

講 演

# 誘電體의 熱刺戟電流

## —雙極子의 配向分極에 의한—

日野 太郎\* 姜道烈\*\*譯

- 1. TSC의 測定法
- 2. TSC의 解析과 그 特性
  - 2.1 單一 緩和系의 TSC

- 2.2 單一 緩和系의 TSC에서 구한 誘電的인 諸量
- 2.3 分布 緩和系의 TSC
- 3. 其 他

永久雙極子를 함유한 板狀試料 兩面에 電極을 接觸한 系의 TSC에 관해서 雙極子의 緩和시간이 單一인 경우와 分布된 경우로 구분하여 설명하기로 한다.

### 1. TSC의 測定法

TSC의 測定은 그림과 같은 回路로서 다음과 같은 순서로 행한다.

먼저 試料의 分極이 용이하게 일어날 수 있는 溫度  $T_0$ 에서 스위치  $S_1$ 을 닫고 電壓  $V_0$ 를 인가하여 分極을 시킨다.

다음에는 溫度를 急冷하여 分極을 凍結시키고  $S_1$ 을 열고  $S_2$ 를 닫은 다음 試料의 溫度를 일정한 速度로 昇溫하여 이때 脫分極으로 흐르는 電流를 外部回路의 電流計A로 測定을 하는데, 이 電流가 TSC(Thermally Stimulated Current)이다. 昇溫 할때 보통  $V_c=0$ 으로

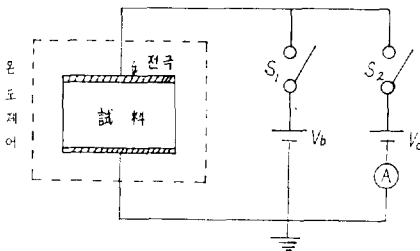


그림 1. TSC測定回路의 약도

하지만,  $V_c$ 를 正, 負 그리고 여러가지의 크기로 변화 시키어 TSC를 구할때도 있다. 또한 溫度를 내리는 도중에서  $V_c$ 를 0으로 하는 경우도 있다.

### 2. TSC의 解析과 그 特性

#### 2.1 單一緩和系의 TSC

分極을  $P$ , 緩和時間을  $\tau(T)$ 라 하면, 脫分極過程에서는

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau}P \quad (1)$$

위의 (1)식을 積分하여

$$P = P_0 e^{-t/\tau} \quad (2)$$

단,  $P_0$ 는 初期分極이며, 昇溫過程에서  $\tau$ 는 時間의 函數로 된다. 外部回路에 흐르는 脫分極電流는  $(dP/dt)$ 로 표시되므로

$$I = \frac{dP}{dt} = \frac{P_0}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (3)$$

보통 위의 脫分極電流를 溫度의 函數로 표시한 것을 TSC라 한다. 그런데 일반적으로 昇溫速度  $\beta$ 를 일정하게 하면 溫度  $T$ 와 時間  $t$ 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$T = T_0 + \beta t \quad \beta: \text{昇溫速度} \quad (4)$$

(4)와 (3)식에서 TSC는

$$TSC = I(T) = \frac{P_0}{\tau} e^{-\frac{1}{\beta\tau} \int_{T_0}^T dT} \quad (5)$$

雙極子의 緩和時間이 다음과 같이 되므로

$$\tau = \tau_0 e^{H/AT} \quad (6)$$

이  $\tau$ 를 사용하여 (5)식의 TSC는

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau_0} e^{-H/AT} e^{-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T e^{-H/AT} dT} \quad (7)$$

\* 日本 東京工業大學 電氣電子工學科 教授·工博

\*\* 正會員: 弘益大 工大 電氣工學科 教授·工博

本稿는 1981年度 夏季學術會議(1981. 7. 24蔚山工大)에서 發表된 內容을 收錄한 것이다.

위의 (7)식이 單一緩和系의 TSC이다. 또한  $\tau_0$ 와  $P_0$ 는 각각 다음과 같이 생각할 수 있다.

즉  $\tau_0$ 는 雙極子의 振動角周波數  $\omega_0$ 에 관계되어

$$\tau_0 = \frac{\pi}{\omega_0} \quad (8)$$

$P_0$ 는  $T_b$ 에서  $V_b$ 인 電壓을 걸어서 포화된 分極值로 보아

$$P_0 = \frac{N\mu^2 E_b}{3kT_b} \quad (9)$$

단  $N$ 는 雙極子의 密度,  $\mu$ 는 그의 能率  $E_b$ 는  $V_b/d$ 로 나타나는 電界이다. (8)(9)식의 관계는 配向分極에 대한 Debye model에서 구할 수 있는데, 이들을 이용하여 (7)식의 TSC를 나타내면

$$I(T) = \frac{N\mu^2 E_b}{3kT_b} \cdot \frac{\omega_0}{\pi} e^{-H/\lambda T} e^{-\frac{\omega_0}{\beta\pi} \int_{\tau_0}^T e^{-H/\lambda T} d\tau} \quad (10)$$

위에서 언급한 解析은 固體에 대한 雙極子의 束縛回轉 model에 따른 것이지만, 液體에 적용되는 粘性回轉 model로도 같은 結果로 되기 때문에 (7)(10)식은 配向分極의 TSC에 적용되는 一般의인 關係로 볼 수 있다. 이 TSC의 峰선모양은 하나의 최대값을 갖는 peak로 나타나며  $\omega_0$ 에 적당한 수치를 넣어서 (10)식을 계산하면 그림 2와 같이 된다. TSC가 최대로 되는 溫度  $T_m$ 보다 낮은 低溫側에서 상승되는 部分은 昇溫에 의한 脫分極速度의 증가를 나타내는 것이며, 高溫側에서 TSC의 減少하는 部分은 分極이 消滅해 가는 현상을 보인 것이다.

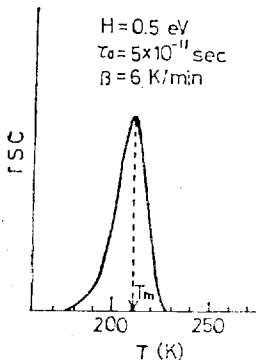


그림 2. TSC를 계산한 예

2.2 單一緩和系의 TSC에서 구한 誘電的인 諸量

(1) 分極 및 雙極子能率

(7)식을 時間積分하면 그림 2의 TSC와 橫軸을 포함한 面積이 되는데 이 量은 分極  $P_0 K$ 에 대응하는 값이다. 즉

$$\int_0^\infty x(T) dt = P_0 \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{\tau_0} e^{-H/\lambda T} e^{-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{\tau_0}^T e^{-H/\lambda T} d\tau} \right\} dt$$

$$= P_0 \int_0^\infty \left[ \frac{d}{dT} \left\{ -\beta e^{-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{\tau_0}^T e^{-H/\lambda T} d\tau} \right\} \right] dt$$

$$= P_0 \left[ -e^{-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{\tau_0}^T e^{-H/\lambda T} d\tau} \right]_{\tau_0}^\infty = P_0 \quad (11)$$

(10)식에 표시한 바와같이

$$P_0 = \frac{N\mu^2 E_b}{3kT_b} \quad (12)$$

에서 雙極子의 濃度  $N$ 를 알고,  $E_b = V_b/d$ 로 보면(局部電界로 보아도 좋다) (12)식에서 能率  $\mu$ 를 알 수 있다. 실제로는  $V_b$ 를 변화시켜, TSC를 구하면 그림 3과 같이 나타난다. 따라서  $\int_0^\infty I(T) dt \sim E_b$ 의 傾斜에서  $\mu$ 를 구하는 것이 좋다. 여기에서  $\int_0^\infty I(T) dt$ 를 TSC電荷  $Q_T$ 라 한다.

(2) 緩和時間<sup>(1)</sup>

緩和時間을 구하는 方法에 관해서는 다음과 같은 몇 가지 예들 들 수 있다.

(a) TSC의 初期上昇部分을 이용하는 方法

그림 2에 나타난 TSC初期上昇 部分에서는 (7)식의 右邊積分項이 매우 적은 값으로 0으로 보면 TSC는 다음과 같이 된다.

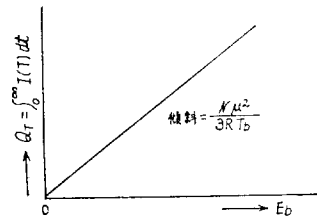


그림 3. 바이아스전압과 TSC電荷

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau_0} e^{-H/\lambda T}$$

$$\therefore \ln I(T) = \ln \left( \frac{P_0}{\tau_0} \right) - \frac{H}{kT} \quad (13)$$

따라서  $\ln I(T) \sim 1/T$ 의 直線을 구하면 그 傾斜에서 緩和時間의 活性化 energy  $H$ 를 얻을 수 있으며,  $\ln(P_0/\tau_0)$ 도 구할 수가 있다.  $P_0$ 는 앞에서 언급한 TSC電荷  $Q_T$ 로 구할 수 있어 結局 TSC曲線에서 緩和時間  $\tau_0 e^{-H/\lambda T}$ 를 구할 수가 있다.

(b) TSC가 最大로 되는 溫度  $T_m$ 을 이용하는 方法 (7)식을 溫度  $T$ 로 微分하면

$$\frac{dI}{dT} = \frac{P_0}{\tau_0} e^{-H/\lambda T} e^{-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{\tau_0}^T e^{-H/\lambda T} d\tau}$$

$$\times \left( \frac{H}{kT^2} - \frac{1}{\beta\tau_0} e^{-H/\lambda T} \right) \quad (14)$$

$dI/dT=0$ 로 하면  $T_m$ 과의 關係식을 얻을 수 있다.

$$\frac{H}{kT_m^2} = \frac{1}{\beta\tau_0} e^{-H/kT_m}$$

$$\therefore \tau_0 = \frac{kT_m^2}{H\beta} e^{-H/kT_m} \quad (15)$$

즉 前項에서 TSC의 初期上昇을 이용하여 구하였던 바와 같이 H를 구하고, 그의 peak溫度에서 T<sub>m</sub>을 알아 내면 (15)식에서 τ<sub>0</sub>가 결정되어 결국 τ = τ<sub>0</sub>e<sup>-H/kT</sup>되는 緩和時間이 정해진다. 즉

$$\tau = \left( \frac{kT_m^2}{H\beta} e^{-H/kT_m} \right) e^{H/kT} \quad (16)$$

活性化 energy H를 결정하는데는 昇溫速度 β를 변화하는 方法도 있다. (15)식에서

$$\frac{\beta}{T_m^2} = \frac{k}{H\tau_0} e^{-H/kT_m}$$

$$\therefore \ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{k}{H\tau_0}\right) - \frac{H}{kT_m} \quad (17)$$

즉 ln(β/T<sub>m</sub><sup>2</sup>) ~ 1/T<sub>m</sub>는 直線으로 그 傾斜는 H/k를 나타내며, 그 直線에서 H가 정해진다. 그러나 실제적으로는 그림 4<sup>(1)</sup>에 나타난 바와 같이 β에 의한 T<sub>m</sub>의 변화는 비교적 적어서, H를 측정하는데 誤差가 많게 된다.

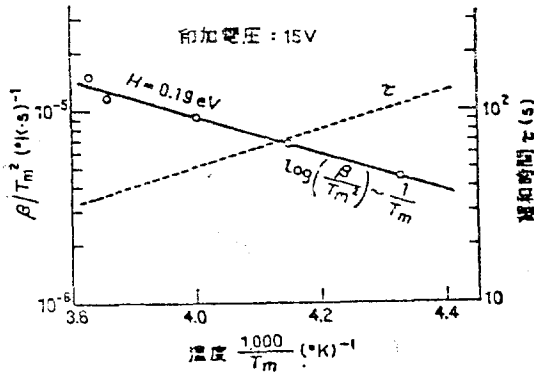


그림 4. β와 T<sub>m</sub>의 관계

(c) TSC의 全範圍를 이용하는 方法<sup>(2)</sup>

이 方法은 1개의 TSC曲線에서 緩和時間의 τ와 H를 同時에 구하는 利用하기 쉬운 方法이다. 즉 TSC는 分極의 時間的인 變化인 것이므로

$$I(T) = -\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} P \quad (18)$$

따라서 적분을 하면

$$\int_0^t I(T) dt = -\int_0^t dP = P_0 - P \quad (19)$$

여기에서 P<sub>0</sub>는 初期分極으로써

$$P_0 = \int_0^\infty I(T) dt \quad (20)$$

(18)~(20)식에서

$$\begin{aligned} I(T) &= \frac{1}{\tau} \left\{ \int_0^\infty I(T) dt - \int_0^t I(T) dt \right\} \\ &= \frac{1}{\tau} \int_t^\infty I(T) dt \end{aligned} \quad (21)$$

T = T<sub>0</sub> + βt에서 dT = βdt로 하여 (21)식의 對數를 취하면

$$\begin{aligned} \ln \tau &= \ln \tau_0 + \frac{H}{kT} = \ln \left\{ \frac{1}{\beta} \int_t^\infty I(T) dT \right\} \\ &\quad - \ln I(T) \end{aligned} \quad (22)$$

위식의 右邊값은 TSC曲線에서 다음과 같이 하여 구할 수 있다.

그림 5를 참조하여, 右邊의 第一項은 溫度 T 이후의 斜線인 面積에서 계산이 되고, 第二項은 T에 대하여 I(T)로 구할 수 있다.

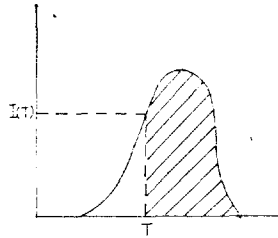


그림 5. (22)식의 plot에 대한 說明圖

여러 溫度에 대하여 구한 값은 (22)식에 나타난 바와 같이 1/T에 대하여 直線의 關係를 가져 그 傾斜에서 H를 알 수 있게 되고, τ<sub>0</sub>도 정해진다. 결국 lnτ를 나타낸다.

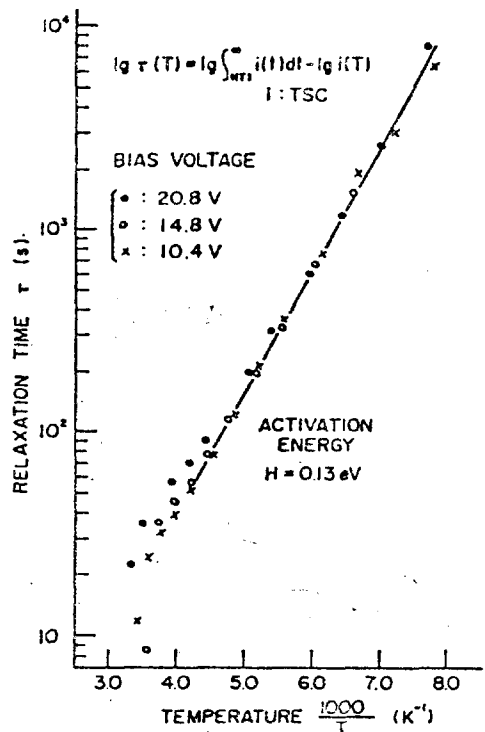


그림 6. lnτ와 1/T의 關係(Bucci의 plot)

그림 6은  $I_{TC} \sim 1/T$ 를 實測한 예이다.<sup>(3)</sup> 緩和時間을 求하는 이 方法은 近似的인 方法이 아니고, 理論的으로는 明確한 것이지만, 때로는 正確하게 얻기 어려운 TSC의 後半을 測定해야 하는 까다로운 문제가 있다.

(3) 그밖의 特性

單一緩和系의 TSC에는 그 밖에도 다음과 같은 특징들이 나타나고 있다.

(a) 分極溫度  $T_b$ 에 의한 TSC의 變化

分極電壓  $V_b$ (bias電壓)을 印加하는 時間  $t_b$ (bias 시간)를 일정하게 하고 印加溫度  $T_b$ (bias 온도)를 變化시키는 경우,  $T_b$ 가 낮아지면  $t_b$ 의 시간내에는 分極이 飽和되지 않아 이때의 TSC는 減少하게 되는데, 이 경우 (10)식에서 보면  $(N\mu^2 E_b / 3kT_b)$ 의 값보다는 적은 값으로 된다. 그러나 이 식에서 다른 값은 변하지 않기 때문에 (15)식에서 나타나는 peak溫度  $T_m$ 은 變化하지 않는다. 그 예를 그림 7에 나타낸다.

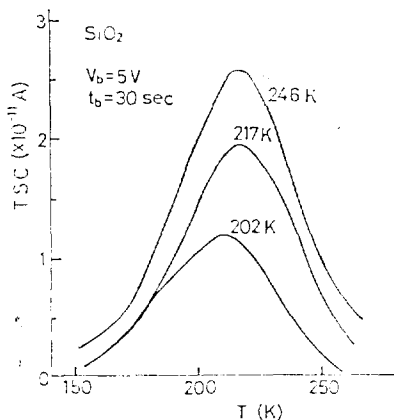


그림 7.  $T_b$ 에 의한 TSC의 變化

(b) Collecting電壓  $V_c$ 에 의한 TSC電荷  $Q_T$ 의 變化  
TSC曲線의 時間積分은 分極  $P_0$ 를 나타내어 (12)식과 같이

$$P_0 = \int_0^\infty I(T) dt = \frac{N\mu^2 E_b}{3kT_b} \quad (23)$$

만일  $V_c$ 가 인가 되어 있다면 TSC가 발생된 후에도  $(N\mu^2 E_c / 3kT)$ 만큼의 分極은 남아 있을 것이다.

TSC를 測定할 때는 溫度  $T$ 가 變化하고 있기 때문에 앞에 말한 殘存分極量을 明確하게 정하기는 어려운 일이지만  $T \approx T_b$ 로 보아도 큰 차이는 없을 것으로 본다. 따라서  $V_c(E_c d)$ 를 인가한 TSC에서 구할 수 있는  $Q_T$ 는

$$Q_T = P_0 - P_c = \frac{N\mu^2}{3kT_b} (E_b - E_c)$$

$$= \frac{N\mu^2 E_b}{3kT_b} \left(1 - \frac{V_c}{V_b}\right) \quad (24)$$

$Q_T \sim V_c / V_b$ 의 直線關係를 實測한 예를 그림 8에 나타낸다.<sup>(4)</sup> 이 直線關係가 分布緩和系에서도 成立함을 뒤에 다시 언급한다.

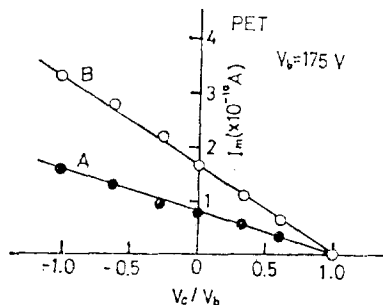


그림 8. PET에서 A, B peak에 대한  $I_m$ 과  $V_c / V_b$ 의 관계

2.3 分布緩和系의 TSC

Cole-Cole의 圓弧側에서 알 수 있는 바와 같이 일반적으로 雙極子의 緩和時間은 分布하는 경우가 많다.<sup>(5)</sup> 이런 경우 2.2節에서 언급했던 單一緩和系의 TSC에 대한 關係식을 그대로 적용할 수는 없다.

(1) 分布系에서 TSC의 表示

分布緩和系의 分極을 緩和時間  $\tau$ 의 函數로 하여  $P(\tau)$ 로 표시하면, 全分極  $P$ 는 다음과 같이 된다.

$$P = \int_0^\infty P(\tau) d\tau \quad (25)$$

全分極의 飽和 값  $P_0$ 는  $P(\tau)$ 의 飽和 값  $P_0(\tau)$ 에서

$$P_0 = \int_0^\infty P_0(\tau) d\tau \quad (26)$$

따라서 이 경우의 TSC는  $P$ 를 時間微分하여

$$I(T) = \int_0^\infty \left\{ \frac{P_0(\tau)}{\tau_0(\tau)} e^{-H(\tau)/kT} e^{-\frac{1}{\beta\tau_0(\tau)} \int_{\tau_0}^T e^{-H(\tau)/kT} d\tau} \right\} d\tau \quad (27)$$

(2) TSC曲線의 面積과 分極

TSC 電荷  $Q_T$ 는

$$\begin{aligned} Q_T &= \int_0^\infty I(T) dt \\ &= \int_0^\infty \left[ \int_0^\infty \left\{ \frac{P_0(\tau)}{\tau_0(\tau)} e^{-H(\tau)/kT} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. e^{-\frac{1}{\beta\tau_0(\tau)} \int_{\tau_0}^T e^{-H(\tau)/kT} d\tau} \right\} d\tau \right] dt \\ &= \int_0^\infty P_0(\tau) d\tau = P_0 \end{aligned} \quad (28)$$

最終的인 關係는 (11)식을 이용하여 구한 것이다. (28)식에 표시된 바와 같이  $Q_T$ 는 分極量을 나타낸 것인데, 이 때는 單一緩和인 경우와 다를 바 없다.

(3) 緩和時間의 分布確認

緩和時間이 分布되고 있는 것을 TSC의 測定으로 確

認하는 일은 比較的 容易하여 다음과 같은 方法들이 알려져 있다.

(a) Partial Heating에 의한 方法

(27)식은 分布緩和時間의 雙極子에 의한 TSC가 主體적으로 合해진 모양으로 全體의 TSC가 나타나고 있다.

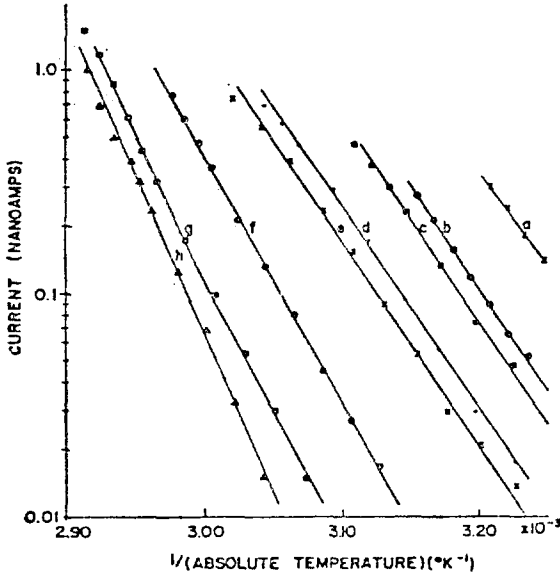


그림 9. Partial Heating<sup>(6)</sup>

Partial Heating으로 TSC가 初期上昇되는 것을 반복하여 측정하여 구하면 그림 9와 같이 한개의 group에서  $\ln I(T) \sim 1/T$ 의 直線을 얻을 수 있고, 이 傾斜에서 緩和時間의 活性化 energy에 대한 變化를 알 수 있다.<sup>(6)</sup> 그러나 이 方法으로  $\tau_0$ 의 分布를 求할 수는 없다.

따라서 緩和時間 그 자체의 分布를 確認할 수는 없는 것이다. 單一緩和系에서도 역시 한개의 group에 대한 直線을 얻을 수는 있으나 그 傾斜은 同一하게 된다

(b) bias溫度  $T_b$ 를 變化하는 方法

bias時間  $t_b$ 를 一定하게 하고, bias溫度  $T_b$ 를 바꿀 때 형성되는 分極  $P(\tau)$ 는

$$P(\tau) = P_0(\tau)(1 - e^{-t_b/\tau}) \quad (29)$$

여기서  $P_0(\tau)$ 는 飽和값이다. 緩和時間  $\tau$ 는 溫度  $T_b$ 가 낮아짐에 따라서  $\tau = \tau_0 e^{-H/RT}$ 로 되어 增大하기 때문에  $\tau$ 가 分布되어 있을 때 나타나 TSC는 그림 10과 같이 된다.

즉  $T_b$ 가 低下함에 따라서 TSC는 高溫部로부터 순차적으로 없어져 간다.

그리하여 이런 變化는 그림 7에 표시한 單一緩和系

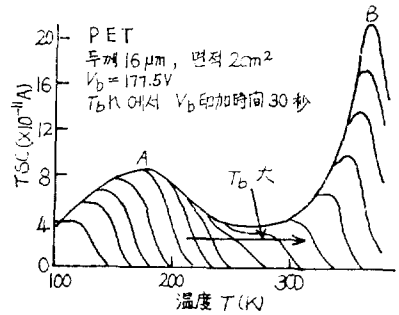


그림 10.  $T_b$ 의 變化에 의한 TSC

와 比較하면 매우 다르다.

Thermal Sampling(TS)의 分極方法을 이용하면 대단히 명확하게 緩和時間의 分布를 確認할 수 있다.<sup>(7)</sup> 이제 (27)식에 의하여 이 分布系의 分極을 나타내어 分極의 分布函數  $P_0(\tau)$ 의 一部를 그림 11과 같이 나타낸다. 이때  $P_0(\tau)$ 는 충분히 긴 시간에 걸쳐 電壓을 印加했을 때의 飽和값이다. 電壓印加時間이  $t_1$ 으로 한정되었을 때 發生하는 分極  $P'(\tau)$ 는

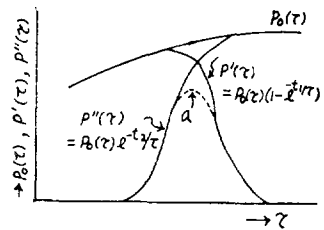


그림 11. 電壓印加時間에 따른 分極

$$P'(\tau) = P_0(\tau)(1 - e^{-t_1/\tau}) \quad (30)$$

로 표시되므로,  $\tau$ 가 큰 分極은 飽和에 이르지 못하고 그림에 나타낸 바와 같이 된다. 한편  $P_0(\tau)$ 가 發生되고 있는 狀態에서 급격히 bias電壓을 제거하고,  $t_2$ 時間만큼 脫分極시키면,  $\tau$ 가 적은 分極은 消滅되며 殘存 分極  $P''(\tau)$ 는

$$P''(\tau) = P_0(\tau)e^{-t_1/\tau} \quad (31)$$

따라서  $t_1$ 만큼 電壓을 印加하고, 그후  $t_2$ 만큼 電壓을 제거 할 경우, 殘存分極  $P(\tau)$ 는

$$P(\tau) = P_0(\tau)(1 - e^{-t_1/\tau})e^{-t_2/\tau} \quad (32)$$

로 표시된다. 이것은 그림 11에서 點線 a로 표시한 만큼의 分極이 된다. TS라고 하는 bias方法은 위에서 말한바와 같이  $t_2$ 되는 時間의 脫分極은  $t_2$ 時間 직후에

電壓을 제거하고 試料를 急冷하는 것으로 代行하고 있다. 결국 殘存된 分極은  $T_b$ 되는 溫度에서  $t_1$ 程度의 緩和時間을 갖는 雙極子에 의한 것으로, 거의 單一緩和時間을 갖는 雙極子에 의한 分極으로 간주 할 수 있다 따라서 分極緩和의 TSC를 앞에 언급한 TS의 方法으로 bias溫度  $T_b$ 를 여러가지로 바꾸어 測定하면 그림 12와 같이 peak 溫度  $T_m$ 이 다른 여러개의 TS peak를 얻을 수가 있다. 이와같이  $T_m$ 이 다른 TS peak를 얻는다는 것은 緩和時間이 分布되어 있는 것을 直接的으로 나타내는 實驗이다. 單一緩和에서는 그림 7에 표시한 바와같이 peak의 높이는 變化할지 언정 그의 溫度  $T_m$ 은 변하지 않는다.

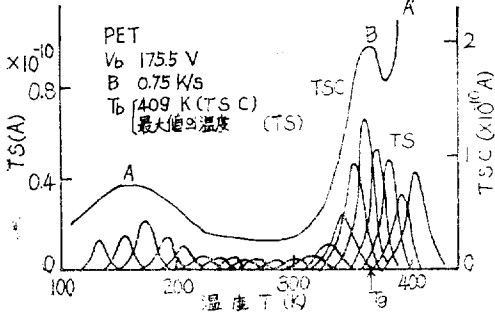


그림 12. TS peak

역시 TS peak를 Partial Heating으로 측정하고, 그의 初期上昇部인 直線의 傾斜에서 緩和時間의 活性化 energy  $H$ 를 算出하여 이들의 값을 그림 13에 나타내 보면  $H$ 가 거의 一定한 것으로 되는 것으로 보아 大體的으로 單一緩和의 TSC인 것을 알 수 있다.

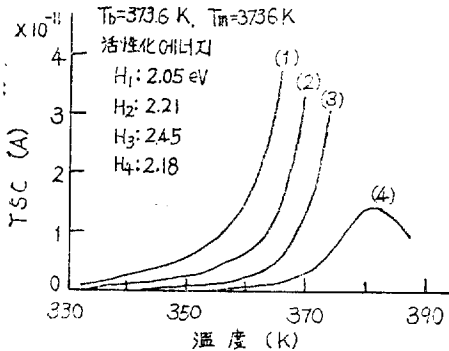


그림 13. TS peak의 Partial Heating

(c) TSC全曲線에 의한 方法

單一緩和의 TSC인 경우에는 (22)식에서  $\ln r \sim 1/T$

이 TSC의 全曲線으로 부터 얻어지며, 그림 6과 같은 直線으로 된다는 사실이 C. Bucci에 의하여 규명되었다. 그러나 이 直線의 傾斜는 活性化 energy  $H$ 를 나타내는 것인데  $H$ 가 分布되어 있는 경우에는 直線으로 되지 않을 것이다. 그림 14는 그림 12와 같은 分布緩和時間의 TSC에서 A와 B peak에 대하여 구한 것이다. 양 끝부분의 傾斜에서 얻은 活性化 energy도 圖示하였다.

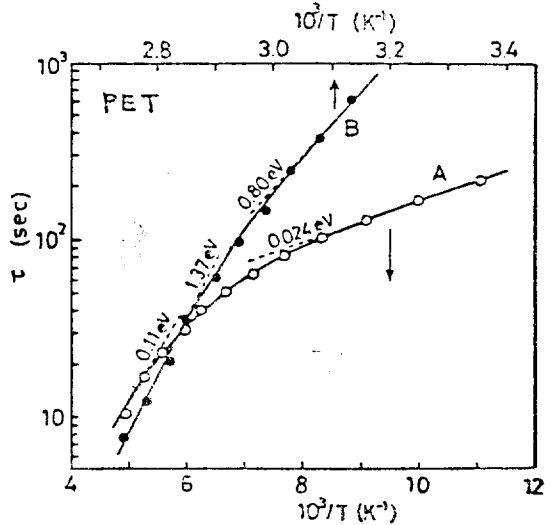


그림 14. 分布에 대한 Bucci plot

(4) 分布緩和系의 TSC에 관한 기타特性

(a) TSC의 bias電壓  $V_b$  및 collecting 電壓  $V_c$ 依存性 2.3節의 (2)에서 언급한 바와 같이 TSC電荷  $Q_T$ 는 單一系에서도 分布系에서도 分極을 나타내고 있었다. 그래서  $P_0(\tau)$ 는

$$P_0(\tau) = \frac{N(\tau) \{ \mu(\tau) \}^2}{3kT} E_b \quad (33)$$

이고 全分極  $P_0$ 는

$$P_0 = \int_0^\infty \frac{N(\tau) \{ \mu(\tau) \}^2 E_b}{3kT} d\tau = E_b \int_0^\infty \frac{N(\tau) \{ \mu(\tau) \}^2}{3kT} d\tau = Q_T \quad (34)$$

결국  $Q_T$ 와  $E_b$ 와는 比例關係가 되며 그림 3에 표시하였던 單一緩和인 경우와 같은 모양으로  $Q_T \sim E_b$ 는 直線關係를 갖는다. 지금 (27)에 따르면 昇溫條件이 같을 때  $I(T)$ 의  $E_b$ 依存性은  $P_0(\tau)$ 에만 관계 하기 때문에 TSC의 peak값 즉 peak값  $I_m$ 과  $E_b$ 와의 관계도 비례하게 된다. 그림 15에는 이와 같은  $Q_T \sim V_b$ 의 比例關係를 나타낸 것이다. (4)

그리고 같은 의미로  $Q_T$ (혹은  $I_m$ )  $\sim V_c/V_b$ 의 關係역

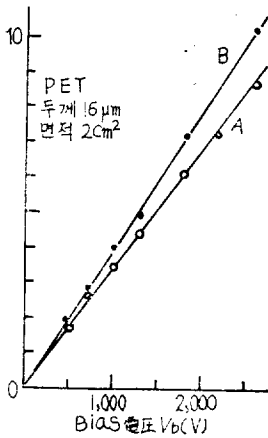


그림 15.  $G_T$ 와  $V_b$ 의 關係

시  $V_c/V_b=1$  되는 橫軸을 通하는 直線이 되는 사실은 이미 그림 8에서 언급한 바와 같이 명확하다. 이상 언급한  $Q_T \sim V_b$  및  $Q_T \sim V_c/V_b$ 의 直線性은 trap이라든가 可動 ion에 의한 TSC와 달리 구별을 할 때 重要한 特性이 될 것이다.

(b) 緩和時間의 分布과 TSC

雙極子의 緩和時間  $\tau$ 는

$$\tau = \tau_0 e^{H/kT} \quad (35)$$

의 形으로 쓰이고, 그 分布는  $H$ 와  $\tau_0$ 의 分布로 나타난다. 그런데 앞에서 언급한 바와 같이  $\tau_0$ 는 雙極子의 振動數에 關係하고 있기 때문에, Debye model로 표현되는 單純한 雙極子의 局部回轉에서는 同一한 種類의 雙極子의  $\tau_0$ 은 거의 變化가 없을 것이다. 가령 어느 정도 變化를 했다 하더라도,  $\tau$ 의 影響은  $H$ 에 비하여 적다. 따라서  $\tau$ 의 分布는 주로  $H$ 의 分布에 依存하고 있는 것으로 생각할 수 있다. 그러나 配向이 앞에서 말한 바와 같은 單純한 Debye형이 아닐 때는  $\tau_0$ 의 分布도 重要하게 될 것이다.

Debye model에서는 1對의 potential 井戸에서 荷電粒子的 振動角周波數를  $\omega_0$ 라 하면

$$\tau_0 = \frac{\pi}{\omega_0} \quad (36)$$

그러나 一般的으로는 Debye model이 적용될 수 없는 경우도 있을 것이므로  $\tau_0$  分布에 關하여 생각해야 할 경우에는 化學反應速度論<sup>(8)</sup>에서 유도된 entropy에 의한 表示法을 이용하는 것이 좋다. 즉 反應座標系의 potential圖를 그림 16에 나타내었는데  $(A+B)$ 되는 物質이 反應을 해서  $(C+D)$ 로 될 경우, potential이 높은 活性系를 통과 해야 한다는 생각이다. 이러한 사고

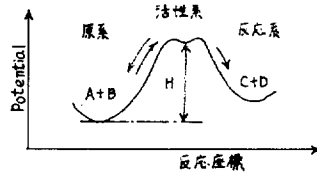


그림 16. 反應座標系

방식은 雙極子가 配向을 할 경우  $H$ 되는 potential의 산을 넘지 않으면 않되는 것으로서 反應과 配向이 potential의 으로는 같은 취급이 되다는 것을 의미 한다.

그 결과  $\tau_0$ 는

$$\tau_0 = \frac{h}{kT} \exp(-\Delta S^*/k) \quad (37)$$

로서 표시 된다.

여기에서  $h$ 는 plank定數이고,  $\Delta S^*$ 는 活性化 entropy로 活性系와 原系의 entropy差이다.

따라서 緩和時間  $\tau$ 는

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S^*}{k}\right) \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \quad (38)$$

$H$ 는 그림 15에 표시한 活性化 energy로서 Debye model인 경우 障壁의 높이  $H$ 에 對應한다. (38)식에 따른  $\Delta S^*$ 의 測定 이미 오래전부터 하고 있는 것인데, 極性液體 HCl 등에서는 적으며, 分子가 큰 polymer 등에서는 대단히 큰 것으로 알려져 있다.

앞에서 말한 thermal sampling (TS)의 測定法을

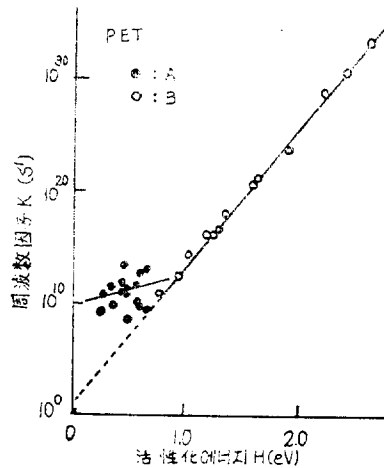


그림 17.  $K$ 와  $H$ 의 關係

도입하면 分布系속에서 대체적으로 單一緩和時間인 雙極子만을 끌어내어 그의 TSC를 얻을 수 있기 때문에  $H$ 나  $\Delta S^*$ 를 알아 낼 수가 있다. 그런데 여러 極性高分子을 測定해 보면 glass轉移溫度에서 나타나는 peak와 다른 溫度域에서 나타나는 TSC의 peak사 이에는 큰 차이가 있다. 이것은  $\alpha$ 吸收,  $\beta$ 吸收등의 緩和機構가 다른 것으로 생각 되는데 먼저 實驗結果를 보이기로 한다.

2.2節에서, 單一緩和의 TSC 性質을 利用하여 緩和時間의  $H$ 와  $\tau_0$ 를 구했는데  $\tau_0$ 에 대해서는

$$K = \frac{1}{2\tau_0} \quad (39)$$

로서  $K$ 로 表示한다. 그림 17은 그림 12에서 PET의 A와 B 두개의 peak에서 얻은 TS peak의 data에서  $\log K \sim H$ 關係를 그린 것이다.<sup>(7)</sup> A peak에서는  $K$ 가

그 이상 變化하지 않고,  $10^{12}(1/s)$ 程度인 것에 반하여 B peak에서는 이것이 대폭적으로 變化하여  $\log K \sim H$ 의 直線인 關係가 明確하게 나타나 있다. 이와같은 특징은 다른 極性高分子에서도 보이고 있어 그 實例를 그림 18에 나타낸다.<sup>(8)</sup>

glass轉移溫度域의 TSC는 Micro-Brown運動에 의한 配向을 나타내며 그 외에는 末端基등의 局部回轉에 의한 配向이 겹치지만 그림에 나타난 바와 같이 현저한 차이가 있다.

이와같은 特性을 간단히 고찰해 볼것 같으면 系의 entropy와 配位數  $W$ 에 관해서는 잘알려져 있는 Boltzman의 關係가 있다.

$$S = k \ln W \quad (40)$$

原系와 活性系의 entropy와 配位數를 각각  $S_0, S_a, W_0, W^*$ 라 하면

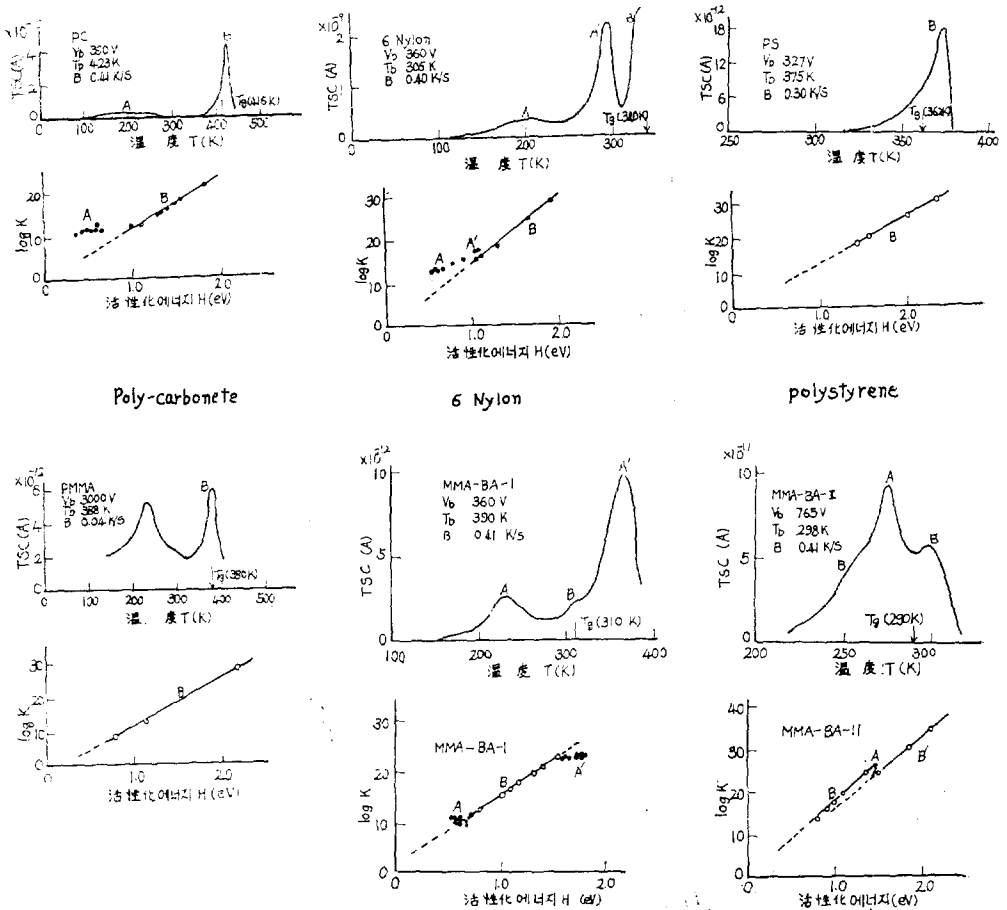


그림 18. 各種高分子에 대한 TSC와  $\log K \sim H$  關係



$$\Delta S^* = (S_a - S_0) = k(\ln W^* - \ln W_0) \quad (40')$$

$W_0$ 는 活性化 되지않고 凍結된 狀態를 나타내므로  $\ln W_0 = 0$ 이다. 따라서

$$\Delta S^* = \ln W^* \quad (40'')$$

(37)(39)(40'')의 關係에서  $K$ 를 구하면

$$K = (kT/2h)W^* \quad (41)$$

Debye model을 兪식에 적용하면 活性化狀態에서는 2개의 位置를 취하므로  $W^* = 2$ 이다.  $T = 300K$ 라 하면

$$K(300K) \approx 6.2 \times 10^{12} (1/s) \quad (42)$$

그림 17, 18에서 A peak에 關係해서 보면  $K$ 값은 대체로 (42)식의 값으로 되어 거의 變치 않는다. 그러므로 A peak는 Debye model로 취급되는 配向分極일 것이다.

### 3. 其 他

#### (1) TSC와 誘電率의 周波數特性

TSC의 特性중 또하나의 특징은 雙極子의 緣和時間을 직접 구할 수 있다는 점이다. 誘電率의 周波數特性에서 間接的으로 緩和時間을 구하던 종래의 溫度緩和測定法과는 달리 逆으로 생각할 수가 있는 것이다. TSC를 測定하므로써 誘電率의 周波數特性을 間接的으로 評價할 수가 있다. 즉 TSC로 緩和時間을 구하고자 할 때는 이것을 Debye의 式

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' - \epsilon_\infty &= \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon'' &= \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

에 적용하면 된다. 그리하여 兪식 중  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ 는 다음과 같이 測定하면 구할 수가 있다.

TSC로 그림 19(a)와 같은 3개의 peak A, B, C를 얻었다고 하자.

이들 雙極子로 인한  $\epsilon', \epsilon''$ 는 그림 (b)와 같은 分散과 吸收에 對應하게 된다. A peak의 雙極子로 인한 誘電特性을 구할때 靜誘電率  $\epsilon_s$ 는 A peak보다 적은 緩和

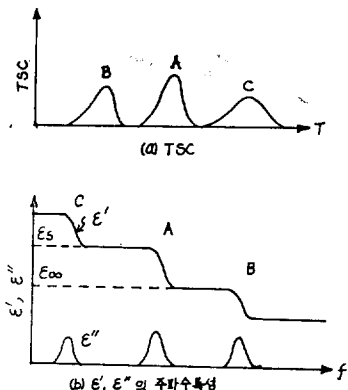


그림 19. TSC와 誘電率의 對應

時間의 雙極子로 인한  $\epsilon'$ 로 볼수 있으며,  $\epsilon_\infty$ 는 이것에서 Apeak의 分極을 제거한  $\epsilon'$ 의 값이다.

이들  $\epsilon_s, \epsilon_\infty$ 에 대응하는 試料, condenser의 充電電荷를  $Q_s, Q_\infty$ 라 하고, 이 系의 眞空容量을  $C_0$ , 印加電壓을  $V$ 라 하면

$$\left. \begin{aligned} Q_s &= \epsilon_s C_0 V \\ Q_\infty &= \epsilon_\infty C_0 V \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

따라서

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{Q_s - Q_\infty}{C_0 V} \quad (45)$$

A peak의 面積에서 구할 수 있는  $Q_T$ 는  $(Q_s - Q_\infty)$ 에 해당하므로

$$Q_T = Q_s - Q_\infty \quad (46)$$

그러므로 (47)식은

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' - \epsilon_\infty &= \frac{Q_T}{C_0 V(1 + \omega^2 \tau^2)} \\ \epsilon'' &= \frac{Q_T \omega \tau}{C_0 V(1 + \omega^2 \tau^2)} \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

보통 TSC에서 구하게 되는 緩和時間은 數十秒정도 이므로, 대단히 낮은 周波域의 特性을 구할 수가 있는데 緩和時間의  $\tau_0$ 도  $H$ 도 알 수 있어, 溫度를 바꾸면 어떠한 周波數領域에서도 換算할 수가 있다.

그림 20은 그 예를 나타낸 것인데 (a)는 높은 周波數로 換算하여 bridge로 測定한 것과 比較한 것이다. (10)

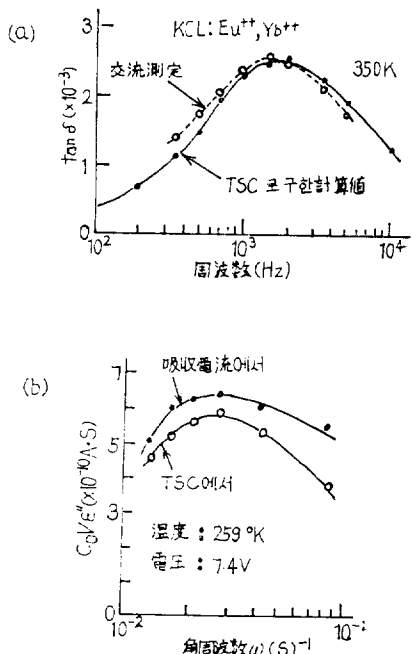


그림 20. TSC에서 구한  $\epsilon''$

그리고 (b)는 低周波域의 特性을 吸收電流로 구한 것과 結果를 비교한 것이다.<sup>(11)</sup>

(2) 熱刺載分極電流

지금까지 언급한 TSC는 주로 脫分極을 對象으로 하였다. 그러나 역으로 昇溫過程의 分極電流를 測定할 수도 있는데 지금까지 언급했던 脫分極의 TSC(Thermally Stimulated Depolarization Current TSDC)와 구별하여, 熱刺載分極電流(Thermally Stimulated Polarization Current TSPC)라고도 한다. 아주 적은 點을 제외하고는 大體의 特性은 같다. 즉 分極인 경우 (1)식에 對應하여 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_0 - P) \quad (48)$$

$P_0$ 는 飽和分極值( $N\mu^2 E_b / 3kT$ )로서, TSDC인 경우는 bias溫度  $T_b$ 에서 分極된 값( $N\mu^2 E_b / 3kT_b$ )가 急冷을 하므로 變化하지 않는다고 볼 수 있겠지만, TSPC인 경우는 完만한 昇溫으로  $T$ 에 依存하여 變化해 가는 分極의 目標값으로 보지 않을 수 없다. 이러한 點이 두 TSC간의 다른 점이기 는 하지만,  $P_0$ 의 溫度變化는  $1/T$ 에 比例하고 있으므로 指數函數的인 緩和時間  $\tau$ 의 溫度變化에 비하여 적은 것이므로, 이를 무시하여,  $P_0$ 를 昇溫過程에서 一定한 것으로 보면, TSPC의 경우에도 (3)식과 같은 식

$$I = \frac{P_0}{\tau} e^{-\int_0^t \frac{dt}{\tau}} \quad (49)$$

을 얻을 수가 있다. 그리하여  $P_0$ 의 溫度依存性에 따르는 變化가 그림 21에 나타난 바와 같이 TSC의 高溫部分에서 그 反轉으로 나타나는 경우가 있다.<sup>(11)</sup>

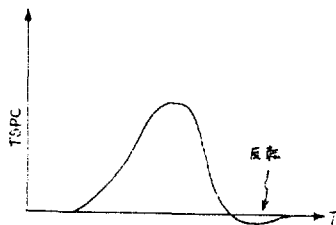


그림 21. TSPC의 反轉

參 考 文 獻

- [1] 日野; 日本電氣學會論文誌 93-A, 99 昭 48.
- [2] C. Bucci, R. Fieshi and G. Guidi; Phys. Rev. 148, 816 1966.
- [3] T. Hino, K. Suzuki and K. Yamashita; Jpn. J. Appl. Phys., 12 651 1973.
- [4] 日野; 日本電氣學會論文誌 93-A, 465 昭48.
- [5] 岡, 中田; “固體誘電體論”, 岩波 1960.
- [6] M.M. Perlman; J. Appl. Phys., 42, 2645 1971.
- [7] 日野, 鈴木; 日本電氣學會論文誌 93-A, 449 昭 48.
- [8] S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring; “The Theory of Rate Processes,” McGraw-Hill 1941.
- [9] 日野 北村; 日本電氣學會論文誌 95-A, 71 昭 50.
- [10] M.M. Perlman and S. Uhnger; J. Appl. Phys., 45, 2389 1974.
- [11] 水谷, 鈴置, 衆田; 日本電氣學會論文誌 96-A, 419 昭 51.