

무정형 고분자 재료의 비선형 유전특성(II)

강 대 하, 노 일 수\*, 이 상 옥  
부경대학교

Nonlinear Dielectric Properties of Amorphous copolymers(II)

D. H. Kang, I. S. Roh\*, S. U. Lee  
Pukyong National University

**Abstract** - In this study the nonlinear dielectric properties of amorphous copolymers were analyzed by the related nonlinear dielectric theory. The theory is related to the cooperated dipoles and the number of the dipoles. The relation between the polarization coefficient  $R_p$  and the nonlinear coefficient  $R_l$  was deduced under the assumption of isotropic media.

1. 서 론

비선형 유전완화 스펙트로스코피(spectroscopy)는, 물질에 있어서 완화모드에 미치는 고차적 효과를 탐구할 수 있도록 해주며, 각 완화모드에 관련된 쌍극자 운동의 미시적 환경에 관한 자세한 정보를 제공한다. 저주파 범위에서는 물질의 주 분극 메커니즘이 전체에 의한 쌍극자의 재배향(reorientation)이다.

배향분극의 비선형성은 다음과 같은 두 가지 경우에 중요한 역할을 한다. 그 중 하나는 분극에 기여하는 운동단위가 충분히 큰 쌍극자 능력을 가지고 있어서 쌍극자 능력과 인가전계 사이의 상호작용 에너지를 열적 에너지와 비교하여 무시할 수 없는 경우이다. 또 한가지는 강유전성 고분자나 액정에서처럼 강유전상이 상유전상으로 바뀌는 것과 같은 상전이의 경우이다.

이와 같은 2가지 경우에 속하는 고분자의 비선형 유전특성은 구조 및 동특성에 관한 정보를 얻기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>(5-7)</sup>

이러한 고분자의 예로서는 VDF/TrFE 공중합체 및 VDCN/VAc 공중합체를 들 수 있으며, VDF/TrFE 공중합체는 강유전-상유전 상전이를 나타내는 결정성 고분자이며 VDCN/VAc 공중합체는 매우 큰 유전율을 나타내는 무정형 고분자이다.

이와 같은 물질의 비선형 유전성에 대한 분석은 주로 Nakada<sup>(8)</sup>에 의해 제안된 현상론적 반응이론을 적용하여 분석되어 왔다. 그러나 이 이론은 고차후효과 함수의 가정을 위한 확실한 근거가 없다는 결점이 있다. Kimura 등<sup>(9)</sup>에 의한 자유쌍극자 모델을 근거로 한 비선형 유전성 이론은 용액내의 분자 자체로서의 회전 운동 뿐만 아니라 고분자의 축쇄 운동 및 무정형 상태의 고분자에 대한 배향분극을 대상으로 한다. 그러나 이 두 이론에 의한 비선형 완화스펙트럼은 그 윤곽이 거의 일치하였으며, 이와 같은 일치성은 비선형 완화스펙트럼의 지배적인 항이 Debye 완화스펙트럼을 비선형의 경우로 확장한 식으로 근사화 할 수 있다는 사실에 있다.<sup>(10)</sup>

따라서 이와 같은 사실은 현상론적 이론이 실제의 데이터 분석에 적용하는데 무리가 없음을 의미한다. 본 연구에서는 현상론적 이론에 의해 결정되는 비선형 유전특성 정수들을 등가 쌍극자 모델에 적용시켜 무정형 유전물질의 비선형 유전성에 관한 이론을 전개하기로 한다. 또 이 이론을 VDCN계 공중합체에 적용한 예를 제시한다.

2. 해석 이론

2.1 비선형 완화 스펙트럼

Nakada에 의해 제안된 현상론적 반응 이론을 바탕으로 Furukawa 등에<sup>(7)</sup> 의해 유전이론에 도입된 현상론적 비선형 유전완화스펙트럼은 다음 식으로 주어진다.

$$\epsilon_n^* = \Delta \epsilon_n / (1 + j\omega\tau_n)^n \tag{1}$$

여기서  $\epsilon_n^*$ 은  $n$ 차 유전율,  $\Delta \epsilon_n$ 은  $n$ 차 유전완화강도,  $\tau_n$ 은  $n$ 차 유전완화시간이다. 이 식은 기본적으로는 Debye 완화방정식을 비선형 유전이론에 확장한 식이 된다. 실제적으로는 완화 시간폭을 나타내는 파라미터  $\beta_n$ 을 도입한 다음과 같은 식이 적용되며 실제 데이터에 잘 부합된다.

$$\epsilon_n^* = \Delta \epsilon_n / \{1 + (j\omega\tau_n)^{\beta_n}\}^n \tag{2}$$

이 식을 사용하여 최적 curve fitting을 행하면 파라미터  $\Delta \epsilon_n$ ,  $\tau_n$ ,  $\beta_n$ 을 결정할 수 있다.

2.2 등가쌍극자 모델

전기변위  $D$ 는 전계  $E$ 에 대하여 다음과 같은 멱급수로 전개할 수 있다.

$$D = P_0 + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \dots \tag{3}$$

여기서  $P_0$ 는 전계  $E=0$ 에서 나타나는 잔류분극이다.  $\epsilon_1(n \geq 2)$ 은 비선형 유전율로서 복소량으로 주어진다. 본 연구에서는 극성이 없는 계를 대상으로 하므로 식(3)의  $P_0$  및 우수항은 없으며 기수항만이 남는다. 우선 서로 상관 관계가 없이 자유롭게 회전할 수 있는  $N_e$ 개의 쌍극자로 이루어져 있는 계를 가정한다. 등가 쌍극자 능력을  $\mu_e$ , 국부전계를  $F$ 라 할 때 평형상태에서의 계의 전기변위는 Langevin 함수  $L$ 를 사용하며 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$D = N_e \cdot \mu_e \cdot L \\ = \frac{N_e \mu_e^2}{3kT} F - \frac{N_e \mu_e^4}{45k^3 T^3} F^3 + \dots \tag{4}$$

또 식(2) 및 (3)에서 정전계 ( $\omega=0$ )를 고려하여 기수항만을 취하면

$$D = \Delta \epsilon_1 E + \Delta \epsilon_3 E^3 + \dots \tag{5}$$

이 되므로 결국  $\Delta \epsilon_1$  및  $\Delta \epsilon_3$ 은

$$\Delta \epsilon_1 = \frac{N_e \mu_e^2}{3kT} \left( \frac{F}{E} \right) \tag{6}$$

$$\Delta \epsilon_3 = - \frac{N_e \mu_e^4}{45k^3 T^3} \left( \frac{F}{E} \right) \tag{7}$$

로 된다. 이 식들로부터

$$N_e \mu_e = \sqrt{\left(-\frac{3}{5}\right) \cdot \frac{\Delta \epsilon_1}{\Delta \epsilon_3}} \tag{8}$$

을 얻는다. 한편 Onsagar의 국부전계를 고려하면 유전

완화강도  $\Delta\epsilon_1$ 은 다음 식으로 주어진다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N_e \mu_e^2}{3kT} \cdot \frac{3\epsilon(0)}{2\epsilon(0) + n^2} \quad (9)$$

여기서  $\epsilon(0)$ 은 정전유전율이며  $n$ 은 유전물질의 굴절율이다. 따라서  $\Delta\epsilon_1$  및  $\Delta\epsilon_3$ 값을 식(8) 및 식(9)에 대입함으로써  $\mu_e$  및  $N_e$ 를 각각 독립적으로 구할 수 있다. 이  $\mu_e$  및  $N_e$ 는 자유회전 쌍극자 모델에서는 단량체의 쌍극자 능률 및 쌍극자수에 해당한다. 그러나 실제적 고체 유전체에서는 쌍극자간의 상호작용 때문에 다른값이 되며, 이러한 경우 유전체내의 group 쌍극자 모델(등가 쌍극자 모델)을 적용시킬 수 있다.

### 2.3 쌍극자간의 상호작용

쌍극자 능률  $m$ 을 갖는 등방성 연속매질의 유전체를 고려하면  $\Delta\epsilon_1$ 은 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N \cdot \langle m \cdot m^* \rangle}{3kT} \quad (10)$$

하나의 쌍극자가 일정한 방향을 가질 경우  $m^*$ 는

$$m^* = \mu^* \quad (11)$$

인 구형 미시적 cavity의 평균 능률로 정의할 수 있다. 여기서 유일한 변수는  $\mu$ 의 방향이다. 등방성 연속 매질의 경우 쌍극자들의 모든 방향이 등가적, 즉  $\mu \cdot \mu^*$ 의 값이 평균적으로 같다고 할 수 있으므로

$$\langle m \cdot m^* \rangle = \langle \mu \cdot \mu^* \rangle \quad (12)$$

로 쓸 수 있다. 가장 인접한 쌍극자간의 근접 상호작용을 가정하고 인접 쌍극자들로 둘러싸인 능률  $\mu$ 의 기준 쌍극자를 고려하면  $\mu^*$ 는 다음 식과 같이  $Z+1$ 개의 쌍극자 능률의 벡터합으로 표현할 수 있다.

$$\mu^* = \langle \mu + \sum_{i=1}^Z \mu_i \rangle \quad (13)$$

기준 쌍극자와 주위의 쌍극자 사이의 각을  $\theta$ 라 하면

$$\begin{aligned} \langle \mu \cdot \mu^* \rangle &= \mu^2 \left( 1 + \sum_{i=1}^Z \langle \cos \theta_i \rangle \right) \\ &= \mu^2 (1 + Z \langle \cos \theta \rangle) \end{aligned} \quad (14)$$

여기서  $\langle \cos \theta \rangle$ 는  $\cos \theta_i$ 의 평균을 나타낸다. 따라서 식(10)은 다음 식으로 쓸 수 있다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N\mu^2}{3kT} \left( \frac{F}{E} \right) \cdot (1 + Z \langle \cos \theta \rangle) \quad (15)$$

$Z+1$ 을 등가 쌍극자를 구성하고 있는 단량체 쌍극자수,  $\theta$ 를 그 쌍극자 사이의 각으로 하고 계전체의 등가쌍극자수를  $N_e$ 라 하면 식(9) 및 (15)로부터

$$N\mu^2 (1 + Z \langle \cos \theta \rangle) = N_e \mu_e^2 \quad (16)$$

$$N_e = \frac{N}{N_e} = Z + 1 \quad (17)$$

로 되며 이로부터  $Z$  및  $\langle \cos \theta \rangle$ 가 구해진다. 쌍극자간의 협동성 및 상호작용이 없는 경우에는  $N = N_e$ ,  $\mu = \mu_e$ 로 된다.

### 2.4 유전성의 비선형 효과

유전성의 비선형 효과란 쌍극자 분자계에 있어서 유전체에 강한 외부전계를 인가할 때 일어나는 유전율의 변화를 나타낸다. 이 경우 평균 쌍극자 능률은 일반적으로 다음 식으로 표현된다.

$$\langle \mu \rangle_F = \frac{\mu^2}{3kT} R_p \cdot F - \frac{\mu^4}{45k^3 T^3} \cdot R_s \cdot F^3 + \dots \quad (18)$$

식(18)과 식(5)를 비교함으로써 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{N\mu^2}{3kT} \cdot R_p \cdot \left( \frac{F}{E} \right) \quad (19)$$

$$\Delta\epsilon_3 = - \frac{N\mu^4}{45k^3 T^3} \cdot R_s \cdot \left( \frac{F}{E} \right)^3 \quad (20)$$

Onsager의 극부전계에 의해  $F/E = 3\epsilon(0)/(2\epsilon(0) + n^2)$ , 또 측정치  $\Delta\epsilon_1$  및  $\Delta\epsilon_3$ 를 식(19) 및 (20)에 대입하면 분극 상관계수  $R_p$  및 비선형 상관계수  $R_s$ 를 직접 계산할 수 있다. 이들  $R_p$ 와  $R_s$ 의 관계는 쌍극자 모델의 예측이라는 측면에서 매우 중요한 의미를 갖는다. 식(15)와 (19)의 비교로부터

$$R_p = 1 + Z \langle \cos \theta \rangle \quad (21)$$

또 식(19)와 (20)으로부터

$$\frac{R_s}{R_p} = - \frac{\Delta\epsilon_3}{\Delta\epsilon_1} \cdot \frac{15k^2 T^2}{\mu^2} \cdot \left( \frac{E}{F} \right)^2 \quad (22)$$

식(6)과 (7)로부터

$$- \frac{\Delta\epsilon_3}{\Delta\epsilon_1} \cdot \frac{\mu_e^2}{15k^2 T^2} \cdot \left( \frac{F}{E} \right)^2 \quad (23)$$

을 얻을 수 있다.

이상의 관계식을 정리하면

$$R_s = \frac{\mu_e^2}{\mu^2} \cdot R_p \quad (24)$$

또 식(15), (17) 및 (21)의 관계에 의해

$$\frac{\mu_e^2}{\mu^2} = N_e R_p \quad (25)$$

를 얻는다. 따라서 식(24)는

$$R_s = N_e R_p^2 \quad (26)$$

으로 된다. 이 식은 Fröhlich의 거시적 cavity 모델에 의해서도 증명 가능하다.

### 3. VDCN계 공중합체의 비선형성

그림1은 VDCN계 공중합체에서 얻어진  $\Delta\epsilon_1$  및  $\Delta\epsilon_3$ 의 온도 의존성을 나타낸다. 그림2는 식(15), (19) 및 (21)로부터 계산된  $\langle \cos \theta \rangle$ ,  $N_e$  및  $R_p$ 를 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $N_e$ 값은 온도변화에 관계 없으며, 분극 상관계수  $R_p$ 는  $\langle \cos \theta \rangle$ 의 윤곽과 같음을 알 수 없다. 결국 선형 유전 특성의 변화는  $\langle \cos \theta \rangle$ 에 의존한다고 할 수 있다.

그림3의 실선은 식(20)으로부터 직접 계산한  $R_s$ 의 온도 의존성을 나타낸 것으로서 매우 큰 값을 나타낸다. 이것은 이 공중합체에 있어서 등가 쌍극자 group 내의 쌍극자간 상호작용이 매우 큼을 의미한다. 점선은 식(26)으로부터 계산한  $R_s$  값으로서 실선과 거의 일치한다. 식(26)이 무정형 물질과 같은 등방성 연속 매질을 가정했다는 점을 감안하면 이 이론이 무정형 고분자인 VDCN계 공중합체에 부합함을 의미한다.

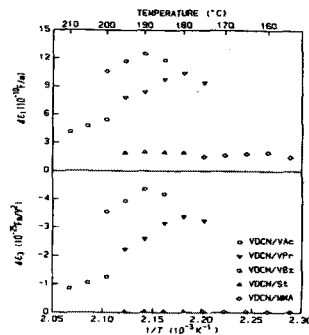


그림1.  $\Delta\epsilon_1$  및  $\Delta\epsilon_3$ 의 온도의존성

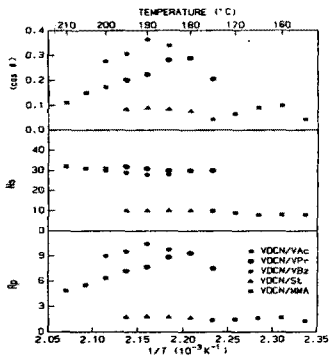


그림2.  $\langle \cos \theta \rangle$ ,  $N_s$  및  $R_s$ 의 온도의존성

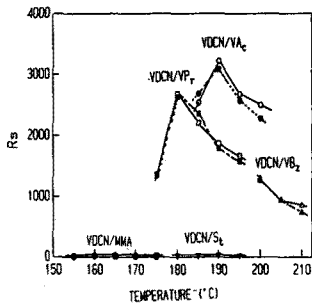


그림3.  $R_s$ 의 온도의존성

#### 4. 결 론

본 연구에서는 무정형 고분자의 비선형 유전특성을 관련 비선형 유전이론에 의해 분석하였다. 이 이론은 협동적으로 작용하는 쌍극자와 그 쌍극자수에 관계되며 분극 상관계수  $R_b$ 와 비선형 상관계수  $R_s$  사이의 관계식을 등방성 매질의 가정 하에서 유도하였다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] A. Piekara, "Über den Kopelungszustand von Molekülen in Flüssigkeiten", Acta. Phys. Pol., 6, pp. 130-143, 1937
- [2] A. D. Buckingham, "Theory of the Dielectric Constant at High Field Strengths", J. Chem. Phys. Vol. 25, No.3, pp. 428-434, 1956
- [3] H. Frölich: Theory of Dielectrics, Clarendon Press, Oxford, 1958
- [4] A. R. Blythe: Electrical Properties of Polymers, Cambridge University Press, Cambridge, 1979
- [5] A. T. Findikoglu et al, "Pulse shaping using nonlinear dielectric Sr TiO<sub>3</sub>", Appl. Phys. Lett., Vol.74, No.12, pp. 1770-1772, 5, 1999
- [6] A. K. Tagantsev and A. E. Glazounov, "Does freezing in Pb Mg<sub>1/3</sub> Nb<sub>2/3</sub> O<sub>3</sub> relaxor manifest itself in nonlinear dielectric susceptibility?", Appl. Phys. Lett., Vol.74, No.13, pp. 1910-1912, 5, 1999
- [7] T. Furukawa et al, "Measurements of Nonlinear Dielectricity in Ferroelectric Polymers", J.J. Appl. Phys., Vol.26, No.7, pp. 1039-1045,

July, 1987

- [8] O. Nakada, "Theory of Non-linear Responses", J. Phys. Soc. Jpn., 15, pp. 2280-2288, December, 1960
- [9] Yasuyuki Kimura and Reinosuke Hayakawa, "Nonlinear Dielectric Relaxation Spectra Calculated with a Free Rotation Model of the Dipole Moment", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 pp. 3387-3391, 1992
- [10] 노일수, 황중연, 강대하, 이덕출, "무정형 고분자 재료의 비선형 유전특성", 대한전기학회 99학계학술대회 논문집 (D), pp. 1563-1565, 1999