

비선형 유전율의 측정

노일수\*, 강대하, 이상욱, 허진석  
울산기능대학\*, 부경대학교

Measurement of Nonlinear Dielectric Constant

I. S. Roh\*, D. H. Kang, S. U. Lee, J. S. Heo  
Ulsan Polytechnic College\*, Pukyong National University

**Abstract** - In this study a measurement equipment was designed and made for the nonlinear dielectric constants in dielectrics. The determining method of the nonlinear dielectric constants also was proposed. The measurement equipment was consisted of the wave generation part, the high voltage amplifier part, the measurement part and the data acquisition part. In this equipment the measurement control and the data processing could be conducted by computer. In order to determine the nonlinear dielectric constants alternating sign-wave electric fields are applied to dielectrics with different magnitude and the waves of the electric fields and the response from dielectrics are stored in computer memories. The harmonics of dielectric displacement are obtained by the Fourier transformation of these waves. The nonlinear dielectric constants are determined at the relatively low-field region. The experiment for PZT ceramic samples was done by the equipment and the determining method and as the result meaningful data were obtained.

1. 서 론

비선형 유전성에 관한 연구는 분자간 및 분자내에 있어서 쌍극자간의 상호작용과 유전체에 관한 유익한 정보를 제공한다.

유전성을 분석하는 방법으로서 대표적인 것이 주파수 변화에 대한 유전특성 즉 유전완화 스펙트럼이다. 선형 분야에서의 유전완화 스펙트럼은 여러 종류의 고체 물질에 대하여 폭넓게 진행되어 왔으며<sup>8, 9)</sup>, 최근들어 이 방법은 비선형분야로 확장되어 고분자 및 액정에 응용되기에 이르렀다<sup>10)</sup>. 비선형완화 스펙트럼은 물질에 있어서 완화 모드(relaxation mode)에 미치는 인가전계의 고차적 효과를 탐구할 수 있도록 해주며, 이것은 각각의 완화 모드와 관련된 쌍극자 운동의 미시적 환경에 관한 자세한 정보를 제공한다.

본 연구에서는 이상과 같은 비선형 유전특성의 기본인 비선형 유전율의 측정방법을 제시하고 측정장치를 설계 제작하였으며, PZT 세라믹 시료에 대한 측정결과를 제시하였다.

2. 이 론

2.1 비선형 유전성의 이론

쌍극자간의 상호작용이 없는 계에서는 주어진 국부전계  $F$  방향에 대하여, 평균 쌍극자능률  $\langle \mu \rangle$ 는 식(2.1)과 같이 표현된다.

$$\langle \mu \rangle_F = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot F - \frac{\mu^4}{45k^3T^3} \cdot F^3 + \dots \quad (2.1)$$

일반적인 경우에 있어서는 쌍극자 간의 상호작용을 고려하여 평균 쌍극자능률  $\langle \mu \rangle_F$ 는 식(2.2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\langle \mu \rangle_F = \frac{\mu^2}{3kT} R_p \cdot F - \frac{\mu^4}{45k^3T^3} R_s \cdot F^3 + \dots \quad (2.2)$$

여기서  $R_p$  및  $R_s$ 는 각각 분극 상관계수 및 비선형 상관계수이다. 이것은 임의의 거시적 cavity 내에 있어서, 다수의 쌍극자간에 작용하는 상호작용을 고려한 것으로서 전계방향의 평균 쌍극자능률은 식(2.3)과 같이 표현된다.

$$\langle \mu \rangle_F = \frac{\langle M_d^2 \rangle}{3kT \cdot N_s} \cdot F + \frac{3\langle M_d^4 \rangle - 5\langle M_d^2 \rangle^2}{90k^3T^3 \cdot N_s} \cdot F \quad (2.3)$$

여기서  $N_s$ 는 거시적 cavity 내에 포함되는 쌍극자수,  $\langle M_d^2 \rangle$ 은 이 cavity의 거시적 쌍극자능률을 2승하여 평균한 것이다. 식(2.2) 및 식(2.3)을 비교하면 식(2.4), (2.5)와 같이 표현된다.

$$R_p = \frac{\langle M_d^2 \rangle}{N_s \mu^2} \quad (2.4)$$

$$R_s = - \frac{3\langle M_d^4 \rangle - 5\langle M_d^2 \rangle^2}{2N_s \mu^4} \quad (2.5)$$

cavity 내의 각 쌍극자가 능률  $\mu_k$ 를 갖는다고 하면 식(2.6)과 같다.

$$M_d = \sum_{k=1}^N \mu_k \quad (2.6)$$

cavity 내의 모든 쌍극자들이 같은 크기의 능률  $\mu$ 를 갖고,  $j$ 번째 쌍극자를 기준으로 하면 식(2.7)과 같다

$$\langle \mu_j \cdot \mu_j^* \rangle = \langle \sum_{k=1}^N \mu_j \cdot \mu_k \rangle = \mu^2 \langle \sum_{k=1}^N \cos \theta_{jk} \rangle \quad (2.7)$$

따라서 식(2.8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\langle M_d^2 \rangle = N_s \langle \mu_j \cdot \mu_j^* \rangle - N_s \mu \langle \sum_{k=1}^N \cos \theta_{jk} \rangle \quad (2.8)$$

단,  $\theta_{jk}$  : 쌍극자  $j$  및  $k$ 의 사이각

이 식(2.8), (2.4)로부터 식(2.9)와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = \langle \sum_{k=1}^N \cos \theta_{jk} \rangle \quad (2.9)$$

쌍극자  $j, k$  및  $l, m$  사이의 각을 각각  $\theta_{jk}$  및  $\theta_{lm}$ 이라 하면 식(2.10), (2.11)과 같다.

$$\langle M_d^2 \rangle^2 = N_s \mu^4 \langle \sum_{k=1}^N \cos \theta_{jk} \rangle \langle \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \cos \theta_{lm} \rangle \quad (2.10)$$

$$\langle M_d^4 \rangle = N_s \mu^4 \langle \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \cos \theta_{jk} \cdot \cos \theta_{lm} \rangle \quad (2.11)$$

따라서 식(2.10), (2.11)과 식(2.5)로부터 식(2.12)를 구할 수 있다.

$$R_s = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{j=1}^N \cos \theta_{jk} \right\rangle \cdot \left\langle \sum_{m=1}^N \sum_{l=1}^N \right\rangle - 3 \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^N \cos \theta_{jk} \cdot \cos \theta_{lm} \right\rangle \quad (2.12)$$

## 2.2 평균 쌍극자능률과 전기변위와의 관계

잔류분극이 없는 무극성계를 대상으로 하면 전기변위  $D$ 는 인가전계  $E$ 에 대해 식(2.13)과 같이 멱급수로 전개할 수 있다.

$$D = \epsilon_1 E + \epsilon_3 E^3 + \epsilon_5 E^5 + \dots \quad (2.13)$$

또한 전기변위  $D$ 는 평균 쌍극자능률  $\langle \mu \rangle_F$ 에 대해 식(2.14)가 성립한다.

$$D = N \cdot \langle \mu \rangle_F = \frac{N \mu^2}{2kT} R_p \left( \frac{F}{E} \right) \cdot E - \frac{N \mu^4}{45k^3 T^3} R_s \left( \frac{F}{E} \right)^3 \cdot E^3 + \dots \quad (2.14)$$

따라서 식(2.13), (2.14)를 비교함으로써 비선형 유전율  $\epsilon_n$ 과 분극 상관계수  $R_p$  및 비선형 상관계수  $R_s$ 의 관계를 구할 수 있다. 그러므로 쌍극자 간의 상호작용을 연구하기 위하여는 비선형 유전율의 측정이 필수적이라 할 수 있다.

## 3. 측정 장치의 구성

비선형 유전율의 측정을 위한 측정장치의 개략도는 Fig.1과 같으며 그 구성은 파형발생부, 고전압 증폭부, 측정부 및 데이터 취득부로 분류된다.

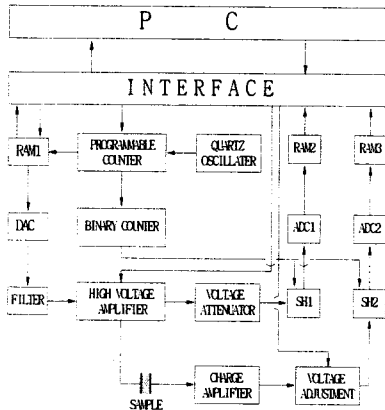


Fig.1. Block diagram of measurement apparatus

## 4. 측정 결과 및 비선형 유전율의 결정방법

### 4.1 비선형 유전율과 결정방법

#### 4.1.1 비선형 유전율

시료에 인가되는 정현파 전계는 식(4.1)과 같다.

$$E = E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (4.1)$$

응답으로서 검출되는 전기변위  $D$ 는 식(4.2)와 같이 표현할 수 있다.

$$D = D(t) = D_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (D_n \cos n\omega t + D_n \sin \omega t) \quad (4.2)$$

또한 이 전기변위  $D$ 는 전계  $E$ 에 대하여 식(4.3)과 같은 멱급수로도 전개할 수 있다.

$$D = P_0 + \epsilon_1 E + \epsilon_2 E^2 + \epsilon_3 E^3 + \dots \quad (4.3)$$

여기서  $P_0$ 는 전계 0에서 나타나는 잔류분극 혹은 자발분극을 나타낸다.

$P_0$ 가 존재하는 계에서는 우수차의 비선형 계수가 나타나므로 이것으로부터 물질의 극성에 관한 정보를 얻을 수 있다.  $\epsilon_1$ 은 선형 유전율로서 편의상  $\epsilon_1 = \epsilon_1 + j\epsilon_1''$ ,  $\epsilon_n (n \geq 2)$ 은 비선형 유전율로서  $\epsilon_n = \epsilon_n + j\epsilon_n''$ 으로 정의한다.

식(4.1)을 식(4.3)에 대입하여 식(4.2)와 비교하면 식(4.4)~(4.7)과 같이 표현되며  $D_n$ 의 경우도  $D_n$ 의 경우와 같은 형으로 전개된다.

$$D_0 = P_0 + \frac{1}{2} \epsilon_2 E_0^2 + \frac{3}{8} \epsilon_4 E_0^4 + \dots \quad (4.4)$$

$$D_1 = \epsilon_1 E_0 + \frac{3}{4} \epsilon_3 E_0^3 + \frac{5}{8} \epsilon_5 E_0^5 + \dots \quad (4.5)$$

$$D_2 = \frac{1}{2} \epsilon_2 E_0^2 + \frac{1}{2} \epsilon_4 E_0^4 + \frac{15}{32} \epsilon_6 E_0^6 + \dots \quad (4.6)$$

$$D_3 = \frac{1}{4} \epsilon_3 E_0^3 + \frac{5}{16} \epsilon_5 E_0^5 + \frac{21}{64} \epsilon_7 E_0^7 + \dots \quad (4.7)$$

그러므로 비선형 유전율  $\epsilon_n$ 은  $D_n$ 을  $E_0^n$ 과 관련시킨 계수로서 결정할 수 있다.

#### 4.1.2 비선형 유전율의 결정방법

식(4.5)~(4.7)를  $E_0^n (n \geq 1)$ 으로 나누면  $D_n / E_0^n$ 의 첫째항은  $\epsilon_n$ 의 상수항이 된다. 예를 들면,  $n=1$  및  $n=3$ 의 경우는 식(4.8), (4.9)와 같다.

$$\frac{D_1}{E_0} = \epsilon_1 E_0 + \frac{3}{4} \epsilon_3 E_0^3 + \frac{5}{8} \epsilon_5 E_0^5 + \dots \quad (4.8)$$

$$\frac{D_3}{E_0^3} = \frac{1}{4} \epsilon_3 + \frac{5}{16} \epsilon_5 E_0^2 + \frac{21}{64} \epsilon_7 E_0^4 + \dots \quad (4.9)$$

이 식(4.8) 및 (4.9)에서 제3항 이하를 무시하면 변수  $E_0^2$ 에 대하여 직선적으로 주어진다. 따라서 선형 및 비선형 유전율  $\epsilon_n$ 은 최소자승법에 의하여 결정할 수 있다.

비선형 유전율을 결정하는 데는 가역성 쌍극자배향을 전제로 하므로 될 수 있는 한 비가역성의 히스테리시스 특성을 억제하는 것이 바람직하다. 이상과 같은 방법으로 결정된 선형유전율  $\epsilon_1$  및 비선형유전율  $\epsilon_3$ 를 측정 주파수 범위내에서 도시하면 Fig.2~Fig.5와 같다. 선형유전율의 실수부  $\epsilon_1'$ 는 약 800~1100으로 나타났으며, 이 값은 저전압 측정에서 얻어진 유전율과 거의 일치한 값이다. 저주파에서의  $\epsilon_1'$ 의 증가는 공간전하 또는 계면분극에 의한 영향으로 사료된다. 선형유전율의 허수부  $\epsilon_1''$ 는 저주파영역에서 급증하는 현상을 보이고 있으며 이것은 직류전도의 영향으로 생각된다. 비선형 유전율의 실수부  $\epsilon_3'$ 는 측정주파수 영역에서 양의 값으로서 약  $(1-8) \times 10^{-22}$ [F/m]값으로 나타났으며 약 1.9(Hz) 부근에서 넓은 peak 현상을 나타내고 있다. 허수부  $\epsilon_3''$ 는 1(Hz) 이하에서 양의 값, 1(Hz) 이상의 주파수에서는 음의 값을 나타내고 있다. 한편, Debye의 유전완화 이론을 비선형의 경우로 확장한 식은 식(4.10)과 같다.

$$\epsilon_n = \frac{\Delta \epsilon_n}{(1 + j\omega \tau_n)^n} \quad (4.10)$$

식(4.10)에 의한 주파수 완화 스펙트럼은 Fig.6과 같은 형을 나타낸다. 따라서 본 실험의 결과에서 나타난  $\epsilon_3$ 에 있어서 양의 피크현상과  $\epsilon_3''$ 에 있어서 저주파 영역에서의 양의 값을 나타내는 것은 비선형 유전완화 현상과 관련이 있는 것으로 생각된다.

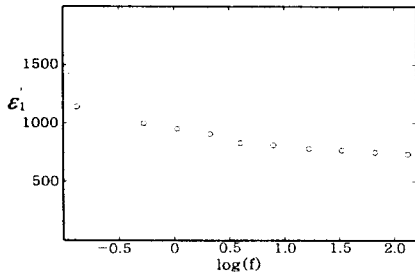


Fig. 2. Frequency dependency of linear dielectric constant (real part)  $\epsilon_1$  in PZT ceramic sample

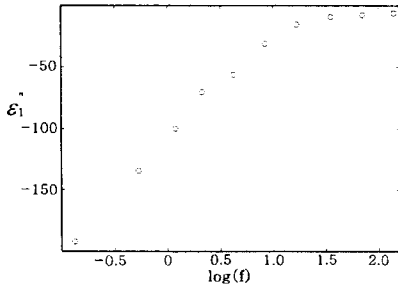


Fig. 3. Frequency dependency of linear dielectric constant (imaginary part)  $\epsilon_1$  in PZT ceramic sample

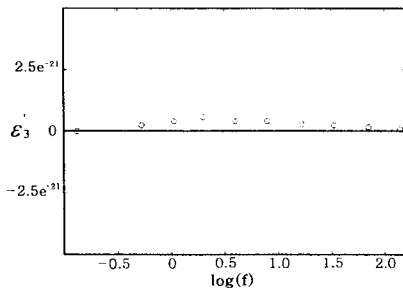


Fig. 4. Frequency dependency of nonlinear dielectric constant (real part)  $\epsilon_3$  in PZT ceramic sample

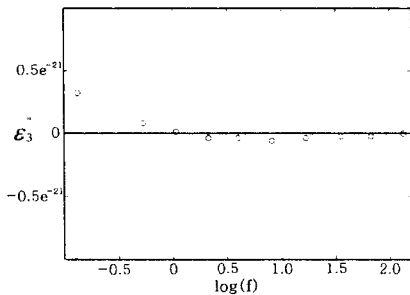


Fig. 5. Frequency dependency of nonlinear dielectric constant (imaginary part)  $\epsilon_3$  in PZT ceramic sample

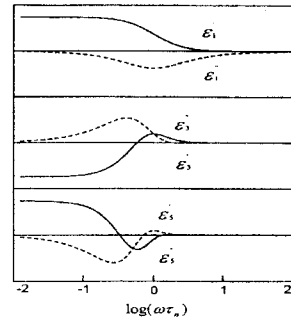


Fig. 6. Frequency property of nonlinear response functions

## 5. 결 론

본 연구에서는 비선형 유전율의 측정을 위한 측정장치를 설계 제작하였으며, 비선형 유전율의 결정방법을 제시하였다. 측정장치는 파형 발생부, 고진압 증폭부, 측정부 및 데이터 취득부로 구성하였으며, 모든 부분의 측정 제어 및 데이터 처리 등을 컴퓨터에 의해 행할 수 있도록 하였다. 비선형 유전율의 결정을 위하여는 유전체에 교번전계를 크기별로 인가하여 전계 및 응답파형을 저장하고, 이것을 푸리에 변환하여 전기변위의 고조파 성분을 구한다. 비선형 유전율은 이러한 고조파 성분의 비교적 낮은 전계영역에서 결정된다. 이와 같은 측정장치 및 측정 방법을 PZT 세라믹 시료에 적용한 결과의 미있는 데이터를 얻을 수 있었다.

## (참 고 문 헌)

- [1] August Chelkowski, : Dielectric physics, Elsevier Scientific Publishing company, Amsterdam, 1980.
- [2] A. Piekara, "Über den Kopelungszustand von Molekülen in Flüssigkeiten," Acta. Phys. Pol., 6, pp. 130-143, 1937.
- [3] A. Piekara, "The Phenomena of Molecular Orientation in polar Liquids and their solutions. Part 1," Acta. Phys. Pol., 5, pp. 37-68, 1950.
- [4] J. Malecki, "Dielectric Saturation in Aliphatic Alcohols," J. Chem. Phys. Vol. 36, No. 8, pp. 2144-2145, 1962.
- [5] A. Piekara, "Dielectric Saturation and Hydrogen Bonding," J. Chem. Phys. Vol. 36, No. 8, pp. 2145-2150, 1961.
- [6] A. D. Buckingham, "Theory of the Dielectric Constant at High Field Strengths," J. Chem. Phys. Vol. 25, No. 3, pp. 428-434, 1956.
- [7] P. Debye, "Dielektrische Sättigung und Behinderung der freien Rotation in Flüssigkeiten," Phys. Z. 36, 100, pp. 193-194, 1935.
- [8] A. R. Blythe, : Electrical Properties of Polymers, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- [9] Y. Takahashi, T. Furukawa, "Kinetics of the Ferroelectric-paraelectric Transition of copolymers of Vinylidene Fluoride with Trifluoroethylene Studied by time evolution of Dielectric permittivity," Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol. 39N, 6A, pp. 3511-3518, 2000.
- [10] Yasuyuki Kimura and Reinoske 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.