

PVDF 필름에서의 새로운 Curve fitting 법에 의한 TSC 특성의 수치해석

류 강 식
한양대학교 대학원⁰

김 봉 흠*
한양대학교 교수*

Numerical Analysis of TSC peaks by the New Curve Fitting Method in Polyvinylidene fluoride Film

Kang-Sik Ryu⁰
Hanyang University⁰

Bong-Heup Kim*
Hanyang University*

1. 서 론

근래 열자극전류 (Thermally Stimulated Current; TSC) 측정법은 절연체 및 유전체 내에 존재하고 있는 하전입자들의 거동을 연구하는 강력한 수단으로 인정되어 그 기본이론과 응용에 관한 내용이 여러 방면에 걸쳐 급속도로 발전하고 있으며, 이와 더불어 관측된 TSC 특성들을 가지고 하전입자들과 관계된 기본적 물리량을 구할 수 있는 많은 해석법들이 제안되고 있다. 특히 이들 해석법중 Cowell-Woods 에 의해 제안된 Curve fitting 법이 다른 방법들보다 비교적 정확한 값을 구할 수 있는 우수한 해석법으로 평가되고 있다.

이 방법의 요체는 관계된 이론과 실험결과를 일치시키는 과정에서 하전입자와 관련된 물리량을 평가하는 수치해석법의 일종으로서 지금까지 소개된 그 예로는 TSC의 발생원인에 따라 관측된 특성에 적합한 관계이론을 찾아 그것을 바탕으로 각각의 압곡들을 작성해야 하며, 또 하나의 독립된 단일완화에 의한 특성에 대해서는 적용이 용이하였으나 대부분의 고분자 재료에서 나타나는 복합완화에 의한 경우는 적용이 어렵다는 단점이 있다.

본 연구에서는 이와 같은 관점에서 종래의 Curve fitting 을 더욱 발전시켜 TSC의 발생원인에 구애없이 복합완화에 의한 특성을 해석할 수 있는 보다 적극적이고 신뢰적인 Curve fitting법을 제안함과 더불어 근래, 우수한 압전. 초전성 고분자로서 주목받고 있는 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 를 대상재료로 하여 210 - 430 K의 온도 범위에서 관측한 TSC 특성을 가지고 제안된 방법을 적용하여 수치계산한 결과를 검토한다.

2. Curve fitting 법 이론

TSC의 발생원인이 쌍극자의 탈본극과 트랩된 캐리어의 탈트랩에 의한 두가지 경우로 가정하고 Bucci-Guidi 및 Perlman 에 의해 각각 제안된 단일완화 특성에 의한 탈본극전류와 탈트랩전류의 이론식을 간단히 소개하면 다음에 서와 같다.

$$TSC = A \exp(-H/kT) - B \int_0^T \exp(-H/kT) dT' \quad (1)$$

여기서 탈본극과 탈트랩전류에서의 A와 B는 각각

	탈본극전류	탈트랩전류
A	$N \nu_0^2 E_b K / 3k T_b$	$\mu e^2 \delta^2 n_{t0}^2 \tau_t K / 2\epsilon d$
B	k/α	$2K/\alpha$

와 같으며 $N, \nu_0, E_b, k, T_b, K, \alpha, \mu, e, \delta, n_{t0}, d, \epsilon$ 는 각각 쌍극자밀도, 쌍극자 모멘트, 바이어스 전계, Boltzmann 정수, 바이어스 온도, 주파수 인자, 승온속도, 전자의 이동도, 전자의 전하, 전자의 평균 주입거리, 초기 트랩밀도, 시료의 두께, 유전율이다.

이 식 (1)을 수치계산하는데 필요한 식으로 바꾸어 표현하기 위해 A와 B를 소거한다면, $g = \ln I, g_m = \ln I_m$ 이라 놓으면 식 (1)은

$$g = \beta_m - t - \theta_m W(t) / t \quad (2)$$

$$\text{단, } t = H/kT, t_m = H/kT_m, \beta_m = g_m + t_m + \theta_m W(t_m) / t_m, \theta_m = \frac{2}{t_m} e^{t_m}$$

로 표현할 수 있다.

지금 복합완화 특성을 갖고 있는 TSC 피크를 Thermal cleaning 법에 의해 $i(i=1, 2, \dots, n)$ 개의 단일완화 피크로 분해하였다고 가정하고 g_{ij} 와 $g(t_{ij})$ 를 각각 온도 $T_j(j=1, 2, \dots, N)$ 에서 i 번째의 단일완화 피크에 대한 측정치와 이론치라고 할 때, g_{ij} 의 최솟치를 구하기 위하여

$$S = \sum_{j=1}^N (g(t_{ij}) - g_{ij})^2 \quad (3)$$

$$\text{단, } t_{ij} = H_i/kT_j$$

가 최소일 것을 필요로 하는 최소이승법을 이용해 다음과 같은 세계의 식을 얻을 수 있다.

$$\beta_{mi} = \{ [g_i] + [t_i] + m_i [W(t_i) / t_i] \} / N \quad (4)$$

$$\theta_{mi} = \frac{([g_i] + [t_i]) [W(t_i)/t_i] - N [g_i W(t_i)/t_i] - N [W(t_i)]}{(N [W(t_i)/t_i]^2 - [W(t_i)/t_i]^2)} \quad (5)$$

$$G_i = [t_i]^2 + [t_i][g_i] - N [t_i]^2 - N [t_i g_i] + \theta_{mi} (N [e^{-t_i}] + [g_i e^{-t_i}/t_i + [t_i][W(t_i)/t_i] - N [W(t_i)] - [t_i][e^{-t_i}/t_i] - [g_i][e^{-t_i}/t_i]) + \theta_{mi}^2 (N [e^{-t_i} W(t_i)/t_i]^2 - [e^{-t_i}/t_i][W(t_i)/t_i]) = 0 \quad (6)$$

$$\text{단, } [x_i] = \sum_{j=1}^N x_{ij}, \quad G_i = N \theta_{mi} (2S/\Delta H_i)$$

결론적으로 본 Curve fitting 법의 요체를 설명하면 H_i 만의 함수로 표현되는 식 (6)으로부터 G_i 의 도함수 $G_i' = dG_i/dH_i$ 를 구하여 Newton - Raphson 과 같은 반복 계산식을 이용함으로써 식 (6)의 근인 H_i 를 구할 수 있으며, 또한 식 (5) 와 (4)로부터 각각 이론적인 피크 발생 온도 T_m 과 피크의 최대치 I_m 과도 구할 수 있다.

3. 사용 시료 및 실험 방법

Kureha 화학제품인 두께 35 m 의 미연신 PVDF 필름을 사용 시료로 이용하였으며, 전극으로는 Al 을 진공 증착하였다. TSC 측정은 Toyoseiki 사제의 TSC 측정장치를 사용하여 210 - 430 K 의 온도 범위에서 행하였으며, 이 때 바이어스 온도는 363 K, 바이어스 전계는 600 kV/cm, 바이어스 전계 인가 시간은 30분, 승온 속도는 0.083 K/sec 이었다. 또한 이와 같이 하여 관측된 복합완화 특성의 피크를 단일완화 특성의 피크로 분해하기 위하여 Thermal cleaning 방법을 이용하였다.

4. 실험 결과 및 수치 계산 결과

Fig. 1 은 210 - 430 K 의 온도 범위에서 관측한 PVDF 의 TSC 특성을 도시한 것으로서 저온측으로부터 차례로 5개의 피크가 나타났으며, 일반적으로 이들 피크중 실온 이하에서의 두 피크 P_1, P_2 는 상극자의 탈분극과정에서 일어나는 것이고 또 실온 이상에서의 세 피크 P_3, P_4, P_5 는 공간전하의 탈트랩과정에서 일어나는 것으로 알려져 있다.

Fig. 2 는 복합완화 피크를 분해하는데 매우 강력한 실험적 수단으로 이용되고 있는 Thermal cleaning 방법에 의해 Fig. 1 의 복합완화 특성의 TSC 피크를 단일완화 특성으로 분해한 피크(점선)와 본 연구에서 제안한 Curve fitting 법에 의해 이론적으로 수치 계산된 피크(실선)을 도시한 것으로서 10개의 독립된 단일완화 피크($P_{a1} - P_{a10}$)로 분해되었다.

Fig. 3 은 수치 계산 과정에서 얻은 각각의 독립된 단일완화 피크에 대한 H 와 T_m 과의 관계를 도시한 것으로서 P_{a1}

피크에서 P_{a5} 피크까지의 H 값은 T_m 의 증가와 더불어 감소하다가 그 이상에서는 다시 감소하고 있음을 알 수 있으며, 이와 같은 사실은 P_{a5} 피크를 경계로 하여 그 이전과 이후의 발생연인이 다른 의미를 가지는 것이다.

Fig. 4 는 Fig. 2 에서와 같이 수치 계산된 각각의 단일완화 피크를 다시 복합완화 특성의 형태로 합성하여 본 것이며, Table 1 은 합성된 결과로부터 구한 복합완화 피크의 이론적 I_m 과 T_m 및 Fig. 1 에서 실험적으로 관측한 그 값들을 수록한 것이다. 이로부터 수치 계산된 복합완화 피크의 형태는 전 온도 범위에 걸쳐 실험에 의해 관측된 그것과 잘 일치하고 있으며, 이론적 I_m 과 T_m 의 경우도 거의 모두 비교적 잘 일치하고 있다.

(참고 문헌)

1. R. Chen and Y. Kirsh, "Analysis of Thermally Stimulated Processes", Pergamon Press(New York) (1981).
2. G.F.J. Garlick and A.F. Gibson, "The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors", Proc. Phys. Soc., Vol. 460 pp. 574 (1948)
3. T.A.T. Cowell and J. Woods, "The Evaluation of Thermally Stimulated Current Curves", Brit. J. Appl. Phys., Vol. 18, pp. 1045 (1967).
4. S. Maeta and K. Sakaguchi, "Computer Simulation of Thermally Stimulated Currents in an Anthracene Single Crystal with Discrete Shallow Traps", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 18, pp. 1983 (1979).
5. G.M. Sessler, "Piezoelectricity in Polyvinylidene fluoride", J. Acoust. Soc. Am., Vol. 70, pp. 1596-1608 (1981).
6. Bucci, C., Fieschi, R. and Guidi, G., "Ionic Thermocurrents in Dielectrics", Phys. Rev., Vol. 148, pp. 816 (1965).
7. P.A. Creswell, M.M. Perlman, "Thermal Currents from Corona Charged Mylar", J. Appl. Phys., Vol. 41, pp. 2365 (1970).
8. 金鳳浚, 柳 秉植, "PVDF 필액트르트의 열안정성에 의한 TSC" 電氣學會論文誌, Vol. 26, pp. 9 (1981).

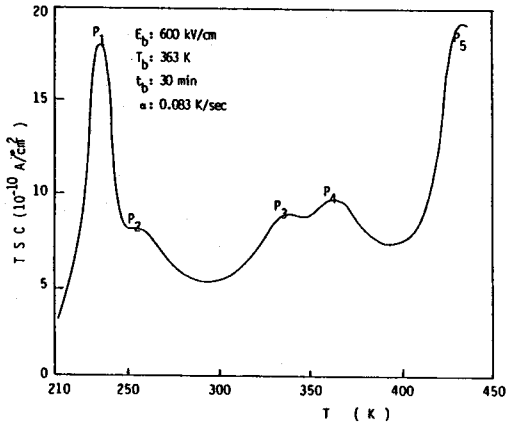


Fig. 1. Characteristics of TSC for PVDF film.

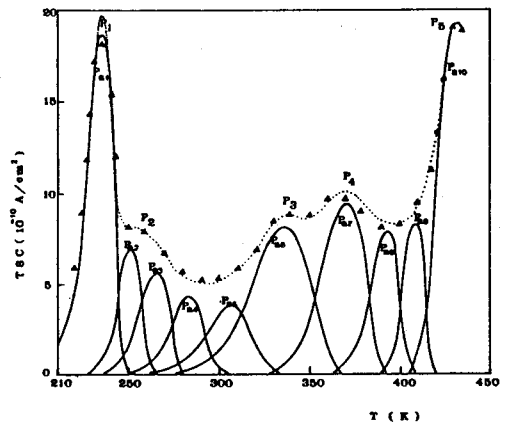


Fig. 4. Summation of peaks calculated numerically (dot line). ; experimental value of TSC.

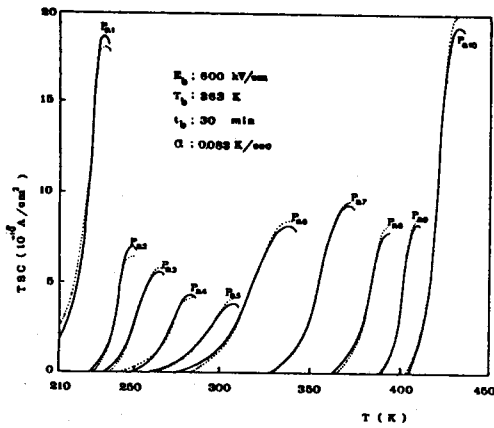


Fig. 2. Comparison of numerically calculated peaks (solid line) and peaks isolated by thermal cleaning method (dot line).

Table 3. Theoretical T_m and I_m of complex relaxation peak obtained from process of numerical calculation, together with experimental I_m and T_m .

	T_m (K)		I_m (10^{-10} A/cm ²)	
	numerical	experimental	numerical	experimental
P ₁	233.8	232	19.574	18.1
P ₂	254.2	254	8.1047	8.3
P ₃	336.7	336	9.036	9.2
P ₄	370.6	365	9.988	9.8
P ₅	430.7	432	19.236	19.2

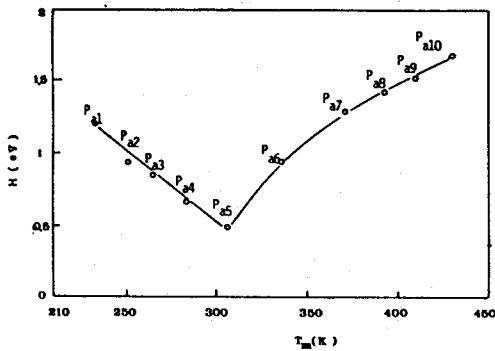


Fig. 3. Relation T_m and E of single relaxation peaks calculated numerically.