

점근해법을 이용한 열자격전류의 활성화에너지 오차 보정

Error Correction of the Activation Energy
of Thermally Stimulated Current
by using a Asymptotic Estimation Method

김 기 준 한국 원자력 연구소
박 승 협 한국 원자력 연구소
김 충 혁 광운대 전기공학과 박사과정
이 준 응 광운대 전기공학과 교수

Ki-Joon Kim Korea Atomic Energy Research Institute
Seung-Hyub Park Korea Atomic Energy Research Institute
Chung-Hyeok Kim Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Gradu.
Joon-Ung Lee Dep. of Elect. Eng. Kwang Woon Univ.

Abstract

In this paper, the properties of Thermally Stimulated Current was studied to understand carrier's behavior of PVF₂ film, to be regarded as the excellent piezo and pyroelectricity.

The complex relaxation curve of Thermally Stimulated Current was divided into single relaxation style using Thermal Cleaning method. As a result of Applying the numerical method of asymptotic estimation to the divided single relaxation peak, we could calculated the physical factors related to charged particles of the specimen, more accurately.

하전 입자의 거동, 즉 활성화 에너지, 유전 완화 시간, 그리고 호핑 거리등의 물리적 제정수를 구해서 전기적 특성을 규명할 수 있는데 대개의 경우 활성화 에너지를 구할때 열자격 전류 기본식에서 적분항을 무시하고 제 1항만을 이용한 초기 상승법으로 계산하기 때문에 그 정확성이 결여될 수 있다[2,3].

따라서 본 연구에서는 압전 및 초전성이 우수한 PVF₂ 필름으로 부터 관측된 복합 ISC 피크를 Thermal Cleaning법으로 분리된 단일 완화 피크에 점근 해법(Asymptotic Estimation Method)을 이용하여 수치 해석함으로써 사용 시료의 제정수를 정확하게 계산할 수 있도록 시도하였다.

1. 서론

절연 재료의 전기적 특성을 파악하기 위한 방법중의 하나로 열자격 전류 기법이 많이 이용되고 있다[1]. 이 기법은 시료내에 존재하는

2. 점근 해법에 의한 알고리즘[4,5]

Slow Retrapping 하에서 일정한 온도 상승 비율을 가진 ISC의 식은

$$I_m = I_0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right] \quad (1)$$

된다. 여기서 k 는 볼츠만 상수, ν 는 이탈 주파수 인자, E_a 는 활성화 에너지, 그리고 β 는 승온속도 이다. 단일 완화곡선으로 분리된 열자격전류 곡선에서 임의의 온도(T_1)의 전류값인 I_{m1} 와 피크 온도(T_p)에서의 전류 I_{mp} 의 비(Ratio₁)의 양변에 \ln 을 취하여 정리하면,

$$\ln(\text{Ratio}_1) = -\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_p} \right) + \frac{\nu}{\beta} \int_{T_1}^{T_p} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT \quad (2)$$

얻을 수 있다. 여기서 점근 해법을 적용하기 위하여 $x = E_a/(kT)$ 라 놓으면, $x_p = E_a/(kT_p)$, $x_1 = E_a/(kT_1)$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 $dx = -(E_a/k) \cdot (1/T)^2 dt$ 및 $dT = -(k/E_a) \cdot T^2 dx$ 를 (2)식에 대입하여 부분적분한후 $x_1 - x_p = D = E_a/k \cdot (1/T_1 - 1/T_p)$ 라 놓고 식을 정리하면

$$\ln(1/\text{Ratio}_1) + D = \frac{\nu E_a}{\beta k} \left\{ \left(\frac{\exp(-x_p)}{x_p} - \frac{\exp(-x_1)}{x_1} \right) + \exp(-x_1) \right. \\ \left. \left(\frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_1^2} + \frac{2}{x_1^3} - \frac{6}{x_1^4} \right) - \exp(-x_p) \left(\frac{1}{x_p} - \frac{1}{x_p^2} + \frac{2}{x_p^3} - \frac{6}{x_p^4} \right) \right\} \quad (3)$$

된다. 이때 적분항에서 $\nu/\beta \cdot E_a/(k \cdot x_p^2) \cdot \exp(-x_p)$ 의 최대값은 점근 해법에 의하여 1이 되기 때문에 $\nu/\beta \cdot E_a/k = x_p^2 \cdot \exp(-x_p)$ 로 되므로 이것을 (3)식에 대입하여 계수 D 를 계산하면

$$D = -\ln\left(\frac{1}{\text{Ratio}_1}\right) + \left\{ 1 - \left(\frac{T_1}{T_p}\right)^2 \exp(-D) \right\} - \frac{2}{D} \left(\frac{T_1 - T_p}{T_1} \right) \\ \left\{ 1 - \left(\frac{T_1}{T_p}\right)^2 \exp(-D) \right\} + \frac{6}{D^2} \left(\frac{T_1 - T_p}{T_1} \right)^2 \left\{ 1 - \left(\frac{T_1}{T_p}\right)^2 \exp(-D) \right\} \quad (4)$$

로 되며, 상식의 D_1 값을 임의로 설정하여 양변의 D_1 값의 상대 오차가 10^{-6} 보다 작은값이 나올때 까지 반복하여 값을 수정하여 구한 D 값을

$$E_a = D \frac{kT_p T_1}{T_p - T_1} \quad (\text{eV}) \quad (5)$$

에 대입하여 보다 정확한 활성화 에너지를 구할 수 있다. 이와 같이 Ratio₁는 TSC 피크의 시작점으로 부터 피크온도까지의 활성화에너지를 측정할 수 있으며, 피크온도로 부터 곡선이 끝나는 부분까지의 활성화 에너지도 이상과 같은 방법으로 구할 수 있다.

3. 사용 시료 및 실험 방법

3.1 사용 시료

측정에 사용된 시료는 KUREHA Chemical사제인 두께 50[μm]인 2축 연신된 PVE₂ 필름으로써 결정 형태를 파악하기 위해서 적외선 흡수와 X선 회절을 조사하여 본 결과 α 형 결정 구조로 되어 있음을 확인하였다.

3.2 실험 방법

본실험에 사용된 실험 장치는 항은조(Toyoseiki 사), 온도 조절 장치(Toyo Seiki사, UTPP-137-340) 및 적류 전압 발생 장치(Peschel Instrument Model H50, USA)였으며, 이 들을 그림 1과 같이 연결하여 측정하였다.

4. 실험 결과 및 검토

4.1 형성 전계 의존성

그림 2는 PVE₂ 필름을 형성 온도 60[$^{\circ}\text{C}$]에서 형성 전계 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ [V/m]로 변화시켜 형성한 임팩트트랩들 승온 속도 5[$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]로 승온시켜 얻은 형성 전계 의존 열자격 전류 스펙트럼이다. 여기서 얻은 열자격 전류 곡선은 -35[$^{\circ}\text{C}$]에서 β_2 피크와 -10[$^{\circ}\text{C}$] 근처에서 β_1 피크를 각각 얻었으며, 전계 2×10^6 [V/m] 이하의 영역에서는 60[$^{\circ}\text{C}$]와 85[$^{\circ}\text{C}$] 근처에서 α 피크와 α' 피크를, 4×10^6

[V/m] 이상의 영역에서는 67[°C]와 70[°C] 사이에서 α 피크를 각각 얻었다.

그림 3은 그림 2에서 얻은 형성 전계와 최대 전류값에 대한 상관 곡선으로 β_2, β_1 피크는 전계의 증가와 더불어 피크 전류가 직선적으로 증가하고 있는데, 이와 같은 현상은 쌍극자에 의한 기여로 생각할 수 있으며 이 사실은 쌍극자에 의해 나타나는 TSC는 형성 전계에 비례하는 다음식과 잘 일치하고 있다.

$$TSC \propto Nd \mu_0^2 / 3kT, \propto E, \quad (6)$$

여기서 표 1은 점근 해법을 이용하여 각 피크에서의 최대 온도와 전류비의 값, 활성화 에너지, 그리고 유전 완화 시간의 값을 나타냈는데, 초기 상승법에 의한 활성화 에너지와 비교하여 보면 β_2 피크와 β_1 피크에서는 최대 오차가 각각 15[%] 정도이었고, α 피크에서는 최대 13[%]의 오차가 있음을 확인하였다.

4.2 형성 온도 의존성

그림 4는 1×10^6 [V/m]의 전계를 10분동안 인가하여 형성한 일렉트렛트 형성 온도 40[°C]에서 145[°C]로 변화시켜 얻은 열자극 스펙트럼으로서, β_2 와 β_1 피크의 최대값은 형성온도에 관계없이 거의 일정하며, 이러한 β 피크는 T_g 이하에서 동결되었던 쌍극자가 형성 온도의 상승으로 인하여 활성화되어 β 피크에 기여하고 있는것으로 판단된다. 한편 80[°C] 이하에서 나타나는 α 피크와 α' 피크는 형성 온도에 크게 의존하고 있으며, 형성 온도 40[°C] 이하에서는 α 피크만이 관측되었는데 이는 비정질 영역에 얽게 트랩된 하전 입자들의 탈트랩으로 인하여 나타나는것으로 사료된다. 그리고 형성온도 60[°C] 이상에서는 두개의 피크가 관측되었는데, 이 경우 처음에 나타나는 α 피크는 40[°C] 이하에서 나타나는 α 피크와 같이

생각할 수 있으며, 고온측에서 나타나는 두번째 피크인 α' 피크는 Langmurian Model에[6] 따른 시료내에 결정질 영역에 얽게 트랩된 하전 입자와 보이드내에 포함된 소량의 습기 영향이 복합되어 비교적 낮은 온도인 60[°C]나 80[°C] 부근에서 α' 피크가 나타나는것으로 사료된다. 또한 형성 온도 120[°C] 이상인 경우에는 두개의 피크가 관측되었는데, 첫번째 피크는 40[°C] 이하에서 관측된 α 피크와 같은 원인으로 나타나는것으로 생각되나 비교적 고온에서 나타나는 두번째 피크는 Henry Model에[6] 따른 결정질 부분의 용융으로 인하여 깊게 트랩된 하전 입자의 탈트랩과 내부로 침투된 습기의 영향이 복합되어 온도 상승으로 인하여 α' 피크가 나타나는것으로 생각된다.

4.3 형성 시간 의존성

그림 5는 형성 전계 1×10^6 [V/m], 형성 온도 60 [°C]에서 형성 시간 10[min]~480[min] 동안 인가하여 관측한 열자극 스펙트럼이다. β_2 피크와 β_1 피크의 최대 온도와 열자극전류의 값은 거의 일정하나 α 및 α' 피크는 시간에 크게 의존하고 있으며, 또한 열자극 전류값은 형성 시간에 비례하여 증가하고 형성 시간을 480[min]으로 더욱 크게 하면 열자극 전류값은 줄어들지만 최대 온도는 고온측으로 이동하는데, 이 현상은 형성 시간 240분 이상이 되면 전극으로부터 시료내로 전하 주입이 이루어지기 때문으로 사료된다.

5. 결 론

점근 해법을 이용한 수치 해석적 방법으로 PVF₂ 필름의 열자극 전류 특성을 해석하였는데,

- 1) 활성화 에너지는 초기 상승법에 비하여 β_2 피크와 β_1 피크에서는 각각 15 [%], 그리고 α 피크에서는 최대 13 [%]의 적분항 계산에

대한 오차를 줄일 수 있었다.

- 2) β_2 피크와 β_1 피크는 쌍극자의 기여로 나타나는 것으로 사료되며, 활성화 에너지와 유전 완화 시간은 각각 0.3~0.36[eV]와 160~190 [sec] 및 0.2~0.28[eV]와 270~390[sec]를 얻었다.
- 3) 형성 온도에 무관한 α 피크는 결정질 영역의 얇게 트랩된 하전 입자의 탈트랩으로 나타나며 활성화 에너지는 0.55~1.14[eV] 이었다.
- 4) 형성 온도 60[°C] 이하에서 나타나는 α' 피크는 Langmurian Model에 의한 시료 자체의 결합에 포함된 수분의 영향으로, 형성 온도 80[°C] 이상에서 나타나는 α' 피크는 Henry Model에 의한 고온에서의 자유 체적 증가로 인한 수분의 영향으로 나타나는데, 이들 피크의 활성화 에너지는 0.5~0.58[eV]이었다.

참고 문헌

1. R. A. Creswell and M. M. Perlman, "Thermal Currents from Corona Charged Mylar", J. Appl. Phys., Vol. 41, No. 6, pp.2365-2375 (1970)
2. J. U. Lee, K. J. Kim, S. H. Park, and J. U. Hong, "TSC of the PVDF Film using Data Acquisition under Room Temperature", 대한전기학회 창립 40주년 기념 학술 대회 논문집, pp.480-483(1987)
3. B. H. Kim and K. S. Ryu, "Numerical Analysis of TSC Peaks by the Optimal Curve Fitting in Polyvinidene Fluoride", Polymer (Korea), Vol. 11, pp.268-277(1987)
4. N.S. Mohan and R. Chen, "Numerical Curve Fitting for Calculation Glow Parameters", J. Phys. D:Appl. Physics., Vol. 3, pp.243-247 (1970)
5. S. Maeta and K. Sakaguchi, "A new Method for determining the Trap Depth from Thermally Stimulated Current", Jap. Journal of Appl. Phys., Vol. 19, No. 4, pp.597-606(1980)
6. V.B. Gupta and L.I. Drzal, "The Physical Basis of Moisture Transport in a Cured Epoxy Resin System", J. of Appl. Poly. Sci., Vol 30, pp.4467-4493(1985)

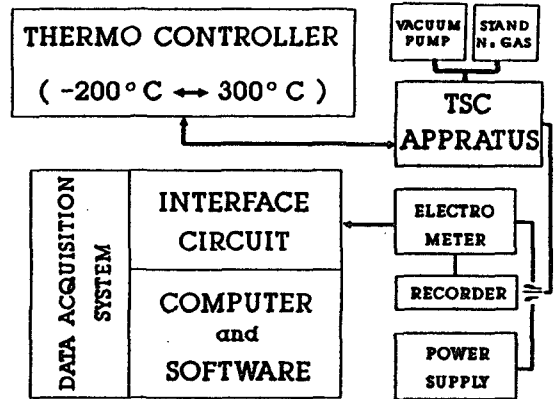


그림 1. TSC 실험 장치
Fig. 1 TSC Apparatus

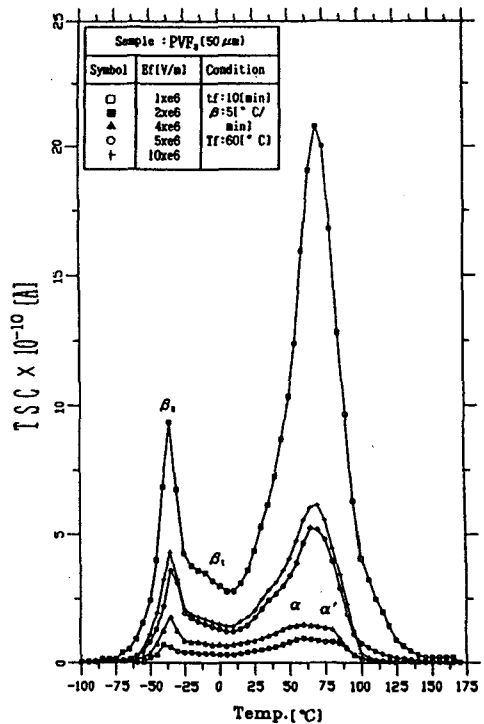


그림 2. 형성 전계에 따른 TSC 곡선
Fig. 2 TSC Spectra due to forming field

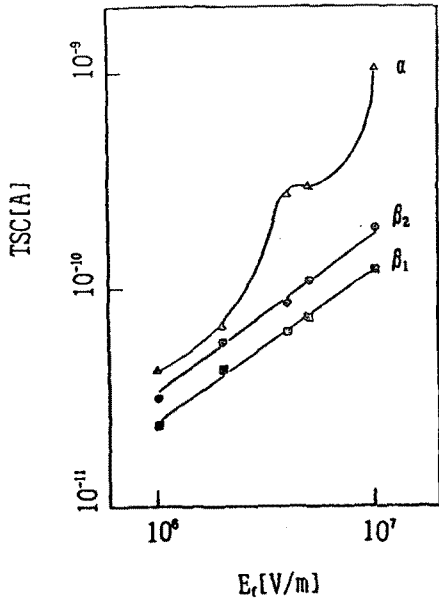


그림 3. 형성 전계에 대한 최대 전류값
Fig. 3 Maximum Current of forming field

표 1. 형성 전계에 대한 각 피크에서의 활성화 에너지와 유전 완화 시간
Table 1. Activation Energy and Dielectric Relaxation Time in each Peaks due to Forming Field.

피크	형성 전계 [kV/cm]	Ti [K]	Tp [K]	ti/ta	평균적립 E [eV]	τ [sec]	표기상승열과 피크 E [eV]
β_2	1	228.5	237.5	0.4167	0.366	159	0.330
	2	230.5	238.1	0.6213	0.355	165	0.400
	4	230.5	238	0.4234	0.293	199	0.331
	5	230.5	238	0.6745	0.365	160	0.410
	10	230.5	238	0.5735	0.350	167	0.382
β_1	1	253	274.1	0.6333	0.210	367	0.240
	2	250.1	273	0.5593	0.193	399	0.221
	4	262.9	273.2	0.3887	0.225	343	0.248
	5	254.5	273	0.4067	0.262	294	0.230
	10	265.4	274	0.3913	0.289	269	0.250
α	1	307.5	333	0.6967	0.665	172	0.640
	2	305.5	333.1	0.5892	0.734	156	0.719
	4	320.5	338	0.4356	0.730	162	0.690
	5	312.8	338	0.5012	0.787	150	0.760
	10	324	343	0.6051	1.140	107	0.960

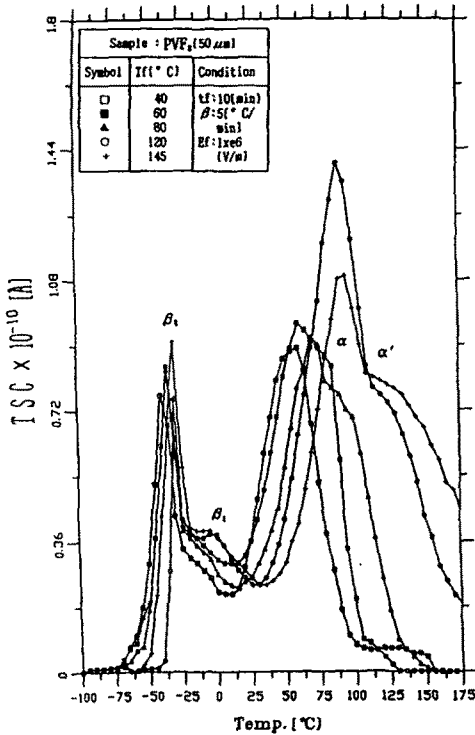


그림 4. 형성 온도에 따른 TSC
Fig. 4 TSC Spectra due to forming temperature

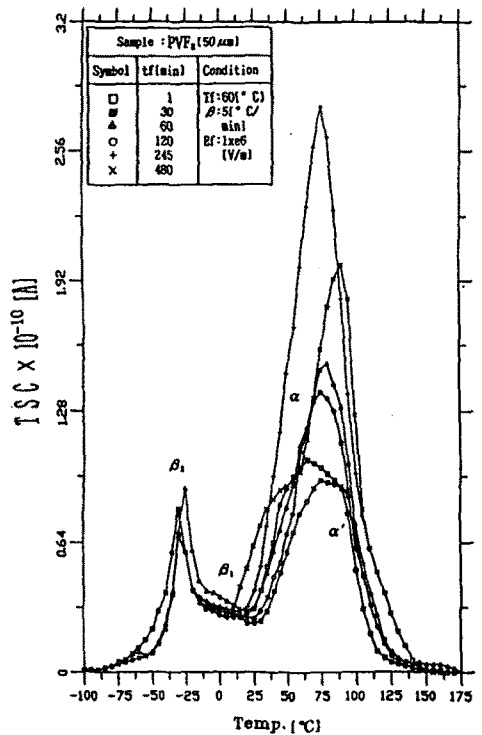


그림 5. 형성 시간에 따른 TSC
Fig. 5 TSC Spectra due to forming time