Journal of Radiation Industry 11(2) : 95~100(2017)

양성자 빔 조사에 의한 폴리스티렌 박막의 광학적 특성 변화

황성현[1] · 정진묵[1] · 정찬희[2] · 황인태[2] · 신준화[2] · 최재학[1,*]

[1]충남대학교 고분자공학과, [2]한국원자력연구원 공업환경연구부

Changes in Optical Properties of Polystyrene Thin Films by Proton Beam Irradiation

Sung-Hyun Hwang[1], Jin-Mook Jung[1], Chan-Hee Jung[2], In-Tae Hwang[2], Junhwa Shin[2] and Jae-Hak Choi[1,*]

[1]*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University*
[2]*Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute, Korea Atomic Energy Research Institute*

Abstract - In this study, changes in optical properties of polystyrene (PS) thin films by proton irradiation were investigated. PS thin films were irradiated with 150 keV proton ions at fluences ranging from 1×10^{15} to 1×10^{16} ions cm^{-2}. The chemical structures and optical properties of proton beam-irradiated PS thin films were investigated by using a FT-IR spectrometer, an UV-vis spectrophotometer, a photoluminescence (PL) and a fluorescence microscope. The results of the chemical structure analysis revealed that chemical functional groups, such as OH, C=O, and C=C, were formed in the PS films due to the oxidation and formation of carbon clusters by proton beam irradiation. The PL emission was generated and gradually red-shifted with an increasing fluence due to the higher formation of sp2 carbon clusters by proton beam irradiation. The highest PL intensity was obtained at a fluence of 5×10^{15} ions cm^{-2}. The optical band gap of PS calculated by using a Tauc's plot decreased with increasing the fluence due to the formation of sp2 carbon clusters by proton beam irradiation.

Key words : Proton beam irradiation, Polystyrene, Optical band gap, UV-vis spectroscopy, Photoluminescence, Fluorescence

서 론

이온빔, 전자선, 감마선 등의 방사선을 이용하여 고분자 재료의 특성을 변화시키는 방법은 가교제, 유화제, 촉매 등의 첨가제와 사용하지 않고 물질을 개질시키기 때문에 잔여물이 남지 않는 장점이 있다. 또한 전기 에너지, 열에너지의 사용량이 기존의 방법보다 적은 이점도 있다(Makuuchi and Cheng 2012). 이러한 점들 때문에 많은 연구가 이뤄지고 있으며 생체의학, 전기 분야, 코팅, 고무 제품, 다공성 고분자, 항공우주 분야, 멤브레인 등 많은 산업분야에 이용되고 있다(Bhattacharya 2000).

고분자 재료에 방사선을 이용하게 되면 주사슬 혹은 부사슬이 분해되어 자유라디칼이 생성되며, 생성된 자유라디칼의 2차 반응에 의해 가교, 분해, 고리화, 산화와 같은 화학적 반응들이 일어나 고분자 재료의 물리적 화학적 등의 특성이 변화하게 된다(Lee 1999; Makuuchi and Cheng 2012).

* Corresponding author: Jae-Hak Choi, Tel. +82-42-821-6664, Fax. +82-42-821-8910, E-mail. jaehakchoi@cnu.ac.kr

방사선 중에서 이온빔은 높은 이온에너지 단면적과 크고 직진성의 에너지 전달능력 때문에 기존에 사용되던 UV, X선, 감마선, 전자빔에 비해 고분자 박막이나 표면의 개질에 효율적이다. 폴리에틸렌과 같은 가교 지배적 고분자 재료에 이온빔이 조사되면 가교, 고리화와 같은 반응이 지배적으로 일어나게 되면서 공액 sp2 구조의 탄소 집합체를 형성하게 되며, 이온빔 조사량이 증가할수록 형성되는 탄소 집합체의 수와 크기가 증가된다(Dong and Bell 1998; Kondyurin and Bilek 2014).

폴리스티렌(polystyrene, 이하 PS로 표기)은 많은 페닐기(C_6H_5)를 가지고 있어 안정한 유기 고분자 중의 하나이며, 포장재, 자동차, 항공우주, 건축 등의 다양한 산업에 사용되고 있다. PS는 방사선 화학 반응에도 안정성이 높기 때문에 방사선을 이용해 개질을 시키려면 높은 방사선량이 필요하다. PS에 이온빔을 이용하면 가교 지배적 반응이 일어나게 되며 조사량(fluence)이 증가할수록 원래의 구조에서 변형된 sp2 탄소 집합체가 형성되게 된다(Martínez-Pardo *et al*. 1998; Kondyurin and Bilek 2008).

최근 PS와 같은 고분자 재료에 이온빔을 조사하여 변화하는 물리적, 화학적, 광학적 특성들을 측정 및 분석하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Balanzat *et al*. 1996; Lee *et al*. 2005; Al Lafi *et al*. 2008; Kumar *et al*. 2008; Sharma *et al*. 2011). 본 연구에서는 150 keV 양성자 빔을 이용하여 조사된 PS 박막의 광학적 특성 변화 및 화학 구조 변화를 관찰하였다. 형광 현미경, PL 분광기, 자외선-가시광선 분광기를 사용하여 변화된 광학적 특성 변화를 분석하였고 퓨리에 변환 적외선 분광 분석을 통해 새로 형성된 화학적 구조를 분석하였다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

본 실험에서는 PS(분자량 280,000)를 Sigma-Aldrich사에서, 용매로는 사이클로펜타논(cyclopentanone, CP)을 Alfa-Aesar사에서 구입하여 사용하였다.

2. 이온빔 조사

PS를 CP에 넣고 3시간 동안 교반하여 3~10 wt%의 PS 용액을 제조하였다. 제조된 PS 용액을 석영 기판 혹은 SiO_2/Si wafer에 회전 도포를 한 뒤 95°C에서 90초 동안 가열하여 용매를 제거하였다. 제조된 PS 박막을 한국원자력연구원 첨단방사선연구소의 300-keV 이온주입 장치를 이용하여 양성자 빔을 조사하였다. 이때 양성자 빔의 가속 에너지는 150 keV, 전류 밀도는 0.5 μA cm^{-2}, 조사량은 1×10^{15}~1×10^{16} ions cm^{-2} 이었다.

3. 분석

양성자 빔 조사된 PS 박막의 형광 특성을 확인하기 위해서 패턴 마스크를 통하여 양성자 빔이 조사된 PS 박막을 형광 현미경(fluorescence microscope, BX61, Olympus)을 사용하여 관찰하였고, 측정한 사진을 ImageJ (National Institutes of Health, NIH) 소프트웨어를 이용하여 형광 강도 그래프를 그렸다.

양성자 빔 조사 후 변형된 PS 박막의 광 발광 특성을 광발광 분광기(Photoluminescence (PL) spectrometer, 파장 = 325 nm, LabRAM HR-800 UV-Visible-NIR, Horiba Jobin Yvon)를 이용하여 분석하였다.

양성자 빔이 조사된 석영 기판 위의 PS 박막은 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectroscopy, S-3100, Scinco)를 이용하여 광학적 특성을 분석하였다. 양성자 빔이 조사된 PS의 밴드갭(band gap, E_g)은 아래의 Tauc의 식(1)과 식(2)를 이용하여 계산하였다(Tauc 1966; Singh *et al*. 2008; Husain *et al*. 2014).

$$\alpha(\nu)=\frac{B_\alpha(h\nu-E_g)^n}{h\nu} \tag{1}$$

위 식에서 α는 진동수 ν에서의 흡수 계수(absorbance coefficient), h는 플랑크 상수(Planck's constant), B_α는 상수, E_g는 광학적 밴드갭, 그리고 n은 계수이며 값이 0.5일 때 직접 전이(direct transitions), 1.5일 때 직접 금지 전이(direct forbidden transitions), 2일 때 간접 전이(indirect transitions), 그리고 3일 때 간접 금지 전이(indirect forbidden transitions)로 정해진다. 일반적으로 α의 값이 10^4 cm^{-1} 이상일 경우 n의 값을 2로 사용하기 때문에 본 실험에서는 n의 값을 2로 사용하였다(Tauc 1966).

$$\alpha=\frac{2.303\log\left(\frac{1}{T}\right)}{d}=\frac{2.303\times A}{d} \tag{2}$$

위 식에서 T는 샘플의 투과도(transmittance), A는 흡수도(absorbance)이며 d는 샘플의 두께다. 식(2)를 통해 계산된 흡수 계수를 Tauc 식(2)에 적용하여 밴드갭 값을 구하였다.

Tauc 식(2)로 얻은 밴드갭 값을 이용하여 양성자 빔 조사에 의해 형성된 공액 구조(conjugation) 당 탄소 개수(N)과 탄소 집합체(carbon cluster) 당 존재하는 탄소 개수(M)를 식(3)과 (4)를 이용하여 계산하였다(Kumar *et al*. 2009; Khan *et al*. 2015).

$$N=\frac{2\beta\pi}{E_g} \tag{3}$$

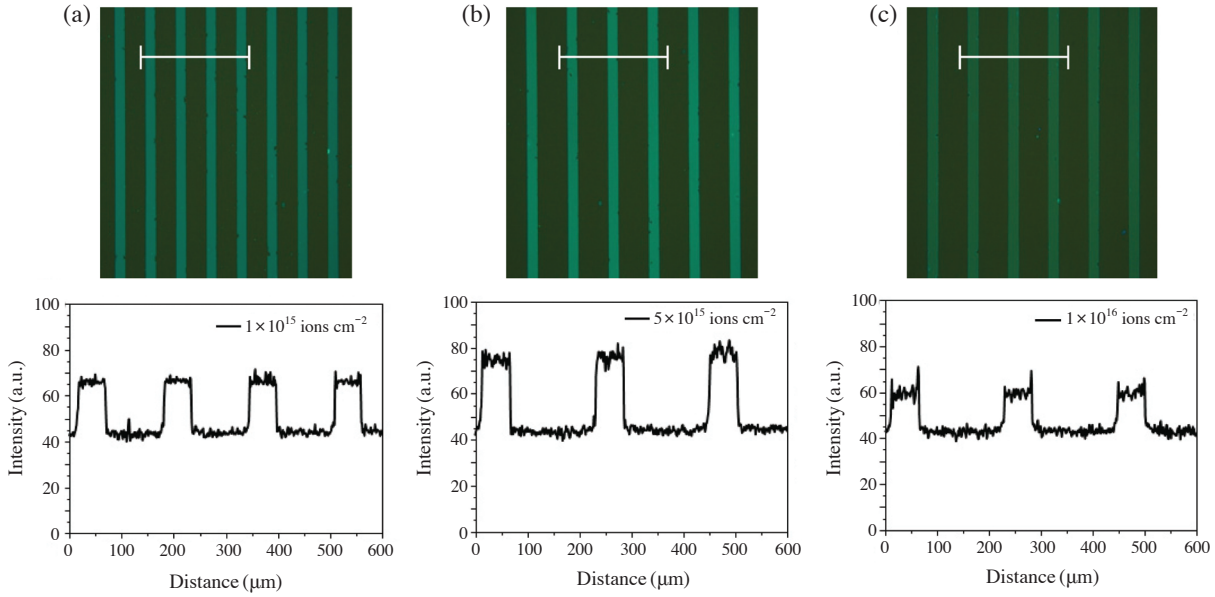

Fig. 1. Fluorescence micrographs and fluorescence intensities of PS thin films proton beam-irradiated at various fluences.

$$M=\left(\frac{34.3}{E_g}\right)^2 \quad (4)$$

식(4)에서 2β는 인접한 π쌍의 띠 구조 에너지며 여기서 β는 $-C=C-$ 구조 안의 $\pi-\pi^*$ 광학적 전이에 관련이 되어 있으며 2.9 eV를 사용하였다. π는 3.14를 대입하였다.

양성자 빔이 조사된 PS 박막은 퓨리에 변환 적외선 분광기(FTIR-ATR, Nicolet iS5, ThermoFisher Scientific Corp.)를 이용하여 화학적 구조 변화를 확인하였다.

결 과

양성자 빔 조사에 의한 PS 박막의 광학적 특성 변화를 확인하기 위해 패턴 마스크를 통하여 양성자 빔을 조사한 후 형광 현미경과 ImageJ를 이용해 형광 특성을 분석하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1 (a-c)의 형광 현미경 사진을 보면 양성자 빔이 조사된 부분의 PS 박막에서 파란색 계열의 형광이 나타나는 것을 확인할 수 있으며 5×10^{15} ions cm^{-2} 조건에서 형광이 가장 강하게 나타나는 것으로 확인이 되었다. 형광 현미경 사진을 ImageJ를 사용하여 분석한 결과를 형광 현미경 사진 아래 나타내었으며, 형광 강도 분석 결과 5×10^{15} ions cm^{-2} 조건에서 가장 높게 측정이 되었으며 1×10^{16} ions cm^{-2} 조건에서 가장 낮게 나타났다.

광 발광 특성을 분석하기 위해 PL 분광기를 사용하였고 정규화한 그래프를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 양성자 빔이 조사된 PS 박막의 410 nm 파장 부근에서 순수한 PS 박막에서 나타나지 않는 PL 피크가 생성되는 것을 확인

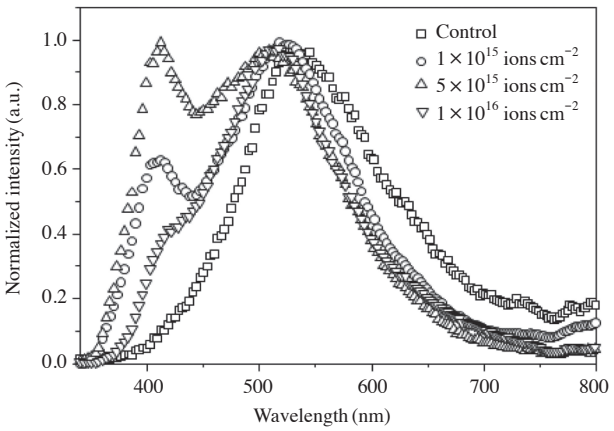

Fig. 2. Normalized PL spectrum of PS thin films proton beam-irradiated at various fluences.

할 수 있으며 조사량에 따라 PL 스펙트럼 피크의 강도가 다르게 측정되었고 5×10^{15} ions cm^{-2} 조건에서 PL 피크가 가장 강하게 나타났다. Fig. 3은 양성자 빔에 의해 생성된 PL 피크를 역중첩(deconvolution)을 하여 나타낸 그래프이다. PS 박막에 새로운 PL 피크가 나타나는 이유는 양성자 빔 조사에 의해 sp2 구조의 C=C 결합이 발생되며 특정 임계점 전까지 조사량이 증가함에 따라 PL의 강도가 커지는 것으로 나타난다. 하지만 특정 조사량 임계점을 지나게 되면 강도가 감소하는 경향을 보이며 이는 높은 조사량에서의 양성자 빔 조사에 의해 탄화 반응이 진행되었기 때문으로 판단된다(Nathawat *et al*. 2008; Choi *et al*. 2009). 또한 sp3 구조 안의 sp2의 비율이 많아지게 되면서 오히려 운반체 구속효과(carrier confinement effect)가 감소하기 때문이다(Pivin

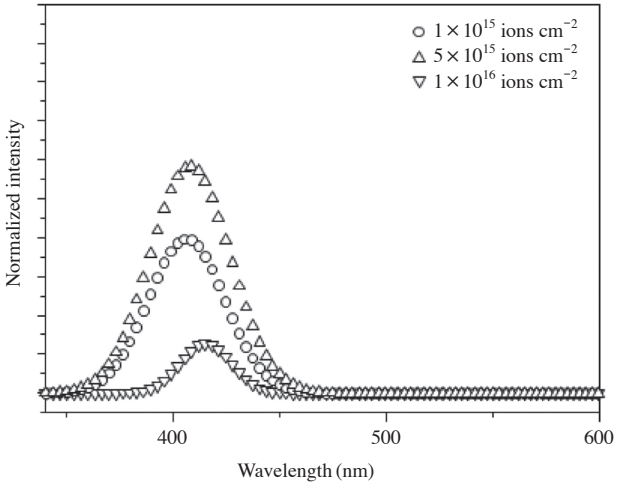

Fig. 3. Deconvoluted PL spectrum of PS thin films proton beam-irradiated at various fluences.

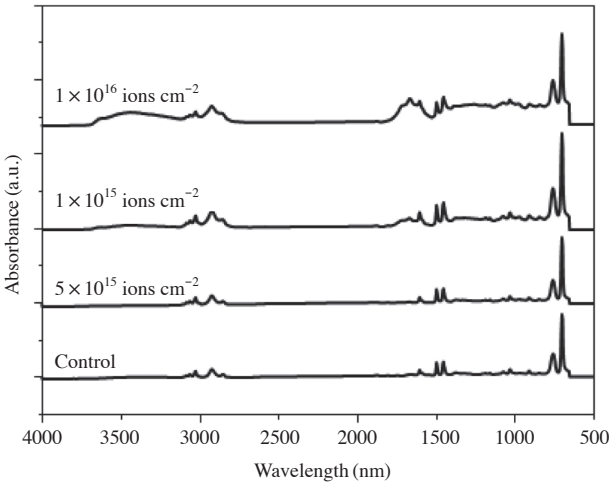

Fig. 5. ATR-FTIR spectrum of PS thins films proton beam-irradiated at various fluences.

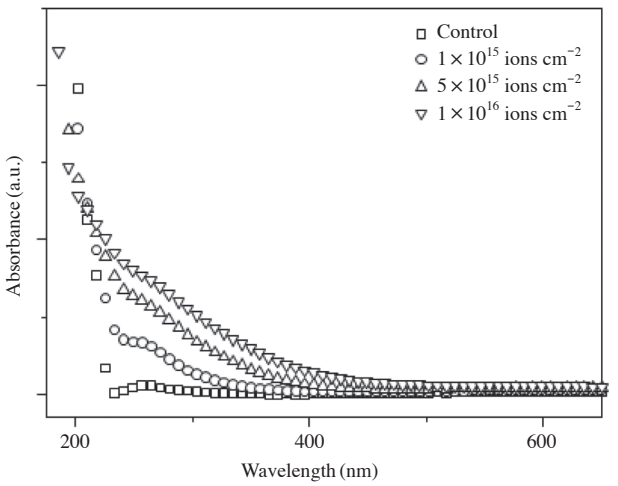

Fig. 4. UV-vis spectrum of PS thin films proton beam-irradiated at various fluences.

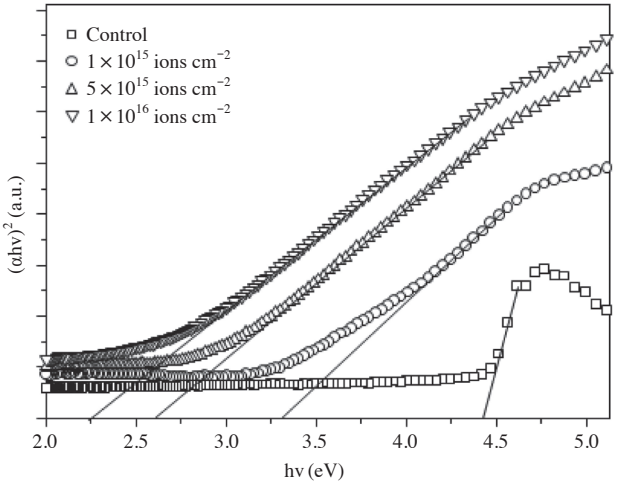

Fig. 6. Tauc plot of (αhν)2 *vs*. hν of PS thin films proton beam-irradiated at various fluences.

and Sendova-Vassileva 2000; Lee and Cho 2006).

양성자 빔 조사된 PS 박막의 화학적 구조변화로 인해 달라진 광학적 특성 변화를 UV-vis 분광기를 사용하여 측정하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 보면 양성자 빔을 조사하지 않은 순수한 PS 박막은 260 nm에서 흡수 피크가 나타나고 조사량이 증가할수록 장파장 쪽으로 적색 이동(red shift)이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이는 기저 상태의 낮은 에너지 준위에 있던 σ, π, 비결합 오비탈이 높은 에너지 준위 상태로 들뜨는데 사용된 자외선-가시광선 빛 에너지변화가 원인이 되며 양성자 빔 조사로 인해 PS 박막에 생성된 공액 탄소 구조로 인해 σ→σ*, σ→π*, π→π*와 같은 광학적 전이가 달라져 적색 이동이 나타나게 된다(Lee and Cho 2006; Kumar 2008; Abdul-Kader 2013).

양성자 빔 조사된 PS 박막의 화학적 구조 변화를 측정하기 위해 FTIR-ATR을 사용하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5을 보면 순수한 PS 박막과 1×10^{15} ions cm^{-2} 조건의 경우는 큰 차이를 보이지 않지만 조사량이 증가할수록 PS 박막에 화학적 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 3446 cm^{-1}에서 −OH, 1718 cm^{-1}에서 C=O, 1250 cm^{-1}에서 C−O 기능기들의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이는 양성자 빔 조사에 의하여 생긴 라디칼들이 공기 중의 O_2와 만나 산화 반응이 일어나면서 발생된 기능기들이다. 또한 조사량이 증가하면서 1667 cm^{-1}에서 C=C 결합의 피크의 강도 또한 증가하는 것을 확인할 수 있으며 이를 통해 양성자 빔이 PS 박막에 조사되면 탄소 이중결합이 형성되고 조사량이 커질수록 많이 형성되는 것을 확인할 수 있다(Martínez-Pardo *et al*. 1997, 1998; Zhu *et al*. 2000).

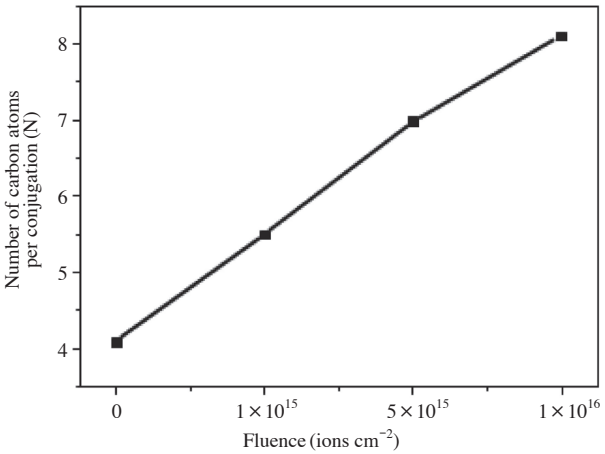

Fig. 7. Number of carbon atoms per conjugation length (N) as a function of fluence.

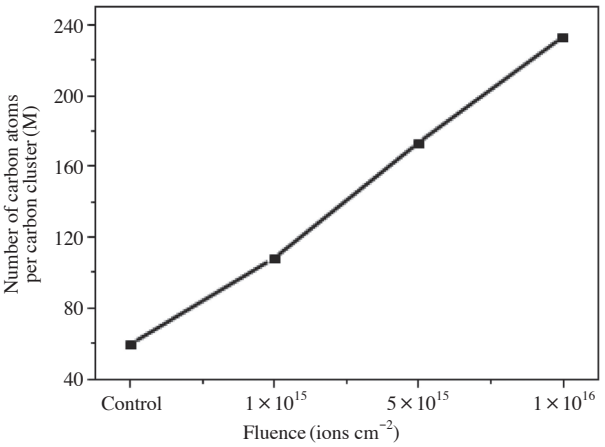

Fig. 8. Number of carbon atoms per carbon cluster (M) as a function of fluence.

고 찰

양성자 조사에 의한 밴드갭의 변화를 관찰하기 위해 Fig. 4의 UV-vis 데이터를 이용해 Tauc의 식(1)에 대입하여 얻은 $(\alpha hv)^{1/2}$ 값과 hv 값을 비교한 Tauc 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 Tauc 그래프에 접선을 그어 구한 밴드갭 값을 보면 순수한 PS 박막의 경우 4.46 eV로 구해지며 조사량이 증가할수록 밴드갭 값이 2.25 eV까지 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 PS 박막의 sp3 구조 안에 양성자 빔 조사 후 발생한 공액 sp2 구조가 원인이 되며 이로 인해 밴드갭 값이 감소하게 된다(Singh *et al*. 2007; Singh *et al*. 2008).

Tauc의 식을 이용하여 구한 밴드갭 값을 식(3)과 (4)에 대입하여 공액 구조당 탄소 수(N)와 탄소 집합체당 탄소 수(M)를 구한 값을 Fig. 7과 8에 나타내었다. Fig. 7을 보면 순수한 PS 박막의 N 값은 4.08개로 계산이 되었고 1×10^{16} ions cm^{-2} 조건에서 8.09개로 가장 높게 측정이 되었다. Fig. 8에 계산된 M 값을 보면 순수한 PS 박막의 경우 86.15개로 나타났으며 N과 마찬가지로 1×10^{16} ions cm^{-2} 조건에서 232.39개로 가장 많은 탄소 수가 나타났다. UV-vis 데이터를 통해 구한 순수한 박막과 양성자 빔 조사 조건에 따라 변화한 E_g, N과 M 값을 정리하여 Table 1에 나타내었다. Table 1을 보면 조사량이 증가할수록 E_g 값은 감소하고 N과 M 값은 증가하는 경향을 보이며 이는 PS 박막에 양성자 빔 조사하여 발생한 공액 sp2 탄소 구조 집합체의 크기와 비율이 조사량이 증가할수록 증가함을 나타낸다.

Table 1. Optical band gap (Eg), number of carbon atoms per conjugation length (N), and number of carbon atoms per carbon cluster (M).

Fluence (ions cm^{-2})	E_g (eV)	N	M
0	4.46	4.08	86.15
1×10^{15}	3.31	5.50	107.38
5×10^{15}	2.61	6.98	172.71
1×10^{16}	2.25	8.09	232.39

결 론

본 연구에서는 PS 박막에 양성자 빔 조사에 의한 광학적 특성과 화학구조의 변화를 분석하였다. 형광 현미경을 통해 양성자 빔 조사 후에 PS 박막에 형광 특성이 생성되는 것을 확인할 수 있었고 ImageJ를 통해 형광강도를 측정한 결과 5×10^{15} ions cm^{-2}의 조건에서 가장 강하게 나타났다. PL 분광기를 통해 광 발광 특성을 측정한 결과 410 nm 파장 부근에서 PL 피크가 형성되며 5×10^{15} ions cm^{-2}의 조건에서 가장 강도가 큰 것을 확인할 수 있었다. UV-vis 측정을 통해 조사량이 증가할수록 흡수 그래프가 장파장 쪽으로 적색 이동을 하는 것을 확인할 수 있었다. UV-vis 데이터와 Tauc의 식을 이용하여 E_g 값을 계산하였고 조사량이 증가할수록 E_g 값이 4.46 eV에서 2.25 eV 까지 감소하는 것으로 나타났으며 계산한 E_g 값을 이용하여 공액 구조당 탄소 수와 탄소 집합체당 탄소 수를 계산한 결과 조사량이 증가할수록 순수한 PS 박막보다 탄소 개수가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 FTIR-ATR을 이용하여 양성자 빔 조사에 의해 PS 박막에 −OH, C=O와 같은 산소 함유 기능기들과 새로운 C=C 결합이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과들로부터 PS 박막에 양성자 빔 조사에 의해 sp2 구조의 공액 탄소 구조가 생성되며, 이러한 현상들로 인하여 광학적 특성과 화학적 구조가 변화됨을 확인할 수 있었다. 이처럼 조사량에 따른 기존 순수한 PS에서 나타나지 않던 발광 특성 및 변화된 PS의 광학적 특성을 이용하여 향후 방사선을 이용한 제품 표면개질 혹은 광전소자 개발 등의 방사선 기반 산업의 적용이 가능할 것이라 판단된다.

사 사

이 논문은 충남대학교 학술연구비로 연구 지원한 결과물입니다.

참 고 문 헌

Abdul-Kader A. 2013. The optical band gap and surface free energy of polyethylene modified by electron beam irradiations. *J. Nucl. Mater.* **435**(1):231-235.

Al Lafi AG, Hay JN and Parker DJ. 2008. The effect of ions irradiation on the thermal properties of poly (ether ether ketone). *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* **46**(20):2212-2221.

Balanzat E, Bouffard S, Bouquerel A, Devy J and Gaté C. 1996. Swift heavy ion irradiation of polystyrene. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* **116**(1):159-163.

Bhattacharya A. 2000. Radiation and industrial polymers. *Prog. Polym. Sci.* **25**(3):371-401.

Choi JH, Ganesan R, Kim DK, Jung CH, Hwang IT, Nho YC, Yun JM and Kim JB. 2009. Patterned immobilization of biomolecules by using ion irradiation-induced graft polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **47**:6124-6134.

Dong H, Bell T. 1999. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers towards improving tribological properties. *Surf. Coat. Technol.* **111**(1):29-40.

Husain S, Alkhtaby LA, Giorgetti E, Zoppi A and Miranda MM. 2014. Effect of Mn doping on structural and optical properties of sol gel derived ZnO nanoparticles. *J. Lumin.* **145**:132-137.

Khan H, Gahfoor B, Mehmood MS, Ahmad M, Yasin T and Ikram M. 2015. Spectroscopic and sub optical band gap properties of e-beam irradiated ultra-high molecular weight polyethylene. *Radiat. Phys. Chem.* **117**:172-177.

Kondyurin A and Bilek M. 2014. Ion beam treatment of polymers: application aspects from medicine to space: Newnes. 2nd Ed. Elsevier. Netherlands.

Kumar R, Ali SA, Mahur A, Virk H, Singh F, Khan S, Avasthi D and Prasad R. 2008. Study of optical band gap and carbonaceous clusters in swift heavy ion irradiated polymers with UV-Vis spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* **266**(8):1788-1792.

Kumar R, Ali SA, Naqvi A, Virk H, De U, Avasthi D and Prasad R. 2009. Study of optical band gap and carbon cluster sizes formed in 100 MeV Si8+ and 145 MeV Ne6+ ions irradiated polypropylene polymer. *Indian. J. Phys.* **83**(7):969-976.

Lee EH. 1999. Ion-beam modification of polymeric materials-fundamental principles and applications. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* **151**(1):29-41.

Lee HM and Cho SO. 2006. Photoluminescence of the electron irradiated Polystyrene.

Lee KW, Mo KH, Jang JW and Lee CE. 2005. Photoluminescence study of the proton-irradiated MEH-PPV conjugated polymer. *J. Korean. Phys. Soc.* **47**(1):130-132.

Makuuchi K and Cheng S. 2012. Radiation processing of polymer materials and its industrial applications. Wiley. New York.

Martínez-Pardo ME, Cardoso J, Vazquez H, Aguilar M. 1998. Characterization of MeV proton irradiated PS and LDPE thin films. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* **140**(3):325-340.

Martínez-Pardo ME, Cardoso J, Vazquez H, Aguilar M, Rickards J and Andrade E. 1997. Characterization of MeV proton irradiated PS films. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* **131**(1):219-225.

Nathawat R, Kumar A, Kulshrestha V, Vijay YK, Kobayashi T and Kanjilal D. 2008. Study of surface activation of PET by low energy (keV) Ni^+ and N^+ ion implantation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B.* **266**:4749-4756.

Pivin J, Sendova-Vassileva M, Colombo P and Martucci A. 2000. Photoluminescence of composite ceramics derived from polysiloxanes and polycarbosilanes by ion irradiation. *Mater. Sci. Eng. B.* **69**:574-577.

Sharma S, Vyas R, Shrivastava S and Vijay Y. 2011. Effect of swift heavy ion irradiation on photoluminescence properties of ZnO/PMMA nanocomposite films. *Physica. B. Condens. Matter.* **406**(17):3230-3233.

Singh L and Samra KS. 2008. Opto-structural characterization of proton (3MeV) irradiated polycarbonate and polystyrene. *Radiat. Phys. Chem.* **77**(3):252-258.

Singh L, Samra KS and Singh R. 2007. Optical and structural modifications in heavy ion irradiated polystyrene. *J. Macromol. Sci. B. Phys.* **46**(4):749-759.

Tauc J, Grigorovici R and Vancu A. 1966. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status. Solidi. B.* **15**(2):627-637.

Zhu Z, Jin Y, Liu C, Sun Y, Li C, Hou M, Wang Z, Zhang C, Chen X and Liu J. 2000. Chemical modifications of ion irradiated polystyrene probed by optical absorption measurements. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B.* **166**:621-626.

Received: 3 January 2017
Revised: 7 February 2017
Revision accepted: 25 April 2017