

강유전 고분자 박막의 상전이 특성

박철우¹, 정치섭^{2,a}

¹ 청주대학교 레이저광정보공학과

Phase Transition Properties of Ferroelectric Polymer Films

Chul-Woo Park¹ and Chi-Sup Jung^{2,a}

¹ Department of Laser and Optical Information Technology, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received December 18, 2013; Revised January 16, 2014; Accepted January 24, 2014)

Abstract: Phase transition properties of the copolymer films of polyvinylidene fluoride (PVDF) and trifluoroethylene(TrFE), P(VDF-TrFE), were studied with X-ray diffraction (XRD) and polarization modulated ellipsometry (PME). XRD studies on both Langmuir-Blodgett (LB) films and spin coated films exhibit conversions from ferroelectric phase to paraelectric phase at $108\pm 2^\circ\text{C}$ on heating and paraelectric phase to ferroelectric phase at $78\pm 2^\circ\text{C}$ on cooling. The presence of the ferroelectric-paraelectric phase transition is also confirmed by the PME technique for the first time in this study. PME was proved to be a very sensitive tool in the measurement of the structural changes at the nano-thickness films.

Keywords: Langmuir-Blodgett, P(VDF-TrFE), Ferroelectric, Phase transition, XRD, Ellipsometry

1. 서론

본 연구에서는 PVDF (polyvinylidene fluoride)에 TrFE (trifluoroethylene)가 공중 합체된 강유전 고분자 P(VDF-TrFE) 박막에서의 상전이를 다루었다. P(VDF-TrFE)는 강유전성 특성을 가지고 있어 지난 40년간 비휘발성 메모리, 압전 변환기, 적외선 센서 [1], 캐패시터 [2] 등 수많은 산업적 응용가치 때문에 꾸준히 연구되어 왔다.

이 P(VDF-TrFE)의 강유전성은 분자 구조상 큰 분극을 유도하는 β 상의 분자 구조에 기인한다. 강유전 고분자 P(VDF-TrFE) 구조에서 발견되는 대표적인 상은 all trans (TTTT) 구조의 β 상과 trans-gauch

(TG \overline{TG})의 α 상을 들 수 있다 [3,4]. 이중 β 상은 전기적 음성인 불소에서 전기적 양성인 수소 쪽으로 배열되는 분극을 가지고 있어 강유전 특성의 기원을 이루고 있다. 비선형 광학 효과의 산업적 응용으로써 소재가 가져야 할 가장 중요한 특성은 큰 비선형성을 들기도 하지만, 그에 못지않게 중요한 것이 바로 시간 안정성 [5]이다. 기존의 스핀 코팅, 극화 (poling) 과정을 거친 박막의 경우 시간이 지남에 따라 극화된 쌍극자들은 열적 요동에 의해 원래의 무질서 상태로 이완된다. 이러한 이완을 억제하기 위해 가교화나 내부전기장을 이용한 방법 [6-8], 극화 [9] 과정 등 여러 시도가 있었으나 아직도 산업화를 위한 요구에는 미치지 못하는 실정이다. 극화 과정을 거치지 않고도 견고한 비중심 대칭 구조를 만족하기 위한 방법으로 우리는 이 연구에서 LB (langmuir-blodgett) 방법을 사용하였다. LB 방법이란 양친매성 분자들을 수면 상에 분산한 후, 물리적인 방법으로 압축하여 유기 단분자막을 형성한 후, 단분자막을 고체 기판 위로 한

a. Corresponding author: csjung@cju.ac.kr

층 씩 이전시켜 다층의 박막을 제조하는 방법이다 [10]. P(VDF-TrFE) 고분자는 비록 분자 구조상 양친매성은 부족하지만 별도의 특별한 과정을 거쳐 1995년 처음으로 LB 박막 [11]으로 만들어질 수 있었다.

이렇게 만들어진 박막 (fresh 박막)에서는 α 상과 β 상이 모두 공존하나 XRD 측정 결과, 주로 β 상 분포가 많은 것으로 알려졌다 [12]. Fresh 박막에서의 β 상 분포 정도에 대해서는 아직 많은 연구가 없어 정확히 알 수 없으나, 열처리 과정을 거칠 경우 강유전 특성과 구조의 안정성을 증대시키는 것은 이미 잘 알려진 사실 [13]이다. 기존 이 박막에 대한 상전이 특성 연구는 주로 온도에 따른 capacitance [14], pyroelectric [15], 전기광학상수 [16]의 열적 hysteresis를 분석하여 이루어졌다. 그러나, 이 연구에서는 출력이 전압으로 측정되므로 박막 양면에 전극을 올려야 한다는 실험적 한계를 가지고 있었다. 이 경우 열 인가 과정에서 전극과 박막의 열팽창 계수의 차이 때문에 박막에서 국소적 구조 붕괴가 유발될 수 있으며, 이로 인해 상전이 측정에 있어 오류를 야기할 수도 있다 [17].

본 연구에서는 전극 없이도 P(VDF-TrFE) LB 박막과 스핀 코팅 박막 [18] 모두에서 상전이 측정이 가능하도록 X-선 회절 (X-ray diffraction, XRD)과 편광변조타원 (polarization modulated ellipsometry, PME) 방법을 도입하였다. 과거에도 XRD 방법을 이용한 P(VDF-TrFE) 상전이 연구 [19]는 있어왔으나 우리는 이 연구에서 여러 두께의 LB 박막과 스핀 코팅된 박막까지 연구 범위를 넓혀 조사함으로써 각 박막에서의 상전이 특성 차이를 알아보았다. 또한, 우리는 이 분야 연구에서는 처음으로 PME 방법을 사용하여 P(VDF-TrFE) 박막에서의 상전이를 연구하였다.

PME 방법은 입사광의 위상을 광탄성변조기를 통해 변조시켜 박막의 광학상수를 측정하는 방법으로 실시간적으로 변하는 박막의 구조 변화, 두께 변화, 굴절률 변화를 측정하는데 특히 유용하게 사용될 수 있다. 우리는 이러한 PME 방법의 실시간 측정 능력을 이용하여 상전이를 연구함으로써 기존의 방법으로 알아내지 못한 상전이 특성을 알아보고, 이로부터 PME 측정 방법의 우수성과 차별성을 밝힐 것이다.

2. 실험 방법

2.1 P (VDF-TrFE) LB박막 시료 제작 및 실험 방법

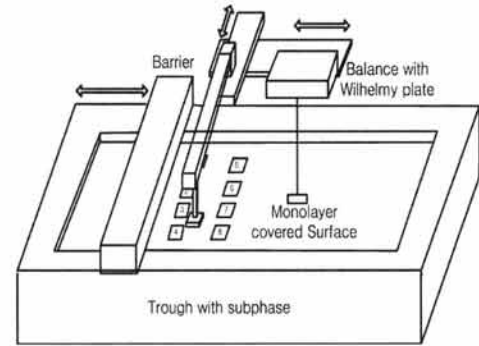


Fig. 1. Film transfer system for the fabrication of P(VDF-TrFE) Langmuir-Blodgett film.

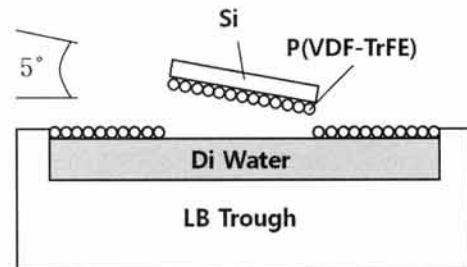


Fig. 2. The sketch for Langmuir-Schaefer transfer method.

연구에 사용된 시료는 Solvay사의 강유전성 고분자인 P(VDF-TrFE) (70 : 30 mol%)이며 극성 용매인 DMSO (dimethylsulfoxide)에 용해시켜 무게비 0.05 wt%로 제작하였다. 이 시료는 자성 막대를 사용하여 24시간 이상 충분히 교반하였고, 시료의 불순물을 제거하기 위해 실험 직전에 0.2 μm PVDF 필터 (syringe filter)를 사용하여 1회 필터링을 시행하였다.

그림 1은 LB 박막을 이전하기 위한 실험 장치도이다. 테프론 재질의 LB trough (1,000 cm^3)에 2차 증류수를 가득 채우고, 그 위에 완전히 용해된 P(VDF-TrFE)를 마이크로피펫을 사용하여 100 ml/min의 속도로 총 3 ml를 균일하게 떨어뜨렸다. 용매를 증발시키기 위해 30분 동안 안정화 시간을 가진 후에 표면압이 5 dyne/cm 가 되도록 배리어를 0.5 mm/s의 속도로 압축시켰다. LB 박막 이전은 그림 2와 같이 수평전이 (Langmuir-Schaefer) 방법을 사용했고, 이때 박막과 실리콘 기판 사이의 각도는 약 5°를 유지하였다. 우리는 이미 brewster angle microscope를 이용하여 물 위에 형성된 P(VDF-TrFE) 막이 매우 rigid함을 보였다 [20]. 이에 따라 우리는 그림 1에서 보인 바와 같이

기관 면적에 해당하는 부분을 순서적으로 이전함으로써 다층박막을 만들 수 있었다. 이때 기관의 이동, 박막 이전 과정 등은 HP-VEE 프로그램을 이용하여 컴퓨터로 제어하였다.

2.2 P(VDF-TrFE) 스핀 코팅 박막 시료 제작 및 실험 방법

시료는 LB 박막과 동일한 시료를 사용하였으며 용매인 N-N-dimethylformamide (DMF)에 용해시켜 무게비 3 wt%로 제작하였다. 이 시료는 자성 막대를 사용하여 24시간 이상 충분히 교반하였다.

스핀 코팅에 사용된 장비는 Midas System사의 spin coater (Spin-3000D)로써 실리콘 기관 위에 P(VDF-TrFE) 3 wt%를 50 μ 를 뿌린 후 회전시켜 스핀 코팅 박막을 제작하였다. 막의 두께는 spin coater의 회전 속도와 회전 시간을 조정하여 조절하였다.

2.3 XRD를 이용한 상전이 특성 측정 방법

그림 3은 XRD의 실험 장치도이다. RIGAKU사의 XRD (SmartLab 3 kW)를 사용하였다. 각도는 17°부터 21°까지 4° 측정하였으며 슬릿 사이즈는 5 mm로 모두 동일하게 고정시켰다. 시편의 온도는 power supply를 이용하여 ceramic heater로 상온 25°C에서 135°C까지 10°C격으로 온도 상승과 하강을 하였으며, 온도 측정은 thermocouple을 사용하였고, 온도를 외부와 차단하기 위해 ceramic heater에 작은 덮개를 덮었다. XRD 측정은 온도를 상승 또는 하강한 후 충분한 시간을 유지함으로써 온도 안정화 상태에서 실시하였다. Power supply와 data acquisition은 HP-VEE 프로그램을 이용하여 컴퓨터로 제어하였다.

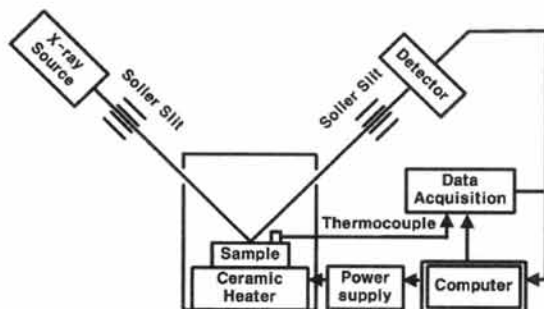


Fig. 3. Schematic diagram of phase transition measurement using X-ray diffractometer.

2.4 Polarization modulated ellipsometry (PME)를 이용한 상전이 특성 측정 방법

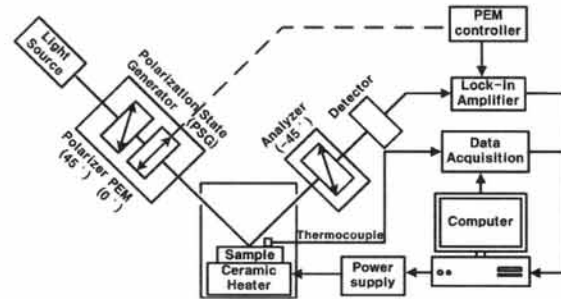


Fig. 4. Schematic diagram of phase transition measurement using polarization modulated ellipsometer.

그림 4는 PME의 실험 장치도이다. 입사각은 60°로 하였으며, 입사광은 He-Ne 레이저 (5 mW, 632.8 nm)를 사용하였으며 편광자 (+45°)와 검광자 (-45°)로 Glan-Thomson 편광자를 사용하였다. 편광된 광의 변조를 위해 HINDS사의 광탄성변조기 (PEM90)를 사용하였다. 시편의 온도는 power supply를 이용하여 ceramic heater로 상온 25°C에서 135°C까지 0.1°C/s 속도로 온도 상승과 하강을 하였으며, 온도 측정은 thermocouple을 사용하였고, 온도를 외부와 차단하기 위해 ceramic heater에 작은 덮개를 덮었다. PEM에 의한 변조 주파수 (50 kHz)와 관련된 신호만을 SRS사의 lock-in amplifier (SR-850)를 이용하여 실시간으로 측정하였다. 이 모든 시스템은 HP-VEE 프로그램을 이용하여 컴퓨터로 제어하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD를 이용한 강유전 고분자의 상전이 측정

그림 5는 열처리 후 P(VDF-TrFE) 10층 LB 박막에서 측정된 온도에 따른 XRD 결과이다. 상온에서는 P(VDF-TrFE)의 XRD peak가 $2\theta = 19.7^\circ$ ($d = 0.45$ nm)에서만 측정되어 박막의 결정상이 β 상임을 알 수 있었다. 그러나 온도가 증가됨에 따라 80°C~100°C에서는 18° ($d = 0.48$ nm)와 19.7° 두 곳에서 peak가 관측되어 위 온도 구간에서는 강유전-상유전 특성이 공존함을 알 수 있었다.

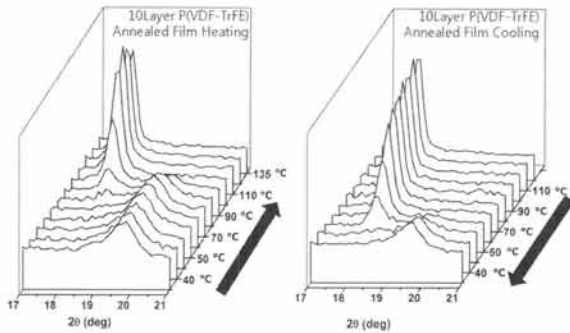


Fig. 5. Temperature dependence of XRD data obtained from a 10 layer annealed LB film.

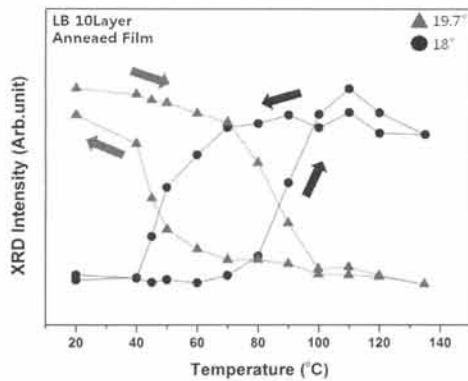


Fig. 6. Temperature dependence of XRD intensity obtained from a 10 layer annealed LB film.

110°C 이상에서는 XRD peak가 18°에서만 관측되어 박막의 결정상이 완전히 상유전의 α상으로 전이됨을 보여주었다. 온도 하강 시에도 상전이는 반대과정의 상전이가 관측된다. 그러나 그림 5에서 보듯 상전이는 상승 시에 비해 훨씬 낮은 온도에서 일어남을 볼 수 있다. 70°C ~ 50°C 온도 구간에서 상유전-강유전 공존 구간이 관측되며 50°C 이하에서 완전한 강유전 특성이 관측된다.

그림 5는 10° 간격으로 측정된 XRD 결과 이므로 상전이 온도를 이 그림으로만 측정하기가 쉽지 않아 보인다. 그러나 그림 6에서 보듯 β상 (19.7°)과 α상 (18°)에 대한 온도별 XRD intensity 변화를 보면 이 박막에서의 상전이 현상을 확인하기가 보다 용이하다. 온도 상승 시에는 두 그래프 모두 100°C 부근에서 급격한 기울기 변화를 보여 상유전상으로서의 전이를 보여주고 있으며, 하강 시에는 70°C 부근에서 기울기의 변화를 보여 강유전상으로서의 전이를 확인시켜

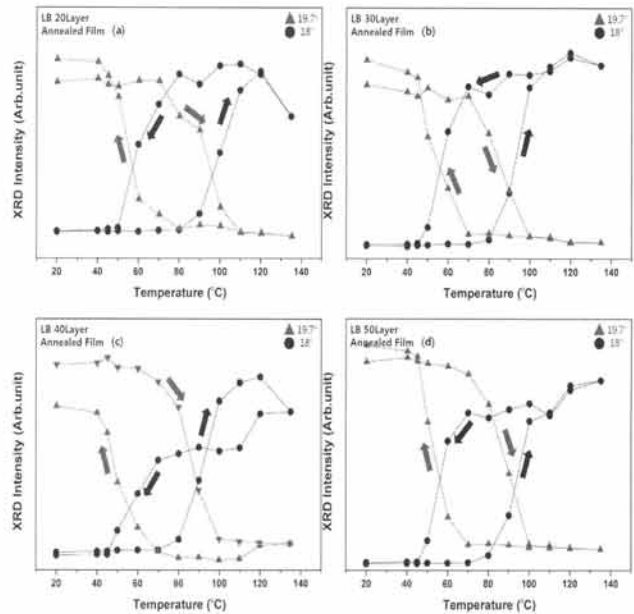


Fig. 7. Temperature dependence of XRD intensity obtained from a (a) 20 layer annealed LB film, (b) 30 layer, (c) 40 layer, and (d) 50 layer.

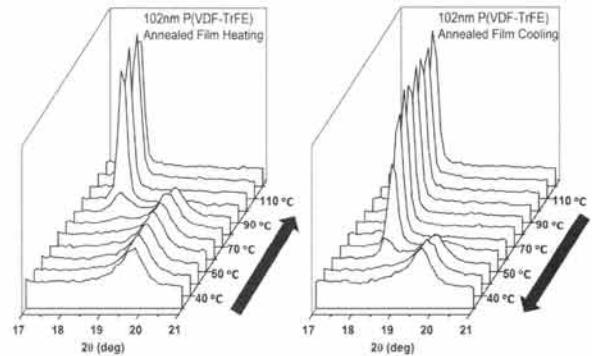


Fig. 8. Temperature dependence of XRD data obtained from a 102 nm annealed spin coated film.

주고 있다. 박막 두께에 따른 상전이 현상의 변화를 보기 위해 우리는 20, 30, 40, 50층에서의 상전이를 10층 박막에서 측정된 방법과 동일하게 적용시켜 보았다.

그림 7은 이 실험의 결과를 보여주는 그림들로 실험적 오차를 감안한다면 상전이나, 전이 온도, 강유전-상유전 공존 구간 등에 관한 측정에서 큰 변화가 없음을 확인시켜 준다. 상전이 온도는 시료, 환경 등 실험 조건에 따라 민감하게 변하므로 상전이 온도 측정은 연구마다 약간의 오차는 발생할 수 있다. 이를 고

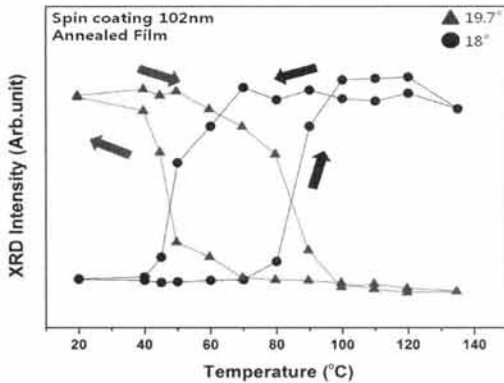


Fig. 9. Temperature dependence of XRD intensity obtained from a thermally annealed spin coated film with a thickness of 102 nm.

려하면 우리의 결과는 이전의 상전이 결과 [21]와 매우 잘 일치한다고 볼 수 있다. 우리는 스핀 코팅 박막과 LB 박막에서의 상전이의 차이점을 알아보기 위해 열처리를 마친 스핀 코팅 박막에 대한 XRD를 측정하여 보았다.

그림 8과 그림 9는 이 실험의 측정 결과이다. 그림에서 보듯 상전이 과정이나 상전이 온도, 상유전-강유전 공존 영역 등 상전이 특성 전반에 걸쳐 스핀 코팅된 박막도 LB 박막과 특성 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 온도에 따른 고분자 박막에서의 구조변화는 molecular conformation 변화뿐 아니라 고분자 체인의 구조 변화도 동반된다. 그러나 앞의 XRD 측정 결과는 강유전-상유전간의 상변화에 따른 결과만을 보여주었을 뿐, 다른 구조적 변화 요인에 대한 결과는 전혀 보여주지 못했다. 우리는 다음의 ellipsometry 방법을 통해 P(VDF-TrFE) 박막에서 모든 구조적 변화 요인에 따른 측정 효율성을 XRD 측정의 경우와 비교하여 알아보도록 하였다.

3.2 Ellipsometry를 이용한 강유전 고분자의 상전이 측정

그림 10은 10층 LB 박막에서 측정한 열처리에 따른 ellipsometry 신호 결과이다. 그림에서 실선으로 그려진 thermal hysteresis는 P(VDF-TrFE) 고분자 박막에서의 온도에 따른 상전이를 보여주는 명백히 증거로서 ellipsometry를 이용한 최초의 상전이의 측정 결과이기도 하다. XRD 결과가 불연속적 측정임에

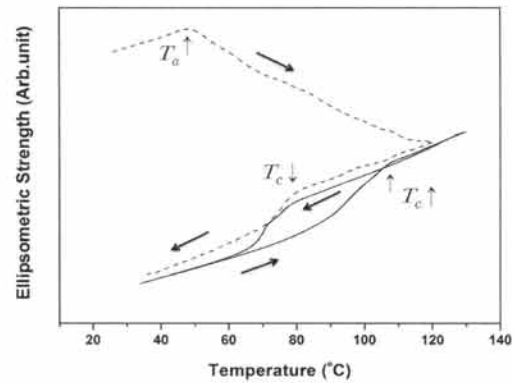


Fig. 10. Temperature dependence of ellipsometric patterns for Langmuir Blodgett films of P(VDF-TrFE) copolymer: The dashed and solid curves are for the fresh films and thermally annealed films, respectively.

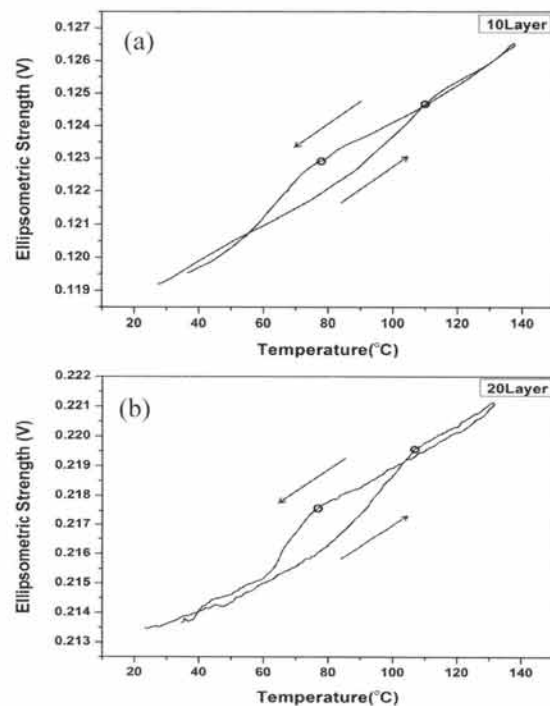


Fig. 11. Temperature dependence of ellipsometry data obtained from thermally annealed. (a) 10 layer film and (b) 20 layer film.

비해 PME는 실시간 측정 능력을 가지고 있어 연속적이며 정밀한 측정이 가능하다. 무엇보다 이 측정의 장점은 PME 측정이 상전이뿐 아니라 굴절률 변화를 줄 수 있는 모든 요인, 즉, molecular conformation

변화, 박막 두께나 형태의 변화, 고분자 체인간의 상호작용의 변화 등에 대해 민감하게 반응할 수 있다는 점이다. 그림 10의 T_a 로 표시된 온도에서 발생한 열적 anomaly의 존재는 XRD를 포함 이 고분자에 대한 이전의 어떤 연구에서도 보고된 적이 없다. 그 이유는 이전 측정 방법들이 molecular conformation의 변화에만 민감하고 다른 구조적 요인에 대해서는 덜 민감하거나 반응을 하지 않기 때문이다. 47°C 에서의 열적 anomaly는 고분자 체인이 열적 스트레스를 받는 과정에서 탄성한계의 파괴에 기인한 결과로 상전이와는 상관이 없다. 우리는 이로부터 우리는 PME 측정이 상전이뿐만 아니라 열적으로 변화되는 고분자 내 모든 구조적 변화까지도 감지할 수 있는 매우 민감한 수단임을 알 수 있었다.

그림 11은 열처리 후 준비된 10층, 20층 LB 박막에서 온도에 따른 PME 신호세기 변화를 보인 그래프이다. 우리는 열적 hysteresis로부터 명확한 상전이 온도를 측정할 수 있었다. PME curve에 나타난 변곡점 (동그라미로 표시)은 상전이에 기인한 굴절률 변화를 보여주는 것으로 온도 상승 시 $108 \pm 2^\circ\text{C}$ ($T_c \uparrow$)에서 하강 시 $78 \pm 2^\circ\text{C}$ ($T_c \downarrow$)에서 상변화가 일어남을 알 수 있다. 다만 이 측정에서는 상의 변화만을 관측할 뿐 상 자체에 대한 정보는 주지 못한다. 따라서 강유전 상유전등 상에 관한 정보를 가지는 XRD 등 다른 연구의 결과와 상호 보완을 거칠 경우 보다 명확한 상전이 연구가 가능할 것으로 보인다.

그림 12는 동일한 실험 조건에서 측정한 스핀 코팅된 박막으로부터 결과를 보여준다. 여기에서도 상전이는 LB 막에서의 결과와 마찬가지로 온도 상승 시 $108 \pm 2^\circ\text{C}$ ($T_c \uparrow$)에서 그리고 하강 시 $78 \pm 2^\circ\text{C}$ ($T_c \downarrow$)에서 전이가 관측되었다. LB 박막의 두께가 약 2.2 nm 임을 감안하면 20층 LB 박막 두께는 44 nm 스핀 코팅된 박막 두께에 해당한다. 그러나 그림 11(b)와 그림 12(b)의 결과에서 보듯, 동일한 측정 조건임에도 불구하고 스핀 코팅된 박막에서는 LB 박막에 비해 훨씬 심한 요동이 관측된다. 강유전-상유전간의 상전이는 1차 상전이로 특정 온도에서만 일어난다. 그에 비해 신호의 요동은 전체 온도 영역에서 불규칙적으로 일어나기 때문에 요동의 원인을 molecular conformation 변화에 둘 수 없다.

아직은 이 현상이 무엇에 기인하는지는 명확히 알 수 없으나 우리는 이 원인이 열처리 후 두 박막에서 일어난 구조적 차이에 기인하는 것으로 본다. LB 박막의 경우 열처리로 인해 나노 크기의 구조, 즉 nano-mesa의

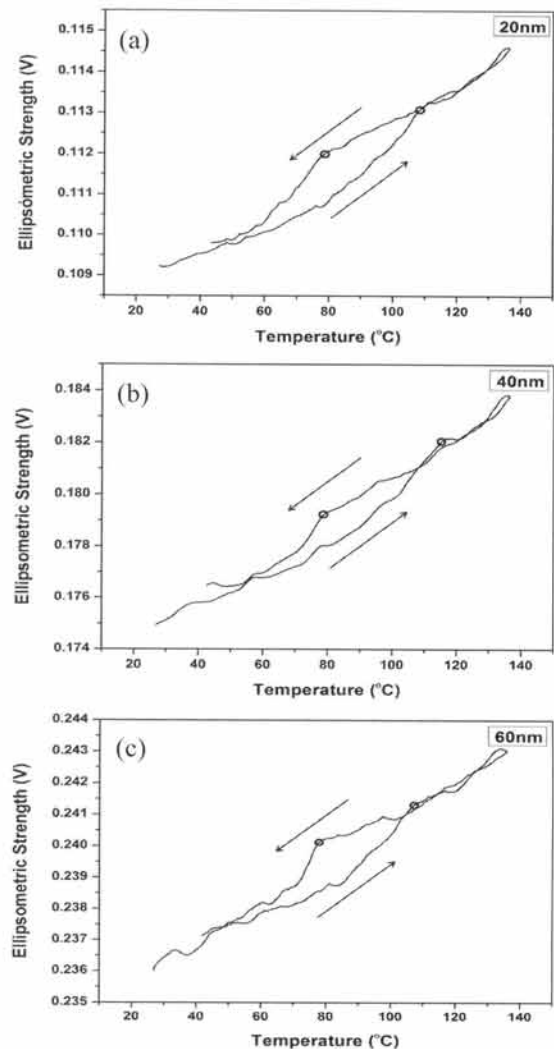


Fig. 12. Temperature dependence of ellipsometric strength obtained from thermally annealed. (a) 20 nm, (b) 40 nm, and (c) 60 nm spin coated films.

형성된다. 이 나노 구조는 P(VDF-TrFE) LB 박막이 상전이 온도 영역에서 열처리될 때 plastic flow에 의해 형성되는 구조 [22]로 직경 100 nm, 두께 10 nm의 원반 모양을 가진다. 이 나노 구조는 fresh LB 박막의 층수가 높아질수록 직경이 커지면서 구조끼리 합쳐지게 되며, fresh 박막의 층수가 8층 정도 이상이면 전체를 덮게 된다. 그 보다 높은 층수의 fresh LB 박막을 열처리할 경우 나노 결정체층 위에 또 다른 결정 구조가 형성되는 등 LB 박막의 열처리에 의한 결정화 과정은 스핀 코팅 박막의 경우와는 전혀 다른 열개로 전개된다.

두 박막에서의 결정성 차이가 어떻게 PME 신호의 요동에 반영되는지에 대한 설명은 아직 연구가 초기 단계인 관계로 알 수 없었다. 그러나 동일한 실험 조건에서 측정할 경우 예외 없이 스핀 코팅 박막이 심한 요동을 보인다는 현상론적인 사실은 스핀 코팅 박막이 LB 박막보다 훨씬 열에 취약하다는 것을 보여주는 것으로 PME 측정이 이러한 상대적 구조 안정성을 분별할 수 있는 검지기가 될 수 있음을 보여주는 사례라 할 수 있다.

4. 결론

본 논문에서는 강유전성 고분자인 P(VDF-TrFE) 박막에서의 상전이 특성을 XRD와 PME 방법을 통하여 알아보았다. XRD 방법으로는 LB 박막이나 스핀 코팅 박막에서 모두 동일한 상전이 특성, 즉, 온도 상승 시 $108\pm 2^\circ\text{C}$ ($T_c\uparrow$)에서 강유전에서 상유전으로 하강 시 $78\pm 2^\circ\text{C}$ ($T_c\downarrow$)에서 상유전에서 강유전으로 상이전이됨을 확인할 수 있었다. 또한, 우리가 처음 시도한 PME 방법으로도 동일한 결과가 관측됨을 보았으며, 기존의 방법에서 알아낼 수 없었던 박막의 상대적 안정성까지 분별할 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 청주대학교 연구장학 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- [1] T. J. Reece, S. Ducharme, A. V. Sorokin, and M. Poulsen, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 142 (2003).
- [2] X. Li, Y. F. Lim, K. Yao, F. Tay, and K. Seah, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 515 (2013).
- [3] M. Bai and S. Ducharme, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3528 (2004).
- [4] J. Kulek, B. Hilczler, and G. W. Bak, *J. Korean Phys. Soc.*, **32**, 1093 (1998).
- [5] E. H. Kwak and C. S. Jung, *J. KIEEME*, **23**, 566 (2010).
- [6] M. Eich, B. Reck, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and G. C. Bjorklund, *J. Appl. Phys.*, **66**, 3241 (1989).
- [7] D. Jungbauer, B. Reck, R. Twieg, D. Y. Yoon, C. G. Willson, and J. D. Swalen, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2610 (1990).
- [8] P. M. Ranon, Y. Shi, and W. H. Steier, *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2605 (1993).
- [9] K. D. Singer, J. E. Sohn, and S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 248 (1986).
- [10] S. Ducharme, T. J. Reece, C. M. Othon, and R. K. Rannow, *IEEE Trans. Dev. Mater. Reliab.*, **5**, 720 (2005).
- [11] S. P. Palto, L. Blinov, A. Bune, E. Duvovik, V. Fridkin, N. Petukhova, K. Verhovskaya, and S. S. Yudin, *Ferro. Lett.*, **19**, 65 (1995).
- [12] S. Ducharme, S. P. Palto, L. M. Blinov, and V. M. Fridkin, *AIP Conf. Proc.*, **535**, 354 (2000).
- [13] L. M. Blinov, V. M. Fridkin, S. P. Palto, A. V. Bune, Peter A. Dowben, and S. Ducharme, *Phys. Uspekhi.*, **43**, 243 (2000).
- [14] J. H. Kim, Ph. D. Thesis, p. 92, Nebraska University, Lincoln (2008).
- [15] A. Navid and L. Pilon, *Smart Mater. Struct.*, **20**, 9 (2011).
- [16] C. S. Jung, I. T. Lee, P. W. Jang, K. Seomoon, and K. H. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 3326 (2012).
- [17] Y. G. Fokin, T. V. Misuyaev, T. V. Murinza, S. P. Palto, N. N. Petukhova, S. G. Yudin, and O. A. Aktsipetrov, *Surf. Sci.*, **507/510**, 719 (2002).
- [18] H. S. Han, H. S. Jeon, G. G. Lee, K. J. Kim, and B. E. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, **55**, 898 (2009).
- [19] M. Poulsen, A. V. Sorokin, S. Adenwalla, S. Ducharme, and V. M. Fridkin, *J. Appl. Phys.*, **103**, 034116 (2008).
- [20] E. H. Kwak, J. H. Lee, and C. S. Jung, *J. Ind. Sci. Cheongju Univ.*, **2** (2009).
- [21] A. R. Geivandov, S. G. Yudin, V. M. Fridkin, and S. Ducharme, *Phys. Solid State*, **47**, 1950 (2005).
- [22] M. Bai, M. Poulsen, and S. Ducharme, *J. Appl. Phys. Mat.*, **18**, 7383 (2006).