

PVDF 필름에서의 Optimal Curve Fitting에 의한 TSC 피크의 수치해석

류 강 식 · 김 봉 흘
한양대학교 전기공학과
(1987년 3월 16일 접수)

Numerical Analysis of TSC Peaks by the Optimal Curve Fitting in Polyvinylidene Fluoride

Kang Sik Ryu and Bong Heup Kim

Dept. of Elect. Eng., Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received March 16, 1987)

요 약 : 관측된 TSC 피크로부터 재료내에 함유되어 있는 하전입자와 관련된 기본적 물리량을 신속하고 정확하게 평가할 수 있는 종래의 curve fitting법을 발전시킨 새로운 해석법을 제안하였으며, 여기서 이것을 optimal curve fitting법이라 명칭하였다. 특히 본 연구에서는 근래 우수한 압전·초전성의 고분자로서 주목받고 있는 PVDF에 대하여 실온이하의 저온영역과 그 이상의 고온영역에서 관측되는 각기 다른 성질의 복합완화특성을 갖고 있는 TSC 피크들을 thermal cleaning법에 의해 독립된 단일완화 특성을 갖는 피크로 분해한 후 각각의 피크에 대해 optimal curve fitting법을 이용한 수치계산을 실행하였으며, 수치계산의 실행과정에서 이론적인 TSC의 피크값, 피크온도 및 완화시간, 활성화에너지, 트랩깊이 등의 관련된 물리량을 구하였다. 그 결과로부터 수치계산에 의해 구한 이론적 피크전류와 피크온도값이 실험에 의해 관측된 값들과 잘 일치하고 있으며, 특히 전온도범위에 걸친 TSC곡선이 잘 일치하고 있음을 확인함으로써 본 연구에서 제안하는 optimal curve fitting법의 신뢰성을 입증하였다.

Abstract : The proposal in the study is an improved analytical method resulted from the modification of the conventional curve fitting method which is regarded as a strong mean to determine the physical factors related to the behaviors of carriers involved in the analytical process of thermally stimulated current characteristics observed on material, and the nomenclature of which is designated as "Optimal curve fitting" method. The test material selected in the study is polyvinylidene fluoride which is regarded recently as the excellent piezo- and pyro- electric polymer, and the selected peaks for the purpose of present investigation are restricted to those of two complex relaxation peaks observed one at low temperature side and the other at high temperature side. Those peaks can be decomposed into many individual single relaxation peaks by means of thermal cleaning method and numerical computation is carried out for obtained individual single peaks by adapting "Optimal curve fitting" method. In the process of numerical computation it is theoretically possible to obtain such physical factors as the magnitude and the tem-

perature of peak, relaxation time, activation energy and depth of traps, those of which are related to the characteristics concerned. Furthermore, by the use of those theoretical values, the original complex peak is possibly reproducible with a fine precision in the all temperature range observed. Accordingly this fact is regarded as the evidence of a strong reliability of the proposed "Optimal curve fitting" method to adopt for practical use.

서 론

주지하는 바와 같이 열자극전류 (Thermally Stimulated Current : TSC) 측정법은^{1~3} 이전부터 반도체분야에서 어네지준위를 구하기 위해 이용되고 있으나 근래에는 절연체 및 유전체내에 존재하고 있는 전자(정공), 이온 및 쌍극자 등과 같은 하전입자들의 거동을 연구하는 강력한 수단으로 인정되어 그 기본이론과 응용에 관한 내용이 여러방면에 걸쳐 급속도로 발전하고 있으며, 이와 더불어 TSC 측정에 의해 관측된 특성들을 가지고 하전입자들에 관계된 활성화에너지 및 트랩준위 등을 구할 수 있는 TSC해석법이 제안되고 있다.^{4~7} 특히 이들 해석법중 Cowell 과 Woods가⁵ TSC 해석을 위해 처음 도입한 이래 지금까지 널리 이용되고 있는 curve fitting 법이 다른 방법들보다 비교적 정확한 값을 구할 수 있는 우수한 해석법으로 평가되고 있다.

이 방법의 요체는 관계된 이론과 실험결과를 일치시키는 과정에서 하전입자와 관계된 물리량을 정밀하게 평가하는 것으로서 지금까지 소개된 curve fitting법은^{8~10} 관측된 특성에 적합한 관계이론을 찾아 그것을 바탕으로 각각의 알고리즘을 작성해야 하는 사용상의 불편한 점이 있으며, 또 하나의 독립된 단일완화에 의한 TSC 특성에 대해서는 적용이 용이하나 대부분의 고분자 재료에서 나타나는 복합완화특성에 의한 TSC 피크에 대해서는 적용이 어렵다는 문제가 있고 특히 이와 같은 경우에 있어서 수치계산에 필요한 체계적인 알고리즘의 개발이 매우 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 이와 같은 관점에서 종래의 curve

fitting법을 더욱 발전시켜 복합완화에 의한 TSC 특성을 해석할 수 있고 그 사용범위도 확대시킬 수 있는 보다 신뢰적인 curve fitting법에 대한 알고리즘을 제안함과 더불어 근래 우수한 압전·초전성 고분자재료로서 주목받고 있는 polyvinylidene fluoride (PVDF)^{11~13}를 대상재료로 하여 210~430K의 온도범위에서 관측한 TSC 특성을 검토하며 또 관측된 특성들을 가지고 본 연구에서 제안한 방법을 적용하여 수치계산함으로써 TSC 피크에 관련된 각종 물성적 파라메타를 평가하고 그의 타당성을 확인하고자 한다.

관계이론

TSC 이론

이미 주지하는 바와 같이 TSC는 탈분극전류와 탈트랩전류로 크게 나뉘어진다. 지금 여기서 TSC의 발생원인이 쌍극자의 탈분극과 트랩된 캐리어의 탈트랩에 의한 두가지 경우로 가정하고 Bucci-Guidi 및¹⁴ Perlman¹⁵ 의해 각각 제안된 단일완화특성에 의한 쌍극자의 탈분극전류식과 트랩된 전하의 탈트랩전류식을 결론적으로 소개하면 다음에서와 같다.

$$TSC = A \exp\{-E/kT\}$$

$$-B \int_{T_0}^T \exp(-E/kT) dT \quad (1)$$

여기서 탈분극과 탈트랩전류에서의 A와 B는 각각

	탈분극전류	탈트랩전류
A	$N \mu_0^2 E_b K / 3kT_b$	$\mu e^2 \sigma^2 n_0^2 \tau_i K / 2 \epsilon d$
B	K / α	$2K / \alpha$

와 같으며 N 는 쌍극자밀도, μ_0 는 쌍극자모멘트, E_b 는 바이어스(bias)전계, k 는 Boltzman 정수, T_b 는 바이어스온도, K 는 주파수인자, α 는 승온속도, μ 는 전자의 이동도, e 는 전자의 전하, δ 는 전자의 평균주입거리, n_{t0} 는 초기트랩밀도, d 는 시료의 두께, ϵ 는 유전율이다. 또한 E 는 탈분극전류에서는 활성화에너지, 탈트랩전류에서는 트랩에너지값이며 τ_t 는 자유전자 수명으로 쌍극자의 완화시간 τ 와 같은

$$\tau_t = \tau = K^{-1} \exp(E/kT) \quad (2)$$

로 표현된다.

한편 식(1)에서 온도 T 로 미분하여 최대조건을 이용하면 T_m 을 TSC의 최대값이 나타나는 온도라고 할 때 탈분극전류와 탈트랩전류는 같은 형태의

$$B = E \exp(E/kT_m)/kT_m^2 \quad (3)$$

가 된다.

지금 식(1)을 curve fitting법에 의한 수치계산하는 데 필요한 간단한 식으로 표현하기 위해 식(3)을 식(1)에 대입한 후 $t = E/kT$, $t_m = E/kT_m$ 이라 놓고 정리하면,

$$I = TSC \simeq A \exp\{-t - t_m^2 e^{t_m} \int_t^\infty e^{-t'} t'^{-2} dt'\} \quad (4)$$

로 바꾸어 표현할 수 있으며, 여기서 적분항의 상한치 T_0 는 승온개시온도로써 $T \simeq 0$ 라 가정하였다. 또한 식(4)중의 A 를 소거하기 위해 식(4)를 I 의 최대값

$$I_m = A \exp\{-t_m - t_m^2 e^{t_m} \int_{t_m}^\infty e^{-t'} t'^{-2} dt'\} \quad (5)$$

로 나눈후 $W(t) = \int_1^\infty e^{-tx} x^{-2} dx$ 로 정의되는 지수적분을 사용하여 정리하면

$$I = TSC \simeq I_m \exp\{-(t - t_m) - t_m^2 e^{t_m} (W(t)/t - W(t_m)/t_m)\}$$

$$\text{단, } W(t_m) = \int_1^\infty e^{-tmx} x^{-2} dx \quad (6)$$

로 바꾸어 쓸 수 있으며, 또 식(6)의 양변에 대수를 취하여 $g = \ln I$, $g_m = \ln I_m$ 이라 놓으면

$$g = \beta_m - t - \theta_m W(t)/t \quad (7)$$

단, $\beta_m = g_m + t_m + \theta_m W(t_m)/t_m$, $\theta_m = t_m^2 e^{t_m}$ 가 된다. 결론적으로 이 식(7)은 탈분극전류와 탈트랩전류의 구분없이 단일완화 특성을 갖는 TSC 피크를 수치해석하는 데 이용되며 마찬가지로 복합완화특성에도 적용할 수 있다. 즉 복합완화피크가 i 개의 독립된 단일완화피크들로 이루어졌다고 가정하면 i 개의 단일피크에 대하여 각각 수치계산을 실행한 후 다시 i 개의 단일완화피크를 합성하면 복합완화피크의 형태로 나타날 것이며, 이때 복합완화피크와 관련된 파라메타들을 평가할 수 있다. 따라서 복합완화피크의 TSC를 g_c 라고 하면

$$g_c = \sum_{i=1}^n g_i = \sum_{i=1}^n \{\beta_{m,i} - t_i - \theta_{m,i} W(t_i)/t_i\} \quad (8)$$

로 표현되며 여기서 복합완화특성을 단일완화특성으로 분해하는 실험적 수단으로는 Perlman이 제안한 thermal cleaning법이¹⁵ 많이 이용되고 있다.

Optimal Curve Fitting에 관한 알고리즘

지금 복합완화특성을 갖고 있는 TSC 피크를 thermal cleaning법에 의해 $i(i=1, 2, \dots, n)$ 개의 단일완화피크로 분해하였다고 가정하고 g_{ij} 와 $g(t_{ij})$ 를 각각 온도 $T_j(j=1, 2, \dots, N)$ 에서 i 번째의 단일완화피크에 대한 측정치와 이론치라고 할 때 이 g_{ij} 와 $g(t_{ij})$ 를 서로 일치시키기 위해서는

$$S = \sum_{j=1}^N \{t_{ij} - g_{ij}\}^2 \quad (9)$$

$$\text{단, } t_{ij} = E_i/kT_{ij}$$

가 최소가 될 것을 필요로 하는 최소이승법(least

square method)을 이용하면 가능하며 여기서 $g(t_{ij})$ 는 $g_{m,i}$ 와 $t_{m,i}$ 및 E_i 의 함수로 표현되므로

$$\partial S / \partial g_{m,i} = 0, \quad \partial S / \partial t_{m,i} = 0, \quad \partial S / \partial E_i = 0$$

와 같은 세개의 1차 편도함수를 얻을 수 있다.

지금 이 조건으로부터 $[x] = \sum_{j=1}^N x_j$ 라는 summation의 정의를 이용하여 식(7), (9)를 조합하여 풀면,

$$\begin{aligned} \partial S / \partial g_{m,i} &= \sum_{j=1}^N \{g(t_{ij}) - g_{ij}\} \\ &= N \beta_{m,i} - [g_i] - [t_i] - \theta_{m,i} \\ &[W(t_i)/t_i] = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \partial S / \partial t_{m,i} &= \sum_{j=1}^N \{g(t_{ij}) - g_{ij}\} \\ &\quad \{W(t_{m,ij})/t_{m,ij} - W(t_{ij})/t_{ij}\} \\ &= N \beta_{m,i} W(t_{m,i})/t_{m,i} - W(t_{m,i})[g_i]/t_{m,i} \\ &\quad - W(t_{m,i})[t_i]/t_{m,i} - t_{m,i} e^{t_{m,i} W(t_{m,i})} \\ &\quad [W(t_i)/t_i] - \beta_{m,i} [W(t_i)/t_i] \\ &\quad + [g_i W(t_i)/t_i] + [W(t_i)] \\ &\quad + \theta_{m,i} [W^2(t_i)/t_i^2] = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \partial S / \partial E_i &= \sum_{j=1}^N \{g(t_{ij}) - g_{ij}\} t_{ij} \{e^{-t_{m,ij}/t_{m,ij}^2} - e^{-t_{ij}/t_{ij}^2}\} \\ &= \beta_{m,i} [t_i] / \theta_{m,i} - [t_i g_i] / \theta_{m,i} - [t_i^2] / \theta_{m,i} \\ &\quad + \theta_{m,i} [e^{-t_i} W(t_i)/t_i^2] \\ &\quad - \beta_{m,i} [e^{-t_i}/t_i] - [W(t_i)] \end{aligned}$$

$$+ [g_i e^{-t_i}/t_i] + [e^{-t_i}] = 0 \quad (12)$$

와 같은 S의 최소화조건을 구할 수 있으며, 또 이로부터 다음에서와 같은 세개의 식을 얻을 수 있다. 즉 식(10)에서

$$\beta_{m,i} = \{[g_i] + [t_i] + \theta_{m,i} [W(t_i)/t_i]\} / N \quad (13)$$

가 되며 식(13)을 식(11)에 다시 대입하여

$$\begin{aligned} \theta_{m,i} &= \{([g_i] + [t_i]) [W(t_i)/t_i] \\ &\quad - N [g_i W(t_i)/t_i] - N [W(t_i)]\} \\ &\quad / \{N [W^2(t_i)/t_i^2] - [W(t_i)/t_i]^2\} \end{aligned} \quad (14)$$

가 되고 또 식(12)에 식(13)을 대입한 후 $G_i = N \theta_{m,i} \partial S / \partial E_i$ 라 놓고 정리하면,

$$\begin{aligned} G_i &= [t_i]^2 + [t_i] [g_i] - N [t_i^2] - N [t_i g_i] \\ &\quad + \theta_{m,i} \{N [e^{-t_i}] + N [g_i e^{-t_i}/t_i] \\ &\quad + [t_i] [W(t_i)/(t_i)] - N [W(t_i)] - [t_i] [e^{-t_i}/t_i] \\ &\quad - [g_i] [e^{-t_i}/t_i]\} \\ &\quad + \theta_{m,i}^2 \{N [e^{-t_i} W(t_i)/t_i^2] - [e^{-t_i}/t_i] \\ &\quad [W(t_i)/t_i]\} = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

가 된다. 결론적으로 본 알고리즘의 요체를 설명하면 E_i 만의 함수로 표현되는 식(15)의 도함수 $G_i' = dG_i/dE_i$ 로부터

$$\begin{aligned} E_i G_i' &= 2 \{[t_i]^2 - N [t_i^2]\} + [g_i] [t_i] - N [t_i g_i] \\ &\quad - A^2/B - \theta_{m,i} \{A - [t_i] [e^{-t_i}] + [t_i e^{-t_i}] \\ &\quad - [g_i] [e^{-t_i}] + N [g_i e^{-t_i}]\} \\ &\quad + 4AC/B + \theta_{m,i}^2 \{C + [e^{-t_i}/t_i]^2\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -N[e^{-2t_i}/t_i^2] + [e^{-t_i}][W(t_i)/t_i] \\ & -N[e^{-t_i}W(t_i)/t_i] - 4C^2/B \end{aligned} \quad (16)$$

$$\text{단, } A = [t_i][e^{-t_i}/t_i] - N[e^{-t_i}] + [g_i]$$

$$[e^{-t_i}/t_i] - N[g_i e^{-t_i}/t_i] - [t_i]$$

$$[W(t_i)/t_i] + N[W(t_i)]$$

$$B = [W(t_i)/t_i]^2 - N[W^2(t_i)/t_i^2]$$

$$C = [e^{-t_i}/t_i][W(t_i)/t_i]$$

$$-N[e^{-t_i}W(t_i)/t_i^2]$$

를 구하여 Newton-Raphson⁶과 같은 반복계산

$$E_{i,k+1} = E_{i,k} - G_i(E_{i,k})/G'_i(E_{i,k}) \quad (17)$$

에 의해 식(15)의 근인 트랩깊이 E_i 값을 구할 수

있으며 이 때 구한 E_i 와 식(14)에 의해 구한 $\theta_{m,i}$ 를 이용하면

$$t_{m,i,l+1} = E_i/kT_{m,i} = \ln \theta_{m,i} = 2 \ln t_{m,i,l} \quad (18)$$

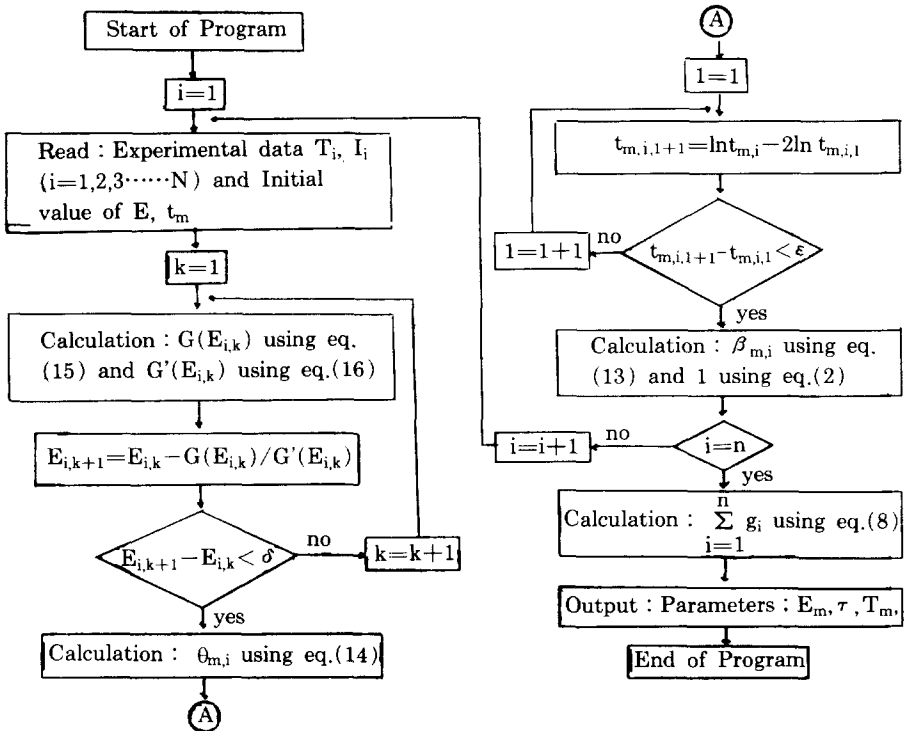
인 반복계산식에서 이론적인 $T_{m,i}$ 의 값을 구할 수 있다. 또 식(13)에 의해 $\beta_{m,i}$ 을 구한 후

$$I_{m,i} = \exp\{-t_{m,i} - t_{m,i} e^{t_{m,i} W(t_{m,i}) + \beta_{m,i}}\} \quad (19)$$

로부터 이론적 $I_{m,i}$ 값도 평가할 수 있다. 또한 이와 같이 하여 구한 단일완화 특성의 파라메타를 가지고 식(8)에 의해 이들 단일완화곡선을 합성하면 최종적으로 복합완화특성 형태로 바꾸어 표현할 수 있으며 아울러 이때의 관련된 파라메타들을 구할 수 있다.

이미 언급한 바와 같이 종래의 curve fitting 방법은 TSC 발생을 기술하는 각각의 이론식에 따

Table 1. Flow Chart for Processing the Optimal Curve Fitting Method



라 필요한 알고리즘을 다시 개발하여야 하고 또 복합완화특성의 TSC 피크에는 적용이 어렵다는 단점이 있으며, 관련된 파라메타로서도 단지 E_b 만을 평가할 수 있으나, 지금까지 새로 전개한 알고리즘은 TSC의 발생원인에 관계없이 복합완화특성을 갖는 피크들에서 최적의 E_b 값 및 이론적 TSC의 최대값 I_m 과 그 발생온도 T_m 까지도 직접 구할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 관점에서 이것을 optimal curve fitting법이라 명칭하며 Table 1에 그 계산과정을 나타내었다. 여기서 수치계산 과정에서 필요한 지수적분항의 계산은 Romberg 수치적분법을¹⁶ 이용하였다.

사용시료 및 실험방법

일반적인 PVDF는 상온에서 적어도 두가지 이상의 결정구조 즉 α 형 결정구조와 β 형 결정구조를 갖는 것으로 알려져 있으며^{17,18}이 두 결정구조는 적외선흡수(Infrared absorption) 스펙트럼의 관측을 통하여 구별할 수 있다.¹⁸

본 측정에 사용된 재료는 일본의 Kureha 화학제품인 $35\mu\text{m}$ 의 미연신 PVDF 필름으로서 이것의 구조는 Fig.1과 같은 적외선흡수 스펙트럼의 관측을 통해 α 형 결정이 지배적임을 확인하였으며, 이 필름의 양면에 면적 0.24cm^2 의 Al(또는 Ag)

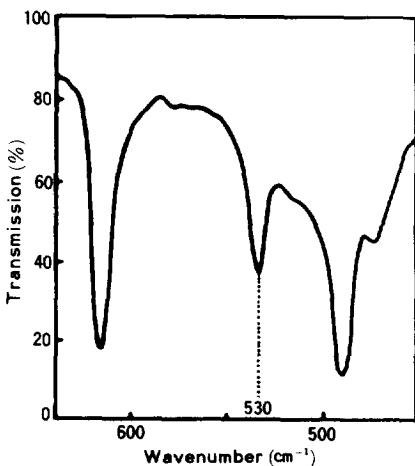


Fig. 1. Infrared absorption spectrum.

전극을 진공증착한 것을 측정시료로 하였다.

TSC 측정은 Fig.2에서와 같이 구성된 Toyoseiki(일본)제 TSC측정장치를 사용하였으며, 측정과정은 진공상태의 dry N_2 가스중에서 Fig. 3과 같은 순서로 하였다. 여기서 바이어스전계 E_b 는 $20\text{--}1000\text{kV/cm}$, 바이어스온도 T_b 는 363K , 바이어스전계의 인가시간 t_b 는 30분이었으며, E_b 를 인가한 상태에서 시료의 온도를 210K 까지 급냉한 후 E_b 를 제거하고 일정 승온속도 $\alpha=0.0833\text{K/sec}$ 로 승온하면서 보통의 방법으로 TSC를 관측하였다. 또한 이와 같이 하여 관측된 복합완화특성에 의한 것으로 보이는 피크를 단일완화 피크로 분해하기 위하여 위에서와 같은 승온속도하에서 thermal cleaning법을¹⁵ 이용하였다.

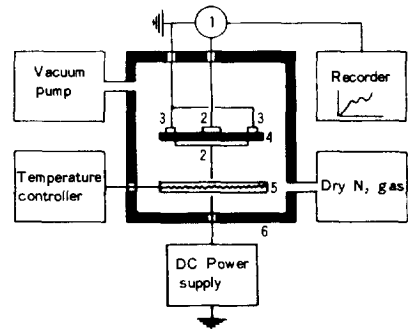


Fig. 2. Apparatus for measuring TSC.

1 : electrometer, 2 : main electrode, 3 : guarding electrode, 4 : specimen, 5 : heater, 6 : oven.

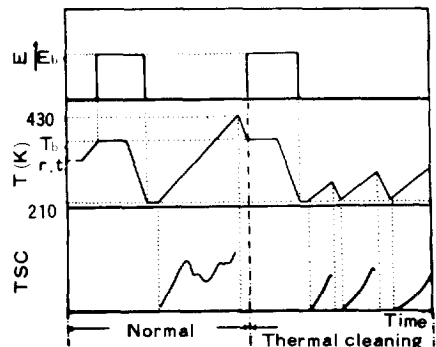


Fig. 3. Time schedule of experimental procedure to measure TSC.

실험결과와 수치계산결과 및 검토

Fig.4는 각각 A_g 전극과 Al전극을 사용한 시료에 대해 바이어스전계 E_b 를 변화 시키면서 210-430K의 온도범위에서 관측한 TSC 특성의 변화를 도시한 것으로서 저온측으로부터 차례로 5개의 피크 즉 P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 가 관측되었다. 이들 피크중 실온이상의 고온영역에서 나타난 P_3, P_4 피크는 결정과 비정질의 경계면에 트랩된 공간전하의 탈트랩에 의한 것이고, P_5 피크는 결정내에 트랩된 공간전하가 결정의 용해로 인하여 탈트랩되어 나타나는 것으로서 이미 저자들에 의해 보고된¹⁹ 바가 있으므로 실온이하의 저온영역

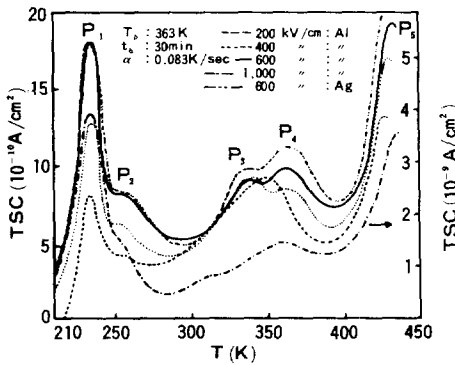


Fig. 4. Characteristics of TSC with varying bias electric field E_b .

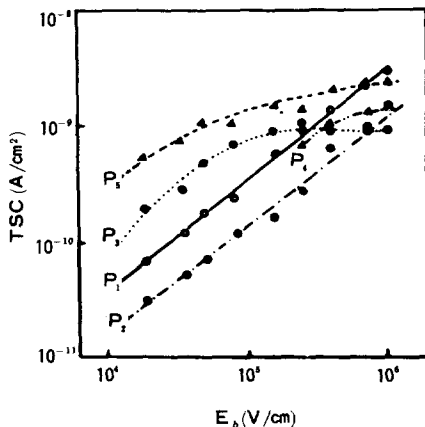


Fig. 5. Dependence of bias electric field E_b for peak current I_m .

에서 나타나는 두개의 피크 P_1, P_2 의 발생원인에 대해서만 고찰하여 보기로 한다.

Fig.4에서 알 수 있는 바와 같이 P_1, P_2 피크가 발생하는 온도 T_m 은 고온측의 세 피크와는 달리 E_b 의 증가와 관계없이 각각 232과 254K부근에서 일정하며, 전극의존성의 검토에서 전극재료가 바뀌어도 T_m 과 TSC피크의 최대치 I_m 의 변화가 없는 것으로 나타나 P_1, P_2 피크의 발생원인이 탈트랩에 의한 P_3, P_4, P_5 피크와는 다른 것을 알 수 있다. Fig.5는 Fig.4에서 얻은 E_b 와 I_m 과의 관계를 나타낸 것으로서 P_1, P_2 피크는 E_b 의 증가와 더불어 I_m 이 직선적으로 비례하면서 증가하고 있다. 이와 같은 현상은 쌍극자의 탈분극에 의한 TSC식에서

$$\begin{aligned} TSC/T_m = I_m &= \{N_{\mu_0}^2 E_b K \exp \\ &\{-E/kT_m - K/\beta \int_{T_0}^{T_m} \exp(-E/kT) dT\}\} \\ 3kT_b &\propto N_{\mu_0}^2 K E_b / 3kT_b \propto E_b \end{aligned}$$

와 같은 I_m 이 E_b 에 비례하는 관계와 잘 일치하는 것으로서 P_1, P_2 피크는 쌍극자의 탈분극 현상으로 인하여 나타나는 것으로 간주할 수 있다.

이와 같이 PVDF에서 관측한 전 온도범위에서의 외관상의 피크형태는 탈분극에 의한 P_1, P_2 와 탈트랩에 의한 P_3, P_4, P_5 피크가 합쳐진 복합완화특성으로 나타나므로 본 연구에서의 요체인 optimal curve fitting 방법을 적용하여 수치계산을 하기 위해서는 먼저 Fig.4와 같은 복합완화특성을 단일완화특성으로 분해하여야 한다. Fig.6은 이와 같은 이유로부터 복합완화피크를 분해하는 데 매우 강력한 수단으로 이용되고 있는 thermal cleaning 방법에 의해 Fig.4에서 $E_b=600$ kV/cm인 경우의 TSC 특성에 대해서 단일완화특성으로 분해한 피크(점선)와 optimal curve fitting 법에 의해 이론적으로 수치계산된 피크(실선)를 도시한 것으로서 10개의 독립된 단일완화피크 ($P_{a1}-P_{a10}$)로 분해되었다. Fig.7은 수치계산과정에서 얻은 각각이 독립된 단일완화피크에 대한 E 와

T_m 과의 관계를 도기한 것으로서 P_{a1} 피크에서 P_{a5} 피크까지의 E 값은 T_m 의 증가와 더불어 감소하다가 그 이상에서는 다시 증가하고 있음을 알 수

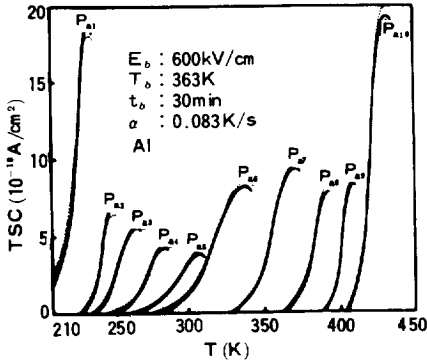


Fig. 6. Comparison of numerically calculated peaks (solid line) and peaks isolated by thermal cleaning method (dot line).

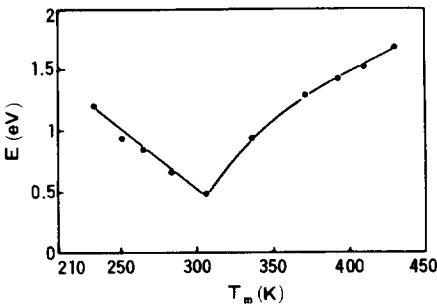


Fig. 7. Relation T_m and E of single relaxation peaks calculated numerically.

있으며, 이와 같은 현상은 P_{a5} 피크를 경계로 하여 그 이전과 이후 피크의 발생원인이 다름을 의미하는 것으로서 이미 언급한 바와 같이 P_{a5} 의 이전피크들은 탈분극에 의한 복합완화피크 P_1, P_2 와 관련된 것이고 P_{a5} 이후의 피크들은 탈트랩에 의한 복합완화피크 P_3, P_4, P_5 와 관련된 피크임을 알 수 있다.

Table 2는 수치계산 과정에서 얻은 각각의 단일완화피크에 관련된 각종 파라메타를 나타낸 것이며, 수치계산된 E 값의 비교를 위하여 thermal cleaning법에 의해 분리된 각각의 단일완화피크에 대하여 초기상승법을^{4,7} 이용하여 구한 E 값도 함께 표시하였다. 또한 여기서 τ 는 식(2)와 (3)에서 탈분극에 의한 피크의 경우는

$$\tau = K^{-1} \exp(E/kT) = T_m t_m^{-1} e^{-t_m} e^t / \alpha$$

를 이용하여 구하였으며, 탈트랩에 의한 피크의 경우는

$$\tau = \tau_t = 2T_m t_m^{-1} e^{-t_m} e^t / \alpha$$

를 이용하여 구하였다. 여기서 τ_{293} 은 온도 293K에서 τ 를 의미한다.

한편 Fig.8은 Fig.6에서와 같이 수치계산된 각각의 단일완화피크를 다시 복합완화특성의 형태로 합성한 것을 도기한 것이며, Table 3은 이때 구한 이론적 I_m 과 T_m 및 실험적으로 관측된 Fig.4에

Table 2. Parameters of Single Relaxation Peaks Obtained from Process of Numerical Calculation

	P_{a1}	P_{a2}	P_{a3}	P_{a4}	P_{a5}	P_{a6}	P_{a7}	P_{a8}	P_{a9}	P_{a10}	Remark
t_m	59.446	46.489	37.267	26.7	15.493	32.848	40.788	42.457	42.824	45.917	
$W(t_m)$	2.48×10^{-28}	1.33×10^{-22}	1.67×10^{-18}	8.86×10^{-14}	1.07×10^{-8}	1.56×10^{-16}	4.52×10^{-20}	8.2×10^{-21}	5.63×10^{-21}	2.39×10^{-22}	
θ_m	2.32×10^{-29}	4.12×10^{-23}	2.13×10^{-19}	2.81×10^{-14}	1.29×10^{-9}	1.99×10^{-17}	8.61×10^{-20}	4.95×10^{-21}	7.27×10^{-21}	1.84×10^{-23}	
β_m	40.308	26.566	16.914	6.055	-5.282	12.850	20.961	22.459	22.852	26.805	
$T_m(K)$	233.87	251.04	265.31	283.66	306.55	335.98	371.01	392.51	409.47	430.67	
I_m ($\frac{A}{cm}$)	18.531×10^{-10}	6.832×10^{-10}	5.586×10^{-10}	4.255×10^{-10}	3.897×10^{-10}	8.024×10^{-10}	9.434×10^{-10}	7.936×10^{-10}	8.184×10^{-10}	19.231×10^{-10}	
E (ev)	1.198	0.928	0.852	0.653	0.487	0.951	1.304	1.436	1.511	1.704	
	1.24	1.01	0.89	0.6	0.43	0.9	1.3	1.45	1.5	1.65	Initial rise method
τ_{293}	2.91×10^{-4}	0.151	2.525	54.394	468.23	3.04×10^{-4}	1.14×10^{-7}	4.06×10^{-8}	5.68×10^{-9}	5.28×10^{-11}	
(sec)	1.46×10^{-4}	0.08	2.127	65.483	464.43	2.48×10^{-4}	1.1×10^{-7}	4.36×10^{-8}	5.34×10^{-9}	2.56×10^{-11}	Experimental

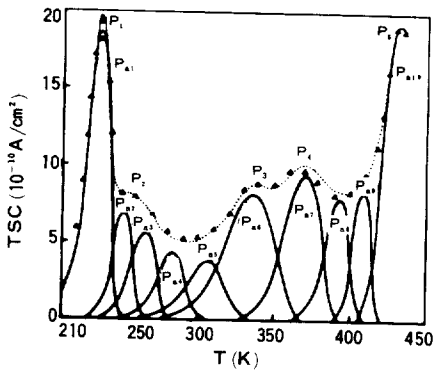


Fig. 8. Summation of peaks calculated numerically(dotted line).
▲ : experimental value of TSC.

Table 3. Theoretical I_m and T_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

서의 그 값들을 나타낸 것이다. Fig.8과 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 수치계산된 복합완화피크의 형태는 전 온도범위에 걸쳐 실험에 의해 관측된 그것과 잘 일치하고 있으며, 이론적 I_m 과 T_m 의 경우도 365K에서 나타나는 P_4 피크의 T_m 만이 일치하지 않을 뿐 거의 모두 잘 일치하고 있다.

이와 같은 사실은 본 연구에서 제안한 각기 다른 성질을 갖고 있는 TSC 특성에 관계없이 탈분극과 탈트랩 현상에 모두 적용되는 optimal curve fitting 법이 복합완화특성의 TSC 해석에 대해서도 강력한 수단으로 이용될 수 있다는 것을 입증한 것이며, 단지 관측된 실험결과와 각각 관련된 이론과를 일치시키는 과정에서 E값만을 평가하는 종래의 curve fitting 법과는^{5,8~10} 달리 E뿐만

아니라 복합완화피크에서 분해된 각각의 단일완화피크에 대한 이론적 I_m 과 T_m 값도 아울러 평가할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 또한 Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 수치계산된 E값과 초기상승법에 의해 구한 값은 0.3~8.8% 사이의 차이를 보이고 있으며 τ 의 경우도 0.2~52% 사이의 큰 차이를 보이는 것으로 나타났는데 이와 같은 사실은 TSC 측정법을 이용하여 반도체 및 절연체와 유전체내에 존재하는 각종 하전입자와 관련된 물리량을 정확하게 평가하는 데에는 optimal curve fitting 법이 강력한 해석법이라고 결론된다.

결론

재료내에 존재하는 하전입자와 관련된 기본적인 물리량을 직접 구할 수 있으며, 탈분극과 탈트랩 현상에 의한 복합완화의 TSC 특성에 모두 적용될 수 있는 새로운 TSC 해석법으로 optimal curve fitting 법의 알고리즘을 제안하였다. 특히 근래에 압전·초전성고분자로서 주목받고 있는 PVDF를 대상재료로 하여 TSC특성을 관측·검토하고 그 결과들에 대하여 본 optimal curve fitting 법을 적용하여 수치계산하였다. 이로부터 다음에서와 같은 결론을 얻었다.

(1) PVDF는 210-430K의 온도범위에서 관측된 TSC 특성은 10개의 단일완화 피크들이 합쳐져 나타나는 복합완화특성임이 확인되었으며, 10개의 피크들중 P_{a5} 이전피크들은 쌍극자의 탈분극, 그 이후의 피크들은 트랩된 공간전하의 탈트랩에 의한 것임을 알았다.

(2) 또 optimal curve fitting 법을 이용한 수치계산에 의해 10개의 단일완화피크를 다시 복합완화특성의 피크로 합성한 결과에서 실험적으로 관측된 그것과 전 온도범위에서 잘 일치하고 있으며, 특히 수치계산에 의해 구한 이론적 I_m 과 T_m 의 값들도 실험의 그 값들과 잘 일치하고 있음을 알았다.

이와 같은 사실들로부터 본 optimal curve fitting 법이 복잡완화특성을 갖고 있는 TSC 특성을 해석하는 데 매우 강력한 수단으로 이용될 수 있는 것으로 결론되었다.

참 고 문 헌

1. J. Van Turnhout, "Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electret", Elsevier Sci. Pub. Com., Amsterdam (1975).
2. Massaki Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L664(1982).
3. J. Vanderschueren, M. Ladang, and J. Nizezette, *IEEE Tran. Elec. Insul.*, **EI-17**, 189(1982).
4. G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, *Proc. Phys. Soc.*, **460**, 574(1948).
5. T. A. T. Cowell and J. Woods, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1045(1967).
6. S. Maeta and K. Sakaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 597(1980).
7. 前田成欣·阪口清和, 日本電氣學會論文誌, **100**, 162(1980).
8. N. S. Mohan and R. Chen, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **3**, 243(1970).
9. D. Scenker and R. Chen, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **4**, 287(1971).
10. 前田成欣·阪口清和, 日本應用物理, **48**, 955(1979).
11. Y. Wada and R. Hayakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2041(1976).
12. G. M. Sessler, *J. Acoust. Soc. Am.*, **70**, 1596 (1981).
13. 河合與子, 福山幸治, 日本化學會誌, 1928(1985).
14. C. Bucci, R. Fieshi, and G. Guidi, *Phys Rev.*, **148**, 816(1966).
15. P. A. Creswell and M. M. Perlman, *J. Appl. Phys.*, **41**, 2365(1970).
16. S. Kuo, "Computer Application of Numerical Method", Addison-Wesley, California(1972).
17. K. Tashiro, H. Tadokoro, and M. Kobayashi, *Ferroelectrics*, **32**, 167(1981).
18. 小田島晨·吉田明章, 日本應用物理, **48**, 249(1979).
19. 金鳳洽·柳康植, 電氣學會論文誌(韓國), **36**, 9 (1987).