

poly(γ -methyl-L-glutamate)의 전기전도 특성

허창수 윤문수
한국전기연구소 전기재료연구부

Electrical characteristics of poly(γ -methyl-L-glutamate)

Huh Chang Su^o Youn Moon Su
Korea Electrotechnology Research Institute

1. 서 론

PMLG는 그림 1과 같은 화학구조를 갖고 있어

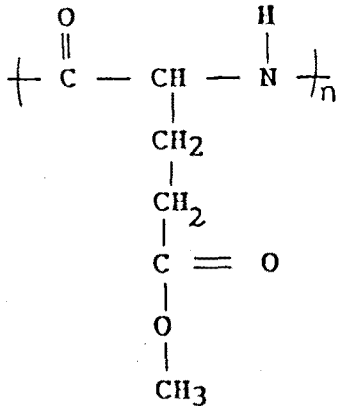


Fig. 1' Chemical Structure of poly(γ -methyl-L-glutamate)

자발분극을 갖고있는 강유전 고분자로, 전압을 인가하고 일정시간후 전압을 반전하면 이 자발분극의 반전에 기인하는 Switching현상이 나타난다. 이러한 현상은 물질 자체뿐만 아니라 전극의 성질, 불순물, Sample 두께 등에 영향을 받는 것으로 발표되고 있다.²⁾ 유사한 강유전체인 PET의 경우 이 Switching은 전극 - 고분자 계면에 잔유하는 공간전하에 기인하는 것으로도 보고되고 있다.⁵⁾

PMLG에 일정시간 전압을 인가한 후 이 전압을 반전하면 전류에 peak치가 나타나는데 이 전류의 peak치가 나타나기까지의 시간 Ts은 인가전압, Sample의 온도 등에 크게 영향을 받는다. PMLG는 film전체로서는 균질하다고 볼 수 있으나 국부적으로 보면 결정질 영역과 비정질 영역이 혼합되어있어 그 경계면에 이온이 trap된 상태가 된다. 이와 같은 film에 전압을 인가했을 때 Switching time이 나타나는 기구를 두가지 온도에 따라서 구분할 수 있는데 하나는 0°C 근처에서 나타나는 것으로 polypeptide의 side chain 운동에 기인하는 것을 들 수 있다. 또 하나로는 Side chain외에 main chain의 relaxation에 기인하는 효과로 나눌 수가 있다. 이에 본 연구에서는 전압 반전시 나타나는 peak 전류의 온도의존성, 인가 전압의존성, 전압인가회수의존성 등을 조사하여 Ts와 분자운동의 관계를 연구 조사하였다.

2. 실험 방법 및 장치

두께 10 μm 의 상용 PMLG의 film을 초음파로 깨끗이 세척한후 진공중에서 Fig2와 같이 전극면적을 0.8cm²이 되도록 Au를 진공증착하였다. 전류의 측정은 Sample을 10⁻⁵mmHg의 진공 chamber에 설치하여 Fig2와 같이 측정하였다.

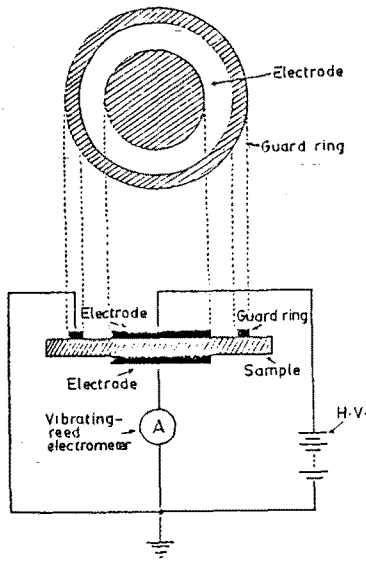


Fig2. Circuit for measurement of current

Switching 시간의 정의는 분극을 완전히 반전하는 데 필요한 시간이지만 전압인가후 누설전류에는 DC ionic 전류가 포함되어있어 순수한 분극 전류를 감지하기 어렵기 때문에 전류가 peak가 되는 시간을 T_s 로 정의하였다. 또한 Sample에 일정시간 poling전압을 인가한 후 순서적으로 전압극성을 반전하면서 그 전압 크기에 따른 T_s 의 변화를 조사하였다. 전원은 건전지를 사용하였으며 Solid state switch를 이용하여 반전시켰다. 전류는 진동용량형 전위계(TK-84M)을 이용했다. 전압 인가 방법은 그림 3과 같다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig 4에 시편의 V-I 특성을 각각의 온도에서 조사한 결과이다. 이와같이 저온영역에서는 polypeptide의 Side chain의 운동에 의하여 전류 전압 특성이 크게 좌우되는데 실온의 경우 $I \propto V^3$ 의 관계로 표시된다. 그러나 고온 영역에서는 Side chain과 main chain이 모두 나타나지만 DC ion 전도 전류에 의한 영향으로 거의 온도에 비례하게 나타난다.

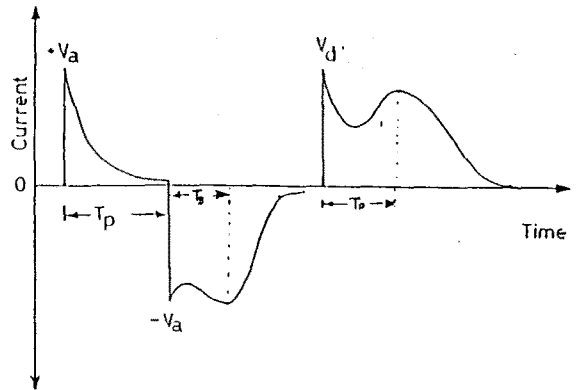


Fig. 3 current VS applied voltage
 Va: poling voltage, Vd: discharge voltage, Tp: poling time, Ts, Tp: Switching time

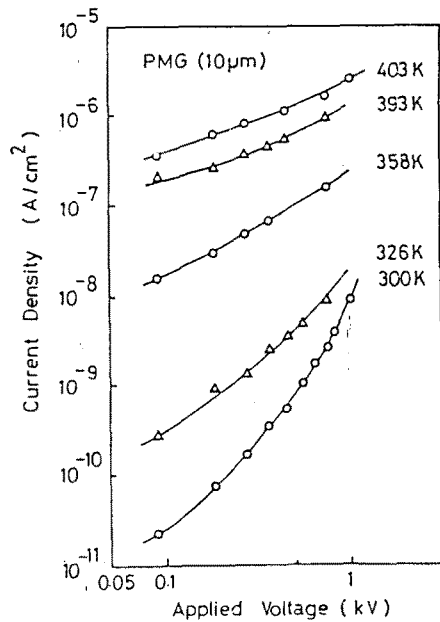


Fig. 4 Applied voltage VS Current density
 이 누설전류는 전압인가후 30분 후에 측정했다.
 인가전압은 2.7×10^5 V/cm로하고 활성화 energy은 구한결과 20.736 kcal/mol 된다.

Takeo Furukawa씨는 이 고분자의 mechanical relaxation activation energy를 53Kcal/mol, ionic dc conduction activation energy를 24

kcal/mol로 측정하였다. 이 결과와 비교하여 전압인가 30분 후의 전도기구는 ionic conduction에 기인한다 할 수 있으며 Switching time은 30분 이내인 것을 알 수 있다.

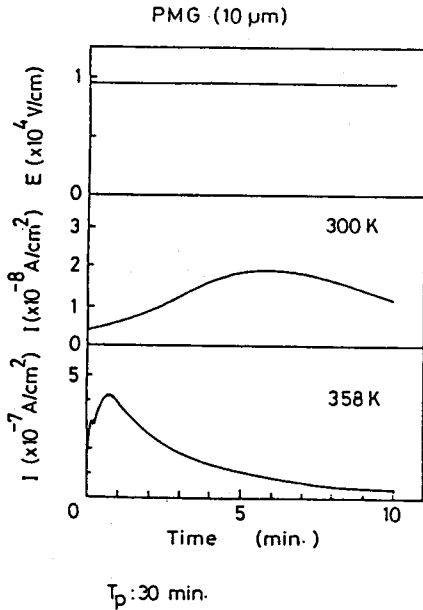


Fig. 5 Applied time dependence of current
Fig 5에는 E_p 를 10^4 v/cm로 한 경우 T_p 를 30분으로 하고 전압을 반전시켰을 때의 전류를 검출한 것이다. 저온측은 전류 peak가 1개 나타나지만(300-350K) 고온 영역에서는 전류 peak가 2개 나타나게 된다. 이것은 온도가 높아짐에 따라 자유 체적이 증가하게 되어 Side chain의 relaxation이 원활하게 일어나기 때문에 peak가 빨리 나타나고 main chain과 Side chain에 의한 결과가 분리되어 나타나는 것으로 사료된다.

Switching time은 mechanical relaxation을 수반하기 때문에 당연히 인가전압 및 온도에 의해 영향을 받게 된다.

강유전체의 경우 Switching time T_s 는

$$T_s = A \exp(\alpha/E) \quad (1)$$

$$T_s = B E^{-n} \quad (2)$$

A, B ; 상수

α ; 활성화 전계

와 같이 표시되며 이들은 실험식으로서 전계가 낮은 영역에서는 지수함수적관계의 (1) 식이, 고전계 영역에서는

(2) 식이 적용된다.

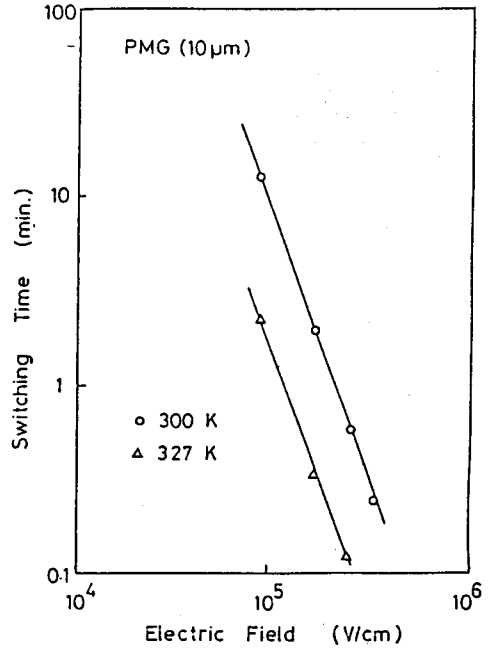


Fig.6 Electric field dependence of Switching time

본 실험에서는 E 가 10^5 v/cm의 고전계 영역이므로 (2) 식이 적용된다.

Fig 6에 E_p 를 9×10^4 v/cm로 일정하게 한 경우 T_s 와 E 의 관계를 표시하였다. T_s 는 E 가 증가함에 따라 300, 327 K에서 $n = 2.6$ 으로 감소해 간다.

이러한 Side Chain의 Switching time에 미치는 영향을 명확히 하기위해 E 를 일정하고 E_p 를 변화시켜 n 을 구한결과 -2가 된다. 이 결과 T_s 의 E 에 의한 영향이 E_p 의 영향보다 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 또 Fig 7에 E_p 를 1.8×10^5 v/cm로

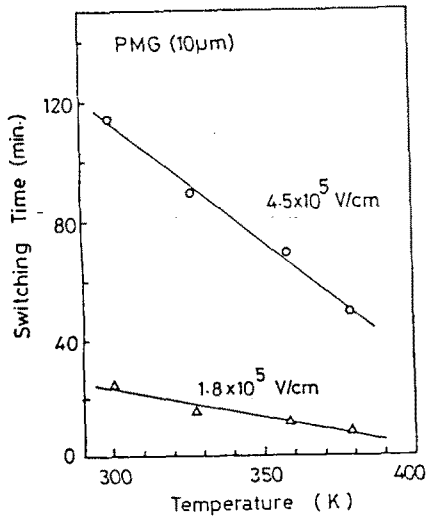


Fig.7 Temperature dependance of Switching time

일정하게 하고 T_D 를 30분으로 한 경우

T_D 의 온도의존성을 조사한 것이다. 이와같이 고온 영역에서 T_D 가 감소하는 것은 앞서 서술한 바와 같이 자유체적증가에 의한 것으로 사료된다.

4. 결 론

PMG에 전압인가후 전류 peak가 나타나는 시간 T_s 의 전계의존성, 온도의존성 등을 조사한 결과 이들이 main chain과 side chain의 운동에 기인하는 것을 확인하였다. 실은에서 350K까지 비교적 낮은 온도에서 나타나는 peak는 비교적 자유로이 움직일 수 있는 side chain에 기인한다 할 수 있으며 350K 이상의 고온영역에서 나타나는 두번째 크기의 peak는 저온에서 운동하지 않는 main chain이 고온으로 됨에 따라 움직일 수 있어 나타난다 할 수 있다. 또한 이들은 전계 인가 회수에 따라서 hysteresis loop특성을 나타내기도 한다. 이들 peak 전류에는 DC ionic 전도 전류의 영향을 배제할 수 없으며 이들에 대한 상세한 연구가 좀 더 필요하다 하겠다.

참고문헌

1. M.Tamura, M.Hagiwara, S.Matsumoto, and N.Ono, J.Appl. Phys 48, 513(1977)
2. T.Furugawe, M.Date, and E.Fukuda, J.Appl. Phys. 51, 1135(1980)
3. J.C.Hicks and T.E.Jones, Ferroelectrics 32, 119(1981)
4. M.E.Lines, and A.M.Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials(Clarendon, Oxford, 1977)
5. R.C.Hughes J.Appl. Phys. 51, 5933(1980)
6. T.Furugawa, K.Ogiwara, and E.Fukuda J.Polym. Sci. 18, 1697(1980)
7. T.Furugawa, and E.Fukuda, J.Polym. Sci. 14, 1979(1976)
8. T.Furugawa, M Date and G.E Johnson J.Appl. Phys. 54, 1540(1983)
9. 전기학회통신교육회, 유전체현상론(동경 1973)