

상전이하는 지능재료에 대한 1차원 연속체 모델링 - 강유전 세라믹

김상주*

One-dimensional continuum modeling for phase-transforming intelligent materials - a ferroelectric ceramic

Sang-Joo Kim

ABSTRACT

외부에서 자극이 가해질 때 상전이(phase transformations)하는 방식으로 대응하는 재료들이 최근 다양하게 연구되고 있다. 예를 들어 형상기억합금은 주변 온도의 변화에 대응하여 그 형상을 변화시키는데 이 과정은 미시적으로는 격자의 형태가 - 예를 들면 정방형 격자에서 입방형 격자로 혹은 그 반대로 - 변화하는 과정이다. 강유전체 역시 외부에서 인가되는 전기장의 변화에 대응하여 그 격자구조가 변하는데 그와 함께 기계적 변형이 동반하게 된다. 본 논문에서는 상전이를 하는 재료에 적용될 수 있는 1차원 구성방정식을 강유전체의 예를 들어 제시하고 간단한 계산결과를 보이기로 한다. 본 모델을 확장하여 강유전체에서의 분극역전(polarization reversals)에 대한 3차원 유효요소 모델을 개발하고 응용하려는 시도가 이루어지고 있다.

1. 서론

상전이(phase transformation)를 하는 재료는 여러 가지가 있으나 대표적으로 형상기억합금(shape memory alloys)과 강유전체(ferroelectric ceramics)를 들 수 있다. 형상기억합금은 주변의 온도변화나 하중의 작용에 대응하여 상전이를 하게 되며, 강유전체는 온도변화 및 기계적 하중 외에 전기장이 인가될 때도 상이 변하게 된다. 외부 자극에 대하여 상이 변화하는 방식으로 대응한다는 점에서 형상기억합금과 강유전체에 대한 구성방정식은 동일한 형식을 가진다. 실제 형상기억합금에 대하여 제시되었던 구성방정식들이 강유전체에 동일한 방식으로 성공적으로 적용된 바 있다. 따라서 본 논문에서는 강유전체에 대한 구성방정식만을

예를 들어 제시하고자 한다.

강유전체(ferroelectric)는 전기적·기계적·열적으로 연성되어 있고 외부에서 인가되는 전기장에 대해서 신속하게 반응하며 일반적으로 높은 유전율을 가진다. 이러한 성질들 때문에 트랜스듀서, 액츄에이터, 비휘발성 기억소자, MEMS, 지능구조물 등으로 광범위하게 이용된다. 강유전체에 대한 연구는 재료 개발과 시스템 구축이라는 측면에서 각종 연구소나 기업에서 다양하게 이루어져 왔다. 그러나 강유전체에 대한 모델링과 시뮬레이션이라는 측면에서는 특히 국내에서의 연구가 부족한 실정이다. 본 논문에서는 강유전체의 거동에 대한 1차원 연속체 모델을 제시하고 그 모델의 예측과 기존에 이루어진 실험의 결과를 정성적으로 비교하고자 한다.

먼저 강유전체로 이루어진 1차원 시편을 생각

* 서울시립대학교 정밀기계공학과

하고 시편이 전기적·열적으로 연성되어 있는 경우를 생각한다. 기본적으로 강유전체의 상전이와 분극역전에 대한 완전한 구성방정식은 각 상에 대한 헬름홀츠 에너지 방정식, 상전이 또는 분극역전의 시작을 알리는 핵생성식(nucleation criterion), 상계면 또는 분극벽의 이동속도를 결정하는 카이네틱스(kinetics)로 이루어져 있다. 일반적으로 상전이 또는 분극역전 동안에는 다수의 상계면 또는 분극벽이 존재하지만 본 연구에서는 단순히 하나 혹은 두 개의 상계면 또는 분극벽만이 존재한다고 가정한다. 2장에서는 헬름홀츠 에너지 함수를 개발하고 주어진 전계와 온도에 대한 막대의 평형 상태를 연구한다. 막대의 응답을 결정하기 위해서 상계면상의 질점에 대한 구성방정식으로서 핵생성식과 카이네틱스에 대한 적절한 방정식의 개발이 이루어졌다. 3장에서는 막대의 거시응답에 대하여 논한 후 모델의 예측결과를 계산한다. 마지막으로 4장에서 본 논문의 결론과 앞으로의 연구방향에 대하여 논한다.

마지막으로 본 논문에서는 분극역전을 상전이로, 분극간의 경계면인 분극벽(domain wall)을 상계면(phase boundary)이라고 호칭하기로 한다.

2. 구성방정식

2.1 기초이론

여기서는 x 축 방향으로 길이가 L 인 균일한 1차원 막대를 생각한다. 두 전극판 사이에 위치한 막대는 막대 길이에 수직한 방향으로 전압을 받고 있으며 막대를 구성하는 강유전체의 극성이 전극판에 수직한 방향으로 놓여 있다. 따라서 막대의 분극밀도(polarization intensity)는 스칼라 함수 $p(x)$ 로 표시될 수 있다. 막대를 구성하는 강유전체는 그 특성이 단위 질량 당 헬름홀츠 에너지 함수 $\psi(p, \theta)$ 로 결정되는 열탄성분극체(thermo-polarizable solid)로 이상화된다. 헬름홀츠 에너지 함수는 분극밀도 p 와 온도 θ 의 함수이다. 열탄성분극체의 경우 전계 e 와 단위 질량 당 엔트로피 η 가 다음과 같이 주어진다.

$$e = \rho\phi_p(p, \theta), \quad \eta = -\phi_\theta(p, \theta). \quad (1)$$

단위 부피 당 퍼텐셜 에너지 $G(p; \theta, e)$ 는 다음과 같이 정의되며

$$G(p; \theta, e) = \rho\psi(p, \theta) - ep, \quad (2)$$

함수 $G(\cdot; \theta, e)$ 의 극한치는 단위 부피 당 깁스 자유에너지 $g(p, \theta)$ 와 일치하게 된다. 즉

$$g(p, \theta) = \rho\psi(p, \theta) - \rho\phi_p(p, \theta)p. \quad (3)$$

상전이를 하는 재료의 경우 함수 $G(\cdot; \theta, e)$ 는 다수의 국부 최소 에너지 상태(에너지 우물)를 가져야 한다. 따라서 헬름홀츠 에너지 함수 $\psi(\cdot, \theta)$ 역시 다수의 에너지 우물을 가지게 되고 $e = \rho\phi_p(p, \theta)$ 로 주어지는 전계-분극밀도 선도는 단조 증가 함수의 형태가 아니다. 이 이론에서 퍼텐셜 에너지 함수 G 의 각각의 국부 최소치는 전계-분극 선도에서 양의 기울기를 가지는 부분과 일치하며 재료의 준안정상(metastable phase)이라고 한다.

분극 밀도와 엔트로피가 불연속한 경계면 $x = s$ 는 상계면(phase boundary)이라고 한다. 상계면은 서로 다른 두 개의 상을 분리한다. 막대에 오직 하나의 상계면만이 존재할 경우 막대의 평균 분극밀도는

$$p_a = \frac{s}{L} p^-(\theta, e) + \frac{L-s}{L} p^+(\theta, e). \quad (4)$$

이다. 여기서 p^- , p^+ 는 상계면의 좌측과 우측에서의 분극밀도의 크기를 나타낸다.

매개 변수가 시간 t 인 준정적 평형과정을 생각해 보자. 전계와 열실 온도는 시간의 함수이다. 즉 $e = e(t)$, $\theta = \theta(t)$. 두 상이 존재하는 준정적 과정에서 상계면 전후의 분극밀도, 엔트로피, 상계면의 위치, 그리고 평균 분극밀도가 시간의 함수이다.

단위시간당 막대에 공급되는 열의 양을 $Q(t)$ 라 하면 열역학 제1법칙으로부터 다음 식이 성립한다.

$$\dot{E}(t) = \alpha(t)AL\dot{p}_a(t) + Q(t). \quad (5)$$

열역학 제2법칙과 위에서 주어진 식들을 이용하면 막대에서 단위 시간당 생성되는 엔트로피의 양 $\Gamma(t)$ 은

$$\Gamma(t) = f(t)As\dot{s}(t)/\theta(t) \quad (6)$$

로 주어지고 여기서

$$f = G(p^+; \theta, e) - G(p^-; \theta, e); \quad (7)$$

f 는 상계면에 작용하는 '드라이빙력'이라고 한다. 열역학 2법칙으로부터 드라이빙력과 상계면의 속도 사이에 엔트로피 부등식(또는 에너지 손실부등식)이라고 불리는 다음과 같은 부등식이 성립하여야 한다.

$$fs \geq 0. \quad (8)$$

만일 $G(p^+; \theta, e) > G(p^-; \theta, e)$ 이라면 식 (7)에서 f 는 양이고 따라서 식(8)로부터 $\dot{s} \geq 0$. 상계면이 이동할 경우 우측으로 이동하여야 한다. 상계면은 막대 전체의 깁스 에너지가 감소하는 방향으로 움직이며 그런 의미에서 그 재료는 G 의 에너지 우물 중에서 더 작은 에너지 우물을 선호한다, 따라서 가장 낮은 에너지 우물과 관련된 재료의 상을 안정된 상(stable phase)이라고 한다.

식 (5)에서 $Q(t)$ 는

$$Q(t) = \rho A \theta(t) \left\{ \frac{dn^-(t)}{dt} s(t) + \frac{dn^+(t)}{dt} (L-s(t)) \right\} - \left(\frac{f(t)}{\rho} + \lambda(t) \right) \rho A \dot{s} \quad (9)$$

이며 여기서

$$\lambda(t) = \theta(t) \{ \eta^+(t) - \eta^-(t) \} \quad (10)$$

이다. 식(9)의 마지막 항 $(f/\rho + \lambda)$ 은 단위 질량이 (p^+, θ) 상태에서 (p^-, θ) 상태로 변할 때 발생하는 열을 나타낸다. 특히 λ 는 상계면 전후의 엔트로피 차이로 발생하는 열이며 잠열(latent heat)이라고 한다. 이는 상전이가 상평형상태에서 진행될

때 생성되는 열이다.

식(4)에서 평균분극밀도를 구하기 위하여 추가적인 방정식이 하나 더 필요하다. 그 정보는 상계면의 이동을 결정하는 카이네틱스식으로부터 얻어진다. 상계면의 이동이 상계면 전후의 상태, 즉 (p^+, θ) 와 (p^-, θ) 에만 의존한다면 상계면의 속도는 $s = \nu(p^-, p^+, \theta)$ 의 형태를 할 것이다. 여기서 함수 ν 는 재료의 특성함수이다. 식(1),(7)을 이용하면 함수 ν 가 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\dot{s} = V(f, \theta). \quad (11)$$

연속체 이론으로부터는 카이네틱스 함수 V 를 결정할 수 없다. 적절한 모델링의 예가 Abeyaratne and Knowles (1993)에 의해서 얻어진 바 있다.

마지막으로 상전이가 시작되는 조건을 규정할 필요가 있다. 여기서는 초기에 막대가 단 하나의 상으로 존재하지만 나중에 두 개의 상으로 존재하는 경우를 생각한다. 따라서 언제 어디서 두 개의 상으로 전환되는지에 대한 정보를 주는 구성방정식으로서 핵생성식(nucleation criterion)이 필요하다.

2.2 헬름홀츠 자유 에너지 함수

여기서는 세 개의 에너지 우물을 가지는 헬름홀츠 에너지 함수 $\psi(p, \theta)$ 를 개발한다. 세 개의 에너지 우물은 각각 한 개의 상유전상, 그리고 두 개의 강유전상으로 간주된다. 먼저 등은 역전기감수율을 χ , 열전계수를 β , 분극밀도가 일정할 때의 단위 열용량을 c 라 할 때 헬름홀츠 에너지 함수는 다음과 같이 주어진다.(참조 Kim (2000))

$$\rho\psi(p, \theta) = \begin{cases} (\chi/2)p^2 + \rho c \theta (1 - \log(\theta/\theta_T)) & \text{on } D_1, \\ (\chi/2)(p-p_T)^2 + \chi\beta(p-p_T)(\theta-\theta_T) + \rho c \theta (1 - \log(\theta/\theta_T)) - \rho\lambda_T(1-\theta/\theta_T) & \text{on } D_2, \\ (\chi/2)(p+p_T)^2 - \chi\beta(p+p_T)(\theta-\theta_T) + \rho c \theta (1 - \log(\theta/\theta_T)) - \rho\lambda_T(1-\theta/\theta_T) & \text{on } D_3. \end{cases} \quad (12)$$

재료의 여러 가지 특성들이 식(12)로부터 구해질 수 있다. 특히 $\hat{e}(p, \theta) = \rho\psi_p(p, \theta)$ 로부터 전계-분극밀도 선도가 구해진다.

$$\hat{e}(p, \theta) = \begin{cases} \chi p & \text{on } D_1, \\ \chi(p - p_T) + \chi\beta(\theta - \theta_T) & \text{on } D_2, \\ \chi(p + p_T) - \chi\beta(\theta - \theta_T) & \text{on } D_3. \end{cases} \quad (13)$$

마찬가지로 단위 질량 당 엔트로피 η 는 $\eta = -\psi_\theta(p, \theta)$ 로 구할 수 있다. 재료의 퍼텐셜 에너지 함수 $G(p; \theta, e) = \rho\psi(p, \theta) - ep$ 는 식(12)를 이용하여 구할 수 있다. 각각의 (θ, e) 에서 퍼텐셜 함수 G 는 하나 이상의 국부 최소값을 가지는데 그 값은 단위 부피 당 깁스 자유에너지와 일치한다. 각 상에 대한 깁스 자유 에너지는 식(3)과 식(13)을 이용하면 θ 와 e 로 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\hat{g}(\theta, e) = \begin{cases} -(1/2\chi)e^2 + \rho c\theta(1 - \log(\theta/\theta_T)) & \text{on } D_1, \\ -(1/2\chi)[e - \chi\beta(\theta - \theta_T)]^2 + \rho c\theta(1 - \log(\theta/\theta_T)) - \rho\lambda_T(1 - \theta/\theta_T) - ep_T & \text{on } D_2, \\ -(1/2\chi)[e + \chi\beta(\theta - \theta_T)]^2 + \rho c\theta(1 - \log(\theta/\theta_T)) - \rho\lambda_T(1 - \theta/\theta_T) + ep_T & \text{on } D_3. \end{cases} \quad (14)$$

에너지 함수 G 는 다수의 에너지 우물을 가지는데 가장 낮은 에너지 우물을 식(14)로 구할 수 있다. 상유전상을 P , 상하방향의 분극벡터를 가지는 강유전상의 배리언트들을 각각 F^+ , F^- 로 표기하면, P 와 F^+ 상이 동일한 에너지를 가지는 전계 $e_0(\theta)$ 는 식(14)로부터 다음과 같으며

$$e_0(\theta) = \frac{\rho\lambda_T/\theta_T - (\chi\beta^2/2)(\theta - \theta_T)}{p_T - \beta(\theta - \theta_T)}(\theta - \theta_T). \quad (15)$$

이를 $P \leftrightarrow F^+$ 상전이에 대한 맥스웰 전계 (Maxwell electric field)라고 한다. $P \leftrightarrow F^-$ 상전

이와 $F^+ \leftrightarrow F^-$ 분극반전에 대한 맥스웰 전계는 각각 $-e_0(\theta)$ 와 0이다.

이제 i/j 상계면에 작용하는 드라이빙력을 구해 보자. (여기서 $i=1, 2, 3$ 는 각각 상들 P, F^+, F^- 와 관련되어 있다.) 여러 가지 상계면에 작용하는 드라이빙력을 식(14), (15)를 이용하여 온도와 전계강도의 함수로 표현하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} f &= \{p_T - \beta(\theta - \theta_T)\}(e - e_0(\theta)) && \text{for a } F^+/P \text{ phase boundary,} \\ f &= -\{p_T - \beta(\theta - \theta_T)\}(e - e_0(\theta)) && \text{for a } P/F^+ \text{ phase boundary,} \\ f &= \{p_T - \beta(\theta - \theta_T)\}(e + e_0(\theta)) && \text{for a } P/F^- \text{ phase boundary,} \\ f &= -\{p_T - \beta(\theta - \theta_T)\}(e + e_0(\theta)) && \text{for a } F^-/P \text{ phase boundary,} \\ f &= 2\{p_T - \beta(\theta - \theta_T)\}e && \text{for a } F^+/F^- \text{ phase boundary,} \\ f &= -2\{p_T - \beta(\theta - \theta_T)\}e && \text{for a } F^-/F^+ \text{ phase boundary.} \end{aligned} \quad (16)$$

잠열 λ 는 상평형이 만족될 때 단위질량의 재료가 (p^+, θ) 상태에서 (p^-, θ) 상태로 상전이 할 때 발생하는 열의 양을 나타내며 $\lambda = \theta(\eta^+ - \eta^-)$ 를 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda_T \frac{\theta}{\theta_T} - \frac{\chi\beta^2}{\rho} \theta(\theta - \theta_T) + \frac{\beta}{\rho} \theta e && \text{for } P \rightarrow F^+, \\ \lambda &= -\lambda_T \frac{\theta}{\theta_T} + \frac{\chi\beta^2}{\rho} \theta(\theta - \theta_T) - \frac{\beta}{\rho} \theta e && \text{for } F^+ \rightarrow P, \\ \lambda &= \lambda_T \frac{\theta}{\theta_T} - \frac{\chi\beta^2}{\rho} \theta(\theta - \theta_T) - \frac{\beta}{\rho} \theta e && \text{for } P \rightarrow F^-, \\ \lambda &= -\lambda_T \frac{\theta}{\theta_T} + \frac{\chi\beta^2}{\rho} \theta(\theta - \theta_T) + \frac{\beta}{\rho} \theta e && \text{for } F^- \rightarrow P, \\ \lambda &= \frac{2\beta}{\rho} \theta e && \text{for } F^- \rightarrow F^+, \\ \lambda &= -\frac{2\beta}{\rho} \theta e && \text{for } F^+ \rightarrow F^-. \end{aligned} \quad (17)$$

식(17)에서 전계가 상전이 동안 발생하는 열의 양에 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 특히 $F^- \rightarrow F^+$ 상전이, 즉 분극반전이 전계강도가 0이 아닐 때 발생한다면 분극이 역전되는 동안 열이 발생하거나 흡수된다. 그러나 분극반전이 상평형 상태에서, 즉 $e=0$ 때 발생한다면 열발생이나 흡수현상이 발생하지 않는다. λ_T 는 전계강도가 0일 때 전환온도(transformation temperature) θ_T 에서 단위 질량의 상유전상이 강유전상으로 전환할 때 생성되는 열의 양을 나타낸다. 역의 경우에는 같은 양의 열이 흡수된다.

2.3 핵생성식과 카이네틱스

본 연구에서는 단순히 $i \rightarrow j$ 상전이가 발생하기 위하여 드라이빙력이 어떤 임계값 n_{ij} 에 도달하여야 한다고 가정하였다. 따라서 드라이빙력 $f = \hat{g}_i(\theta, e) - \hat{g}_j(\theta, e)$ 이 n_{ij} 보다 크거나 같아야만 i 상에 있는 입자가 핵생성식에 의하여 j 상으로 전환하게 된다. 몇 가지 제약조건들을 적용시키면 여러 가지 상전이에 대하여 다음과 같은 핵생성식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 e \geq e_0(\theta) - e_0(F_s) \frac{p_T - \beta(F_s - \theta_T)}{p_T - \beta(\theta - \theta_T)} & \quad \text{for } P \rightarrow F^+, \\
 e \leq e_0(\theta) - e_0(P_s) \frac{p_T - \beta(P_s - \theta_T)}{p_T - \beta(\theta - \theta_T)} & \quad \text{for } F^+ \rightarrow P, \\
 e \leq -e_0(\theta) + e_0(F_s) \frac{p_T - \beta(F_s - \theta_T)}{p_T - \beta(\theta - \theta_T)} & \quad \text{for } P \rightarrow F^-, \\
 e \geq -e_0(\theta) + e_0(P_s) \frac{p_T - \beta(P_s - \theta_T)}{p_T - \beta(\theta - \theta_T)} & \quad \text{for } F^- \rightarrow P, \\
 e \geq \frac{N}{2(p_T - \beta(\theta - \theta_T))} & \quad \text{for } F^- \rightarrow F^+, \\
 e \leq -\frac{N}{2(p_T - \beta(\theta - \theta_T))} & \quad \text{for } F^+ \rightarrow F^-.
 \end{aligned} \tag{18}$$

여기서 $e_0(\theta)$ 는 상유전-강유전 상전이에 대한 맥스웰 전계강도를 나타내며 상수 F_s (for 'ferroelectric start'), P_s (for 'paraelectric start'),

와 N 은 재료상수이다. 필연적으로 $F_s < \theta_T < P_s$ 과 $N > 0$ 이 성립된다. 한편 균일한 막대에서는 전계강도와 온도가 막대길이를 따라서 일정하며 따라서 새 상의 생성에 특별히 유리한 곳은 없다. 따라서 단순히 작은 분극밀도를 가지는 상으로부터 큰 분극밀도를 가지는 상으로의 전환은 $x=0$ 에서 그 역의 전환은 $x=L$ 에서 발생한다고 가정한다.

열활성화 이론에 근거한 카이네틱스식이 Abeyaratne and Knowles (1993), Abeyaratne et al (1994), and Cabezuelo et al (1988)에 의해 제시되고 이용되었다. 비슷한 방법으로 카이네틱스식이 유도될 수 있으나 본 연구에서는 단순히 상계면의 이동속도가 그 상계면에 작용하는 드라이빙력에 비례한다고 가정할 것이다. 따라서

$$s = Rf. \tag{19}$$

여기서 $R > 0$ 은 상계면의 이동도를 나타내는 재료상수이다. 카이네틱스식 (19)는 식(11)의 형태를 가지며 엔트로피 부등식 (8)과 일치한다.

3. 거시응답과 고찰

이제 $\theta > F_s$ 인 일정한 온도 θ 에서 전기적 하중을 받고 있는 균일한 막대의 응답을 본 모델을 이용하여 구하는 과정을 설명한 후 그 결과를 보이기로 한다. 초기에 막대는 전계가 없을 때에 상유전상만으로 이루어져 있다. 전계 $e(t)$ 가 단조증가할 때 막대는 다음과 같은 세 가지 상태 중 하나에 있게 된다. 먼저 초기 $0 < t < t_1$ 동안 막대는 상유전상만으로 이루어지게 되며 $t = t_1$ 때 F^+ 강유전상이 막대의 좌측 끝에서 생성이 되고 상계면은 우측으로 이동하게 된다. $t = t_2$ 때 상계면이 막대의 우측 끝에 도달하게 되고 이후 $t > t_2$ 동안에는 막대는 F^+ 만의 단일상으로 이루어지게 된다. 계속해서 전계가 감소하기 시작할 때도 F^- 가 막대의 우측 끝에서 생성되는 것 외엔 이와 유사한

방법으로 막대의 응답을 구할 수 있다.

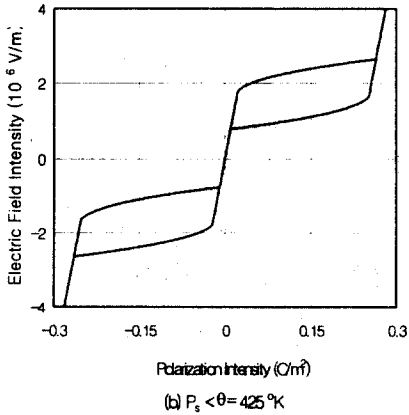
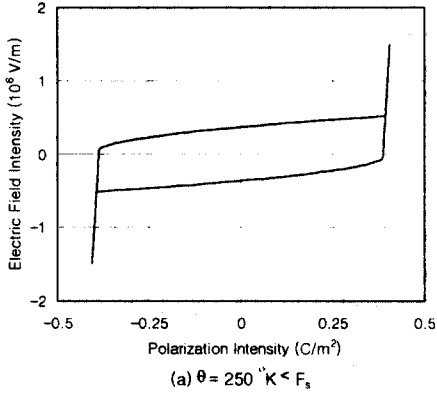


Fig. 1 The electric field-polarization responses at various constant temperatures.

모델의 응답을 실험과 비교하기 위하여 $BaTiO_3$ 에 대한 재료상수들을 이용하였다. 단 R 은 실험값을 구할 수 없어 임의로 택하였다. $p_T, \chi, c, \beta, \lambda_T, F_s, \theta_T$ 와 P_s 의 값들은 Jona and Shirane (1962)로부터 구했으며 N 의 값은 Jona and Shirane (1962)에서 보인 항전계(coercive field)의 실험값과 핵생성식 (18)로부터 근사적으로 구하였다. 밀도 ρ 는 JCPDS-International Center for Diffraction Data (1995)로부터 구하였다. 막대의 길이는 5 cm

이다.

Fig. 1은 일정한 온도에서 전계가 작용할 때 전계-분극밀도 선도를 보여준다. Fig. 1(a)는 F_s 이하의 온도에 대응하며 따라서 F^- 와 F^+ 배리언트사이의 분극역전을 나타낸다. Fig. 1(b)는 P_s 이상의 온도에 대응하고 따라서 막대는 전계가 증가함에 따라 F^- 에서 P 로 다시 P 에서 F^+ 로 된다. 인가되는 전계의 증가율은 $|\dot{e}(t)| = 10^6 \text{ V/m} \cdot \text{sec}$ 이다. 그림에서의 응답은 $BaTiO_3$ 에 대해서 이루어진 Merz (1953)의 관찰결과와 정성적으로 일치한다.

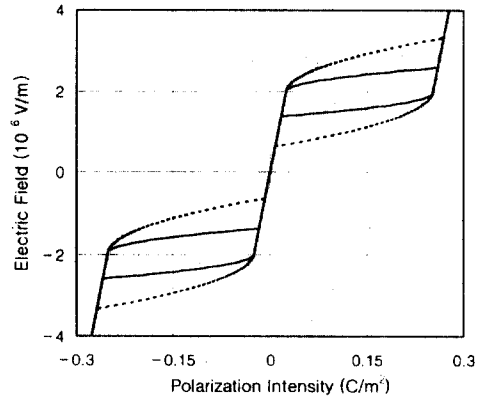


Fig. 2. The electric field-polarization responses at different electrical loading rates with the temperature held fixed at $\theta = 430 \text{ }^\circ\text{K}$

Fig. 2는 P_s 이상의 온도에서 인가되는 전계의 증가율이 다를 때 전계-분극밀도 선도를 보여 준다. 그림에서 실선은 전계가 $|\dot{e}(t)| = 4 \times 10^5 \text{ V/m} \cdot \text{sec}$ 로 증가할 때의 응답이고 점선은 전계 증가율이 $|\dot{e}(t)| = 2 \times 10^6 \text{ V/m} \cdot \text{sec}$ 일 때의 막대의 응답이다. 전계가 빠른 속도로 증가할 때 이력곡선이 그 면적에 있어서 증가하는 모습을 보인다. 이는 형상기억합금에 대해서 Kim and Abeyaratne (1995)의 계산결과와 유사하다. F_s 이하의 온도에서 수행된 계산에서도 유사한 거동을 볼 수 있었는데 이러한 결과는 예를 들면 Wieder

(1957)나 Campbell (1957)의 실험결과와 일치한다.

4. 결론

본 연구에서는 상전이하는 재료에 대한 연속체 구성방정식을 제시하기 위한 첫 시도로서 강유전체에 대한 1차원 연속체 모델을 개발하였다. 이러한 모델은 상전이를 하는 다른 재료들에도 - 예를 들면 형상기억합금 - 유사하게 적용될 수 있으며 실제로 적용된 바 있다. 강유전체와 같이 상전이와 분극역전을 하는 재료에 대한 완전한 구성방정식은 세 가지 요소로 구성되어 있다. 먼저 재료의 각 상에 대한 헬름홀츠 에너지 함수와 새로운 상의 생성을 결정하는 핵생성식, 그리고 생성된 상의 성장률을 결정하는데 필요한 카이네틱스식 등이다. 헬름홀츠 에너지 함수는 각 상이 선형적으로 거동한다고 가정한 후 여러 가지 조건을 부과함으로써 구하였고 핵생성식은 새 상과 모상과의 경계면에 작용하는 드라이빙력이 일정한 값에 도달했을 때 새 상의 생성이 이루어진다고 가정하여 구하였다. 마지막으로 카이네틱스는 드라이빙력의 함수로서 상계면과 분역벽의 속도가 결정된다고 가정하여 구하였다.

모델을 이용하여 그 예측결과를 계산하였으나 비교할 만한 충분한 실험결과를 구할 수가 없었던 점이 아쉬웠다. 그러나 정성적으로는 모델의 계산결과가 실험결과와 일치한다는 것을 발견하였다. 또 본 연구에서는 또 분극역전시 분역벽이 이동할 때 분역벽으로부터 열이 생성될 수 있다는 것을 보였다. 분역벽이 이동할 때 열이 발생하는 이유는 두 가지이다. 하나는 분역벽이 이동할 때 비가역적 과정이 분역벽에서 생기기 때문이며 다른 하나는 분역벽 전후 서로 다른 분역들간의 엔트로피 차이 때문이다.

앞으로 본 연구에서 개발된 모델을 3차원으로 확장하고 강유전체 내부의 공간전하의 흐름에 대한 모델링을 시도함으로써 강유전체 세라믹의 이해하지 못하는 여러 현상을 설명하고자 한다. 그리고 강유전체의 분극역전 현상을 이용하는 대용량

정보저장장치나 비휘발성 기억소자, 또는 지능구조물에 적용시키기 위한 유한요소 모델을 개발하고자 한다.

후기

본 연구를 후원 해주신 한국과학재단 (No. 971-1004-019-2)의 관계자 분들에게 감사드립니다.

참고문헌

- Abeyaratne, R., S. J. Kim and J. K. Knowles (1994), "A one-dimensional continuum model for shape-memory alloys", *Int. J. Solids Struct.*, **31**, pp. 2229-2249.
- Abeyaratne, R. and J.K. Knowles(1993), "A continuum model of a thermoelastic solid capable of undergoing phase transitions", *J. Mech. Phys. Solids*, **41**, pp. 541-571.
- Cabezuelo, M. J., J. E. Lorenzo, and J. A. Gonzalo(1988), "Ferroelectric switching revisited", *Ferroelectrics*, **87**, pp. 353-359.
- D.S. Campbell(1957), *J. Electronics and Control*, **3**, p. 330.
- Jona, F. and G. Shirane(1962), *Ferroelectric Crystals*, New York, Pergamon.
- JCPDS-International Center for Diffraction Data (1995), No. 34-129.
- Kim, S. J.(20000), "A one-dimensional continuum model for thermoelectric phase transformations in ferroelectrics", *Int. J. Solids Struct.*, **37**, pp. 1145-1164.
- Merz, W. J.(1953), *Phys. Rev.* **91**, p. 513.
- Wieder, H. H.(1957), *J. Appl. Phys.* **28**, p. 367.