **77**, 2530 (2000).
14. X. Chen, C. Au, J. Lin, X. Wang and Y. Qian, J. Cryst. Gr., **253**, 357 (2003).
15. K. H. Lee, S. W. Lee, R. R. Vanfleet and W. Sigmund, Chem. Phys. Lett., **376**, 498 (2003).
16. D. H. Rho, J. S. Kim, D. J. Byun, J. W. Yang and N. R. Kim, Kor. J. Mater. Res., **14**, 175 (2004).
17. H. Yumoto, R. R. Hasiguti, T. Watanabe and J. Igota, J. Cryst. Gr., **87**, 1 (1998).
18. J. Q. Hul, Y. Jiang, X. M. Neng, C. S. Lee and S. T. Lee, Chem. Phys. Lett., **367**, 339 (2003).
19. T. V. Tirchnska, M. M. Rodriguez and L. Y. Khomenkova, Surface Science, **532**, 1204 (2003).
20. J. J. Wu, T. C. Weng and C. C. Yu, Adv. Mater., **14**, 1643 (2002).
21. T. V. Tirchnska, M. M. Rodriguez, A. V. Hemadez and K. W. Cheah, J. Luminescence, **102**, 551 (2003).
22. H. Nishikawa, T. Shrioyama, R. Nakamura, Y. Ohiki, K. Nagaswa and Y. Hama, Phys. Rev., **B 45**, 586 (1992).
23. J. Niu, J. Sha, N. Zhang, Y. Ji, X. Ma and D. Yang, Physica E, **23**, 1 (2004).
24. D. D. Ma, C. S. Lee, F.C. K. Au, S.Y. Tong and S. Y. Lee, Science, **299**, 1874 (2003).
25. B. K. Teo, C. P. Li, X. H. Sun, N. B. Wong and S. T. Lee, Inorg. Chem., **42**, 6723 (2003).