

PAN계 탄소섬유의 Hopping 전도기구에 관한연구

한세원<sup>o</sup> 이희웅  
한국전기연구소 전기재료연구부

A Study on the Hopping Conducting Mechanism in PAN Carbon Fiber

Han, Se Won<sup>o</sup> Lee, Hee Woong  
KERI Division of Electrical Materials

ABSTRACT

To study hopping conducting mechanism in PAN(polyacrylonitrile) carbon fiber, the temperature and frequency dependence of electrical conductivity and magneto-resistance characteristics were investigated. Electrical conductivity in the range of 60<sup>o</sup>K-300<sup>o</sup>K show VRH(variable range hopping) properties which introduced by Mott's theory, and also such properties can be explained by the frequency dependence of electrical conductivity below 5 x 10<sup>6</sup> Hz. The negative magneto-resistance observed below 35KG magnetic field, and the properties difference between M40 and T300 with increasing magnetic field is supposed due to an effect connected with crystalline state and orientation of structure.

1. 서론

탄소섬유(carbon fiber, 이하CF)는 2500<sup>o</sup>C 이상의 고온 열처리 공정을 통해 얻어지는데 ABAB형의 3차원적 흑연구조를 이루고 있으면서 탄소원자가 얽혀진 ribbon형이나 적층 network를 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 이러한 CF의 base는 주로 흑연화 처리된 탄소이므로 이에 따른 전기전도 현상에 의해 모델화시키는 경향이 있었으며 특히 열처리조건에 따라 전자상태 밀도를 밴드모델로 제시한 Mrozowski 이론<sup>2)</sup>이 널리 인용되어 왔다. 하지만 CF의 경우 결정면이 성장함에 따라 2차원적 network에서 disorder가 존재하기 때문에 밴드 edge에서 국재된 상태(localized state)가 생기게 되며 이 국재된 상태는 결국 hopping 전도과정에 기여하게 되어 이에대한 실험과 현상규명이 요구된다.<sup>3)</sup>

본 연구에서는 PAN(polyacrylonitrile)계 CF에 대한 전기전도성의 온도의존성과 주파수 의존성 그리고 자기저항 특성 시험을 실시하여 CF의 hopping 전도현상을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용한 탄소섬유는 일본 Toray사에서 생산한 polyacrylonitrile계로 흑연화 처리된 M40과 탄화처리된 T300 두 종류이며 표1은 두 시편에 대한 기본물성을 비교한 것이다.

Table 1. Physical properties of CF samples

Property	Type	T300	M40
Number of Filaments		6,000	6,000
Filament Diameter	μ	7	6.5
Cross Sectional Area of Strand	mm <sup>2</sup>	0.23	0.20
Carbon Content	%	95	100
Specific Heat	cal/g °C	0.17	0.17
Electric Conductivity	Ω/m	80 <sup>-3</sup>	40
Volume Resistivity	Ω·cm	1.6 X 10 <sup>-3</sup>	0.8 X 10 <sup>-3</sup>

CF의 저항측정은 섬유축 방향으로 다발상태보다는 주로 접촉 저항이 적은 한가닥에 대해 4단자회로로 구성된 Micro-Ωmeter (KEITHLEY 580)를 이용하였다. 온도변화에 따른 저항측정은 그림 1과 같은 system으로 20<sup>o</sup>K- 300<sup>o</sup>K까지 온도를 변화 시키면서 실험하였다.

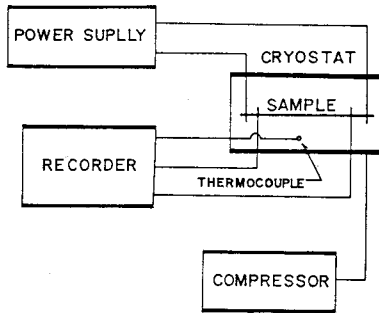


Fig.1 Schematic diagram of electrical resistivity measurement with temperature

자기저항의 주파수 의존성 측정은 10KHz-100MHz까지 조절이 가능한 Impedance & Gain-phase Analyzer(HEWLETT PACKARD 4194A)를 사용하였으며 자기저항 시험은 B-H Meter (WALKER)를 이용하여 섬유축에 수직으로 35KG이하의 자장을 인가할때 나타나는 저항을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 30<sup>o</sup>K-300<sup>o</sup>K의 온도범위에서 나타난 비저항 변화 곡선이다. 두 시편 모두 온도에 따른 변화양상이 거의 같고 특히

300°K-60°K 부근까지 저항이 증가하는 negative 온도 의존성을 보이지만 60°K 부근에서 변곡점을 이루며 저항이 감소하는 경향을 나타내었다.

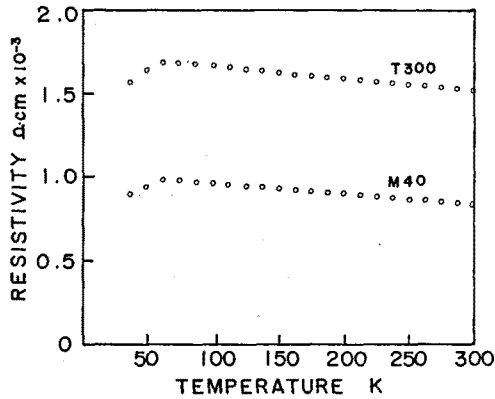


Fig.2 Curves of resistivity with temperature in CF

300°K-60°K 온도에서 전기저항의 온도 의존성은 Arrhenius식에 따르는 재료에 비해 변화폭이 적는데 이러한 non-Arrhenius 특성은 hopping 전도기구와 관련하여 나타난다. 이러한 hopping 현상은 주로 무질서한 상태의 조직에서 불순물이나 격자결함에 의해 국제된 에너지 상태가 Fermi 준위 부근에 모여 전도과정에 참여하기 때문으로 이때 전저항과 온도의 관계는 Mott의 식에 따라 다음과 같이 나타낼 수 있다. 4)

$$\rho(T) = \rho \exp [(T_0/T)^p]$$

여기서 변화상수 p는 1 이하로 보통 1/3-1/4정도이다.

PAN계 CF의 경우 그림 3과 같이  $\ln(\rho/\rho_0)$ 와  $T^{-p}$  관계로 부터 p가 ~1/3값에서 직선적으로 변화하며 이는 Mott식에 따르는 VRH(variable range hopping) 전도현상과 잘 일치함을 보여 준다.

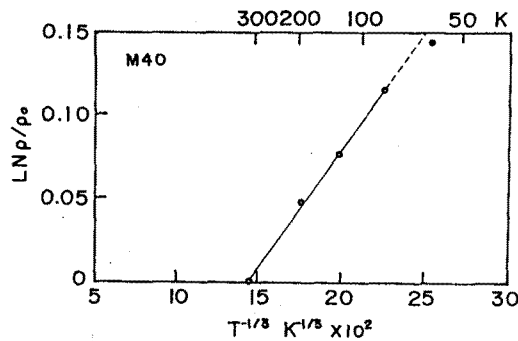


Fig.3 Plot of  $\ln(\rho/\rho_0)$  vs  $T^{-1/3}$

이러한 VRH 전도는 그림 4와 같이 활성화 에너지  $E_a$ 가 ~meV 정도로 매우 낮고 온도가 낮아짐에 따라  $E_a$ 가  $T^{3/4}$ 에 직선적으로 감소하는데 그 이유는 평균 hopping거리가 늘어나기 때문이다. 따라서 Mott식에 따르는 VRH 전도현상은 일정한 활성화 에너지를 갖는 다른 hopping 기구와는 구별된다.

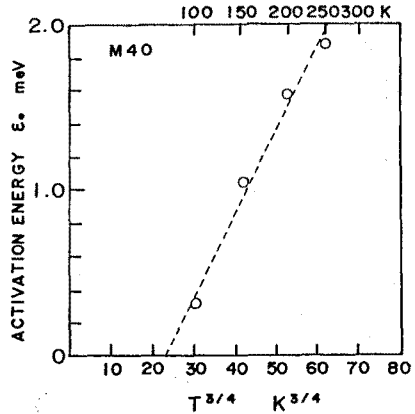


Fig. 4 Plot of activation energy vs  $T^{3/4}$   
PAN계 CF의 전도기구가  $\exp[(T_0/T)^{-1/3}]$ 에 따르는 VRH에 따른다면 주파수에 따른 전기전도 현상은 Austin과 Mott의 실험식<sup>5)</sup>에 의하면  $10^8$  Hz이하에서 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$\sigma \propto T^s$$

그림 5에서 주파수가 증가하면서 전기저항이 감소하는데 이는 캐리어가 충분히 여기되지 못한 불균일계에서 발생하는 현상으로 hopping site가 존재함을 의미한다. 그림 6은 5000KHz 이하에서 전도도와 주파수의 관계를 나타낸 것으로 s가 ~0.8의 값에서 전도도가 직선적으로 증가하고 있어 이는 VRH 전도기구에서 얻어지는 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

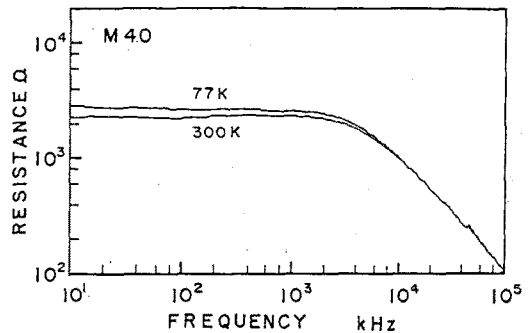


Fig.5 Curves of resistance with frequency

그림 7은 온도 300°K에서 자계 B를 섬유축에 직각으로 35KG까지 인가시킬때 자기저항  $(\rho(B) - \rho(0)/\rho(0))$ 의 변화를 나타낸 것이다. T300은 약 15KG 자계부근에서 자기저항이 약간 감소하는 negative 특성이 보이며 그 이상의 자계에서 positive 특성으로 크게 증가하는 경향이 있으나 M40은 30KG 이상까지 지속적으로 negative 특성을 유지하고 있다. 외부자계에 의한 자기저항의 증가는 이동도  $\mu$ 가 감소하기 때문으로 이러한 경우 주로 자기저항은 인가 자계의 세기와 scattering 현상에 크게 좌우되며 자기저항이 감소하기 위해서는 캐리어 농도가 증가하여 이동도의 감소를 상쇄시키거나 인가자계에 대한 농도가 일정한 경우 scattering에 의해 mean free path가 길어지면 가능하다. 6) 이러한 negative

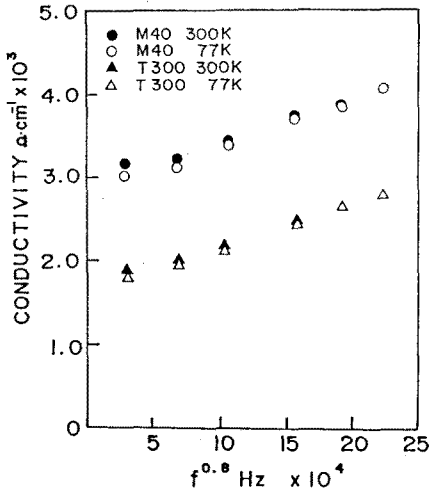


Fig. 6 Plot of conductivity vs  $f^{0.8}$

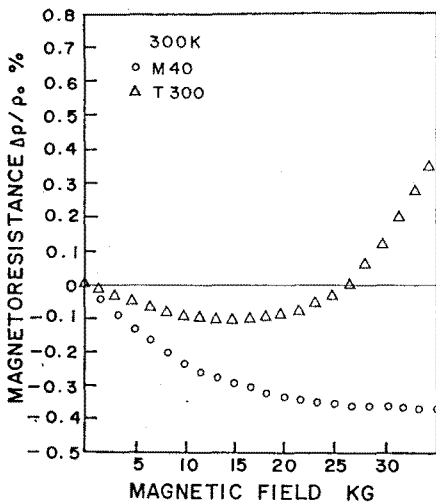


Fig.7 Magnetoresistance curves of CF

자기저항 특성에 대한 보고는 많은 상반된 견해를 보이고 있다.<sup>7)</sup> VRH전도가 이루어지는 무정형 반도체등에서는 주로 positive 값을 갖는다고 알려져 있으나 CF를 비롯한 pyrolytic흑연에서는 이와 다른 negative 특성이 나타나는데 이것은 특히 결정구조에 따라 큰 차이를 보이고 있다. PAN계 CF의 경우도 결정의 배향이 잘 이루어진 M40에서 분명한 negative 특성이 나타내고 있다. Yazawa의 실험<sup>8)</sup>에 의하면 결정구조가 3차원적으로 배향되면서 에너지 밴드가 중복되는 트랩준위를 제공하게 되어 외부자계 인가시 hopping거리의 변화를 가져와 이동도의 변화보다는 규제된 캐리어의 농도가 증가하면서 negative 자기저항에 기여하게 된다고 설명하고 있다. 하지만 이에대한 확실한 규명을 위해서는 자기저항의 온도의존성과 고자계 영역에서의 변화등에 대한 연구가 요구된다.

4. 결 론

Polyacrylonitrile계 CF에 대한 hopping 전도기구의

규명을 위해 전기전도도의 온도의존성과 주파수의존성 그리고 자기저항 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 60<sup>o</sup>K-300<sup>o</sup>K온도에서 나타나는 전기전도도의 온도의존성은 Mott식에 따르는 온도변화상수  $p \sim 1/3$ 에서 잘 일치하며 이는 VRH에 의한 전도기구로 설명할 수 있었다.
- (2) 주파수 변화에 대한 전도특성에서도 온도에 의한 변화는 거의 없고 5000KHz이하에서 전기전도도가  $T f^{0.8}$ 의 관계에서 선형성을 유지하는 전형적인 VRH 전도현상을 나타내었다.
- (3) 35KG 이하 자계를 인가시킬때 negative 자기저항이 관측되었으며 보다 고온에서 얼쳐터되어 결정크기와 배향이 잘 이루어진 M40이 T300보다 분명한 negative 자기저항 특성을 갖는 경향이 나타났는데 이는 인가된 자계가 캐리어 농도를 증가시켜 자기저항의 저하에 기여하기 때문으로 생각된다.

REFERENCES

- 1) N.F.Mott and E.A. Davis, "Electronic Processes in non-crystalline Materials", Oxford, 1979
- 2) S.Mrozowski, Phys Rev., 85, p609, 1952
- 3) H.Harker, Phil. Mag., 16, p.1173, 1967
- 4) A.R.Bunsell, "Fiber Reinforcements for composite materials" Elsevier, 1988
- 5) I.G.Austine and N.F.Mott, Adv. Phys., 18, p 41, 1969
- 6) M.Sano, et al., bull. Chem. Soc. Japan, 54, p2610, 1981
- 7) T.Yamaguchi, Carbon, 2, p95, 1964
- 8) K.Yazawa, J.phys.Soc.Japan, 26, p1407, 1969