

기상법에 의한 나노분말 합성의 최근 연구 동향

김진천 · 최철진 · 김병기

한국기계연구원

1. 서 론

나노기술에 대한 연구는 최근 10년 동안 폭발적으로 증가하여, 현재 전 세계 주요대학, 연구소, 기업이 집중적으로 진행되고 있는 핵심 기술 분야이다. 나노기술은 소자, 가공 및 재료 기술로 나눌 수 있으며 그중 나노재료 기술은 나노소자 및 나노가공의 기반이 되는 기술이다. 한편, 나노재료 분야에서 가장 활발히 연구되고 있는 분야는 분말재료이며, 산업적 측면에서 응용범위가 높은 분야도 나노분말 재료 분야이다.

지금까지 분말재료는 μm order (10^{-6})의 범위에서 개발, 응용되어 왔으나, 보다 고품질의 첨단 분말 재료를 개발하기 위해 최근에는 nm order의 분말재료에 대한 연구가 급증하고 있다. 이 재료는 입자크기가 극미세해짐에 따라 일반 분말재료에서는 발현되지 않았던 특이한 기계적, 물리적 특성이 나타난다. 구형 입자의 경우 원자반경을 d 라 하고 입

자반경을 r 이라 하면 표면원자의 수는 r^2/d^2 에 비례하고, 내부원자의 수는 r^3/d^3 에 비례하게 된다. 따라서 전체 원자 수에 대한 표면원자의 비율은 d/r 에 비례하게 되며 이는 일정하다고 볼 수 있으므로 입자의 반경, 즉 크기가 작아질수록 표면원자의 수는 상대적으로 증가한다. 따라서 입자의 크기가 작아질수록 체적특성은 감소하고 표면특성이 두드러지게 나타나기 시작한다. 따라서 여러 가지 예상치 못한 새로운 물성이 관찰됨으로써 전기, 전자분야는 물론 이거니와 촉매, 분말야금, 의학 및 생명공학 등의 각종 산업분야에 걸쳐서 나노분말 재료의 응용이 기대 된다.

나노분말을 합성하는 기술은 원료분말을 벌크상태에서 100 nm 이하의 크기나 구조로 만들어가는 break-down 방식과 원자 단위에서의 각 원소들의 적층을 통한 building-up 방식으로 크게 구분할 수 있다. 또한 합성 공정에 따라 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 나눌 수 있다. 표 1에서는 나노분말 합

Table 1. 나노분말의 제조법

구분	공정	특징
물리적	기상 증발·응축법(IGC) 플라스마이크법(PAD) 전기선 폭발법(PWE)	- 원료물질 → 증기화 → (반응) → 응축 - IGC: 수 nm 무응집 분말 제조 가능 - IGC: 대량생산의 어려움(경제성 문제) - PAD, PWE : 폭넓은 입도분포, 대량생산용이 - 분위기 제어 : 산화물, 탄화물, 질화물 분말 및 coated 분말 제조용이
	고상 기계적합금화법 급냉응고법	- 나노크기를 갖는 분말입자 제조 곤란 - 나노구조분말, 비정질 분말 및 불용성 복합 분말 제조용이 - 대량 생산 용이
화학적	액상 침전법 분무법 수열법 Sol-Gel	- 나노(30 nm) 분말 제조 가능 - 입자크기 제어가 용이 - 무응집분말 제조가 어려움 - 입자형상이 불규칙
	기상 화학기상응축법(CVC)	- 반응성물질 → 증기화 → 분해/반응 → 응축 - 3~50 nm의 무응집 분말의 대량합성에 효과적 - Multi-전구체 사용 : 나노복합분말 제조 가능

성법에 대한 구분을 나타내었다. Break-down 방식의 대표적인 예는 1966년 INCO에서 개발한 기계적합금화(Mechanical alloying) 방법인데 이는 비정질 분말과 합금화가 어려운 성분들의 비평형 합금분말을 제조에는 매우 효과적이고 경제적이긴 하나, 100 nm 이하의 분말의 제조가 곤란하다는 문제점과 조성제어(불순물) 제어가 용이하지 않다는 약점이 있다. Build-up 공정으로는 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 구분할 수 있으며, 원료분말 및 합성분말의 공정 조건에 따라 기상법, 액상법과 고상법으로 구분할 수 있다. 고상법으로는 앞서 언급한 MA방법과 반응성 불밀공정을 이용한 기계적 화학적 공정(Mechanochemical processing : MCP) 등이 대표적이며, 액상법으로는 침전법, 분무법, 수열법, Sol-gel법 등이 있다.

기상법은 주로 나노분말 재료를 직접 제조하여 응용하는데 사용되어지며, 특히 나노분말 재료의 응용에 요구되는 조건인 1) 오염되지 않는 고순도 특성, 2) 30 nm 이하의 크기 분포, 3) 응집되지 않는 분말 특성을 고려할 때 나노분말 재료 제조에 최적 공정이다. 기상합성법은 기상에서 원자 클러스터의 균일 핵생성과 응축과정은 통하여 나노분말을 제조하는 공정으로, 합성분말의 입자크기의 균일성이 좋고 고순도의 분말을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 입자의 응집을 방지할 수 있어 장래 고기능성 나노분말의 산업화를 위한 유망한 제조법으로 각광받고 있다.

다양한 증기상(Vapor Phase)의 생성방법에 따라, 물리적 방법으로 증발응축(Inert gas condensation; IGC)법, Laser ablation법, 스퍼터링법 등이 있으며, 전기선 폭발(Pulsed wire explosion 혹은 evaporation)법과 플라즈마 아크(Plasma arc discharge)법들이 있다. 화학적 방법으로는 기상 공정으로 반응성 물질을 증기화, 분해/반응, 응축과정을 거쳐 나노분말을 합성하는 화학기상 응축법(Chemical vapor condensation)법과 화염열에 의한 combustion flame법 등이 있다. 본고에서는 여러 다양한 나노분말 합성 공정 중에서, 최근 국내외에서 많은 연구가 이루어지고 있는, 기상 공정인 증발 응축법(IGC), 전기선 폭발법, 플라즈마 방전법과, 화학기상응축법의 다양한 나노분말 합성에 관한 최근 연구 동향을 소개하고자 하며, 아울러 이들 기술의 핵심 특징과 향후 발전 방향에 대하여 기술하고자 한다.

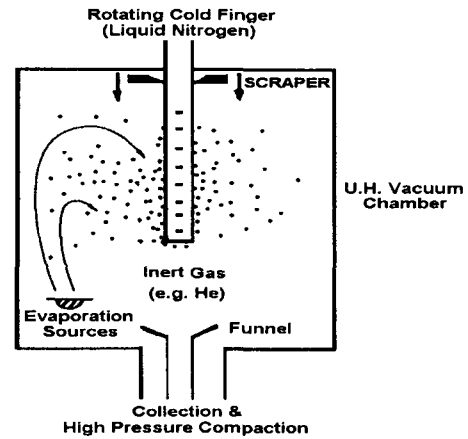


Fig. 1. IGC법에 의한 나노분말 합성 개략도.

2. 증기상응축법 (Inert gas condensation: IGC)

증기상응축법은 기상법에 의한 나노분말 합성을 대표하는 방법으로 응점이 낮고, 응기압이 높은 금속을 증발-응축시키는 방법으로 1986년 독일의 H. Gleiter 교수에 의해 처음 시도되었다. 이 방법은 그림 1과 같이 합성하고자 분말의 원료 재료를 불활성 기체 분위기에서 기상 증발 후 응축시키는, 즉 원자 cluster 형성 후, 열영동 효과로 냉각벽(cold wall)에 증착시켜 나노분말을 제조하는 방법이다. 균일한 형상과 좁은 크기 분포를 가지는 무응집의 수 nm-수 십 nm 범위의 분말 제조가 가능하다는 장점이 있으나, 대량생산과 연속 조업에는 문제점이 있어 나노분말의 기초연구 및 특성 연구에 많이 활용되고 있다. 최종 합성분말의 특성은 증발 기체가 증발원으로부터 냉각벽에 도달할 때 걸리는 시간, 즉 체류시간(resident time), 증기상들의 충돌횟수(collision frequency)등에 크게 영향을 받으므로 이들 공정변수의 제어가 매우 중요하다. 대부분 금속분말과 나노크기(30 nm 이하)의 산화물 분말이 제조되고 있으며, 일부 상용화도 진행되어 현재 미국의 Nanophase Technology Inc.와 일본의 Vacuum Metallurgical Co.에서 나노금속 분말을 제조하여 소량으로 판매하고 있다.

이 공정에 대한 연구로는 국외에서는 독일의 Institute of Nanotechnology의 Gleiter 교수 그룹과 Saarbruecken 대학의 Birringer 교수 그룹의 연구가

활발하다. IGC법으로 제조한 나노 분말의 수소원자의 확산과 입계 반응에 대한 연구와 재료의 나노화에 의한 전자구조와 특성을 튜닝(tuning)하는 연구 등 기초 연구에 활발하게 진행하고 있다. 최근에는 IGC법으로 제조한 분말을 cold rolling 하여, grain rotation, grain sliding 등에 의한 초소성(Superplasticity) 거동에 대한 연구 발표한 바 있다. 스위스의 Loffre 등은 IGC 방법에 의한 Fe, Co, Ni 분말을 합성하여, 나노 크기에 따른 자성 특성 변화를, 일본 오사카 대학의 Niihara 교수그룹은 IGC법의 공정변수 제어에 의한 oxide coated 나노 Ge, Si의 형성과 광발광(Photoluminescence) 특성에 대한 연구와 준안정 ZrO_{2-x} 의 합성 공정에 대한 연구를 진행하고 있다.

국내에서는 고려대학교에서 가스응축법에 의한 주석 산화물(SnO_2)의 연구를 진행하였다. 증발온도가 높을수록, 챔버내 불활성 가스(He)의 압력이 높을수록 생성된 분말의 입자가 커진다고 제시하였으며, 이를 증기상의 대류효과로 설명하였다. 또한 이들은 기상법으로 제조한 Sn 분말을 후속적인 산화처리 및 열처리에 의해 Tetragonal 및 Orthorhombic 구조 및 비정질 구조의 SnO_2 분말을 제조하여, 나노구조 분말의 상 및 미세구조에 따른 수소 가스센서에 대한 응용 연구를 수행하고 있다. 또한 전남대학교에서는 IGC법에 의한 나노 SnO_2 분말 및 bio-conjugate용 Au 분말에 대한 연구를 진행하고 있다. 특히 최종적으로 기존 면역세포화학법에 응용되는 나노골드의 conjugate에 미치는 나노입자의 크기, 형상, 입도 분포, 표면 결합, 응집성, 화학 반응성 등을 연구하고 있다.

3. 플라즈마 아크법 (Plasma arc-discharge: PAD)

플라즈마 아크법은 최근 나노재료 기술을 가장 크게 활성화시킨 탄소나노튜브(Carbon nanotube)을 제조하는데 Iijima가 사용한 공정이다. 두개의 전극을 진공이나 불활성 분위기에서 방전시켜 전극사이에 플라즈마를 형성하고, 이후 응축과정을 거치면서 나노 분말은 합성한다. 두개 전극 모두 탄소 전극을 사용하게 되면 탄소 나노튜브가 형성되며, 탄소 이외에 전도성 전극(W전극)을 사용하여 모재 사이에 아크를 발생시켜 원하는 나노분말을 제조한다. 이 공정은 다른 물리적 기상법에 비하여 단시간 내에 수천도까지 높은 온도로 가열할 수 있어 대량 생산과 모든 금속 재료의 나노분말화가 가능하며, 제조장비가 단순하여 기존 IGC 공정에 비해 원소재의 선정 및 생산성면에서 월등히 경제성이 높은 공정이다. 그림 2는 KIMM에서 보유하고 있는 PAD장비의 외형, Plasma 형성 상태 및 기본 구성를 보여주고 있는 데, 크게 분말합성 챔버, DC 전원 공급장치, 가스 공급장치로 이루어져 있다.

PAD 공정은 원료 소재의 합금설계에 따라 단상의 나노분말, 복합상의 나노 복합분말을 제조할 수 있으며, 전극설계 즉 두 전극사이의 전류값과 거리 등의 제어로 나노분말의 형상과 크기를 제어할 수 있다. 또한 챔버내의 분위기 제어로 그림 3와 같이 탄소코팅 분말, 질소코팅, 보론코팅 분말 등 core-shell 구조를 가지는 다양한 형상 및 구조의 분말을 제조할 수 있어 표면제어가 용이하다는 장점이 있다. 한편, 이 공정으로 제조되는 분말은 대체적으로 입도가 약

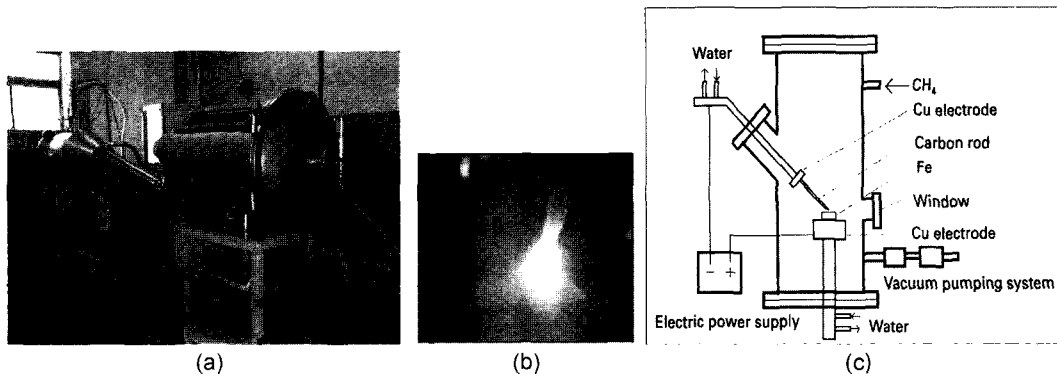


Fig. 2. KIMM 보유 (a) 플라즈마 아크 discharge 장비 외형 (b) 플라즈마 형성 및 (c) 구성도.

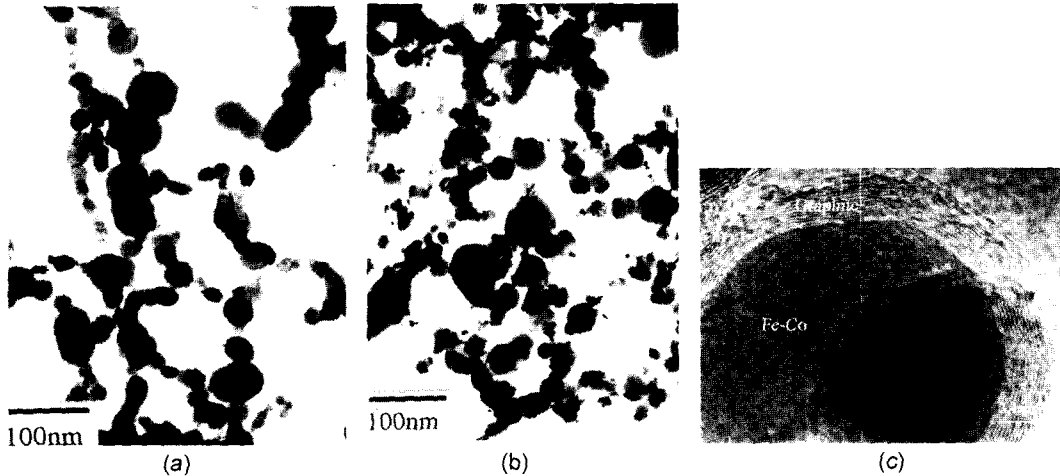


Fig. 3. 플라즈마 아크 공정으로 제조한 (a) Fe, (b) Ni 분말 및 (c) C-coated Fe-Co 분말.



Fig. 4. 전기선 폭발법의 기본 개략도.

100 nm부터 수 nm까지 다소 큰 입도분포를 가지고 있어, 일정 크기 분포를 가지는 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

현재 이 공정에 대한 연구는 미국 Carnegie Mellon 대학, 중국 IMR을 중심으로 PAD공정에 의해 Fe, Ni, Co-계 나노자성 분말의 양산화와 이들 재료의 탄소, 보론, 질화 코팅에 의한 표면안정화를 연구가 활발하다.

국내에서는 최근 부경대에서 자체적으로 제작한 PAD 장비에 의한 나노 Fe 분말의 합성으로 합성 변수에 따른 기초 특성을 연구하고 있다. 이들은 PAD 변수중에 챔버내의 압력, 가압 전류의 변화 등으로 약 45~130 nm의 다양한 크기의 구형 Fe-계 분말을 가지며, 입자 크기는 분위기 가스중의 수소가스의 분율에 크게 의존함을 제시하였다. 한편, 최근 KIMM의 나노분말그룹은 대형 PAD 장비를 제작하여, Fe계 금속 나노 자성분말과 이들 분말의 core-shell 구조에 따른 특성을 연구 중에 있으며, 또한 PAD로 제조한 나노분말의 촉매, 자성유체, 전지 등의 기능성 부품의 응용 연구를 집중적으로 진행하고 있다.

4. 전기선 폭발법 (Pulsed Wire Explosion: PWE)

전기선 폭발법은 그림 4와 같이 고밀도 대전류를 가는 선의 금속 와이어에 통과시켜, 금속 와이어를 저항 발열에 의한 미세한 입자나 금속 증기 형태로 폭발시켜, 나노분말을 합성하는 방법이다. 금속와이어의 순간적인 폭발을 이용하기 때문에 1회 공정 시간은 1~50 μ s의 짧은 시간에 이루어져 대량 생산 면에서 유리하며, 수천도 이상의 온도로 가열되기 때문에 원재료에 대한 제한이 없다는 장점이 있다. 주요 핵심 공정 변수로는 원료 금속 와이어의 길이와 직경, 금속와이어에 공급되는 전류값과 합성 분위기이다. 합성 분위기 제어로 고순도의 금속분말 이외에 산화물, 질화물, 탄화물, 붕화물 분말을 제조할 수 있으며, 원재료의 설계에 의해 합금분말 등 복합 나노 분말들을 제조할 수 있다. 한편, 이 현재 이 공정으로 제조되는 분말은 약 100 nm 내외로 다른 나노분말 합성 공정에 비하여 비교적 큰 분말이 형성되므로, 나노분말 특성을 가장 잘 부여할 수 있는 30 nm 이하의 분말 합성을 위한 최적의 공정을 실현해야 할

것이다.

PWE에 의한 나노분말의 합성 연구로는 러시아의 TPU(Tomsk Polytechnic University)와 HVRI(High-voltage research institute)가 활발하게 진행하고 있으며, 미국, 일본, 인도 등에서도 활발하게 진행되고 있다. 러시아에서는 분위기 제어에 의한 나노 Al분말의 붕화물 코팅 형성 연구가 최근 진행되고 있으며, 일본의 나노야기기술 대학에서는 산소분위기에서 Ni과 Fe wire을 동시에 장입/폭발시켜 나노 NiFe₂O₄ 자성재료의 합성하고 그들의 자성 특성에 관한 연구를 진행하고 있다. 인도의 IIT Madras에서는 PWE법에 의한 나노 Al₂O₃ 분말의 제조와 특성에 관한 연구를 수행하고 있다.

국내에서는 현재 울산대학교, 한국전기연구원과 한국원자력연구원에서 장비를 보유하고 있다. 울산대학교에서는 저융점의 나노 Al 분말의 합성 및 부동태화 연구와 Cu-Ni의 복합분말의 제조, 고융점의 W 및 Mo의 나노분말 제조와 특성에 관한 연구를 수행하고 있다. 원자력 연구원에서는 PWE에 의한 Fe계 나노분말의 합성과 자기적특성에 관한 연구와 경상대학교와 공동으로 Ti-Ni계 형상기억 합금분말에 대한 합성과 특성 연구를 진행하고 있다.

5. 화학기상응축법

(Chemical vapor condensation: CVC)

화학기상응축 공정은 독일과 미국의 H. Hahn, G. Skandan, B. H. Kear 등이 IGC법을 개량하여 Metalorganic Precursor로부터 나노금속분말을 제조하는 공정으로 개발하였다. CVC법은 그림 5(a)에서와 보는 바와 같이 금속유기물 전구체를 기상에서 열분

해와 화학반응을 시켜 분말을 제조하는 공정으로, 사용하는 전구체에 따라 30 nm 이하의 단일성분 분말 (Si, Ge, W, Fe, Co) 뿐만 아니라 다성분의 나노분말, 금속 및 산화물 나노분말(SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, WO₃), 코팅형 및 도핑형과 같은 복합 나노구조 분말(Tb/Eu/Ce:Y₂O₃), 탄소물(SiC, WC), 질화물(Si₃N₄) 등 다양한 분말의 제조가 용이하며, 또한 공정이 간단하고, 타 기상 합성법에 비하여 생산 수율이 높다는 장점과 IGC법으로 제조하기 힘든 높은 융점과 낮은 증기압을 갖는 나노 금속분말 제조가 용이하다는 장점이 있다.

CVC법은 증발과 응축이 빠른 시간 내 (수 ms)에 이루어지는 기상합성공정이기 때문에 제조 공정 변수에 따라 합성분말의 크기, 상등이 변화된다. 주요 공정변수는 합성온도, 압력, 이송가스 유량 및 종류 등이며, 반응기 내부에서의 클러스터들의 과포화도, 충돌율, 체류시간 등에 의해 합성분말 특성을 결정된다. CVC 공정의 가장 큰 장점은 원료 전구체 선택에 따라 금속 및 세라믹의 다양한 합성분말과 분말의 특성을 제어할 수 있다. 또한 두개 이상의 전구체를 사용하여 Co-evaporation 시킨다면, intrinsic-nanocomposite 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 한편, 현재 이 공정에 사용되는 metal-organic 전구체는 대체로 고가이기 때문에 이들을 대체할 수 있는 저가의 전구체 선별과 개발이 이루어져야 할 것이다.

CVC 장비의 공정은 크게 세부분으로 구분되는데 1) 전구체를 기화시키는 기화부, 2) 기화된 전구체의 열분해 및 반응이 일어나는 반응부, 3) 과포화된 증기로부터 응축에 의한 분말을 형성하고 포집하는 포집부로 구성되어 있다. 기화부는 적절한 열원으로 저융점의 금속유기화합물을 증발시키는 부분이며, 기화

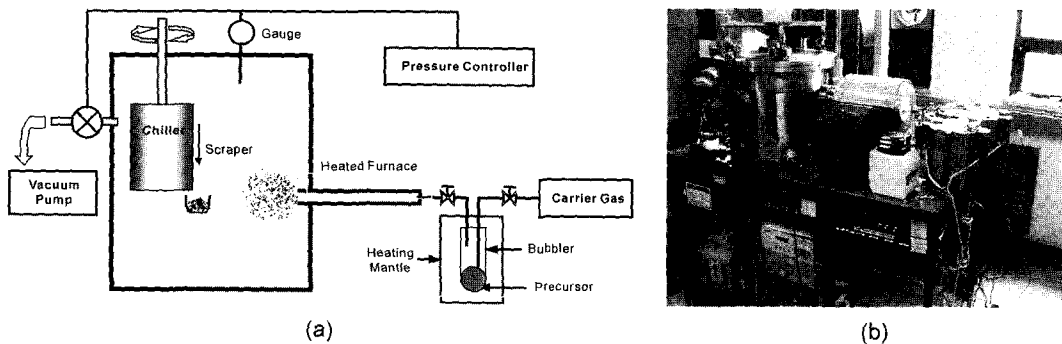


Fig. 5. KIMM 보유 화학기상응축 장비의 (a) 개략도 및 (b) 장비 외형.

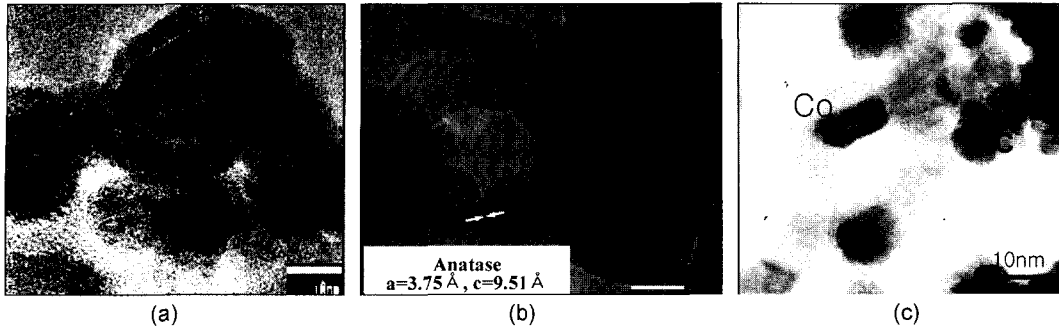


Fig. 6. CVC 공정으로 제조한 (a) core/shell 구조의 나노 Fe 분말, (b) Anatase 상을 보이는 TiO_2 분말 및 (c) WC/Co 나노복합 분말.

된 전구체는 수송가스 및 반응기체와 함께 반응기 내부로 유입되어 분해 반응하게 된다. 그림 5(b)에서는 KIMM에서 보유하고 있는 CVC 장비를 보여주고 있다.

CVC 공정에 대한 연구는 미국의 Rutgers대학의 Kear 교수그룹과 독일의 Darmstadt 대학의 Hahn 그룹이 연구가 매우 활발하다. Kear 교수그룹은 CVC 공정을 최초로 개발한 그룹으로 Si_3N_4 등 질화물과 SiC계 탄화물, ZrO_2 등의 세라믹 분말에 대한 연구를 진행하고 있다. Hahn 그룹은 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 나노복합 세라믹 분말의 합성과 합성분말의 소결거동에 대한 연구를 진행하고 있다.

국내에서는 KIMM의 나노분말재료그룹과 한양대에서 활발하게 연구를 진행하고 있다. 그림 6(a)는 KIMM에서 제조한 강자성 및 초상자성의 상이한 특성을 가지도록 제조한 core/shell 구조의 Fe 산화물 나노분말의 특성을 보여준다. 합성온도에 따라 나노 Fe 분말은 순수 bcc Fe 분말과 bcc 및 fcc 혼합분말이 형성되었다. 그림 6(b)은 CVC 공정으로 합성한 TiO_2 분말의 TEM 미세구조 결과이다. 입자크기가 60 nm인 경우에는 Rutile 상을 가졌으며, 그 이하에서는 Anatase상을 보였다. 그림 6(c)는 두개의 전구체, $\text{W}(\text{CO})_6$ 및 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 을 사용하여 제조한 고강도 초경공구 등에 응용이 가능한 20 nm급 WC/Co 나노복합분말의 제조 예를 보여 준다.

6. 결 론

본 고에서는 나노분말 제조 방법 중에서 액상법이 나 고상법에 비하여 우수한 특성을 가지며, 최근 가

장 많은 연구가 진행되고 있는 증기상응축법, 플라즈마 아크법, 전기선 폭발법 및 화학기상응축법의 원리와 최근 연구 동향에 대하여 기술하였다. 기상법으로 제조한 분말은 비교적 무응집 상태의 고순도의 나노분말을 제조할 수 있어 잠재적인 가능성이 매우 커, 고성능 고온 구조재료, 공구재료 뿐만 아니라, 고부가가치를 지니는 전기·자기·광소재 재료, 필터 및 센서, 약물전달계(Drug delivery system), 온열치료용 및 MRI 조영제 등의 바이오재료로의 응용이 기대되고, 따라서 이에 대한 연구들이 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다.

특히 현재까지 나노분말의 연구는 세라믹 분말에 대한 연구와 활용이 활발하였는데, 기상법은 세라믹 분말 아니라, 금속분말을 손쉽게 얻을 수 있을 뿐더러, 분위기 제어에 의한 다양한 산화물, 질화물, 붕화물, 황화물층으로 코팅된 core-shell 구조의 나노분말을 제조할 수 있어, 이들 나노분말을 직접 활용하는 분야에서는 수 년 내에 실용화가 이루어 질 것이라 전망된다.

참고 문헌

1. H. Gleiter, Materials Science and Engineering, **52** (1982) 91.
2. R. D. Shull, NanoStructured Materials, **2** (1993) 213.
3. R.W. Siegel, Materials Science Forum, **37** (1989) 299.
4. H. Gleiter, NanoStructured Materials, **1** (1992) 1.
5. R. A. Andrievski, Powder Metallurgy 1994(PM'94), EPMA, Paris, (1994) 1763.
6. R. Birringer, Materials Science and Engineering, **A117** (1989) 33.
7. R. J. Brook and R. Mackenzie, Materials World, **1**

- (1993) 27.
8. R. W. Siegel, *NanoStructured Materials*, **3** (1993) 1.
 9. 김병기, *최철진, 재료마당*, 14권, 7호 (2001) 45.
 10. G. K. Park and J. P. Ahn, *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, **9** (2002) 1.
 11. H. Gleiter, J. Weissmuller, O. Wollersheim and R. Wurschum, *Acta Materialia*, **49** (2001) 737.
 12. D. Michel, C. E. Krill and R. Birringer, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **250** (2002) 2003
 13. E. Bonetti, L. Savini, A. Deriu, G. Albanese and J. Moya, *ibid*, **262** (2003) 132
 14. J. Markmann, P. Buzel, R. Rosner, K. W. Liu, K. A. Padmanabhan, R. Birringer, H. Gleiter and J. W. Weissmuller, *Scripta Materialia*, **49** (2003) 637.
 15. J. F. Loffler, H. B. Braun, W. Wagner, C. Kostorz and A. Wiedenmann, *Materials Science and Engineering*, **A304-306** (2001) 1050.
 16. T. Oku, T. Nakayama, M. Kuno, Y. Nozue, L. R. Wallenberg, K. Niihara and K. Sugauma, *Materials Science and Engineering B.*, **74** (2000) 242.
 17. M. Nagxhima, T. Nakayama, S. Yamanaka, M. Fujikane, Y. Hayashi, T. Sekino, T. Kusunose and K. Niihara, *Materials Letters*, **57** (2002) 4023.
 18. J. P. Ahn, S. H. Kim, J. K. Park and M. Y. Huh, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **94** (2003) 125.
 19. K. M. Lee, W. N. Jung, S. S. Yang and K. Niihara, *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, **9** (2002) 32.
 20. S. Iijima, *Nature*, **354** (1991) 56.
 21. Z. D. Zhang, J. L. Yu, J. G. Zheng, I. Skorvanek, J. Kovac, X. L. Dong, Z. J. Li, S. R. Jin, H. C. Yang, W. Liu and X. G. Zhao, *Phys. Rev.* **B64** (2001) 024404.
 22. G. G. Lee and S. K. Lee, *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, **10** (2003) 51.
 23. Y. H. Jung, J. S. Kim, Y. S. Kwon, J.S. Kim and G.H. Rim, *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, **9** (2002) 73.
 24. Y.S. Kwon, Y.H. Jung, N.A. Yavorovsky, A.P. Illyn and J.S. Kim, *Scripta materialia*, **44** (2001) 2247.
 25. Y. Bykov, A. Ermeev, S. Egorov, V. Ivanov, Y. Kotov, V. Khrustov and A. Sorokin, *Nanostructured Materials*, **12** (1999) 115.
 26. Y. Kinemuchi, K. Ishizaka, H. Suematsu, W. Jiang and K. Yatsui, *Thin solid films*, **407** (2002) 109.
 27. W. Chang, G. Skandan, S.C. Danforth and B. Kear, *Nanostructured Materials*, **5** (1994) 507.
 28. W. Chang, G. Skandan, S. C. Danforth, M. Rose, A. G. Balogh, H. Hahn and B. Kear, *Nanostructured Materials*, **6** (1995) 321.
 29. A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glumac, B. H. Kear and R. D. Hunt, *ibid*, **11** (1999) 545.
 30. A. Sturm, U. Betz, G. Scipione and H. Hahn, *ibid*, **11** (1999) 651.
 31. Z. H. Wang, C. J. Choi, B. K. Kim, J. C. Kim and Z. D. Zhang, *J. of Metastable and Nanocrystalline Materials*, **15** (2003) 495.
 32. Z. H. Wang M. S. Hur, C. J. Choi, B. K. Kim, J. C. Kim and Z. D. Zhang, *Materials Letter*, **57** (2003) 3560.
 33. B. K. Kim, J. C. Kim, G. H. Ha, C. J. Choi and O. V. Tolochko, *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, **9** (2002) 174.