

紫外线辐照制备单分散 ZnS 纳米颗粒

罗晶武^{1,3} 莫若飞¹ 靳国强² 郭向云^{*,1}

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

(² 中国科学院山西煤炭化学研究所炭材料重点实验室, 太原 030001)

(³ 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 以硫代硫酸钠和乙酸锌为反应物、柠檬酸为调控剂, 在紫外光辐照下制备出单分散的 ZnS 纳米颗粒。采用 XRD、TEM、低温氮吸附-脱附、HRTEM 和 EDS 等方法研究了反应物浓度、辐照时间和柠檬酸用量等因素对产物颗粒尺寸和分布的影响。结果表明, 随着反应时间延长, 产物收率增高, 平均晶粒度增大, 比表面积变小。反应物浓度对产物组成和比表面积有较大影响, 但对产物的平均晶粒度影响不大。适量添加柠檬酸, 有利于制备单分散的 ZnS 纳米颗粒。

关键词: ZnS; 单分散纳米颗粒; 紫外辐照

中图分类号: O614.24⁺1; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1084-05

Preparation of Monodispersed ZnS Nanoparticles by Ultraviolet Irradiation

LUO Jing-Wu^{1,3} MO Ruo-Fei¹ JIN Guo-Qiang² GUO Xiang-Yun^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(²Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(³Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: Monodispersed ZnS nanoparticles were prepared under ultraviolet irradiation by using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as reactants, citric acid as controlling agent. The as-prepared samples were characterized by means of XRD, transmission electron microscopy (TEM), low temperature N_2 adsorption-desorption, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results show that with prolonging the reaction time the ZnS yield and average particle size increase while the specific surface area decreases. The reactant concentrations have significant influence on the composition and specific surface area of the samples, but little influence on their average size. Employing appropriate amount of citric acid in the reactant solution is favorable to the formation of monodispersed ZnS nanoparticles.

Key words: zinc sulfide; monodispersed nanoparticle; ultraviolet irradiation

ZnS 是一种重要的 II-VI 族半导体化合物, 室温下(300 K)禁带宽度为 3.7 eV, 在平面显示、红外窗口材料、荧光材料、传感器及光催化等领域有广泛的应用^[1,2]。纳米 ZnS 的性能和颗粒尺寸与形貌密切相关。因此, 制备颗粒尺寸和形貌可控的纳米 ZnS 是相关领域的研究热点之一。为了获得不同结构、形貌

和颗粒尺寸的纳米 ZnS 材料, 人们开发了多种制备技术。这些技术包括气相沉积法^[3]、水热法^[4,5]、溶剂热法^[6,7]、溶胶-凝胶法^[8]、均匀沉淀法^[9]及微波辐射^[10]、 γ 射线辐射^[11,12]和紫外线辐射法^[13]。

单分散的 ZnS 纳米颗粒对于降低表面光散射、提高材料填充密度和发光效率具有重要的作用^[7],

收稿日期: 2008-02-18。收修改稿日期: 2008-03-24。

*通讯联系人。E-mail: xyguo@sxicc.ac.cn; Tel: 03514065282

第一作者: 罗晶武, 男, 34 岁, 硕士研究生; 研究方向: 硫化锌纳米材料。

因此其制备倍受关注。根据 LaMer 成核理论^[14], 获得单分散颗粒的关键是控制沉淀物离子在溶液中的过饱和度, 实现一次成核, 使这些晶核能够均匀长大, 同时还要阻止晶粒之间的团聚形成不同尺度的次级颗粒。目前, 单分散 ZnS 纳米颗粒制备方法主要有溶剂热法^[7]、辐射法^[11]、均匀沉淀法^[9]等, 由于均匀沉淀法具有成本低和操作简单等优点, 因而被认为是一种较有前途的制备方法。在均匀沉淀法中, 通常有两种方法控制 ZnS 颗粒尺寸, 一是控制溶液中 S^{2-} 浓度, 如使用硫代乙酰胺作为硫源来合成单分散 ZnS 纳米颗粒^[9,15]。为了控制晶体的生长过程, 通常还需要使用各种表面修饰剂^[16,17]。另一种是控制 Zn^{2+} 的浓度, 如采用配合剂等^[18]。无论是控制阳离子, 还是控制阴离子, 在制备过程中都存在一些问题。如在采用硫代乙酰胺制备 ZnS 过程中, 反应温度对 ZnS 晶体的生长影响很大, 因此常规加热方法, 很难控制 ZnS 晶体的生长过程, 因而难以对 ZnS 纳米颗粒的尺寸和分布进行控制。近年来, 人们发现采用各种辐射的方法, 可以较好地控制 ZnS 纳米颗粒的尺寸和分布。例如 Xue 等^[11]使用 γ 射线辐射法, 以 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 和 $ZnCl_2$ 为反应物, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面修饰剂, 在水溶液中制备出单分散的 ZnS 纳米球; Marandi 等^[19]用紫外光辐照方法, 以 $CdSO_4$ 和 $Na_2S_2O_3$ 为反应物, 巯基乙醇为表面修饰剂, 在水溶液中合成 CdS 纳米颗粒; Ichimura 等^[13]利用此方法沉积形成 CdS、ZnS 薄膜。

紫外光辐照法的最大优点在于可对反应过程进行控制。本课题组曾用紫外辐照方法合成了单分散钨酸钠纳米颗粒^[20]。本研究采用紫外光为反应驱动力, 以硫代硫酸钠和乙酸锌为反应物, 考察了光照时间、溶液浓度等因素对 ZnS 纳米颗粒生长过程的影响。同时, 还通过柠檬酸对溶液中锌离子浓度进行控制, 考察了柠檬酸用量对 ZnS 纳米颗粒的尺寸和分布的影响, 并运用 XRD、TEM、低温氮吸附-脱附、HRTEM 和能量色散 X 射线光谱(EDS)等手段对所得样品进行表征。

1 实验部分

1.1 ZnS 纳米颗粒的制备

试剂柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, 北京化工厂)为化学纯, 乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, 天津市北辰方正试剂厂)和硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, 天津市大化实验厂)为分析纯。

将 50 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸锌($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)水溶液与 25 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)水溶液混合, 充分搅拌后再与 50 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 至 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)溶液混合, 其中乙酸锌和硫代硫酸钠物质的量的比为 1:1。搅拌均匀后, 移至紫外光反应器中, 汞灯波长为 254 nm, 功率为 1 kW, 反应时置于液面 25 cm 上方, 在 Ar 保护下反应一定时间, 减压过滤、蒸馏水洗涤、100 °C 空气中干燥得到 ZnS 纳米颗粒。

1.2 分析与表征

XRD 分析使用日本理学公司(RIGAKU)D/max-rB X 射线衍射仪, Cu $K\alpha$ 射线、波长 $\lambda=0.15418 \text{ nm}$ 、靶电压 40 kV、靶电流 100 mA、石墨单色器、闪烁计数器、扫描范围 $2\theta: 10^\circ \sim 80^\circ$ 。低温氮吸附使用 Tristar3000 型自动氮吸附仪(美国 Micromeritics 公司)在 77 K 下测定。TEM 分析使用日本 H-600 型透射电子显微镜, 加速电压 75 kV。HRTEM 分析采用 JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜观察样品的微观结构, 加速电压为 200 kV。EDS 分析使用 JEOL-2010 型高分辨透射电子显微镜自带的能量色散 X 射线光谱(EDS)仪, 加速电压为 200 kV。测定溶液 pH 值使用上海理达仪器厂 PHS-25 型 pH 计。

2 结果与讨论

2.1 反应物浓度对产物组成和颗粒尺寸的影响

图 1 是不同反应物浓度下反应 3 h 得到的样品的 XRD 图。从图 1 可知, 当溶液中 Zn^{2+} 和 $S_2O_3^{2-}$ 离子浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 谱图中除了在 28.2° 、 47.0° 和 56.0° 处立方闪锌矿结构的 ZnS 特征衍射峰外, 还在 23.1° 处出现少量单质硫特征衍射峰。而当反应物

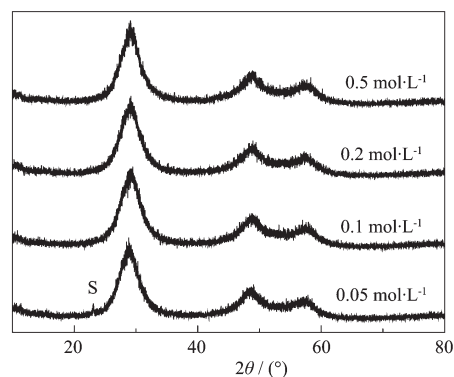


图1 不同反应物浓度下产物的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the samples prepared at different reactant concentrations

浓度大于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 谱图中在 23.1° 处硫的特征衍射峰消失, 仅留下 28.2° 、 47.0° 和 56.0° 处立方闪锌矿结构的 ZnS 特征衍射峰。本工作中, 体系的 pH 值均大于 6。在此条件下, 硫代硫酸钠能够稳定存在, 很难发生分解反应。因此, 形成 ZnS 所需要的 S^{2-} 离子不能通过硫代硫酸钠分解的方式来获得。Ichimura 等^[13]研究表明, 硫代硫酸钠在紫外线辐照下, 首先发生分解反应, 形成 S 和 SO_3^{2-} 。然后 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 之间在发生反应形成 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, 同时释放出 2 个电子, 或者 2 个 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 之间再发生反应形成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, 释放出 2 个电子。单质硫得到上述反应释放的电子形成 S^{2-} , 与溶液中 Zn^{2+} 结合形成 ZnS 晶核。当体系中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子浓度过低时, 如低于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子被转化成 S 和 SO_3^{2-} , 体系中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子浓度相对较低。因此, 它们之间或与 SO_3^{2-} 之间反应释放电子的机会减小, 从而导致体系中溶剂化电子数目减少, 致使部分单质硫不能获得电子转化为 S^{2-} , 因而产物中存在少量单质硫。随着体系中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子浓度增高, 溶剂化电子数目增多, 硫代硫酸钠光解形成的单质硫被有效地转化成 S^{2-} , 因此产物中只有 ZnS 相。

在样品的 XRD 图中, ZnS 衍射峰出现明显的宽化, 表明本实验获得的 ZnS 颗粒尺寸较小。采用 DebyeScherrer 公式对不同反应物浓度下所得产物 (111) 晶面的平均晶粒度进行估算, 结果如图 2a 所示。由图知, 不同反应物浓度获得的产物晶粒度均在 2.7 nm 左右, 即反应物浓度对产物 ZnS 平均晶粒度影响不明显。然而, 低温氮吸附表征结果表明, 产物的比表面积随浓度的增加而迅速减小(图 2b)。这一结果表明 ZnS 晶粒之间可能发生某种团聚, 形成尺度较大的次级颗粒, 次级颗粒的尺度与体系中反应物浓度关系密切, 反应物浓度过大容易导致产物团

聚^[21]。当反应物浓度较低时, 体系中反应形成的 ZnS 晶粒数目较少, 它们之间相互碰撞几率较低, 因此, 团聚形成次级颗粒的机会较少。随着体系中反应物浓度的增加, 生成的 ZnS 晶粒数量明显增加, 颗粒之间碰撞、团聚形成次级颗粒机会变大, 同时次级颗粒尺寸变大。次级颗粒尺寸变大可导致样品比表面降低。

为了验证产物中 ZnS 晶粒团聚行为, 对不同浓度下产物进行电子显微镜观测。图 3 是反应物浓度分别为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 所得产物的 TEM 照片。可以看出, 当反应物浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 产物主要是一些大小不均匀, 粒径分布(约 270 个粒子)在 10~30 nm 之间的球形纳米颗粒; 当浓度提高到 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 产物中的颗粒形貌发生明显变化, 球形颗粒间相互粘结, 形成具有不同长径比的不规则颗粒, 颗粒的直径 20~30 nm, 长度 30~50 nm。TEM 结果表明, 在本实验浓度范围内, 得到的硫化锌颗粒尺寸均位于纳米尺度范围, 但比 XRD 计算的平均晶粒度大一个数量级。

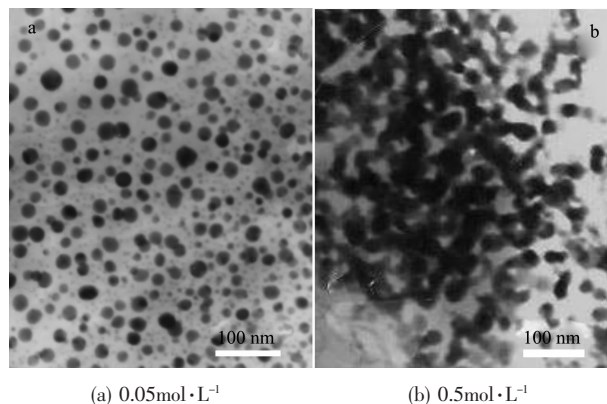
(a) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 3 不同反应物浓度下纳米 ZnS 颗粒 TEM 照片

Fig.3 TEM images of the samples prepared at different reactant concentrations

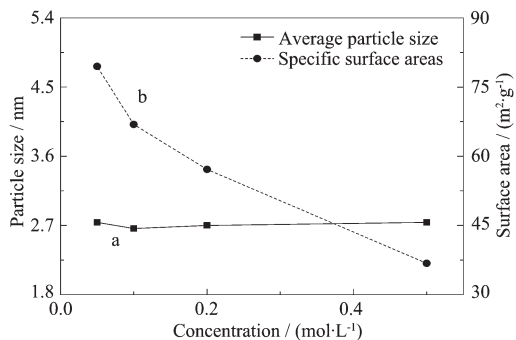


图 2 不同浓度下产物的平均晶粒度和比表面积

Fig.2 Average particle sizes and specific surface areas of the samples at different reactant concentrations

采用高分辨电子显微镜进一步观测这些纳米颗粒发现, 这些直径为数十纳米的颗粒是由直径为 2~5 nm 的 ZnS 晶粒组成, 晶粒中相邻晶格条纹间距为 0.31 nm, 对应于 ZnS 立方结构(111)晶面的晶面间距, 如图 4a 所示。相应的 EDS 结果显示(图 4b), 这些纳米颗粒中仅包含硫和锌两种元素, 且两种元素的物质的量的比为 1:1, 进一步证实了所观测的纳米颗粒是 ZnS 晶体。电镜结果表明, 本实验得到的 ZnS 纳米颗粒为多晶结构, 其晶粒尺寸在 2~5 nm 范围之间, 这些晶粒由于具有较高的表面能, 会进一步团聚形成较大的次级颗粒。次级颗粒的尺寸和形貌与

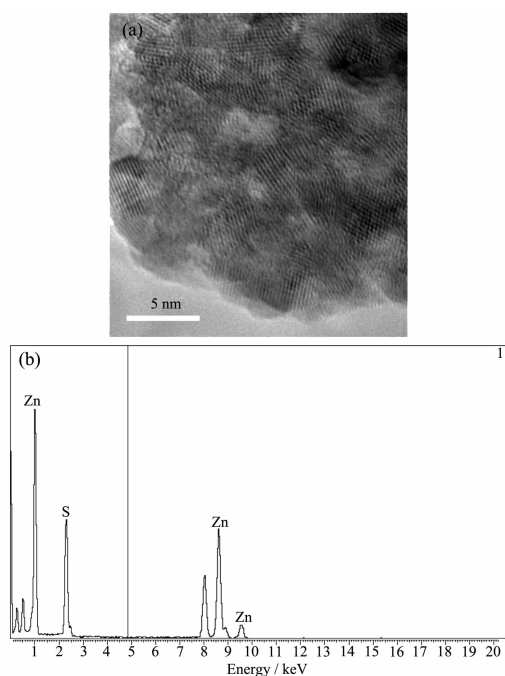


图 4 ZnS 纳米颗粒的 HRTEM 图(a)和 EDS 图(b)

Fig.4 HRTEM image and EDS result of the ZnS nanoparticles

反应物浓度有关。反应物浓度较低时,主要形成直径在 10~30 nm 范围内的球形颗粒;随着反应物浓度的进一步提高,次级颗粒再发生团聚,形成尺度更大的颗粒。

2.2 反应时间对产物的影响

由于晶核的形成和生长都与反应时间有关,我们研究了反应时间对平均晶粒度与比表面积的影响。在没有紫外光辐照的条件下,将两种反应物溶液放置较长时间(24 h 以上)或在 60 °C 下加热数小时,均没有 ZnS 形成。紫外线照射小于 0.5 h,生成的 ZnS 非常少。当辐照时间达到 0.5 h 后,溶液颜色由无色变成咖啡色,同时变浑浊。本实验考察的反应时间分别为 0.5、1、2 和 4 h,浓度均为 0.2 mol·L⁻¹。采用 Debey-Scherrer 公式计算不同反应时间所得样品的平均晶粒度,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,反应时间从 0.5 h 延长到 4 h,ZnS 平均晶粒度由 2.3 nm 增大到 2.6 nm。这表明在实验条件下,ZnS 晶粒长大到一定程后,基本保持不变。随着反应时间从 0.5 h 延长至 4 h,产物的收率由 5% 增加至 30%。

不同反应时间产物 BET 结果(图 5)表明,反应时间从 0.5 h 延长到 4 h,其比表面积从 89 m²·g⁻¹ 降低到 46 m²·g⁻¹,即比表面积发生了显著的降低。这一结果表明,随着反应时间的延长,尽管 ZnS 晶粒自

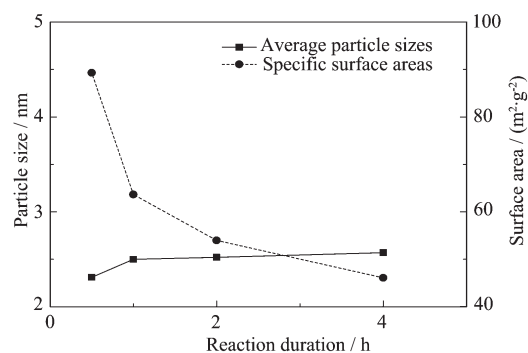


图 5 不同反应时间下产物的平均晶粒度和比表面积

Fig.5 Average particle size and specific surface areas of the samples at different reaction time

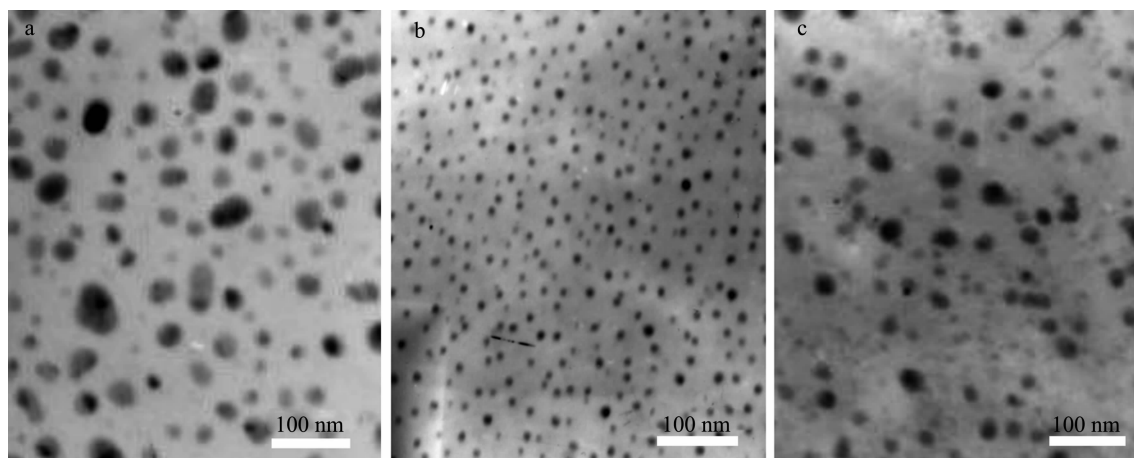
身生长缓慢,但晶粒和晶粒之间的团聚在增加,形成了尺寸较大的次级颗粒,因而比表面积迅速降低。

2.3 柠檬酸的添加量的影响

在实验中发现,紫外光辐射能够有效地控制 ZnS 的晶粒度,但不能抑制晶粒间的团聚。由于团聚程度不同,因此难以获得尺寸较窄的纳米颗粒。本课题组在制备钨酸纳米颗粒时使用柠檬酸做配体,曾得到单分散的纳米颗粒^[20]。因此,我们在体系中引入柠檬酸,通过与锌离子配位,对溶液中 Zn²⁺ 浓度进行控制,改变 ZnS 晶核的形成和生长化学环境,以期得到尺寸分布较窄的纳米颗粒。

在反应物浓度为 0.2 mol·L⁻¹,反应时间为 3 h 条件下,考察了不同柠檬酸加入量对产物结构和形貌的影响。图 6 是几种典型情况下所得样品的 TEM 图片。从图中可以看出,不加柠檬酸时,产物颗粒分布范围较宽,主要是由 10~50 nm 颗粒组成;当柠檬酸与锌离子的物质的量的比($n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}}$)为 0.5 时,产物颗粒分布明显变窄,主要集中在 10 nm 左右;而当 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}}=0.8$ 以上,产物颗粒分布又重新变宽。

加入的柠檬酸与 Zn²⁺ 形成配合物,降低了溶液中 Zn²⁺ 的浓度,使产物平均晶粒度增大。柠檬酸与 Zn²⁺ 形成配合物,除了与柠檬酸加入量有关外,还与溶液的 pH 值有关。据文献报道^[22],根据溶液的 pH 值不同,柠檬酸与 Zn²⁺ 在溶液中能形成不同形式的配离子。 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}} < 0.5$ 时,由于柠檬酸量过少,其络合控制效果不明显,产物颗粒分布较宽; $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}} = 0.5$ 时,溶液的 pH 值为 3.0,溶液中配离子主要以 $\text{Zn}(\text{Cit})_2^{4-}$ 形式存在。由于 $\text{Zn}(\text{Cit})_2^{4-}$ 具有相对较高的稳定常数,因而能对溶液中的 Zn²⁺ 进行有效地控制; $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}} = 0.8$ 时,溶液的 pH 值为 2.5。此时,溶液中 Zn²⁺ 以游离态或不稳定的配离子如 ZnH_2Cit^+ 、 ZnHCit 等形式存在,



(a) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}}=0$; (b) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}}=0.5$; (c) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}}=0.8$

图 6 不同柠檬酸加入量时产物的TEM 照片

Fig.6 TEM images of the samples prepared at different additive amounts of citric acid

即柠檬酸不能很好地对溶液中 Zn^{2+} 进行控制, 导致颗粒尺寸分布变宽。当 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}} > 1$ 时, 溶液 pH 值进一步下降, 硫代硫酸钠在酸性条件下分解, 导致产物中出现单质硫。因此当 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{Zn}} = 0.5$ 时能获得较窄的颗粒尺寸分布。

3 结 论

采用紫外辐照法, 以硫代硫酸钠和乙酸锌为反应物, 柠檬酸为配体对溶液中锌离子浓度进行控制, 通过简单的水溶液合成路线制备出单分散 ZnS 纳米颗粒。通过控制紫外辐照时间和反应物浓度可以对 ZnS 纳米颗粒的平均晶粒度进行有效调控, 但不能有效控制颗粒间的团聚; 加入适量的柠檬酸后可以有效控制颗粒间的团聚, 得到尺寸分布较窄, 粒径约 10 nm 左右的单分散纳米颗粒。

参考文献:

- [1] Trindade T, O'Brien P, Pickett N L. *Chem. Mater.*, **2001**, **13**: 3843~3858
- [2] Hu P A, Liu Y Q, Cao L C, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:936~938
- [3] Fang X H, Bando Y H, Golberg D, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(24):8469~8474
- [4] Jiang C L, Zhang W Q, Qian Y T, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2007**, **103**(1):24~27
- [5] Yue G H, Yan P X, Yan D, et al. *Appl. Phys. A*, **2006**, **84**: 409~412
- [6] Yao W T, Yu S H, Wu Q S. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**: 623~631
- [7] Zhang Y, Peng Q, Li Y D, et al. *Chem. Lett.*, **2004**, **33**(10): 1320~1321
- [8] Vesna S, Thomas H E, Alain C, et al. *Mater. Lett.*, **1997**, **31**: (1~2):35~38
- [9] Mumby W D, Matijevic E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1984**, **80**:563~570
- [10] Liao X H, Zhu J J, Chen H Y. *Mater. Sci. Eng. B*, **2001**, **85**: 85~89
- [11] Xue X, Chen J F, Hu Y. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**:115~118
- [12] Yin Y D, Xu X L, Ge X W, et al. *Radiat. Phys. Chem.*, **1999**, **55**(3):353~356
- [13] Ichimura M, Goto F, Ono Y, et al. *J. Cryst. Growth*, **1999**, 198/199:308~312
- [14] LaMer V K, Dinegar R H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, **72** (11):4847~4854
- [15] Berlier G, Meneau F, Sankar G, et al. *Res. Chem. Intermed.*, **2006**, **32**(7):683~693
- [16] ZHANG Dong-Feng(张东风), ZHANG Ya-Hui(张亚辉), GUO Lin(郭林), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(12):1985~1988
- [17] GUO Lei(郭磊), CAI Xiao-Jing(蔡晓晶), CHEN Su(陈苏), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(9):1577~1581
- [18] Li Z, et al. *J. Alloys Compd.* (2007), doi:10.1016/j.jallcom, **2007**.09.075
- [19] Marandi M, Taghavinia N, Zad AI, et al. *Nanotechnology*, **2005**, **16** (2):334~338
- [20] MO Ruo-Fei(莫若飞), JIN Guo-Qiang(靳国强), GUO Xiang-Yun(郭向云), *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(1):111~116
- [21] ZHU Zhen-Feng(朱振峰), GENG Chun-Lei(耿春磊), ZHU Min(朱敏), et al. *Rare Metal Mat. Eng. (Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng)*, **2007**, **36**(A02):141~144
- [22] Ishizaki T, Ohtomo T, Sakamoto Y, et al. *Mater. Trans.*, **2004**, **45**(2):277~280