

## 나노크기 Ni-Fe 합금입자 분산 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노복합재료의 합성 및 특성

남궁석 · 오승탁 · 이재성<sup>†</sup> · 정영근\* · 김형섭\*\*

한양대학교 금속재료공학과

\*요업기술원 나노소재팀

\*\*충남대학교 금속공학과

### Synthesis and Properties of Nano-sized Ni-Fe Alloy Particle Dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite

Seok Namkung, Sung-Tag Oh, Jai-Sung Lee<sup>†</sup>, Young-Keun Jeong\* and Hyoung Seop Kim\*\*

Dept. of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University, Ansan 425-791

\*Nano Materials Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, 233-5 Gasan-Dong, Seoul 153-023

\*\*Dept. of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764

(2001년 8월 6일 받음, 2001년 11월 3일 최종수정본 받음)

**Abstract** An optimum route to fabricate the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-Ni alloy nanocomposites with sound microstructure and enhanced mechanical properties as well as magnetism was investigated. To prepare homogeneous nanocomposite powders of Fe-Ni alloy and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the solution-chemistry routes using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O powders were applied. Microstructural observation of the powder mixture revealed that the Fe-Ni alloy particles of about 20 nm in size were homogeneously surrounded Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, forming nanocomposite powder. The hot-pressed composite showed improved fracture toughness and magnetic response. These results suggest that the synergy materials with an improved mechanical properties and excellent functionality can be fabricated by controlled powder preparation and consolidation processing.

**Key words** : Nanocomposite, Fracture toughness, Magnetic properties, Powder processing

### 1. 서 론

세라믹 지지체에 나노크기의 금속입자를 분산시킨 세라믹/금속 나노복합재료는 마이크로크기의 분산상을 갖는 일반적인 복합재료와 비교하여 고강도 및 고인성, 그리고 우수한 고온강도를 갖는다는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1-3)</sup> 세라믹/금속 나노복합재료는 향상된 기계적 특성이외에, 기능성 나노금속입자의 분산을 통하여 새로운 시너지 기능성 재료로의 응용이 가능하다. 예를 들어, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 계의 경우는 1 GPa 이상의 고강도 및 강자성 특성을, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-Co 계는 고강도, 강자성특성 및 응력센싱의 시너지 기능성 등을 나타낸다.<sup>4,5)</sup> 또한, BaTiO<sub>3</sub>/Ni 나노복합재료의 경우 향상된 기계적 특성뿐만 아니라 높은 유전상수 (dielectric constant) 등을 나타내어 새로운 전자세라믹재료로의 응용이 기대된다.<sup>6)</sup>

일반적으로, 나노복합재료의 기계적 특성 및 기능성은 지지상 내에 분산된 금속상의 입도 및 분산도 등 미세조직특성에 크게 의존한다.<sup>4,7)</sup> 나노크기입자의 균질분산 등 요구되는 미세조직특성을 만족시켜주기 위해서는 화학적 방법을 통한 나노복합분말의 합성 및 열간가압소결법 (hot

pressing) 에 의한 치밀화가 가장 적합한 공정으로 알려져 있다. 그러나 아직까지는 한정된 금속계에 대해서만 나노복합재료의 제조가 이루어져 있으며 특히, 합성공정, 미세조직 및 특성간의 상관관계에 대한 기초연구가 부족한 형편이다. 따라서, 다양한 시너지기능성을 구현할 수 있는 나노복합재료의 산업적응용을 위해서는 다양한 금속분산상에서의 나노복합화 공정의 확립 및 미세조직과 소결체특성 간의 상관관계에 대한 정량적인 해석이 요구된다.

본 연구에서는, 대표적 세라믹재료인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 지지상으로 Fe-Ni 합금 중 최대의 saturation magnetization을 나타내는 Fe<sub>0.5</sub>-Ni<sub>0.5</sub> 합금<sup>8)</sup>을 분산상으로 선택하여 우수한 기계적 특성 및 기능성을 동시에 나타내는 나노복합재료의 합성에 관하여 조사하였다. 균일한 분말혼합체의 제조에 적합한 공정으로 알려져 있는, 금속질산염의 하소 및 수소환원을 이용하는 화학적 합성법을 통하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-Ni 나노복합분말을 제조하였으며, 상대적으로 저온에서 치밀화가 가능한 열간가압소결법을 이용하여 bulk화 하였다. 이러한 연구를 통하여 Fe-Ni 합금분산입자를 갖는 나노복합분말 및 bulk 재료의 제조에 있어서 최적의 합성공정을 제시하고, 또한 미세조직과 특성간의 관계를 구명하고자 하였다.

<sup>†</sup> E-mail: jslee@hanyang.ac.kr

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용한 출발원료는, 일본 High Purity Chemetals Lab. 제품의 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O과 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%, 0.2 μm, Sumitomo Chem. Co., Japan) 이다. 최종조성이 무게비로 Fe<sub>0.5</sub>-Ni<sub>0.5</sub> 합금이 되도록 금속질산염을 칭량하여 플라스크에 넣고, 에탄올 200 ml를 첨가한 후 열판에서 40℃로 가열하며 완전히 용해 시켰다. 금속염이 용해된 용액을 폴리에틸렌 용기에 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 및 200 ml의 충전부피를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 볼(직경 5 mm, 99.5%)과 함께 넣어 3차원 혼합기에서 24시간 동안 습식밀링 하였다. 이때, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말의 양은 소결후 최종조성이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 wt% Fe-Ni합금을 갖도록 계산하여 첨가하였다. 습식밀링후 혼합분말은 증발기를 이용하여 완전히 건조하였으며, 금속염 상태의 분말을 산화물상태로 변환하기 위하여 400℃, 대기 중에서 2시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 폴리에틸렌 용기에 담아 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>볼과 함께 24시간 동안 습식밀링 하였으며, 건조한 복합분말은 응집체를 제거하기 위하여 직경 10 mm의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 볼을 이용하여 건식밀링 하였다.

합성된 분말은 열간가압소결기를 이용하여 치밀화 하였다. 우선 복합분말을 흑연다이에 넣은 후 소결로에 장입하여 700℃ 및 1100℃에서 각각 1시간 및 30분 동안 수소 환원하였고, 계속해서 아르곤으로 분위기를 변환하여 1450℃에서 1시간 동안 소결하였다. 가압은 30 MPa의 압력으로 1차 수소환원이 끝나는 온도인 700℃부터 행하였으며, 승온속도는 20℃/min로 일정하게 유지하였고 소결이 끝난 후는 노냉을 실시하였다. 비교시편으로는 순수한 알루미늄 분말을 사용하여 동일한 조건으로 소결하였다.

분말혼합체의 환원거동은 열질량분석기 (TG) 내에 분말을 장입한 후, 승온속도 10℃/min로 가열하며 수소분위기에서 무게변화를 측정하여 분석하였다. 합성한 분말의 입도

는 레이저입도분석기 (LPA)를 사용하여 측정하였다. 주사전자현미경 (SEM) 및 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 미세조직을 관찰하였으며, 상분석을 위하여 X-선 회절분석 (XRD)을 수행하였다. 소결체의 밀도는 toluene 용액 내에 시편을 넣은 후 Archimedes원리를 이용하여 계산하였다. 파괴인성은 IF (Indentation Fracture) 방법<sup>9)</sup>으로 Vickers 경도계를 이용하여 하중 10 kg (15 s)의 조건으로 측정하였고, 자기특성은 vibrating sample magnetometer (VSM)을 사용하여 최대 10 kOe의 자계를 인가하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 나노복합분말의 특성

Fig. 1은 분말혼합체에 대한 XRD 분석결과로서, Fig. 1(a)는 밀링 후의 분말에 대하여 Fig. 1(b)는 400℃, 2시간 하소후의 분말에 대한 결과를 나타낸 것이다. 밀링 후의

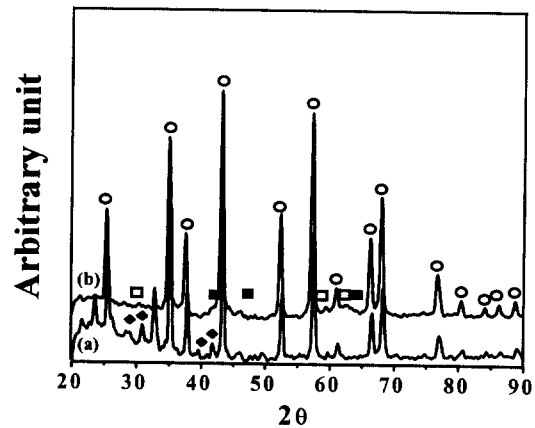
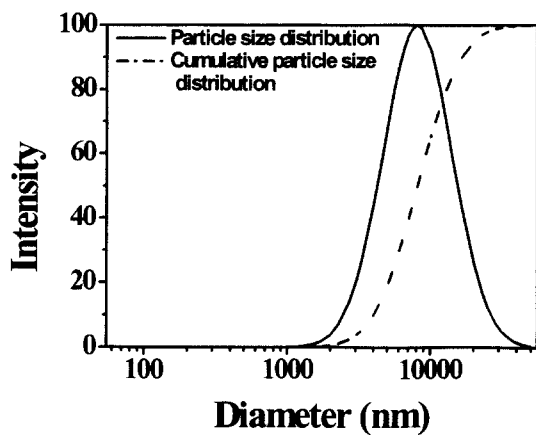
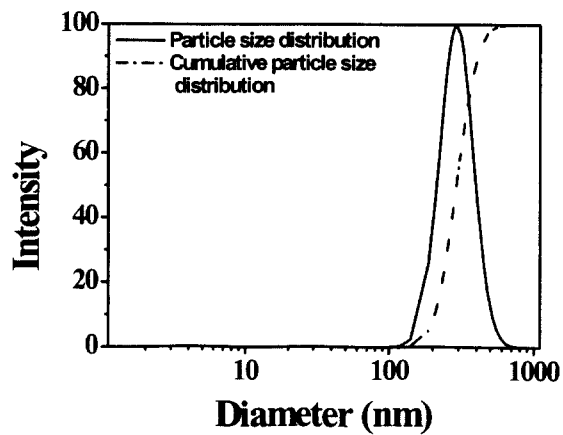


Fig. 1. XRD profiles of the powder mixtures at different stage of processing: (a) initial powder (b) after calcination in air at 400℃ for 2 h (○) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (■) NiO, (□) Fe-oxide, (◆) Ni- and Fe-nitrate).



(a)



(b)

Fig. 2. LPA profiles of the powder mixtures prepared by the different processing: (a) after calcination and dry milling (b) after calcination and wet/dry milling.

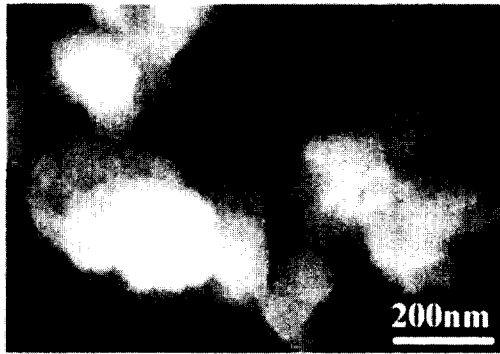


Fig. 3. SEM micrograph of the calcined powder mixture.

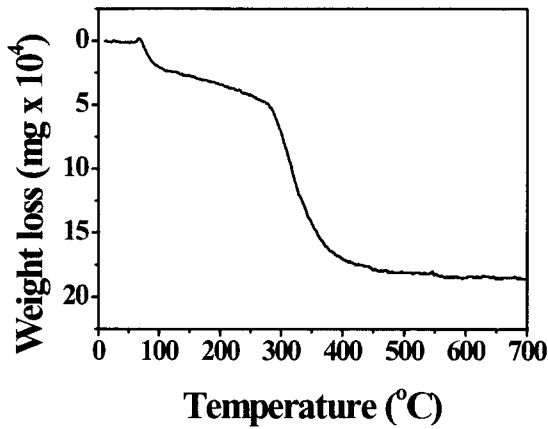


Fig. 4. Thermogravimetry curve for hydrogen reduction of the calcined powder during heat up to 700°C at a rate of 10°C/min

분말혼합체는 원료물질로 사용한  $Al_2O_3$ 와 금속질산염의 혼합 상으로 존재하나, 하소 후에는 금속질산염이 분해되어 단지  $Al_2O_3$ 상과 금속산화물상만으로 존재하는 것을 알 수 있다.

하소한 분말의 재밀링에 따른 특성변화를 분석하기 위하여 분말혼합체의 입도를 측정하였다. Fig. 2(a)는 하소후 전식밀링한 분말혼합체의 입도분포이며 측정된 입자의 평균크기는 약 7  $\mu m$ 이다. 측정된 값은 LPA의 특성상 결정입자보다는 분말응집체의 크기를 나타내며 상당한 크기로 응집체가 형성된 것을 알 수 있다. 그러나 하소후 다시 습식밀링 및 건식밀링한 분말의 경우는 Fig. 2(b)에서 나타난 바와 같이 응집체의 평균크기가 약 0.2  $\mu m$ 로 현저히 감소하였음을 알 수 있다. 이러한 측정결과는 SEM을 통한 미세조직 관찰결과와 잘 일치하고 있다. Fig. 3은 하소 후 습식밀링 및 건식밀링을 행한 분말의 전형적인 미세조직으로서 분말은 약 0.1  $\mu m \sim 0.5 \mu m$  크기를 가지며 분포함을 나타내고 있다. 일반적으로 조대한 응집체는 균질한 수소환원 및 건전한 소결조직 형성에 방해가 되기 때문에 가능하면 그 크기를 줄이는 것이 중요하다.<sup>10)</sup> 따라서, 위의 결과와 같이 하소후의 습식밀링 및 건식밀링은 응집체의 크기를 크게 감소시킬 수 있는 중요한 공정이다.

Fig. 4는 하소한 분말의 수소환원 거동을 TG를 이용하여 분석한 결과이다. 상온에서 약 300°C까지는 점진적으로

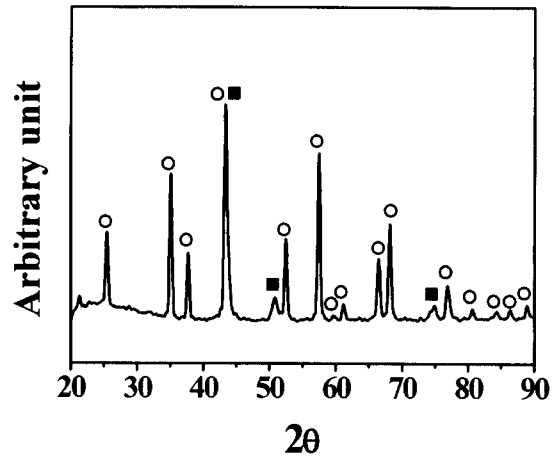


Fig. 5. XRD profiles of  $Al_2O_3$  nanocomposite powder reduced by hydrogen at 700°C for 1 h ((○) $Al_2O_3$ , (■) $\gamma$ -Ni-Fe).

무게가 감소하며, 300°C에서 400°C사이의 온도에서는 급격한 무게 감소가 발생함을 알 수 있다. 지속적인 가열로 분말혼합체의 무게는 감소하나 온도가 600°C에 이르면 거의 무게감소가 없이 일정한 값을 유지한다. 처음 300°C까지의 무게감소는 시편내의  $H_2O$  또는 유기불순물들의 증발에 기인한 것으로 해석되며 300°C 이상에서의 급격한 무게감소는 Fe- 및 Ni-산화물의 수소환원에 의한  $H_2O$  증발에 기인한다. 이러한 승온단계에서 수소환원반응에 의한 무게감소는 약 600°C에서 거의 완료됨을 알 수 있다. 따라서, 본 실험조건에서  $Al_2O_3/Fe$ - 및 Ni-산화물 분말혼합체에 대한 수소환원반응의 시작온도는 300°C이며, 600°C 이상에서는 모든 금속분산상의 산화물들이 금속으로 환원된다고 판단된다.

승온단계의 환원거동에 대한 연구결과를 기초로  $Al_2O_3/Fe$ - 및 Ni-산화물 혼합체의 수소환원 조건을 700°C, 1시간으로 결정하였다. Fig. 5는 XRD 분석결과로서, 이러한 조건으로 환원한 혼합체는 단지  $Al_2O_3$ 상과  $\gamma$ -Fe-Ni 합금상만으로 존재하며 환원되지 않은 금속산화물 또는 다른 반응생성물 등은 형성되지 않았음을 나타낸다. 여기서 주목할 만한 결과는 하소후에 금속산화물형태로 존재하였던 성분들이 수소환원처리 후에 순수한 금속 Fe 및 Ni로 환원되지 않고  $\gamma$ -합금상으로 존재한다는 것이다. 최근 Lee 등<sup>11)</sup>은 불밀링한  $NiO-Fe_2O_3$  분말혼합체를 수소 환원할 경우 약 20 nm 크기의 Ni-Fe 합금상 입자가 형성되는 것을 관찰하였으며, 이를 동시합금화 (in-situ alloying) 라고 보고한 바 있다. 또한, 이러한 동시합금화 현상은 나노크기로의 입자미세화와 분말간의 혼합도 증가에 따라 더욱 명확하게 나타난다고 알려져 있다.<sup>12)</sup> 본 실험 계의 경우도 Fig. 6에 나타난 TEM 미세조직사진처럼, 약 150 nm 크기의  $Al_2O_3$ 분말표면에  $\gamma$ -Ni-Fe 합금입자가 약 20 nm 크기로 분산되어 나노복합분말을 형성하였음을 알 수 있다. 따라서, 수소환원된  $Al_2O_3/Fe$ - 및 Ni-산화물 복합분말에서의 합금상 형성은 균질한 혼합 및 분말의 나노입도화에 따른 동시합금화 효과 때문으로 해석된다. 결론적으로, 본 연구에서 적용

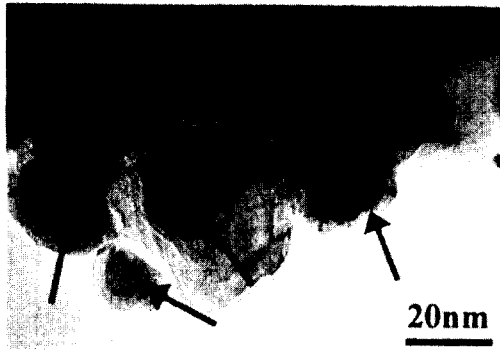


Fig. 6. TEM micrograph of the reduced powder mixture in hydrogen at 700°C for 1 h. Arrows indicate  $\gamma$ -Ni-Fe particles.

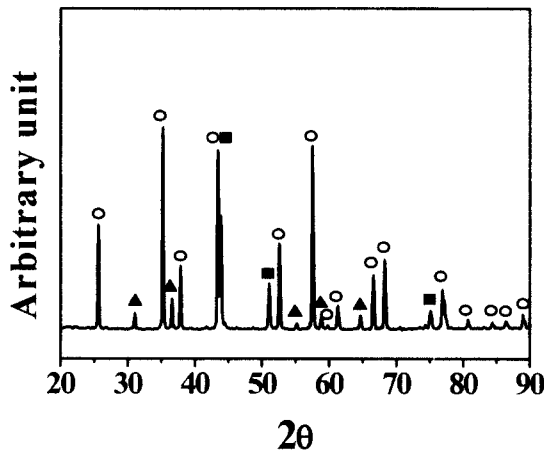


Fig. 7. XRD profiles of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite hot-pressed at 1450 °C and 30 MPa for 1 h ((○)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (■) $\gamma$ -Ni-Fe, (▲)FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

한 금속질산염을 이용한 합성법은 나노합금입자의 균일분산을 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지 나노복합분말의 제조를 위한 최적의 합성공정으로 판단된다.

3.2 나노복합분말의 치밀화 및 미세조직 특성

합성된 나노복합분말의 벌크화를 위하여 열간가압소결법을 이용하여 치밀화 하였다. Fig. 7은 1450 °C, 1시간, 30 MPa의 압력으로 소결한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 wt% Ni-Fe 분말혼합

체의 XRD 분석결과이다. 소결한 복합재료에서는 수소 환원한 분말의 경우와는 (Fig. 5 참고) 다르게 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상과  $\gamma$ -Ni-Fe합금상 이외에 반응 상으로서 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel상이 형성되었음을 나타낸다. 이러한 반응상은 합금상으로부터 분해된 Fe 원소나 또는 합금상을 형성하지 않고 있었던 일부 잔류 Fe원소들이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상과 소결중 상호 반응하여 형성된 것으로 해석된다. Spinel 상은 계면간의 결합력을 크게 감소시키는 것으로 알려져 있기 때문에 파괴강도를 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다.<sup>13)</sup> 따라서, 급속승온 및 저온소결 또는 소결분위기의 제어등을 통한 반응상 형성의 억제가 요구된다.

Fig. 8(a) 및 (b)는 각각 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 복합재료에 대한 소결체파단면의 SEM 조직사진이다. 시편들은 모두 99.3%의 상대밀도를 가지며, 복합재료의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입계와 입내 및 삼중점에  $\gamma$ -Ni-Fe합금입자가 약 600 nm 크기로 균일하게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 두 시편에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자크기는 약 2~3  $\mu$ m로서 거의 비슷한 크기를 갖는다. 일반적으로 제2상을 갖는 복합재료 계에서는 분산상에 의한 지지상 입계의 고착효과 (pinning effect)<sup>14)</sup> 때문에 순수한 상으로 이루어진 계와 비교하여 미세한 입도를 나타낸다. 그러나 본 연구결과에서는 이러한 차이를 발견할 수 없는 바, 이는 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 반응상의 형성과 관계가 있을 것으로 판단된다.

3.3 소결체의 기계적 특성

치밀화된 복합재료의 파괴인성을 측정된 후 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 값과 비교하여 미세조직과 기계적 특성과의 관계를 해석하였다. IF방법으로 측정된 복합체의 파괴인성은 3.9±0.2 MPa·m<sup>1/2</sup> 로서 순수한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 파괴인성 (3.3±0.2 MPa·m<sup>1/2</sup>) 보다 증가한 값을 나타내고 있다. 일반적으로, 세라믹에서의 인성증가기구는 crack bowing, crack

Table 1. Magnetic saturation and coercive force for the hot-pressed specimen and pure  $\gamma$ -Ni-Fe.

	Magnetic Saturation	Coercive Force
Composite	138 emu/g	16.82 Oe
$\gamma$ -Ni-Fe alloy	140~180 emu/g	0.1~200 Oe



Fig. 8. Fracture surface of the hot-pressed specimens observed in SEM; a) monolithic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 wt% Fe-Ni composite.

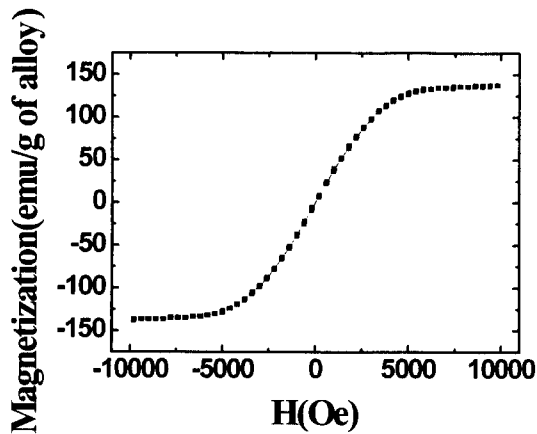


Fig. 9. Room-temperature magnetization versus applied magnetic-field curve for the hot-pressed composite.

deflection, crack bridging 및 microcracking 등으로 설명할 수 있다.<sup>15)</sup> 본 실험 계의 경우, crack 전파를 관찰한 SEM 조직사진에서 crack deflection 및 crack bridging 등의 현상이 나타나는데 이러한 기구들이 파괴인성 증가에 기여한 것으로 해석된다. 또한,  $Al_2O_3$ 와 합금상간의 상이한 열팽창계수로부터 기인한 잔류응력 및 합금상 자체에 의한 강화 등도 일부는 인성증가에 기여하는 것으로 보고되어 있다.<sup>16)</sup>

#### 3.4 소결체의 자성특성

$Al_2O_3/10$  wt% Ni-Fe 계는 나노복합화에 따른 기계적 특성의 향상뿐 아니라 첨가된 Ni-Fe 합금상에 기인한 새로운 기능성의 추가 즉, 자성특성의 구현이 기대된다. Fig. 9는 VSM을 통해 측정된 나노복합체의 자기이력곡선으로서 전형적인 ferromagnetism의 특성을 보여준다. 측정된 포화자화 값은 138 emu/g of alloy, 보자력 값은 16.82 Oe로서 순수한  $\gamma$ -Ni-Fe합금에 대한 기존의 연구와 결과와 유사한 값을 나타낸다.<sup>8,17)</sup> 그러나, 정확한 해석을 위해서는 소결된 복합체에서 반응 상으로 존재하는 spinel 상이 자기적 특성에 미치는 영향 및  $\gamma$ -Ni-Fe합금입자 크기와 보자력간의 관계<sup>18)</sup> 등이 고려되어야 한다.

#### 4. 결 론

전전한 미세조직을 갖는  $\gamma$ -Ni-Fe합금상 분산  $Al_2O_3$ 기 나노복합재료의 제조를 위한 최적의 합성공정을 제시하고 또한 소결체의 기계적 특성과 자기적 특성을 평가하고자 하였다. 금속질산염의 하소 및 수소환원 공정을 통하여  $Al_2O_3$  기상상 입자에 약 20 nm 크기의  $\gamma$ -Ni-Fe합금상이 균일하게 분포된 나노복합분말을 성공적으로 제조할 수 있었다. 나노크기 합금입자상의 합성 및  $Al_2O_3$ 분말내 균일한 분산은 볼밀링을 통한 혼합도의 증가와 수소환원을 통한 나노금속입자 형성 및 동시합금화 과정으로 설명하였다. 열간가

압소결법으로 제조된 소결체는 순수한  $Al_2O_3$ 와 비교하여 향상된 인성 값을 나타내며, 증가된 파괴인성은 crack deflection 및 crack bridging의 기구에 의한 것으로 해석하였다. 증가된 파괴인성과 함께 복합재료는 자성을 갖는  $\gamma$ -Ni-Fe합금 분산상에 의해 전형적인 강자성 특성을 나타내고 있으며, 이는 새로운 시너지 기능성 재료로의 응용가능성을 보여준다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 2000-1-30100-007-3) 지원으로 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

1. K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn., **99** (10), 974 (1991).
2. T. Sekino and K. Niihara, J. Mater. Sci., **32** (15), 3943 (1997).
3. S.-T. Oh, T. Sekino and K. Niihara, J. Eur. Ceram. Soc., **18** (1), 31 (1998).
4. T. Sekino, T. Nakajima, S. Ueda and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **80** (5), 1139 (1997).
5. S.-T. Oh, M. Sando and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., **81** (11), 3013 (1998).
6. H. Hyuga, Y. Hayashi, T. Sekino and K. Niihara, Nanostr. Mater., **9** (1-8), 547 (1997).
7. S.-T. Oh, M. Sando and K. Niihara, J. Mater. Sci., **36** (7), 1817 (2001).
8. B.D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, pp. 525, Addison-Wesley, Massachusetts, USA, (1972).
9. K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, J. Mater. Sci. Lett., **1**, 13 (1982).
10. P. Knorr, J.G. Nam and J.S. Lee, Metall. Mater. Trans., **31A** (2), 503 (2000).
11. J.S. Lee, T.H. Kim, J.H. Yu and S.W. Chung, Nanostr. Mater., **9** (1-8), 153 (1997).
12. P. Knorr, B.S. Kim and J.S. Lee, Mat. Res. Symp. Proc., **577**, 409 (1999).
13. S. Schicker, T. Erny, D. E. Garcia, R. Janssen and N. Claussen, J. Eur. Ceram. Soc., **19** (13-14), 2455 (1999).
14. C.S. Smith, Trans. Metall. Soc. AIME, **175**, 15 (1948).
15. A.G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., **73** (2), 187 (1990).
16. B. Budiansky, J.C. Amazigo and A.G. Evans, J. Mech. Phys. Solids., **36** (2), 167 (1988).
17. X.Y. Qin, J.G. Kim and J.S. Lee, Nanostr. Mater., **11** (2), 259 (1999).
18. X.Y. Qin, J.S. Lee and J.G. Kim, J. Appl. Phys., **86** (4), 2146 (1999).