



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

나노구조 세리아계 재료에서의 전하 나뉠 특성

Charge Transport Properties of Nano-Structured
Ce₃O₄ Based Materials

2012년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 경 렬

나노구조 세리아계 재료에서의 전하 나뉠 특성

Charge Transport Properties of Nano-Structured Ceria Based Materials

지도교수 류 한 일

이 논문을 공학박사학위논문으로 제출함

2012년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 경 렬

이경렬의 박사학위논문을 인준함

2012년 7월

위 원 장	홍 국 선	(인)
부 위 원 장	류 한 일	(인)
위 원	박 찬	(인)
위 원	이 종 호	(인)
위 원	박 상 현	(인)

초 록

세리아계 재료는 희토류 산화물 중 가장 매장량이 많고 촉매재료에서부터 전해질, 전극, 센서등 다양한 응용분야에서 우수한 성능을 보이며 다양한 분야에서 활발한 연구가 이뤄지고 있다. 최근 들어 응용 소자 분야의 소형화와 성능개선을 위해 나노크기 혹은 나노구조 세리아의 특성에 관한 연구의 필요성이 요구되고 있으며 실제로 나노 세리아 물질에 대한 많은 연구들이 많이 보고되고 있고 나노 효과를 통하여 기존의 세리아의 특성의 한계를 넘고자 하는 노력도 이뤄지고 있다. 그동안 세리아계 재료에서의 나노효과는 공간전하층 효과에 집중되어 보고되어 왔으며 다양한 원인에 대한 체계적 접근이 부족한 실정이었다. 본 연구에서는 세리아계의 나노 크기 효과에 영향을 주는 주요한 원인으로 알려진 결정립계, 격자 변형, 공간전하층효과를 체계적으로 분리하여 각각의 원인들이 독립적으로 나노구조 세리아에 어떠한 영향을 주는지에 관하여 연구하였다.

고순도 나노분말로부터 나노결정립 바대 시편을 제조하여 결정립계의 효과를 관찰한 결과를 바탕으로 이온전도도의 경우 결정립크기가 5마이크론에서 50nm로 감소할 때 이온전도도는 500℃에서 최대 log값으로 0.15만큼 감소하였으며 응용소자들의 사용온도인 700℃에서는 0.07차이를 보일 수 있음을 찾았으며 또한 이온차단전극을 사용하여 측정된 부분 전자 전도도 역시 결정립계의 영향이 심각하지 않은 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 많은 경우의 세라믹 재료에서 결정립계가 심각한 저항요인으로 작용하는 것과 달리 Gd 들임 세리아의 경우 결정립 증가에 따른 전기적 특성 감소가 매우 작음을 확인한 것이다. 특히 세리아의 두가지 전하 나르계에 의한 산소 이온 전도와 전자 전도도에서 각각 결정립계의 효과를 확인하였다. 다음으로 재료내의 격자 변형과 전기적 특성의 상관관계를 알 고자 ab-initio법을 이용한 이방성 격자 변형 상태에서 세리아 격자 내의 산소이온 이동 활성화 에너지 변화를 계산한 결과 세리아 박

막이 두께 방향으로 인장 변형 상태의 경우 변형율이 5%로 증가할 때 활성화 에너지는 0.4eV~1.4eV로 증가하였다. 이러한 결과는 실제 실험에서 (0001) 알루미늄 나노결정 위에 에피층으로 자란 Gd 들뜸 세리아 박막의 두께를 403nm~52nm로 변화하여 박막의 평균 격자 변형율이 증가하였을 때 전기 전도도 측정을 통해 계산한 활성화 에너지가 0.69eV에서 1.06eV로 증가한 것에 대응하는 결과이며 이를 효과적으로 설명하기 위하여 기존의 등방성 격자 변형에 대한 해석과 달리 이방성 격자 변형 상태에서 격자 변형과 활성화 에너지의 이를 설명하는 세리아 격자내의 산소이온 이동 모델을 제안하였다. 마지막으로 나노구조 세리아에서 공간전하층 효과를 확인하고 해석하기 위해 상온에서 PLD법으로 결정립 크기 7nm인 다결정 세리아 나노결정립 시편을 제조하고 전기전도도를 관찰할 결과 750°C에서 바대 시편의 전기 전도도에 비해 30배가량 증가하고 활성화 에너지는 보고된 바대 시편의 경우에 40% 수준에 불과 하였다. 전기 전도도의 산소분압 의존성으로부터 증가된 전기 전도도는 전자 전도도에 의한 것임을 알 수 있었으나 낮은 산소분압 영역에서 전기 전도도의 산소 분압 의존성은 바대의 것과 달랐다. 기존에는 이러한 현상에 관한 적절한 해석을 하지 못하였으나 본 연구에서는 Debye length의 산소 분압 의존성에 대해 착안하고 그에 따라 해석한 결과 환원에 의한 전하 농도 증가로 인해 Debye length가 감소하여 공간 전하층 효과가 사라져가는 현상임을 최초로 제안하고 문헌에 보고된 결정립계 정전퍼텐셜 값을 참고하여 계산한 결과와 실제 실험 결과를 비교하여 제안된 모델이 실제 실험의 거동을 잘 설명함을 보였다.

주요어 : 나노크기효과, 나노구조 세리아, 결정립계, 격자변형, 공간 전하층

학 번 : 2004-21073

목 차

초 록	i
목 차	iii
List of Figures	vi
List of Tables	xiii
1. 서 론	1
1.1. 연구의 목적 및 배경	1
2. 문헌연구	5
2.1. 세리아의 일반적 특성	5
2.1.1. 세리아의 전기적 특성	10
2.1.2. 세리아의 결함구조	12
2.2. 다양한 세라믹재료에서의 나노 크기 효과	15
2.3. 나노결정립 물질에서의 입계의 역할	25
2.4. 격자변형과 재료의 전기적 물성의 상관관계	31
2.5. 세리아계 나노구조 재료에서 공간전하층 효과	38
3. 이론적 배경	45
3.1. 교류 임피던스 분광법	45
3.2. 이온 차단전극을 이용한 Hebb-Wagner 분극법	54
3.3. 격자변형과 전기적 물성에 관한 열역학적 해석	62
3.4. PLD(Pulsed Laser Deposition)를 이용한 박막 증착 원리	65
3.5. 공간전하층의 생성 원인에 관한 고찰	70
3.6. 공간전하층에서 세리아계 물질의 전기 전도도	87
4. 실험방법	96
4.1. 바대 나노 결정립 시편의 제조	96
4.2. 교류 임피던스 분광법을 이용한 전체 전기전도도 측정	102

4.3 Hebb-Wagner 분극법을 이용한 부분전자 전도도 측정	106
4.4. PLD를 이용한 GDC 박막 제조	109
4.5. GDC 박막의 전기전도도 측정	111
4.6. Ab-initio법을 이용한 격자변형과 전기적 특성 변화 계산	113
4.7. 나노결정립 세리아계 박막의 제조	116
4.8 세리아계 나노 구조 박막의 전기적 특성분석	118
4.8.1 기체 혼합을 통한 산소 분압 조절	118
5. 실험결과	122
5.1. 바대 나노결정립 GDC의 전기적 특성 분석	122
5.2. Hebb-Wagner 분극법을 이용한 부분전자 전도도 측정	136
5.2. 나노크기 박막의 전기적 물성 평가에 관한 고찰	143
5.2.1. 박막 전기 전도도 측정에서 발생하는 오류	143
5.2.2. 박막 전기전도도 측정에서 외부효과의 예시	149
5.2.3. 박막 전기전도도 측정에서 외부효과 영향의 확인	165
5.3 나노크기 GDC 박막에서의 격자변형 효과	169
5.3.1. GDC 박막의 미세구조 분석	169
5.3.2. GDC 박막의 전기전도도	175
5.3.3. Ab-initio 계산 결과와 산소이온 이동 모델	185
5.4. 나노결정립 세리아 박막에서의 공간전하층 효과	192
5.4.1 세리아계 나노결정립 박막의 구조 분석	192
5.4.2 나노결정립 세리아 박막의 전기적 특성	198
5.4.3 산소분압 변화에 따른 나노구조 박막의 전기전도도 변화에 대한 고찰	203
6. 결론 및 요약	209
7. 참고문헌	212

List of Figures

Fig. 2.1. Crystal structure of CeO ₂ small blue spheres stand for cerium cation and large red one for oxygen anion.	6
Fig. 2.2. The phase diagram of CeO _y [13].	8
Fig. 2.3. Defect equilibrium diagram for an acceptor-doped ceria [24].	14
Fig. 2.4. Conductivity enhancement due to alumina inclusion[25].	16
Fig. 2.5. Parallel ionic conductivity of the BaF ₂ /CaF ₂ multi-layer films. Data are shown for films with various periods and interfacial densities [26].	17
Fig. 2.6. (a) Oxygen vacancy and hole concentration profile across an epitaxial SrTiO ₃ thin-film in the p-type region (b) in the n-type region. space charge layers are the shaded regions[27].	19
Fig. 2.7. (a) Thickness dependence of conductivity of LSF648 (b) Time dependence of the conductivity of LSF648[28].	20
Fig. 2.8. Conductivity difference due to film deposition temperature [29].	21
Fig. 2.9. (a) Collected electrical conductivity data of nano-crystalline 20GDC [32]. (b) Electrical conductivity as a function of grain-size at 600°C replotted from (a).	24
Fig. 2.10. Complex impedance spectra of (a)YSZ containing Si at grain-boundary, (b) YSZ and 1mol% Al ₂ O ₃ composite samples measured at 400°C air[33].	27
Fig. 2.11. Comparison between the electrical conductivity values of the BZY film grown on MgO, and of BZY and BCY sintered	

pellets, measured in the intermediate temperature range[39]. 28

Fig. 2.12. Total electrical conductivities of GDC polycrystalline film with grain-boundaries and epitaxial film(100) with no grain-boundary[32]. 29

Fig. 2.13. Grain (triangles) and total (grain+grain-boundary) (circles) electrical conductivities at $T=440^{\circ}\text{C}$ of La- (open symbols), Y- (grey symbols) and Gd- (black symbols) doped microcrystalline cerium oxide as function of dopant concentration.[40] 30

Fig. 2.14. Temperature dependence of the electrical conductivity determined for epitaxial YSZ thin films with different thicknesses.[8] 33

Fig. 2.15. Plot of the logarithm of the maximum change $\sigma_{\text{tot}}/\sigma_{\text{vol}}$ of the total conductivity relative to the bulk conductivity against the mismatch factor.[11] 34

Fig. 2.16. The relative enhancement of the oxygen diffusivity calculated by the kinetic Monte Carlo simulations at different temperatures and strain states. D_0 is the oxygen diffusivity at $\epsilon=0.00$ at 400 K. The diffusivity increases exponentially with strain, and shows a maximum at (or near) $\epsilon=0.04$ followed by a decrease at higher strains. The increase in diffusivity is more significant at lower temperatures.[52] 35

Fig. 2.17.(a)Temperature dependence of the conductivities of the as-synthesized and annealed GDC thin film, data for a bulk ceramic sample are shown for comparison.(b)The oxygen partial

pressure dependence of conductivity of a GDC thin film at different temperatures.[47]	36
Fig. 2.18. Electrical conductivity plots for MgO(100)/GDC250nm, MgO(100)/STO50nm/GDC250nm and MgO (100) / STO 50nm / GDC 500nm. [48]	37
Fig. 2.19. The grain conductivity of a coarsened polycrystal exhibits electronic and ionic regimes as a function of Po ₂ [5]. ..	39
Fig. 2.20. Temperature dependence of the electronic conductivity determined for CeO ₂ as function of grain size[54].	40
Fig. 2.21. Experimental results on the electrical conductivity of nanocrystalline cerium oxide as function of grain size, compiled	42
Fig. 2.22. Activation energy of electrical conductivity in nanocrystalline cerium oxide as function of grain size, compiled from the given literature.	43
Fig. 3.1. Relation between an applied sinus shaped voltage U(t) and the current for an ideal capacitance C and inductance L [61].	47
Fig. 3.2. Flow diagram for the impedance measurement and characterization of material electrode system[60].	49
Fig. 3.3. Graphical representation of the AC impedance of a parallel RC circuit.	51
Fig. 3.4. Simulations of various kinds of the equivalent circuits [61].	53
Fig. 3.5. Schematic of Brick-Layer-Model and equivalent circuit.	55

Fig. 3.6. Time dependance of current after applying voltage in polarization cell	57
Fig. 3.7. Electro-chemical notations in polarization cell	59
Fig. 3.8. Schematic illustration of PLD chamber and deposition process	66
Fig 3.9. Schematics of energy in one component crystal[81].	74
Fig. 3.10. Energy level diagram for AgCl [81].	76
Fig. 3.11. Schematics of energy diagram (a)at low T, high Ns (b) high T, low Ns[81]	81
Fig. 3.12. Schematics of energy diagram for NaCl crystal.[81]	84
Fig. 3.13. Schematic diagrams of energy levels(a)Na ion(b) Cl ion.[81]	86
Fig. 3.14. Normalized concentration profiles for point defects of charge z in a space charge potential of $\Delta\Phi=0.5V$	90
Fig. 3.15. Geometric scheme of a bicrystal measurement of $Z \perp$ perpendicular and $Y \parallel$ parallel to a grain boundary[6].	92
Fig. 3.16. Exploded view of cubic crystal with side length L and surrounded by space charge layers.	95
Fig. 4.1. TEM image of nano-powder	98
Fig. 4.2. TGA result of GDC nano powder.	100
Fig. 4.3. Dilatometry analysis of 250MPa CIP sample.	101
Fig. 4.4. Fig.4.4. SEM images of sintered samples at different temperature (a)900°C (b)1000°C (c)1100°C	104
Fig. 4.5. Grain size distribution of (a)900°C (b)1000°C (c)1100°C sintered sample and (d) mean grain size	105

Fig. 4.6. Schematic of electrical conductivity measurement set-up.	107
Fig. 4.7. Schematic of polarization cell set-up with ion-blocking electrode	108
Fig. 4.9. Schematic of (111) oriented ceria lattice for ab-initio calculation.	115
Fig. 4.10. The relationship between the partial pressure of oxygen in a CO ₂ -CO gas mixture and temperature [92].	121
Fig. 5.1. Impedance spectra of (a)70nm (b)100nm (c)170nm grain-sized sample at low temperature.	124
Fig. 5.2. Concentration profile of charge carriers in the presence of space charge layer.	127
Fig. 5.3. Ionic conductivity variation as a function of grain-size in the presence of a space charge layer.	128
Fig. 5.4. Electrical conductivity change due to the space charge layer effect when the grain-size was assumed as 50nm.	129
Fig. 5.5. Grain-size dependance of grain conductivity.	130
Fig. 5.6. Temperature dependance of grain boundary resistance fraction to total resistance.	132
Fig. 5.7. Calculated electrical conductivities of various grain-sizes.	133
Fig. 5.8. Measured total electrical conductivities of various grain sizes.	135
Fig. 5.9. Polarization and relaxation behavior of 170nm grain sized sample under 200mV applied voltage.	137

Fig. 5.10. I-V polarization curve of the (a)1micron (b)170nm (c)100nm grain-sized samples from ion-blocking polarization cell.	139
Fig. 5.11. Partial electronic conductivity of various grain-sized samples as a function of temperature.	142
Fig. 5.12. Conductivity measurement of a thin-film in (a)vertical direction (b) parallel direction	144
Fig. 5.13 Error range of impedance instrument (Solartron 1260)	145
Fig. 5.14 Two distinctive conduction paths of specimens, without electrical leakage to substrate(Path A) and with leakage(Path B) [100]	148
Fig. 5.15. Temperature dependance of electrical conductivity of GDC thin-film with various thickness.	150
Fig. 5.16. Po ₂ dependance of electrical conductivity of GDC thin-film with various thickness.	151
Fig. 5.17. Electrolytic domain boundary(EDB) of thin film.	152
Fig. 5.18. Configuration of thin-film electrical conductivity measurement cell and the origin of artifact-ceramic adhesive. ·	153
Fig. 5.19 Validation of artifact effect due to ceramic adhesive.	156
Fig. 5.20. Electrical conductivity of 8YSZ on the less resistive support as a function of film thickness.	157
Fig. 5.21. Electrical conductivity of 8YSZ on the more resistive support as a function of film thickness.	159
Fig. 5.22. Resistance of the low purity alumina support at different temperatures.	160

Fig. 5.23. Resistance of high purity alumina support at different temperatures.	161
Fig. 5.24. Resistance from each component compared with YSZ and GDC resistance as a function of thickness.[85]	162
Fig. 5.25. Apparent YSZ conductivity based on measured resistance in Fig. 4.13.[85]	164
Fig. 5.26 Geometrical configuration of interfacial region and film	166
Fig. 5.27. Geometrical configuration of thin-film	168
Fig. 5.28. SAED and (b)HR-image of substrate and film interface.	170
Fig. 5.29. (a)XRD results of GDC thin-films on C-cut sapphire substrate with different thicknesses, (b) enlarged picture of (111) peak shift to low angle.	171
Fig. 5.30. Average strain of thin film as a function of film thickness.	173
Fig. 5.31 (a) Crosssectional HR-TEM image of substrate/film (b) line profile along the <111>direction peaktopeak distance in GDC region corresponds to the interplanar distance between (111) planes.	174
Fig. 5.32. Impedance spectra from experimental set-up (stray impedance).	177
Fig. 5.33. Electrical conductivities of thin-films as a function of the temperature.	178
Fig. 5.34. Activation energy change as a function of the film	

thickness.	180
Fig. 5.35. Activation energy variation as a function of volume fraction of strained region in thin-film.	181
Fig. 5.36. SEM image of post annealed GDC film deposited at room temperature.	183
Fig. 5.37. X-ray diffraction pattern of post annealed thin-film.	184
Fig. 5.38. (a) Top view (b) Side view of a slab model for fluorite structured ceria (111) surface, indicating Ce ⁴⁺ (blue),and O ²⁻ (red).	186
Fig. 5.39. Strain direction under dilative strain state	187
Fig. 5.40. Schematics of (a)unit-cell and atomic-scale changes in tetrahedral site for (b)path A and (c)path B(Blue: cerium, Red: oxygen) induced by 5% dilative strain along the <111> from ab-initio calculation.	188
Fig. 5.41. Schematics of symmetry change induced by 5% dilative strain along the <111>.	190
Fig. 5.42. Calculated migration activation energy of oxygen vacancy under dilative strain along the <111> via ab-initio calculation.	191
Fig. 5.43. SEM cross section images of the (a) 40min (b) 20min deposited samples.	193
Fig. 5.44. SEM cross section and tilted top view images of post annealed (a)(b)480nm (c)(d)200nm films	195
Fig. 5.45. XRD pattern of room temperature deposited thin films.	196
Fig. 5.46 TEM image of (a) as-deposited thin-film and	

heat-treated thin-film at 1023K for (b) 5 hours (c) 10hours ...	199
Fig. 5.47. Temperature dependance of electrical conductivity. ...	200
Fig. 5.48 Activation energy variation as a function of grain-size.	201
Fig. 5.49. Oxygen partial pressure dependence of the nano crystalline ceria thin-film and the conductivity changes after annealed at 1000°C for 5 hours.	202
Fig. 5.50. Oxygen partial pressure dependence of the nano crystalline ceria thin-film from [54].	204
Fig. 5.51. Comparison of experimental results with reference data	205
Fig. 5.52. Oxygen partial pressure dependence of the electrical conductivity of nano-crystalline ceria (where 1023K $\Phi=0.55V$ $d_g=20nm$).	208

List of Tables

Table.2.1 Physical properties of the pure stoichiometric ceria[12]	9
Table 4.1. Composition and impurity analysis from ICP	99
Table. 5.1. Partial electronic conductivity of (a)1micron (b)170nm (c)100nm grain-sized samples from ion-blocking polarization cell.	141
Table. 5.2. Fitting results from equation (5.22).4	176

1. 서 론

1.1. 연구의 목적 및 배경

지난 20년간 나노기술은 재료의 크기를 최소한 한쪽 방향으로는 나노 크기로 만들기 위해 수많은 연구와 개발이 이뤄져왔고 이러한 나노재료는 고체물리, 고체화학, 고체이온공학, 재료공학, 의과학과 생체공학등 매우 여러분야에서 활발한 연구의 대상이 되어 왔으며 유기 태양전지에서부터 이차전지, 연료전지, 초소성 세라믹스, 하이브리드 재료, 분자전자소자, 단전자소자, 주사탐침 그리고 바이오 센서 등의 다양한 응용장치에 적용되어왔다.

본 연구의 대상 물질계인 세리아계 물질은 센서, 촉매, 연료전지 전해질 및 전극 재료등 다양한 연구 분야에 활용되는데 [1-4] 최근 세리아계 재료의 박막구조화 또는 비표면적의 극대화를 위한 입자의 나노크기화 등 나노구조 연구에 대한 필요성이 대두되고 또 세리아계 재료의 전기화학적 특성의 한계를 돌파하고자 나노 구조, 나노크기의 세리아계 재료에 관한 연구가 매우 활발하게 진행 되고 있다.

나노 크기 세리아가 집중적 조명을 받기 시작한 것은 Chiang et al.[5]에 의해 고온 일축가압 소결된 결정립 크기 10nm의 바대 나노 결정립 시편의 향상된 전기적 특성에 관한 보고 이후부터 이다. 결정립 크기가 10nm와 5micron인 두 시편의 전자전도도를 비교해보면 600°C에서 결정립 크기가 10nm인 시편이 5micron 시편에 비해 10^4 배 더 큰 전자 전도도를 보였다. 또한 나노 결정립 시편의 환원

엔탈피는 마이크론 결정립 시편의 1/2 밖에 되지 않았다

이처럼 나노구조 물질이 바대 재료와 극명히 다른 특성을 보이는 나노효과에 대한 원인으로서는 다양한 이유들이 제시되어 왔는데 그 중 가장 일반적인 것이 다결정 재료에서 결정립계의 효과이다. 마이크론 크기의 결정립을 갖는 경우에는 무시할 수 있을 만큼 작은 비율을 차지하던 결정립계가 결정립크기가 나노화되면서 재료 내에서 차지하는 비율이 무시할 수 없을 만큼 커지고 결정립 내부와 다른 구조와 특성을 갖는 결정립계의 의해 재료전체의 물성에 심각한 변화가 발생한다는 것이다. 결정립계는 결정립계 자체의 효과 뿐 아니라 결정립계가 특정 정전 퍼텐셜로 대전되어 결정립계 주변에 특정 전하의 축적과 소멸이 발생하는 공간전하층을 형성하여 전기화학적 특성에 변화를 주기도 한다. A. Tschope et al.[6]과 S.Kim et al.[7]의 연구에 따르면 세리아계 물질에서 관찰되어온 나노 크기 효과는 공간전하층 효과에 의한 것이라고 보고 되었으며 이후의 많은 연구들이 공간전하층 효과로 나노 구조 세리아의 특성 변화를 설명하여 왔다. 그리고 최근 들어 박막 구조의 세리아계 재료에서 바대 물질과 다른 전기적 특성이 보고되고 있는데 그 중 높은 농도의 받게가 첨가되어 공간전하층의 두께가 불과 1나노미터의 크기에도 미치지 못하기 때문에 공간전하층의 효과를 무시 할 수 있는 경우임에도 불구하고 나노수준의 두께를 갖는 박막에서 그 전기적 물성이 크게 변화하는 결과들이 있다. 이러한 현상은 특히 기판위에 박막이 에피층을 형성하여 성장하면서 결정립계의 영향을 받지 않고 기판과 박막사이의 격자상수 차이에 의해 계면 부근에서 격자 변형이 발생하는 구조적 변화를 수반하는 경우에 더욱 두드러지게 관찰되어 왔다 [8-9].

박막 재료에서 기판은 단순한 기계적인 지지체로서의 역할이 아니라 결정학적 성장방향 혹은 표면구조를 결정하는데 있어서 중요한 역할을 하기 때문에 박막재료와 기판의 격자상수 차이에 기인하는 계면 부근에서의 격자변형 현상은 박막 재료에서는 불가피한 현상이다. 그러므로 이런 격자변형현상에 의해 발생하는 특이한 전기적 특성 변화와의 상관관계를 이해 것은 매우 중요하다. 이렇게 기판과 박막의 계면 뿐만 아니라 서로 다른 물질을 나노 두께로 교차로 성장하여 다중층을 형성한 경우에도 이종 물질간의 계면에서 격자 변형으로 인한 유사한 현상에 대한 연구가 보고되었다 [10-11].

하지만 사실 이러한 격자 변형에 의한 전기적 물성 변화에 관한 연구는 세리아계보다는 지르코니아계에서 체계적으로 연구되어 왔다. 예를 들어 Kosacki[8]는 MgO 기판위에 단일층으로 성장시킨 YSZ 박막의 전기전도도가 두께에 따라 증가되는 것을 보고한바 있고 Korte[10]와 Schichtel[11]의 경우 YSZ를 포함한 다양한 종류의 이종 재료 다층구조 박막을 제조하여 이종 박막의 계면에서 발생하는 격자변형과 전기전도도의 관계에 관한 연구를 하였다.

본 연구에서는 나노구조 세리아의 전기적 특성을 결정 짓는데 주요한 역할을 하는 결정립계, 격자변형, 공간전하층의 효과를 체계적으로 분석하고 아직 해석이 부족한 이방성 격자변형효과와 공간전하층 효과의 산소분압 의존성에 관한 적절할 해석을 제시하고자 다음과 같이 연구를 구성하였다. 서론과 결론을 제외한 본 논문의 구성은 제2장에서는 세리아의 물리적 특성 및 전기적 특성 그리고 결합 구조와 세라믹 재료에서 관찰되어온 나노 효과들을 요약, 정리하였고 제3장에서는 실험 방법 및 결과를 이해하는데 필요한 교류 임피던스 및 이온 차단전극을 이용한 분극실험, 격자 변형과 전기적

특성과의 관계를 해석하기 위한 열역학적 접근법 및 공간전하층 이론에 관한 이론적 배경을 간략하게 정리하였으며 제4장에서는 실험을 위한 바대 및 박막시편의 제조방법 실험방법들에 관하여 자세히 설명하였다. 제5장에서는 각각의 실험결과를 보고하고 결정립계 격자 변형 공간전하층이 나노구조 세리아계 물질의 전기적 특성과 어떤 상관관계가 있는가를 논의 하였다. 제6장에서는 앞서 논의한 내용을 요약 정리하고 주요 이로부터 주요 결론들을 도출하였다.

2. 문헌연구

2.1. 세리아의 일반적 특성

세리아계 물질들은 매우 다양한 응용 분야서 활발하게 연구가 되고 있다. 실제로 세리아를 키워드로 하여 검색을 하여 보면 2000년 이후로만 대략 9300여편의 관련 논문이 발표 되었을 만큼 많은 연구가 이루어지고 있다. 세리아는 촉매, 선택 연마 입자, 센서등 다양한 분야에 활용되지만 최근에는 중저온형 고체산화물 연료전지의 전해질 및 전극 물질로 각광을 받고 있다.

세리아는 세륨의 가장 안정적인 형태의 산화물로 상온에서 녹는점까지 공간군 $Fm\bar{3}m$ 의 형석(fluorite, CaF_2) 구조를 유지한여 8배위의 양이온과 4배위의 음이온으로 구성되어 있다(Fig.2.1). 즉, 이온(Ce^{4+})로 구성된 면심 입방 구조 (Face Centered Cubic, FCC)의 8개 4면체자리(Tetrahedral site)를 음이온(O^{2-})이 채우고 있는 구조이다. 다시 말해 OCe_4 의 사면체들이 서로 모서리를 공유하고 있는 모양이다 [12]. 순수한 상태의 세리아는 세륨 양이온(Ce^{4+})과 산소 음이온(O^{2-})의 전하 전달 반응으로 인하여 연한 노란색을 띤다. 하지만 세리아의 색은 산소부정비량 및 불순물의 농도에 의하여 영향을 받아 변하게 된다. 예를 들어 Pr을 0.02% 정도로 미량 넣어주면 세리아의 색은 Ce^{4+} 와 Pr^{3+} 간의 전하 전이 반응에 의하여 담황색이 된다. 첨가량을 늘려 Pr의 함량이 2%가 되면 이 재료는 빨간색을 내는 안료로 사용이 가능하다[12-13]. 또한 환원 정도가 큰 세리아의 경우 $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ 간의 전이에 의하여 파란색 혹은 검정색을 띤다.

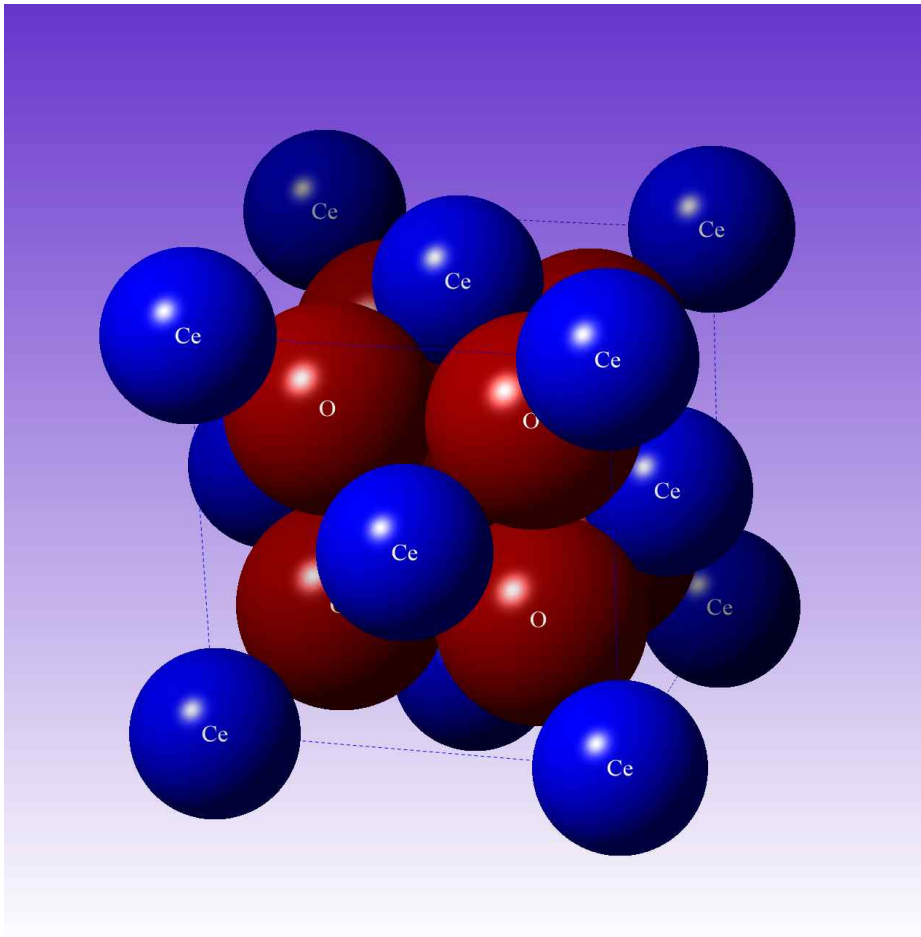


Fig. 2.1. Crystal structure of CeO₂ small blue spheres stand for cerium cation and large red one for oxygen anion

세리아는 고온 환원 분위기에서 상전이 없이 환원 안정성이 뛰어난 것으로 알려져 있는데 대기나 산소에서 정비 조성에 가까운 조성을 가지나, 산소 분압이 낮아짐에 따라서 산소 부정비량, δ 가 매우 큰 값을 갖는다. Fig. 2.2에서 확인 할 수 있듯이 세리아의 산소 부정비량의 경우 낮은 산소 분압에서 0.3정도 까지 이른다. 세리아에 2가 산화물(divalent oxide, RO)이나 3가 산화물(trivalent oxide, R_2O_3)을 첨가하면 이온 보상에 의한 전하 중성 조건이 성립하여 산소 빈자리가 생성된다. 첨가된 양이온이 3가인 경우 매 두 개의 양이온당 한 개의 산소 빈자리가 형성되고 2가인 경우에는 양이온의 수만큼 산소 빈자리가 형성된다. 이렇게 형성된 산소 빈자리는 이동도가 높아 산소의 확산이 빠르게 일어나게 한다. 그 결과 좋은 산소 이온 전도체를 만들게 된다.

이 외 순수한 CeO_2 의 기본적인 물리적 특성(밀도, 녹는점, 비열, 열전도도등)을 Table[2.1]에 정리해 두었다.

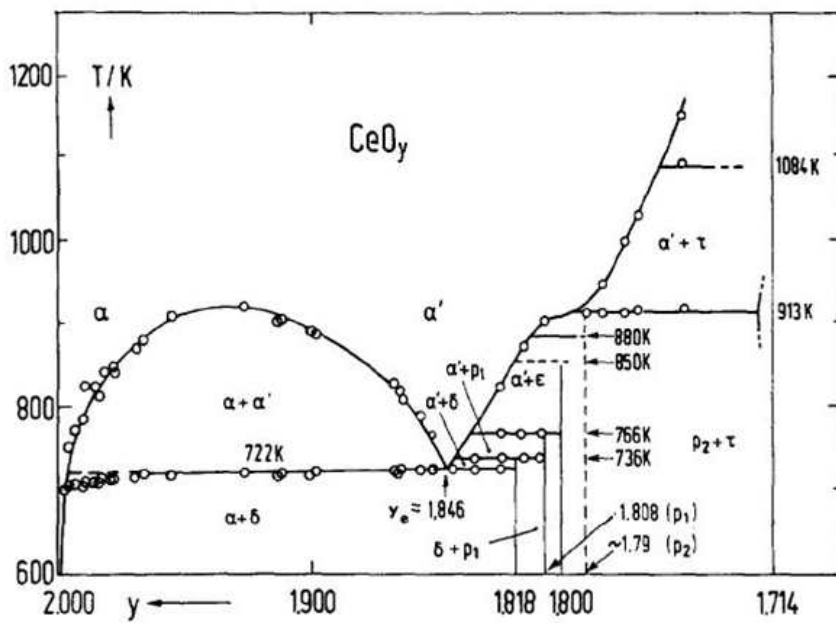


Fig. 2.2 The phase diagram of CeO_y [13]

Table. 2.1 Physical properties of the pure stoichiometric ceria[12]

Property	Value (unit)
Density	7.22 g cm ⁻³
Melting point	Ca. 2750 K
Specific heat	Ca. 460 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Thermal conductivity	Ca. 12 W m ⁻¹ K ⁻¹
Refractive index	Ca. 2.1 visible
	Ca. 2.2 infrared
Relative dielectric constant (0.5-50 MHz)	11
Young's modulus	Ca. 165×10 ⁹ N m ⁻²
Poisson's ratio	Ca. 0.3
Hardness	5~6
Formula weight	172.12 g mol ⁻¹
molar volume	23.84 cm ³ mol ⁻¹

2.1.1. 세리아의 전기적 특성

높은 이온전도도를 보이는 산화물은 대개 형석구조(fluorite structure)나 파이로클로어구조(pyrochlore structure) 같이 열린 구조를 갖는다. 이러한 결정구조는 첨가물이나 산화 환원 반응에 의해 발생하는 구조적 뒤틀림에 대한 유연성이 높아 많은 양의 결함이 발생해도 구조적으로 안정하다. 순수한 상태의 ThO₂, CeO₂, PrO₂ UO₂, 그리고 PuO₂등이 이러한 열린 구조를 하고 있으며 ZrO₂, HfO₂ 등은 2가나 3가의 첨가물에 의해 안정한 형석구조를 갖는다. 이러한 2가 3가의 첨가물은 산소빈자리를 만들어내어 산소이온 전도도를 향상 시키는 효과도 있다.

첨가물이 들어간 형석구조 산화물의 전기전도도, σ 의 온도 의존성은 실험적 경험식으로 다음과 같이 주어진다 [15].

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

여기서 A는 pre-exponential factor, E_a는 활성화 에너지이다. 전기 전도도의 다른 표현은 전하농도 n_i, 이동도 μ_i 그리고 전하 전달자의 전하량 q_i 세 가지 인자의 곱으로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (2.2)$$

산소이온 전도체의 경우 산소 이온 전도는 산소 이온 빈자리에 의

해 이뤄지기 때문에 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\sigma_v = C_v q_v \mu_v \quad (2.3)$$

아랫첨자 v 는 산소 이온빈자리를 뜻하고 C_v 는 단위 부피당 산소 이온 빈자리의 수이다. Nernst-Einstein relation에 의하면 이동도는 확산계수와 다음과 같은 관계에 있다.

$$D = qB = qD/kT \quad (2.4)$$

이때 B 는 절대 이동도(absolute mobility)이고 확산계수 D 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D = a^2 \nu_0 \exp(\Delta S_m/k) \exp(-\Delta H_m/kT) \quad (2.5)$$

여기서 a 는 뿔 거리(jump distance) ν_0 는 격자 진동 주파수(lattice vibration frequency) ΔS_m 과 ΔH_m 은 각각 확산 활성화 엔트로피와 엔탈피를 뜻한다. 식 (2-3), (2-4), (2-5)를 정리하면,

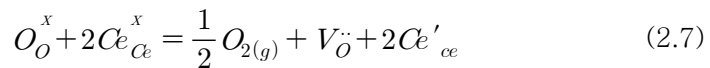
$$\begin{aligned} \sigma T &= C_v (4e^2/k) a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \\ &= C_v A' \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\left[A' = (4e^2/k) a^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \right]$$

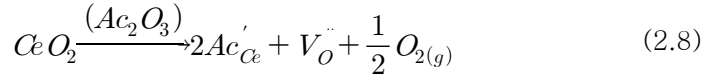
이와 같이 정리할 수 있다.

2.1.2. 세리아의 결함구조

CeO₂가 환원되어 CeO_{2-δ}가 되면 Ce³⁺ 형태의 결함이 생성되는데 원래 자리의 Ce⁴⁺와 비교하면 -1의 전하를 띄기 때문에 Kroger-Vink-notation에 따르면 Ce'_{Ce} 로 표기한다. 세리아 연구의 초창기에 치환된 Ce'_{Ce} 결함이 세륨 양이온 틈새자리(Ce_i^{••})와 산소 이온 빈자리(V_O^{••})중에서 어떤 결함종과 전하 중성 조건(charge neutrality condition)을 만족하는가에 대해 Kosfstad와 Hed[16], Kevane[17], Blumenthal[18], Iwasaka와 Katsura[19]등에 의해 활발한 연구가 이루어졌고 이후 산소 자기확산 실험[20-22]에 의해 비화학양론적 세리아의 경우 산소이온 빈자리에 의해 전하 중성 조건을 만족시키는 모델이 타당하다는 결론을 얻었다. 지금은 산소 이온 빈자리 모델을 일반적으로 받아들이고 있으며 Faber et al.[23]등은 XRD를 이용한 전자 밀도분포 실험을 통하여 세륨양이온 틈새자리 결함의 양은 전체 결함농도의 0.1%에 불과하다는 보고를 하였다. 산소 이온 빈자리 모델을 기본으로 하여 세리아에서 환원반응은 다음과 같다.



산소 이온 빈자리는 받개(Acceptor) 첨가물에 의해서도 생성되는데 3+의 받개 양이온을 가정하면 이때의 결함생성 반응은:



과 같다. 여기서 Ac는 3가 반게 양이온을 의미한다. 결함농도가 매우 작아 결함간의 상호작용이 없다고 가정하면 질량 작용의 법칙 (mass action law)이 성립하고 이를 식(2.7)에 적용하면

$$[V_O''] [Ce'_{Ce}] P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = constant \quad (2.9)$$

여기서 첨가물이 없는 순수한 세리아의 경우 식 (2.7)에서 보는 것처럼 $[V_O''] = x$ 이면 $[Ce'_{Ce}] = 2x$ 이므로 이를 (2.9)에 다시 대입하고 정리하면:

$$x = constant P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.10)$$

이고 반게 첨가물이 존재하는 경우 산소이온 빈자리의 농도가 반게 첨가물 농도에 의해 고정되기 때문에 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$x = constant P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.11)$$

이를 모두 고려하여 $CeO_{2-\delta}$ 의 결함지도를 Fig. 2.3에 나타내었다.

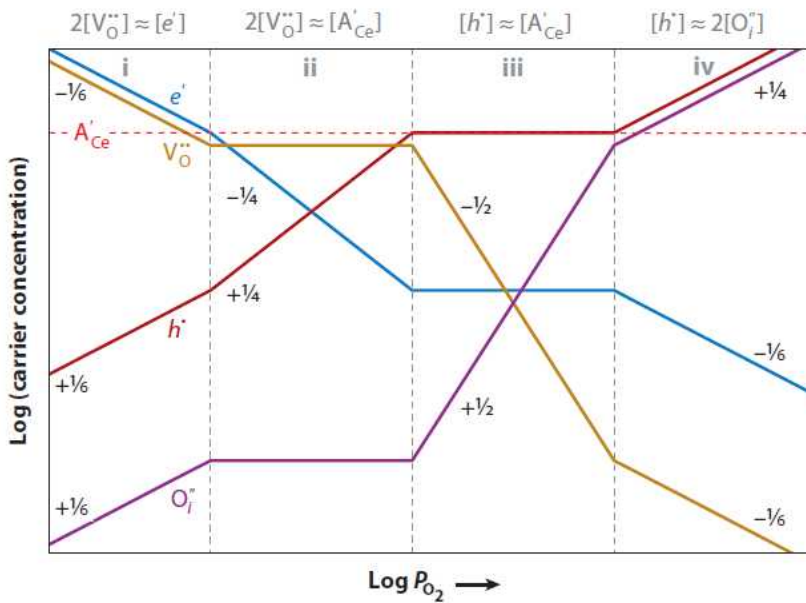


Fig. 2.3. Defect equilibrium diagram for an acceptor-doped ceria [24].

2.2. 다양한 세라믹재료에서의 나노 크기 효과

마이크로 크기에서 나노 크기로 재료의 크기가 점점 작아짐에 따라 계면과 바대를 이루는 원자의 비가 점점 커지게 되고, 이에 따라 기존의 바대 특성 보다는 계면특성에 의해 재료전체의 물성이 지배 받는다. 이러한 예로 처음으로 보고된 결과는 1973년 C.C. Liang[25]이 LiI 매질에 알루미나 입자를 분산시켜 LiI와 알루미나의 계면에서 증가된 전기전도도에 의해 시편의 전기전도도가 10배이상 증가한 예를 보고하였는데(Fig.2.4) 이 이후에도 이러한 복합체의 계면을 활용한 연구가 활발하게 진행되었다. 그러다가 20세기 들어 박막 기술의 비약적인 발전과 함께 계면을 이용한 물질 특성 제어에 박막 기술이 이용되기 시작하였다. 2차원 박막 증착시 형성되는 기판과 박막사이 혹은 서로 다른 물질을 박막으로 번갈아 증착하여 계면을 형성하면 계면은 결정 구조의 불연속성으로 인해 symmetry가 깨진 곳으로서 재료 내와 그 특성이 달라 계면 가까이에 공간전하층(space charge layer)이라 불리는 얇은 대전층이 형성된다. 따라서, 이러한 공간 공간전하층에 의해 계면에는 특정 전하를 갖는 결함들이 바대보다 더 많이 존재하여 바대와는 전혀 다른 전기적 특성을 보인다. 실제로 Fig. 2.2에 Sata 등[26]에 의해 보고된 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 의 이중 다층 박막에서 박막의 두께를 줄여 나가면 F^- 의 이온 전도도가 1000배가량 증가한다는 결과를 보였다. Fig. 2.5에서 볼 수 있듯이 박막 층의 두께가 얇아질수록 공간전하층이 차지하는 부피가 커져서 그 효과로 F^- 의 전도도가 향상됨을 알 수 있다.

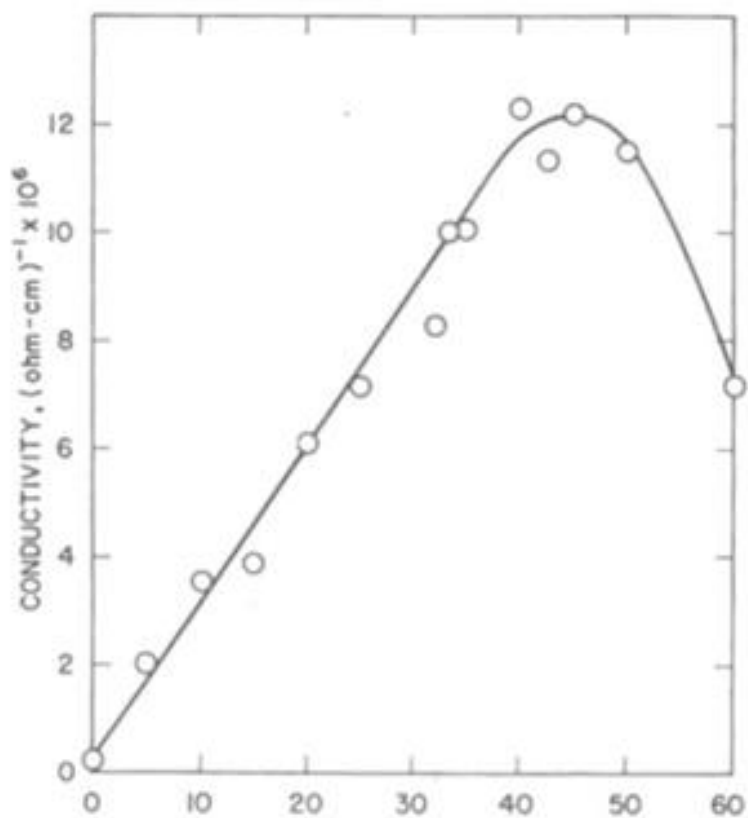


Fig. 2.4. Conductivity enhancement due to alumina inclusion[25].

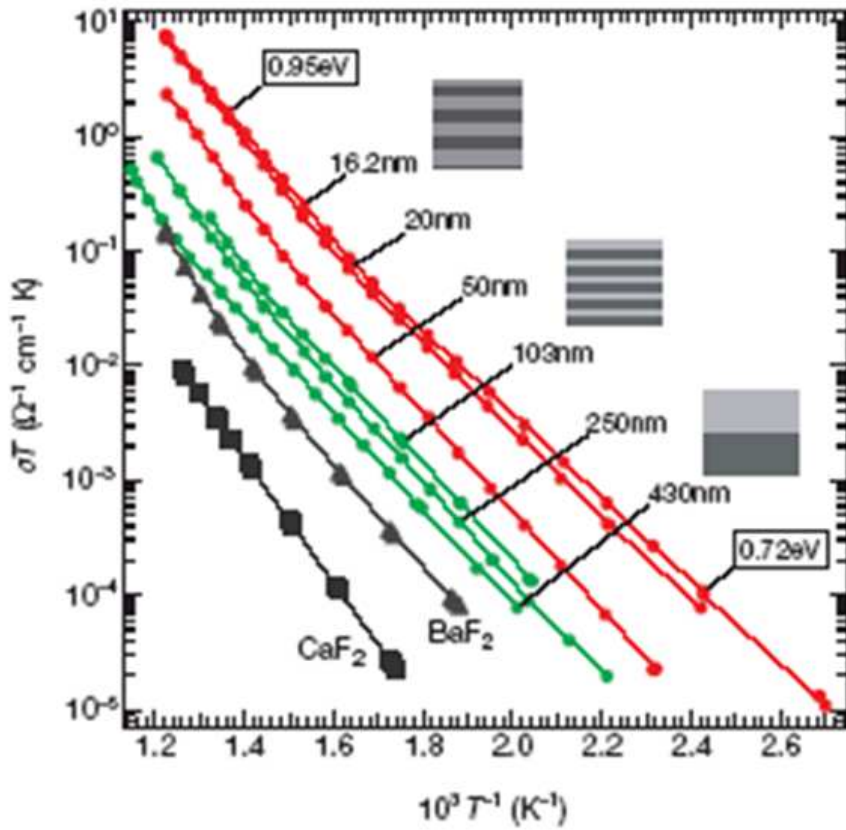


Fig. 2.5. Parallel ionic conductivity of the $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ multi-layer films. Data are shown for films with various periods and interfacial densities [26].

이러한 효과는 박막의 두께가 얇아질수록 인접한 계면들 간의 거리 또한 줄어들게 되고 궁극적으로 거리가 Debye length보다 가까워지면 계면 근처의 공간전하층이 중첩되면서 이온 나뭇 특성에 상당한 영향력을 끼치게 된다.

이러한 나노 크기 효과는 다른 구조의 물질에서도 관찰 되는데 C. Ohly[27]은 PLD(Pulsed Laser Deposition)을 이용해 MgO 기판위에 다양한 두께의 SrTiO₃(STO)의 박막을 증착하고 두께에 따른 전기 전도도 변화를 보고하였다. 이들은 두꺼운 박막의 경우 산소분압 의존성이 바대와 같으나 두께가 얇아질수록 n-type 전기 전도도는 증가하는 반면 p-type 전기 전도도는 감소한다고 보고하였다. 그들은 이러한 현상을 역시 공간전하층 모델로 설명하였는데, STO의 입계가 양으로 대전돼있기 때문에 P-type영역에서는 공간 전하층 내의 산소빈자리 및 정공 농도 감소가 커지고 그로 인해 P-type 전기 전도도의 감소효과가 나타난다고 했다 (Fig.2.6). Mosleh 등[28]은 MgO 기판위에 서로 다른 두께의 La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-δ} 박막을 증착하여 전기적 특성을 분석하였다. 그 결과 전기전도도의 활성화 에너지는 바대 시편과 같으나 전기전도도의 크기는 두께에 비례해 증가하고 온도 변화시에 평형에 도달하는 시간은 두께에 비례한다는 결과를 보고하였다. (Fig.2.7) 그들의 해석에 따르면 이러한 현상은 박막의 미세구조와 결정화 정도와 관계가 있다고 보고하였는데 막의 두께가 두꺼운 경우 온도를 올려도 치밀한 막이 유지되는 반면 두께가 얇아지면 측정 후 박막이 그물 망 형태로 조직이 변화되어 전기 전도도의 감소가 나타난다고 하였다. 또한 Dynys 등[29]은 수소 이온 전도체인 BaCe_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} 박막을 다공성 알루미늄 기판위에 다양한 증착 변수로 증착하여 전기 전도도를 측정하여 보고하였다.

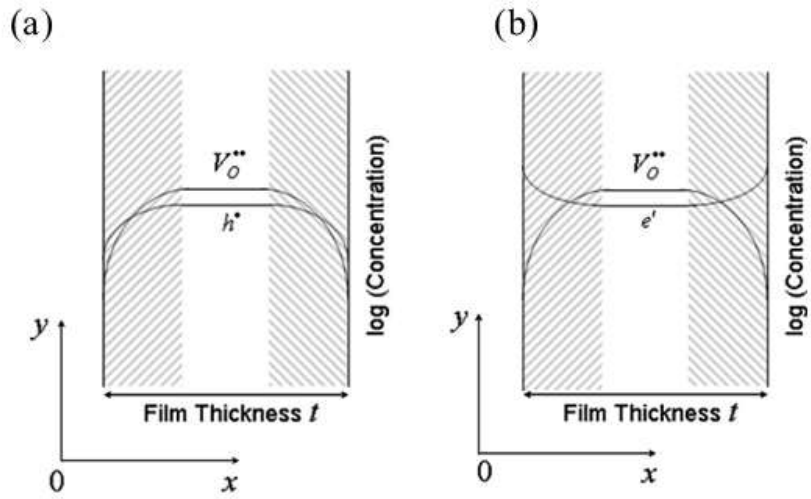


Fig. 2.6. (a) Oxygen vacancy and hole concentration profile across an epitaxial SrTiO₃ thin-film in the p-type region (b) in the n-type region. space charge layers are the shaded regions.[27]

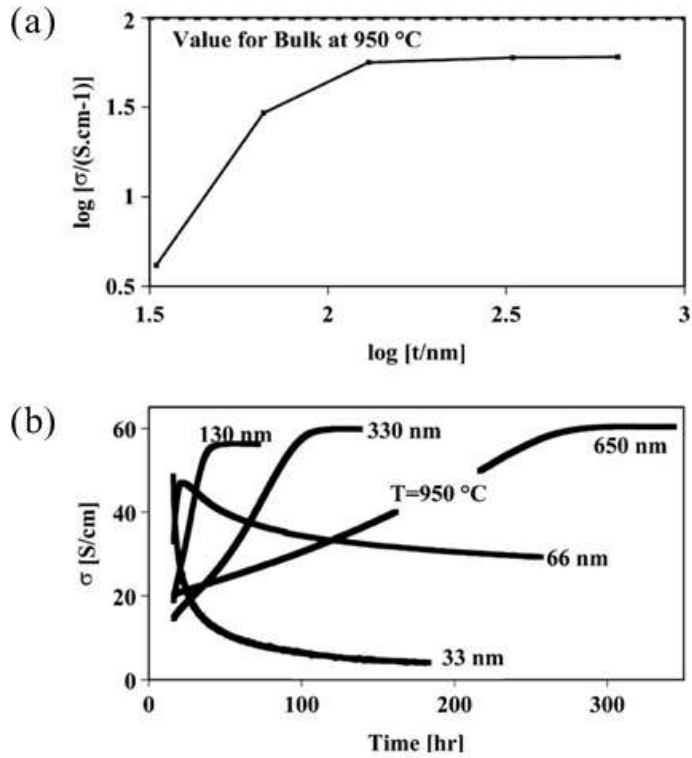


Fig. 2.7. (a) Thickness dependence of conductivity of LSF648
 (b) Time dependence of the conductivity of LSF648.[28]

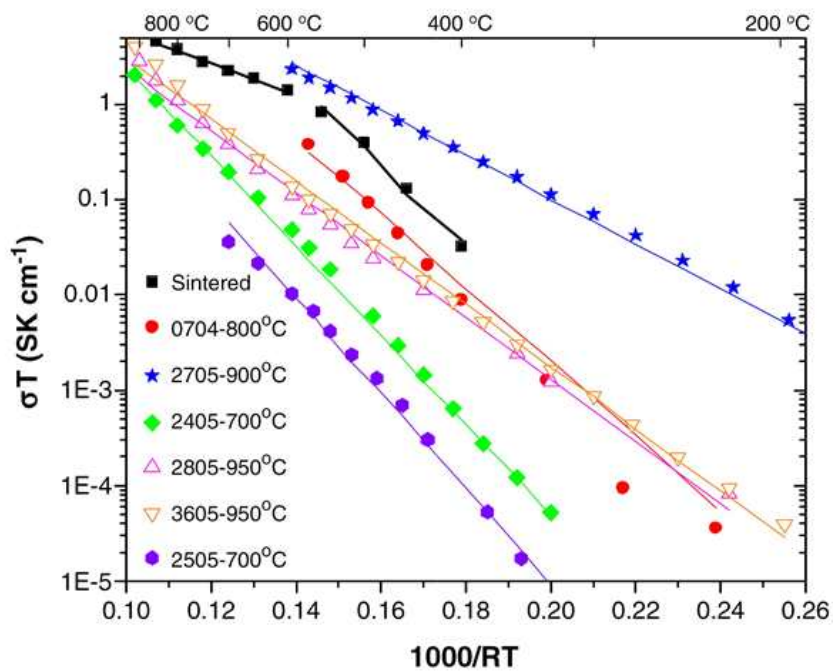


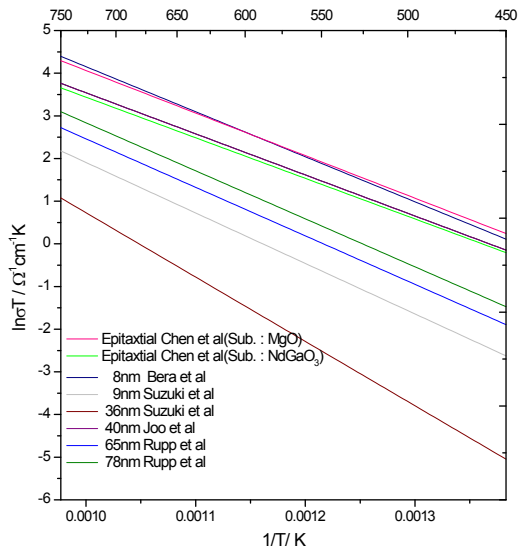
Fig. 2.8 Conductivity difference due to film deposition temperature [29].

Fig. 2.8에서 볼 수 있듯이 다양한 증착 조건 중 온도가 박막의 전기 전도도에 미치는 영향이 가장 크고 이는 박막의 미세구조와 관련이 있을 것이라 설명하였다. 박막의 증착온도가 높을수록 결정립의 크기가 커지고 에피층을 형성할 가능성이 높아지기 때문에 박막 내에 결정립계의 수가 줄어 900도 이상의 증착온도에서 제조된 박막이 반대 시편보다 높은 전기 전도도를 보이는 것이라고 보고했다.

반면 Ohtomo 등[30]은 박막을 10^{-4} mbar 이하에서 STO기판위에 LaAlO_3 박막을 증착했을 때 전기 전도도가 급격히 증가하는 현상을 보고하였다. 그들은 이러한 현상이 나타나는 이유를 계면에 매우 높은 전자전도도를 갖는 전자층이 형성되기 때문이라고 설명하였다. 그들의 이론에 따르면 STO기판의 최종 격자가 TiO_2 격자 층으로 끝나고 그 위에 LaO 격자가 증착되게 되면 계면에는 전자전도가 매우 우수한 전도층이 형성되고 반대로 AlO_2 와 SrO 가 만나면 부도체 층이 형성된다고 설명하였다. 이러한 차이는 LaAlO_3 에서 La과 Al 모두 +3가를 띠는 반면 STO에서 Sr과 Ti는 각각 +3, +4가를 띄기 때문에 Ti^{4+} 와 La^{3+} 가 만나게 되면 LaAlO_3 로부터 STO 기판으로 전자 이동이 억제되어 LaAlO_3 층에 전자 농도가 크게 증가하기 때문이라고 하였다. 한편 Herranz 등[31]은 이러한 현상이 기판을 구성하는 양이온과 박막을 구성하는 양이온의 전자가의 차이에서만 기인한다면, 이러한 현상은 증착 공정기압에 무관하게 나타나야 나 실제로는 특정 공정기압 이하에서 증착한 시편에서만 관찰되는 것에 의문을 제기하였다. 그들은 문헌에 보고된 LAO/STO에서의 높은 전도도 데이터와 특정 공정압력 이하에서 환원된 STO기판의 전도도를 비교해본 결과 이들의 온도 의존성 및 전도도 크기의 유사함에 착안하여 이러한 현상은 환원 반응에 의한 STO 기판의 산소 빈자

리 농도의 증가가 기여해서 나타나는 기판효과라고 해석하였다.

이렇듯 나노크기 혹은 나노 두께의 박막에서는 기존에 바대 재료에서 관찰할 수 없었던 새로운 현상들이 매우 많이 관찰되고 있다 하지만 실제로 이를 해석하는 해석 모델은 아직 많이 부족한 것이 사실이다. Fig. 2.9.(a)는 20mol% Gd이 첨가된 CeO₂의 경우에 대하여 문헌에 보고된 나노 결정립 시편의 전기전도도 결과를 종합한 결과이다. 그림에서처럼 $\sim 10^4$ 정도의 차이를 보이고 있다. 각 문헌에서는 대부분 결정립계 혹은 공간전하층 효과에 기인하는 것으로 설명하고 있다. 하지만 이를 결정립 크기의 함수로 정리하면 Fig. 2.6.(b)와 같이 결과들이 결정립 크기와 관계없이 산개되어 있음을 볼 수 있다. 즉 결정립 크기에 비례하여 감소, 증가하거나 공간전하층 효과에 의해 지수 함수로 감소, 증가하는 한 가지 경향을 갖지 않는 것은 전기 전도도의 변화가 결정립 크기만의 함수가 아닌 복합적인 원인의 기여에 의해서 전기전도도가 크게 영향을 받고 있다는 것을 설명한다.



(a)

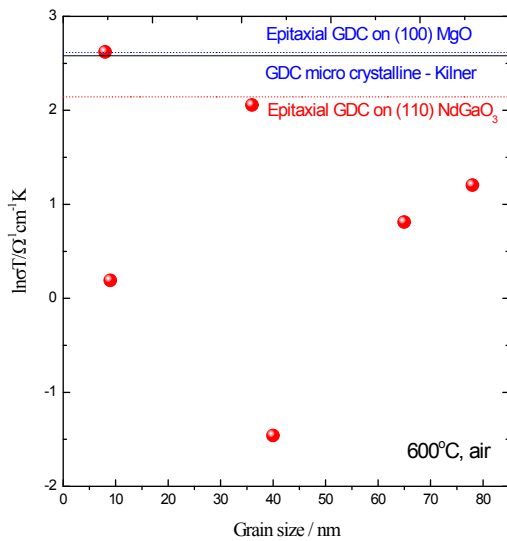


Fig. 2.9.(a) Collected electrical conductivity data of nano-crystalline 20GDC [32]. (b) Electrical conductivity as a function of grain-size at 600°C replotted from (a).

2.3. 나노결정립 물질에서의 입계의 역할

온도가 매우 낮은 상태에서 결합에너지를 고려한 고체의 가장 안정한 에너지 상태는 규칙적인 3차원 배열을 갖는 완벽한 결정 상태이다. 하지만 실제 고체 물질들은 항상 점결함, 전위, 결정립계 또는 상간 계면이 존재한다. 특히 세라믹 재료의 경우 단결정을 제외한 대부분이 분말 상태에서 소결의 과정을 거쳐 제조되기 때문에 결정립계는 세라믹 재료에서는 피할 수 없는 재료의 일부분이다.

세라믹 재료에서 결정립계는 기계적 및 전기적 특성에 심각한 영향을 주는데 특히 전기적 특성과 밀접한 관계가 있어 이와 관련된 많은 연구들이 진행되어 왔다. 최근 들어 결정립계가 세라믹 재료 내에서 차지하는 부피 분율이 극대화된 나노결정립 재료나 결정립계의 화학적 조성을 크게 변화시키는 저온소성을 위한 소결조제 사용에 대한 관심의 증가로 인해 세라믹 재료의 전기적 특성에서 결정립계의 역할이 더더욱 중요해지고 있다.

일반적으로 세리아와 같은 산소이온 전도체에서 결정립계는 산소이온의 이동에 있어 에너지 장벽으로 작용하여 산소 이온 전도도를 감소시키는 것으로 알려져 있다. 하지만 결정립계의 화학적 특성이나 구조적 특성에 따라 결정립계의 전기적 특성이 심각하게 달라지기 때문에 연구에 주의를 요한다. 예를 들어 YSZ의 전기적 특성에 관한 Lee et al.[33]의 연구에 따르면 임피던스 분광법으로 결정립계의 저항을 분리하여 관찰한 결과 결정립계의 저항이 결정립계에 편석되어 있는 Si과 관계있다는 것을 발견하고 알루미늄을 첨가하여 결정립계의 Si를 제거함으로써 결정립계의 저항을 감소시켰다. 또한

최근 고체산화물 연료전지 연구 분야에서 집중적 연구가 이루어지고 있는 고온 수소이온 전도체 이트륨(Y)이 첨가된 바륨 지르코네이트(Y-doped Barium Zirconate, BZY)의 경우는 작동온도에서 결정립 내부의 수소이온 전도성은 매우 높으나 결정립계의 수소이온 전도성이 매우 낮아[34-39] 이에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 예를 들어 낮은 온도에서 입성장을 유도하여 재료내부에 결정립계의 면적을 줄이기 위해 소결조제를 사용하거나[36-37] 결정립계가 없는 BZY 에피층을 성장하여 결정립계의 저항으로부터 자유로운 전해질 막을 제조하는 경우(Fig 2.11)[39] 등 세라믹 재료에서 결정립계의 전기적 특성과 그것을 제어하기 위한 연구는 매우 활발히 이루어지고 있다.

그에 반하여 세리아의 경우 위의 예와 같은 이온 전도체 재료임에도 불구하고 결정립계가 재료 전체의 전기적 특성에 끼치는 영향에 관한 체계적 연구가 많지 않다. Swanson et al[32]은 GDC 박막의 주 결정 성장 방향에 따라 결정립계가 생기는 정도가 다른 것에 착안하여 박막의 전기 전도도를 비교한 결과 결정립계의 존재가 전기 전도도의 감소에 기여한다고 보고하였으며, Tschöpe[40] et. al.은 임피던스 분광법을 이용해 다양한 종류의 반개가 첨가된 세리아에서 첨가 농도에 따라 결정립계가 전기 전도도에 끼치는 영향을 분석한 결과 반개의 첨가 농도가 높은 경우(10mol%) 그 영향이 무시할만하다고 보고한바 있다. 이처럼 세리아계에서 결정립계가 전기적 특성에 끼치는 영향에 관한 엇갈리는 연구 결과가 보고되고 있으며, 대부분의 결정립계에 관한 연구는 으뜸 전하 나르계에 의한 전기적 특성에만 주목하였기 때문에 세리아계에 존재하는 산소이온과 전자 두가지 전하 나르계 각각 결정립계에 의해 어떤 영향 받는가에 대한 연구는 찾기 힘들다.

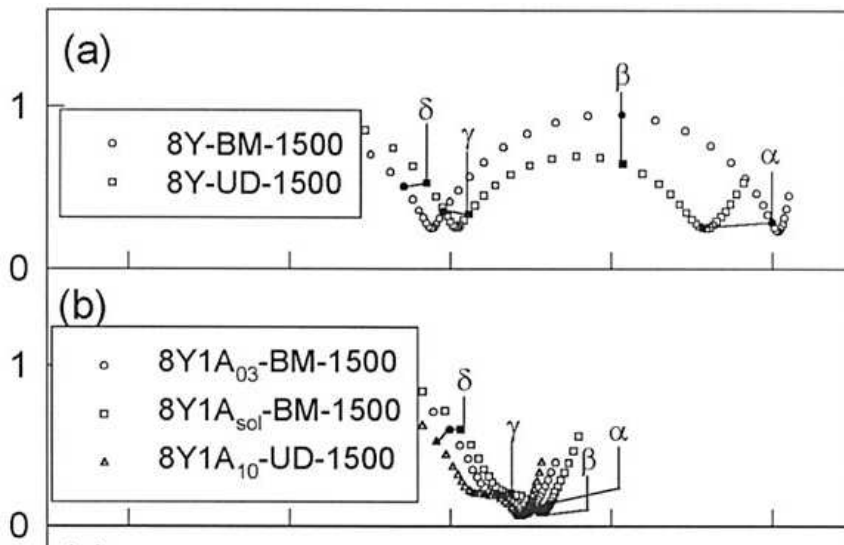


Fig. 2.10. Complex impedance spectra of (a)YSZ containing Si at grain-boundary, (b) YSZ and 1mol% Al_2O_3 composite samples measured at 400°C air[33].

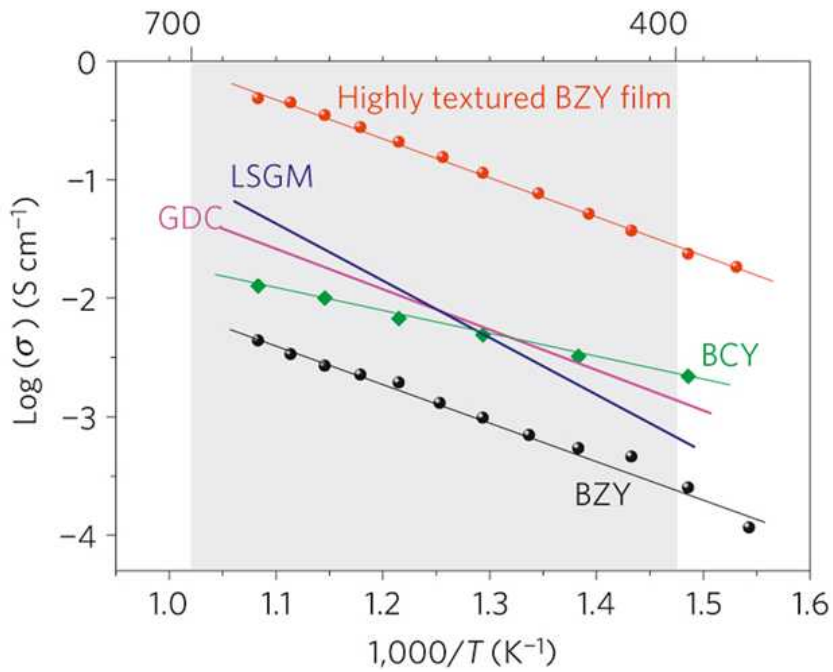


Fig. 2.11. Comparison between the electrical conductivity values of the BZY film grown on MgO, and of BZY and BCY sintered pellets, measured in the intermediate temperature range[39].

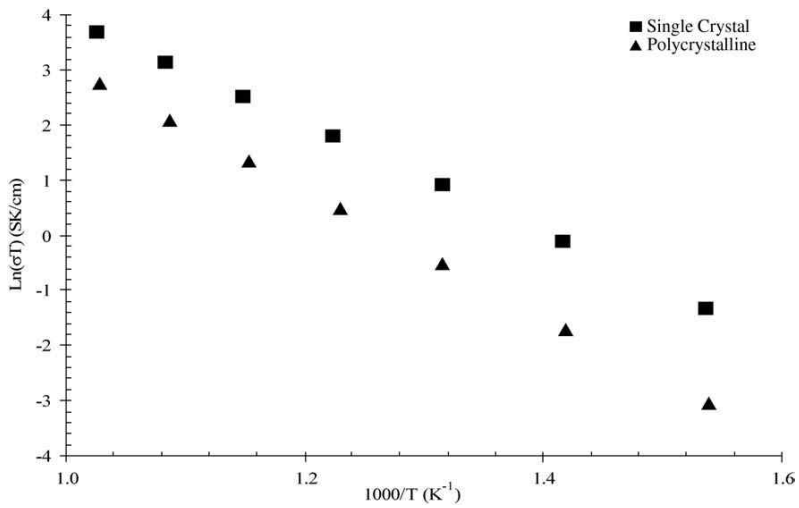


Fig. 2.12. Total electrical conductivities of GDC polycrystalline film with grain-boundaries and epitaxial film(100) with no grain-boundary[32].

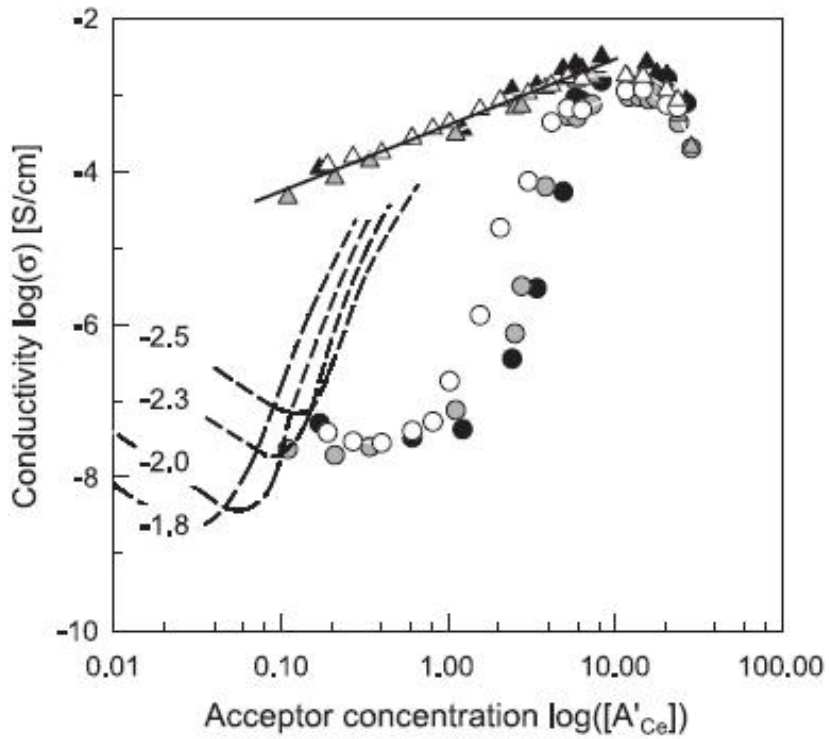


Fig. 2.13. Grain (triangles) and total (grain+grain-boundary) (circles) electrical conductivities at $T=440^{\circ}\text{C}$ of La- (open symbols), Y- (grey symbols) and Gd- (black symbols) doped microcrystalline cerium oxide as function of dopant concentration.[40]

2.4. 격자변형과 재료의 전기적 물성의 상관관계

세리아계 물질에서 관찰되어온 나노 크기 효과는 대부분 공간전하층 효과에 의한 것에 집중되어 왔다. 하지만 최근의 연구 결과 중에는 박막이 첨가되어 가 공간전하층의 두께가 불과 1나노미터의 크기에도 미치지 못하기 때문에 공간전하층의 효과를 무시 할 수 있음에도 불구하고 나노수준의 두께를 갖는 박막에서 그 전기적 물성이 크게 변화하는 경우들이 있는데 이러한 현상을 격자변형 효과라고 한다. 외부 압력에 의한 격자 변형이 전하전달 현상에 미치는 영향은 바대 금속이나 이온결정 재료에서 먼저 소개되었는데 정수압 변형 하에서 자기 확산계수(self-diffusion coefficient)[41-43] 전기전도도[44]의 변화에 관한 보고들이 있다. 또한 기판위에 박막이 에피층을 형성하여 성장하면서 결정립계의 영향을 받지 않고 기판과 박막사이의 격자상수 차이에 의해 계면 부근에서 격자 변형이 발생하는 구조적 변화를 수반하는 경우나[45-48] 서로 다른 물질을 나노 두께로 교차로 성장하여 다중층을 형성한 경우에도 격자 변형에 따른 전기적 특성 변화가 보고되었다[49-50]. 앞서 언급한 경우와 다른 경우인 나노크기 다결정 박막에서 관찰되는 micro-strain 효과는 최근 Rupp[51]에 의해 심도있게 다루어졌다. 이러한 격자 변형에 기인하는 전기적 물성 변화에 관한 연구는 세리아계보다는 결정구조가 같은 지르코니아계에서 더욱 체계적으로 연구되어 왔다. 예를 들어 Kosacki et al.[8]는 MgO 기판위에 단일층으로 성장시킨 YSZ 박막의 전기전도도가 두께에 따라 증가되는 것을 보고한바 있고 Korte et al.[10] 나 Schichtel et al.[11]의 경우 YSZ를 포함한 다

양한 종류의 이중 재료 다층구조 박막을 제조하여 이중 박막의 계면에서 발생하는 격자변형과 전기전도도의 관계에 관한 연구를 하였다. Kushima와 Yildiz[52]는 제 일원리 계산을 통하여 YSZ에서 격자 변형에 따른 산소 이온의 확산 활성화 에너지 변화를 보고하였다.

세리아계 재료에서는 Chen et al.[47]이 MgO기판위에 (100) 방향으로 성장한 GDC 박막의 전기 전도도와 활성화에너지 변화를 보고하였으며 Kant et. al.[50]은 MgO 기판위에 SrTiO₃ 완충층을 증착하고 그 위에 (100)방향으로 성장한 GDC 박막의 전기전도도와 활성화 에너지를 보고하였다. 하지만 앞선 두 연구에서는 박막의 격자 변형과 전기적 특성과의 상관관계에 관한 논의는 부족하였다.

박막 재료에서 기판은 단순한 기계적인 지지체로서의 역할이 아니라 결정학적 성장방향 혹은 표면구조를 결정하는데 있어서 중요한 역할을 한다[53]. 그렇기 때문에 박막재료와 기판의 격자상수 차이에 기인하는 계면 부근에서의 격자변형 현상은 불가피한 현상이다. 그러므로 이런 격자변형현상에 의해 발생하는 특이한 전기적 특성 변화와의 상관관계에 관한 이해는 매우 중요하다.

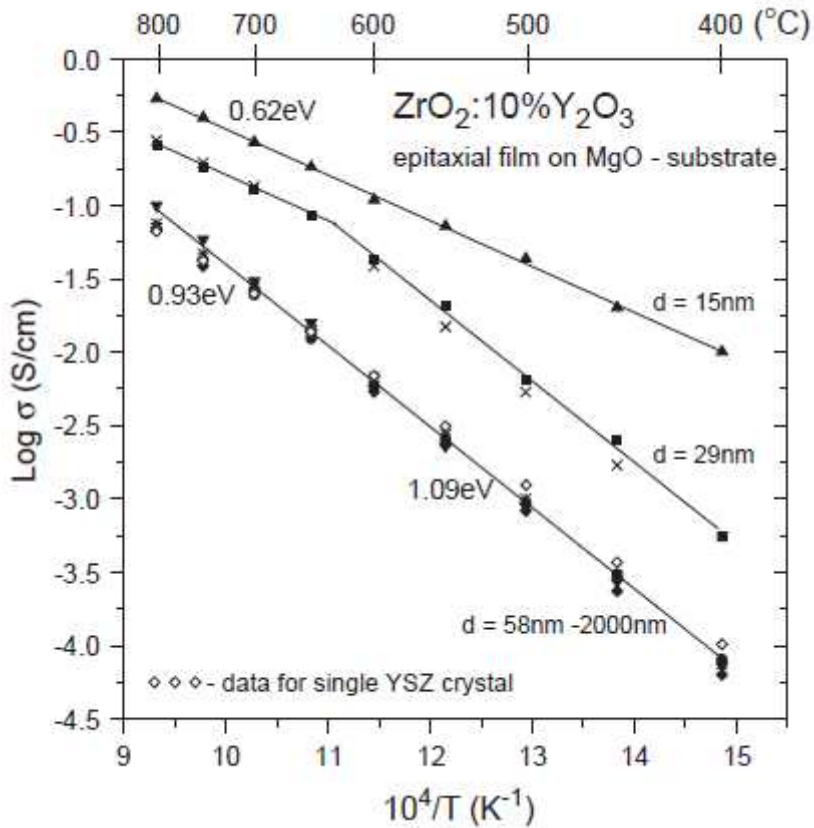


Fig. 2.14. Temperature dependence of the electrical conductivity determined for epitaxial YSZ thin films with different thicknesses.[8]

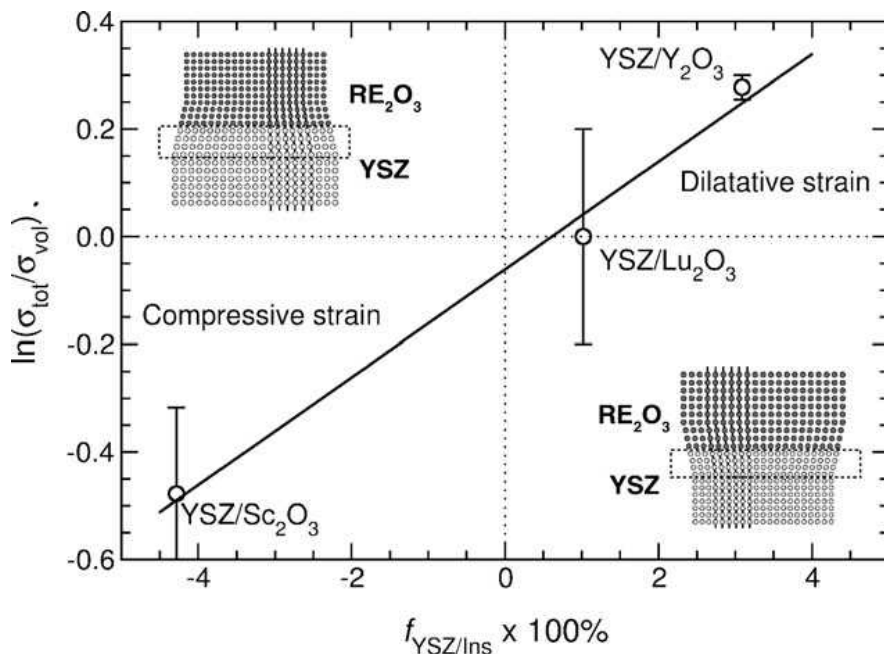


Fig. 2.15. Plot of the logarithm of the maximum change $\sigma_{tot}/\sigma_{vol}$ of the total conductivity relative to the bulk conductivity against the mismatch factor.[11]

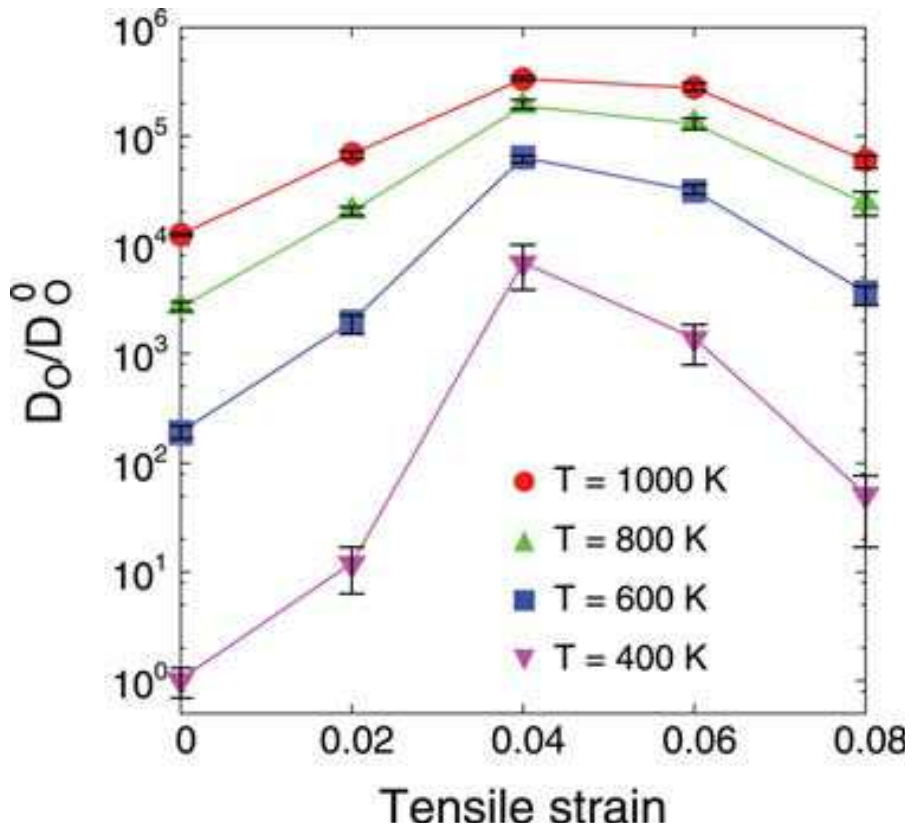
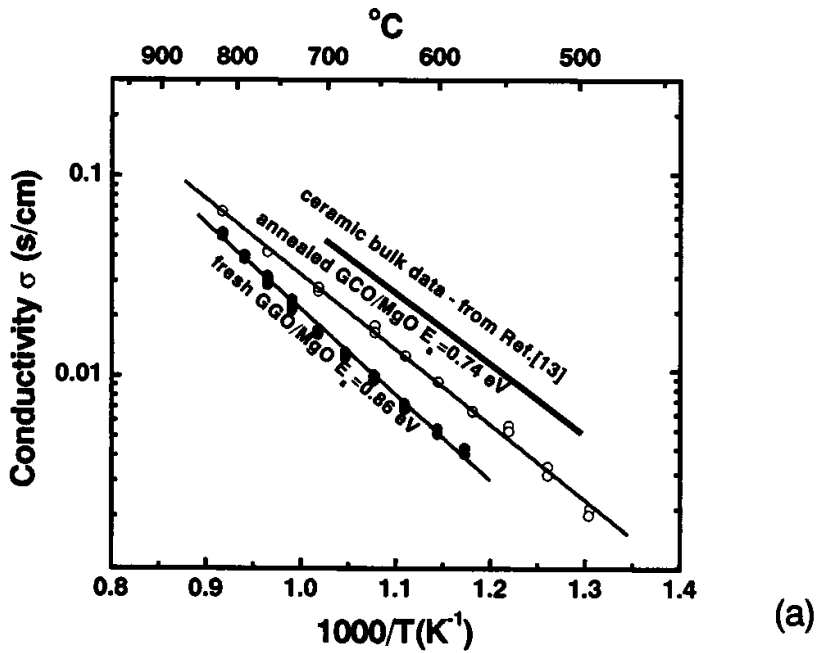
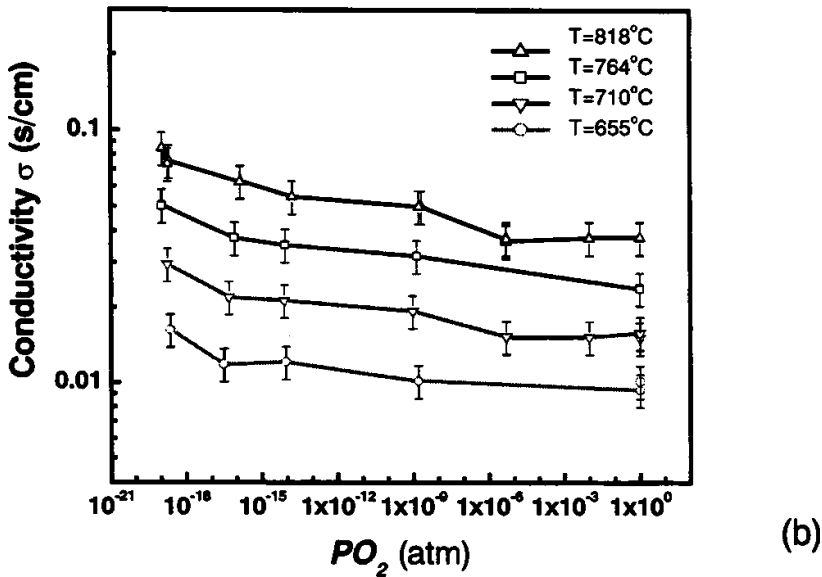


Fig. 2.16. The relative enhancement of the oxygen diffusivity calculated by the kinetic Monte Carlo simulations at different temperatures and strain states. D_0 is the oxygen diffusivity at $\epsilon = 0.00$ at 400 K. The diffusivity increases exponentially with strain, and shows a maximum at (or near) $\epsilon = 0.04$ followed by a decrease at higher strains. The increase in diffusivity is more significant at lower temperatures.[52]



(a)



(b)

Fig. 2.17.(a)Temperature dependence of the conductivities of the assynthesized and annealed GDC thin film, data for a bulk ceramic sample are shown for comparison.(b)The oxygen partial pressure dependence of conductivity of a GDC thin film at different temperatures.[47]

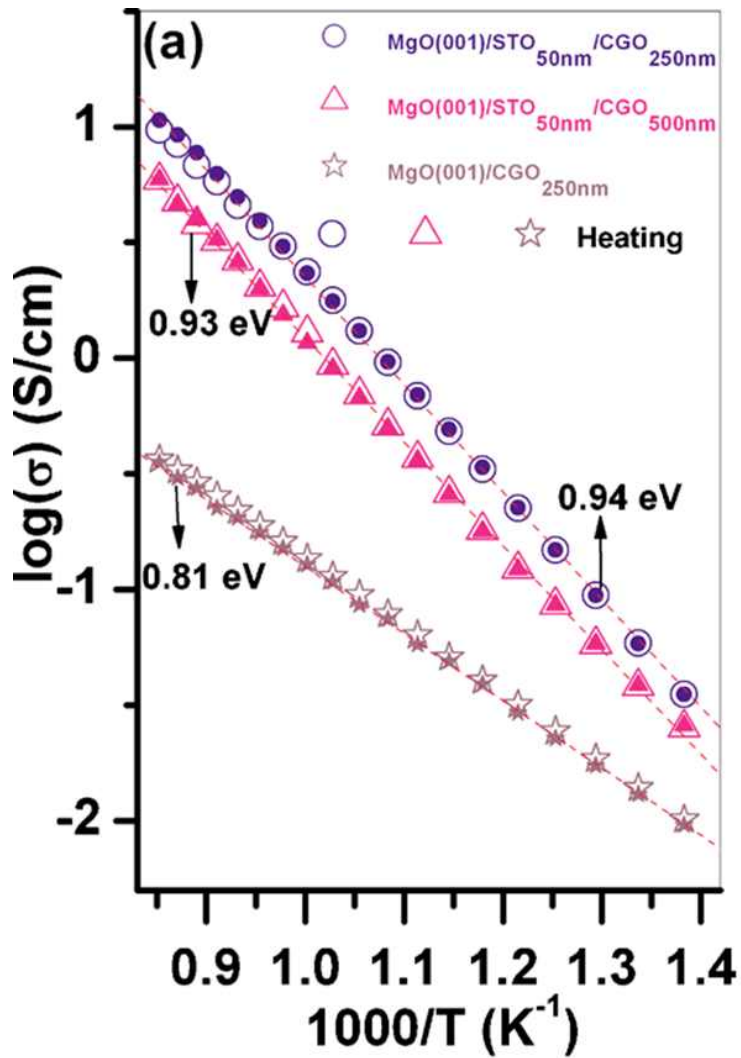


Fig. 2.18. Electrical conductivity plots for MgO(100)/GDC_{250nm}, MgO(100)/STO_{50nm}/GDC_{250nm} and MgO(100)/STO_{50nm}/GDC_{500nm}. [48]

2.5. 세리아계 나노구조 재료에서 공간전하층 효과

최근 20여 년 동안 세리아계 재료의 박막구조화 또는 비표면적의 극대화를 위한 분말의 나노크기화 등 나노구조 연구에 대한 필요성이 대두되고 또 세리아계 재료의 전기화학적 특성의 한계를 돌파하고자 나노 구조, 나노크기의 세리아계 재료에 관한 연구가 매우 활발하게 진행 되고 있다.

나노 크기 세리아가 집중적 조명을 받기 시작한 것은 Chiang et al.[5]에 의해 고온 일축가압 소결된 결정립 크기 10nm의 향상된 전기적 특성에 관한 보고 이후부터 이다. Fig. 2.18에 나타낸 것처럼 결정립 크기가 10nm와 5micron인 두 시편의 전자전도도를 비교해 보면 600℃에서 결정립 크기가 10nm인 시편이 5micron 시편에 비해 10^4 배 더 큰 전자 전도도를 보였다. 또한 환원 나노 결정립 시편의 환원 엔탈피는 마이크론 결정립 시편의 1/2 밖에 되지 않았다. 이후 T. Suzuki et al.[54-55]는 스펀 코팅법으로 서로 다른 결정립 크기를 가지는 나노결정립 박막을 제조하여 Fig. 2.19와 같이 전자 전도도 증가를 보고하였으며 J.-H Hwang et al.[56]은 나노 분말을 저온에서 부분 소결하여 밀도가 낮은 나노 결정립 세리아를 제조하였으며 15nm 크기의 결정립 크기를 갖는 시편의 경우 마이크론 크기의 시편에 비해 역시 환원 엔탈피가 절반 밖에 되지 않았다. Tschöpe et al. [6,57] 그리고 S. Kim et al. [7,58] 등에 의해 체계적인 연구가 많이 이루어 졌다.

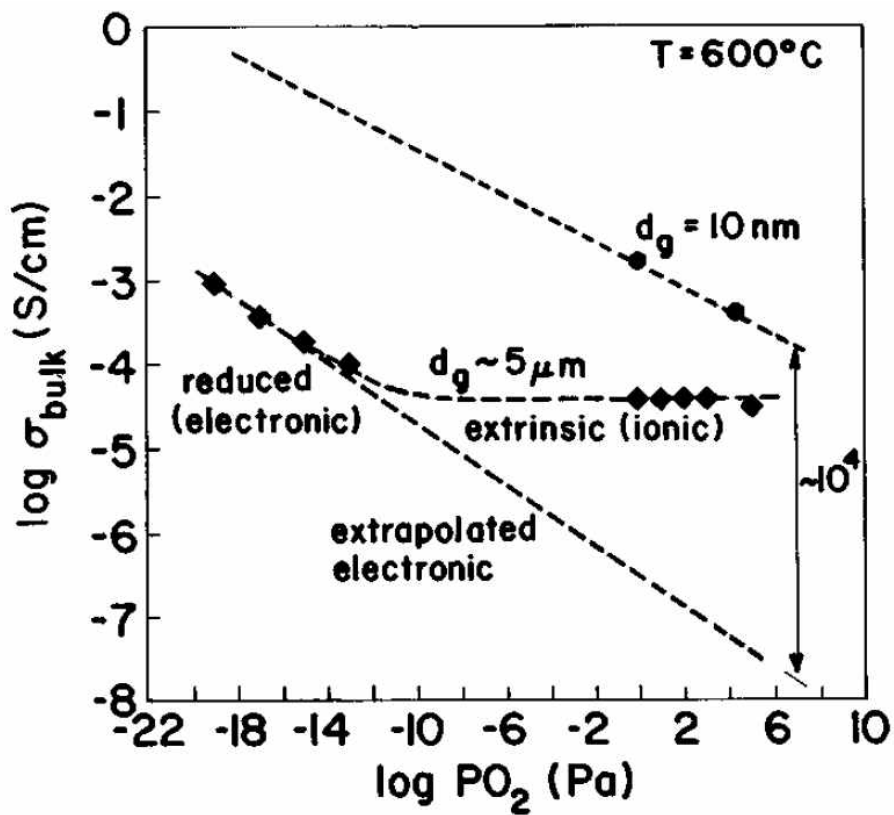


Fig. 2.19. The grain conductivity of a coarsened polycrystal exhibits electronic and ionic regimes as a function of P_{O_2} [5].

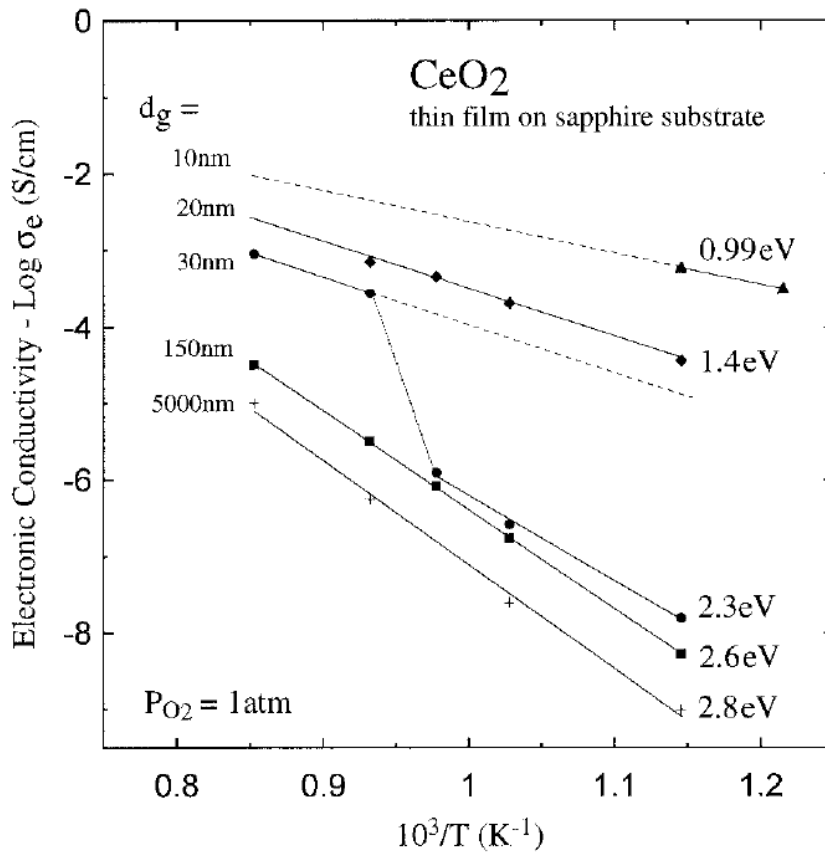


Fig. 2.20. Temperature dependence of the electronic conductivity determined for CeO₂ as function of grain size[54].

특히 S. Kim과 Tschöpe 등은 이론적 모델링과 체계적 연구를 통하여 나노 결정립 세리아에서 전자 전도도의 증가와 이온전도도의 감소는 결정립계 주변에 분포하는 공간전하층(Space Charge Layer, SCL)에 의한 효과라고 보고하였는데 세리아에서 공간전하층에는 전자의 농도는 높고 산소 빈자리의 농도는 낮기 때문에 결정립 크기 감소에 의해 재료에서 공간전하층이 차지하는 부피 분율이 증가하여 전기적 특성에 변화가 생기는 것이라고 설명하였다. 이후 나노 결정립 세리아계 재료에서 공간전하층 효과는 일반적으로 받아들여지는 현상이 되었으며 나노구조 세리아계 재료에서 관찰되는 특이한 전기적 특성은 앞서 설명한 공간전하층 효과로 많이 설명되었다.

문헌 연구를 통해 보면 나노결정립 세리아계 재료가 공통적으로 보이는 두가지 현상을 관찰 할 수 있는데 첫 번째는 Fig. 2.20과 같이 결정립 크기 감소에 따른 전기전도도의 증가이다. 결정립 크기가 50nm 이하인 영역에서는 결정립 크기가 40nm에서 10nm로 1/4정도 작아 질 때 전기 전도도는 100배 가량 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 전기 전도도 증가는 전자 전도도 증가에 의한 것이며 결정립 크기에 반비례하여 증가 하는 결정립계의 효과와는 확실히 다른 경향을 보인다.

두 번째는 결정립 크기에 따라 전자전도도의 온도에 따른 변화 경향으로부터 계산한 활성화 에너지의 변화 거동이다. Fig. 2.21를 보면 결정립 크기 감소에 따라 활성화 에너지의 급격한 감소현상을 관찰 할 수 있다.

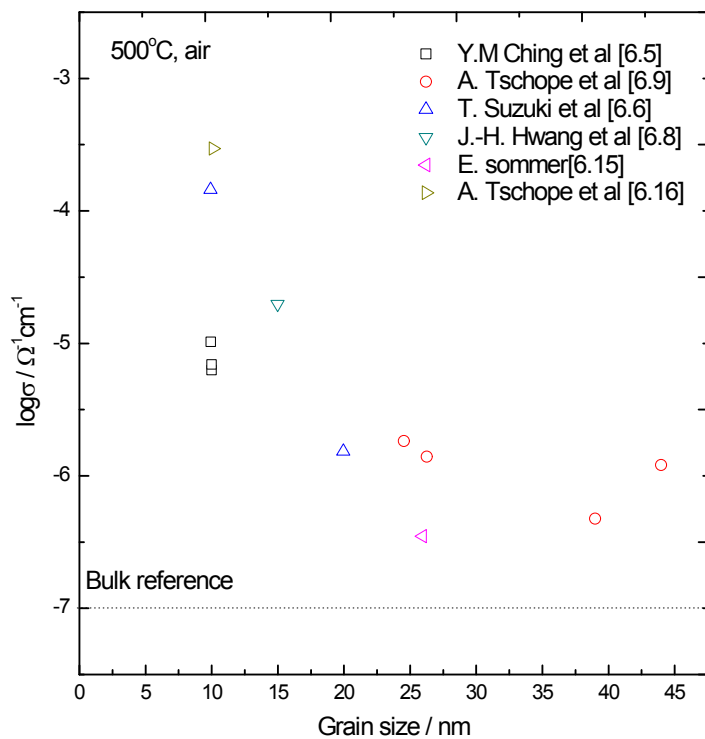


Fig. 2.21. Experimental results on the electrical conductivity of nanocrystalline cerium oxide as function of grain size, compiled from the given literature.

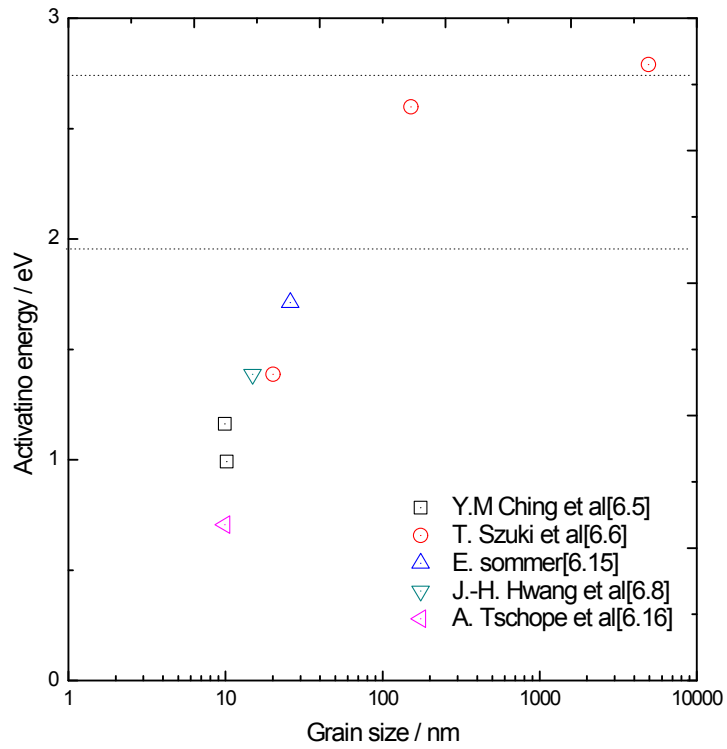


Fig. 2.22. Activation energy of electrical conductivity in nanocrystalline cerium oxide as function of grain size, compiled from the given literature.

바대 세리아의 활성화 에너지는 전자의 hopping 활성화 에너지 $E_{a,\mu}$ 와 환원 엔탈피(heat of reduction) ΔH_R 과 관련이 있는데 일반적으로 재료내의 받개(accepter)와 전자의 농도 비에 따라 다음과 같이 두 가지의 경우로 구분된다.

$$E_a = E_{a,\mu} + \frac{1}{3} \Delta H_R \text{ for } n \gg [A'_{Ce}] \quad (2.12a)$$

$$E_a = E_{a,\mu} + \frac{1}{3} \Delta H_R \text{ for } n \ll [A'_{Ce}] \quad (2.12b)$$

E_a 는 전자 전도도 활성화 에너지, n 는 전자 농도, $[A'_{Ce}]$ 는 받개의 농도이다. 문헌에 따르면 $E_{a,\mu}=0.4$ eV [59] 그리고 $\Delta H_R=4.67$ eV [6.14]의 값을 갖는다 그러므로 바대 세리아의 전자 전도도 활성화 에너지는 2.78eV~1.96eV의 범위에 존재하게 된다.

하지만 Fig. 2.21에서 확인할 수 있듯이 나노 결정립의 활성화 에너지는 바대 세리아의 전자 전도도 활성화 에너지의 하한 값의 1/2 정도까지 감소한다.

3. 이론적 배경

3.1. 교류 임피던스 분광법

전기전도도를 측정하는 가장 간단하고 직접적인 방법은 시편에 인가된 전류와 그때 측정되는 전압의 관계로부터 저항을 구하는 직류 2단자 법 혹은 4단자법일 것이다. 하지만 직류 측정법은 시편 내부의 모든 전기적 반응을 종합하여 나오는 신호이기 때문에 결정립과 결정립계의 저항 그리고 전극반응의 전기적 특성 분리가 불가능하다. 하지만 교류 임피던스 분광법을 활용하면 각각 구성 성분의 저항 성분 및 유전특성을 분리하여 관찰할 수 있는 장점이 있다.

교류 임피던스 분광법의 기본은 시편에 교류 전압($U(t)$)을 주파수(ν)를 변화시키며 인가하고 그에 따른 교류 전류($I(t)$) 신호를 분석하는 것이다. Ohm의 법칙과 유사하게 복소 교류저항 임피던스 Z 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Z = Z' + iZ'' = \frac{U(t)}{I(t)}$$
$$U(t) = U_0 e^{j\omega t} \tag{3.1}$$
$$I(t) = I_0 e^{j\omega t + \phi}$$

여기서 Z' 은 실수부 Z'' 은 허수부를 의미하고 i 는 복소수 $\sqrt{-1}$ 를 의미한다. ω 는 각속도($\omega = 2\pi\nu$)를 뜻하며 ϕ 는 전류와 전압의 위상차

이를 말한다. 전기 회로를 구성하는 기본 구성요소인 저항(R), 커패시턴스(C), 인덕턴스(L)의 임피던스는 다음과 같이 주어진다.

$$\begin{aligned}
 R: Z &= R \\
 C: Z &= -i/\omega C \\
 L: Z &= j\omega L
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

저항의 임피던스는 실수부만 있으며 반대로 커패시턴스와 인덕턴스의 임피던스는 허수부만 존재하며 커패시턴스와 인덕턴스는 주파수의존성이 있는데 각각 고주파수와 저주파수에서 0으로 수렴한다. 또한 Fig. 3.1에 나타난 것처럼 순수한 커패시턴스의 위상차 ϕ 는 $-\pi/2$ 이고 인덕턴스의 경우는 $+\pi/2$ 이다. 복소 교류의 특성은 임피던스(Z) 뿐만 아니라 어드미턴스(Y), 모듈러스(M), 유전상수(ϵ)로 나타낼 수 있는데 이들 사이의 관계는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 Z &= Y^{-1} \\
 M &= i\omega C_o Z \quad (C_o: \text{빈셀의 커패시턴스}) \\
 M &= \epsilon^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

이들은 서로서로 변환되므로 가지고 있는 정보량은 같지만 실제로 시스템의 특성이 잘 드러나는 임피던스(immitance)가 있어 시스템에 따라 적당한 임피던스 묘사를 이용한다.

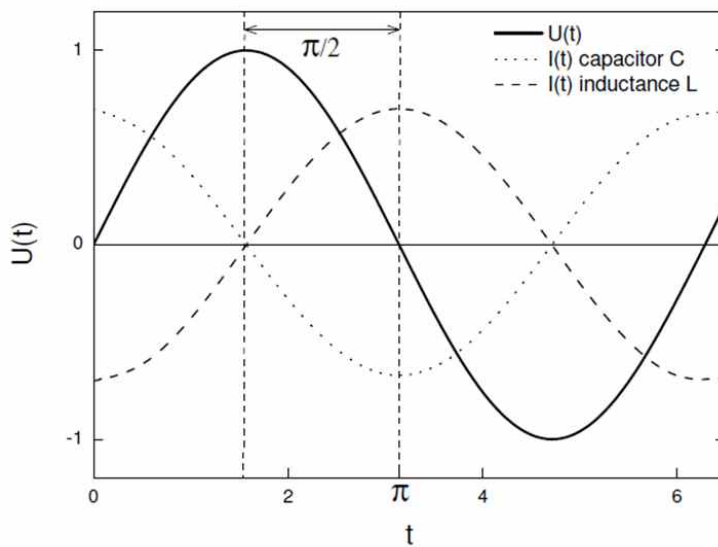


Fig. 3.1. Relation between an applied sinus shaped voltage $U(t)$ and the current for an ideal capacitance C and inductance L [61].

임피던스 법으로 물성특성을 파악하고자 할 때는 Fig. 3.2와 같은 순서도를 따른다. 측정대상계의 임피던스를 측정한 뒤 측정 데이터로부터 등가회로를 구성하고 한편으로는 실제 셀 반응의 이론적인 고찰을 통해 적당한 모델을 세운다. 측정 데이터를 등가회로에 fitting하고 이론적인 모델에 의해 fitting 한 임피던스 값들을 측정계의 물성에 연관 시킨다 [60].

간단하면서 가장 자주 사용되는 등가회로 인 RC 병렬회로를 예들 들어 임피던스 등가회로의 임피던스를 계산하면 병렬 RC회로의 전체 임피던스 $Z_{R/C}$ 는;

$$\frac{1}{Z_{R/C}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (3.4)$$

와 같고 앞서 식 (3.2)의 결과를 대입하면 $Z_{R/C}$ 은;

$$Z_{R/C} = \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{(iwC)^{-1}} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{R} + iwC \right)^{-1} \quad (3.5)$$

그리고 식 (3.5)는 다음과 같은 복소수의 형태로 변환할 수 있다.

$$Z_{R/C} = \frac{R}{1+(wRC)^2} - i \frac{wR^2C}{1+(wRC)^2} \quad (3.6)$$

그러므로 RC 병렬회로에서 교류 임피던스의 실수부와 허수부는 다음과 같다.

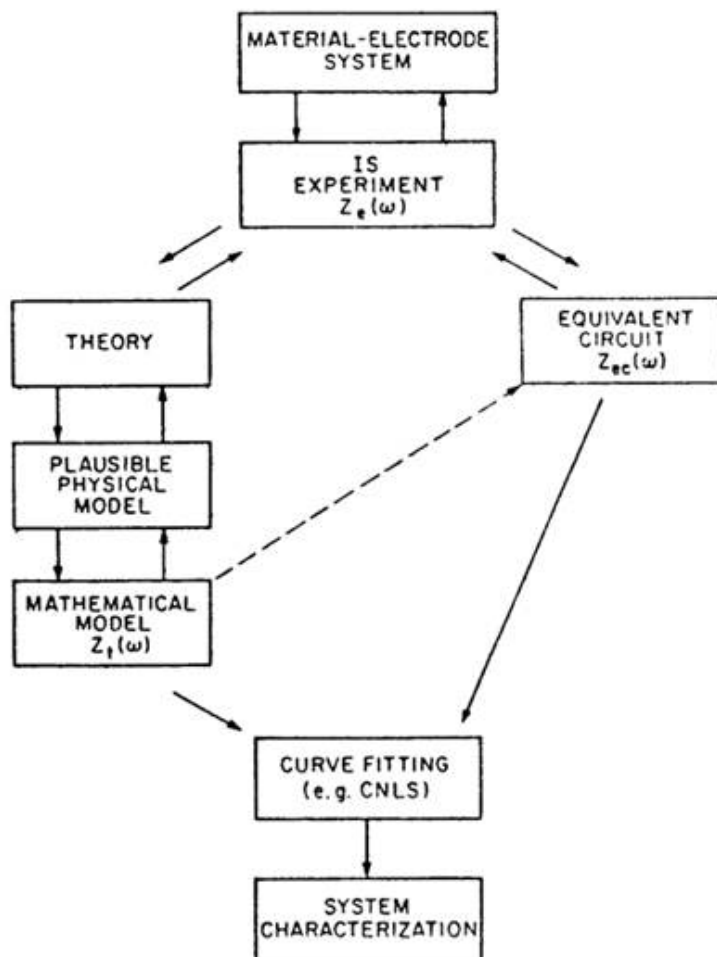


Fig. 3.2. Flow diagram for the impedance measurement and characterization of material electrode system[60].

$$Z_{ref} = \frac{R}{1 + (wRC)^2}, \quad Z_{im} = \frac{wR^2C}{1 + (wRC)^2} \quad (3.7)$$

위상차 ϕ 가 $\tan\Phi = -wRC$ 라면 낮은 주파수에는 $\omega RC \ll 1$, $Z_{re} \approx 0$ 그리고 $Z_{im} \approx 1/\omega C$ 이므로 단순한 저항(R)과 같고 높은 주파수에서는 $RC \gg 1$, $Z_{re} \approx R$ 그리고 $Z_{im} \approx 0$ 이므로 커패시터와 같다. 이것과 식(3.6)의 관계를 종합하면

$$\left(Z_{re} - \frac{R}{2}\right)^2 + Z_{im}^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (3.8)$$

의 식을 얻을 수 있다. 식 (3.8)는 복소 평면에서 사사분면에 반지름이 $R/2$ 이고 중심이 $(R/2, 0)$ 에 있는 반원을 나타낸다. 이를 복소평면에 나타내면 Fig. 3.3와 같다. 그림은 $1\text{MHz} \sim 0.001\text{Hz}$ 의 주파수 범위에서 나타내었다. 같은 방법으로 R-C 직렬회로, R/L 병렬회로 R-L 직렬회로 역시 복소평면에서 간단한 형태로 나타낼 수 있다. 위와 같은 과정을 거쳐 계산한 다양한 등가회로들을 복소평면에 나타내어 Fig. 3.4에 정리 하였다.

교류 임피던스법이 고체 계에 쓰이기 시작한 것은 그리 오래된 일이 아니다 교류가 전도도 측정에 응용되기 시작한 것은 2-탐침법을 이용할 때 문제가 되는 분극(polarization) 효과를 없애기 위해 일정한 주파수의 교류를 인하여 저항을 구해내면서 부터이다. 그런데 전하의 축적과 결핍이 일어나지 않게 단순히 전기장의 방향을 빨리 바꾸어 준다는 의미에서 사용한 단일 주파수의 교류 전원이 그 주파수에 따라 다른 저항 값을 주는 것을 알고 임피던스의 실수부인 저항

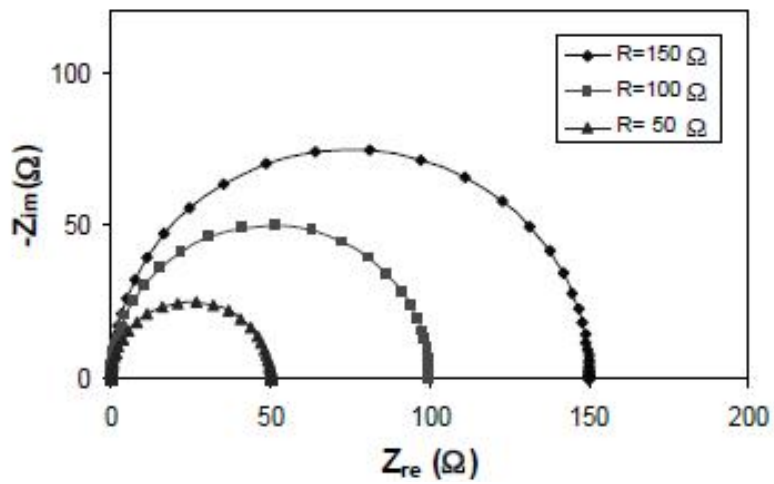
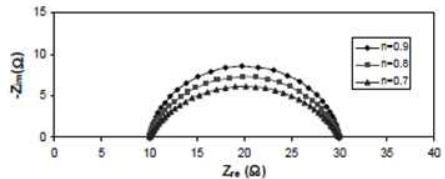
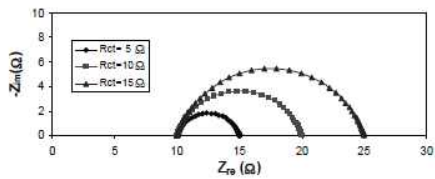
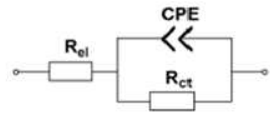
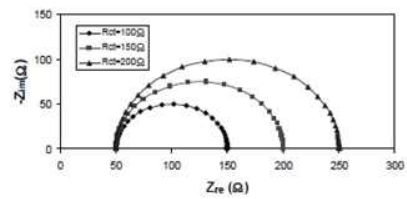
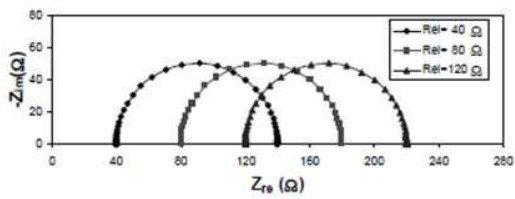
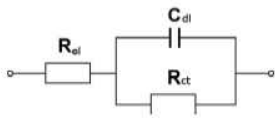
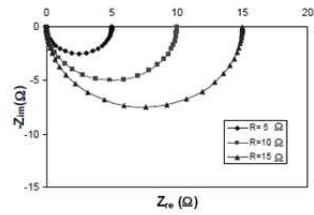
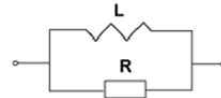
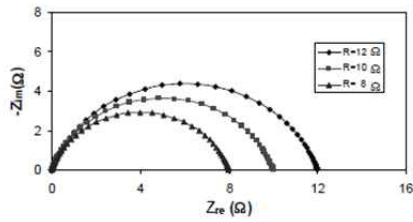
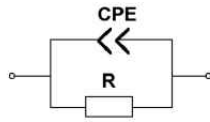


Fig. 3.3. Graphical representation of the AC impedance of a parallel RC circuit.



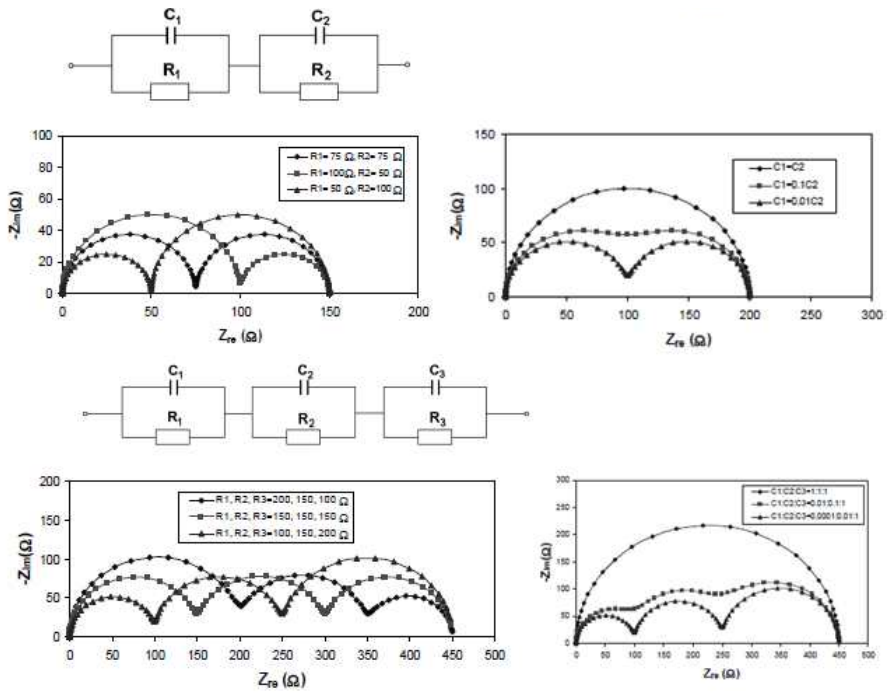


Fig. 3.4. Simulations of various kinds of the equivalent circuits [61].

뿐만 아니라 임피던스의 허수부 리액턴스에도 관심이 미치게 되었다. 일반적으로 시편, 전극, 계면 등은 그 커패시턴스의 값이 매우 다르므로 저항 값이 비슷한 이들 성분들을 임피던스 평면상에서 분리할 수 있게 함을 알았다. 전도도 측정 셀의 각 구성성분들이, 상응하는 저항과 커패시턴스를 갖는 병렬회로의 묶음으로 간단히 나타남으로서, 전극, 입계, 바대등의 임피던스 성분들이 임피던스 평면상에서 명확히 구별되는 반원으로 나타나 직류법에서 생각할 수 없었던 많은 정보를 얻을 수 있다. 고체 계에서의 응용분야는 크게 바대저항의 측정과 전극 또는 계면 임피던스의 측정의 두 부분으로 나눌 수 있다. 특히 다결정 고체계의 결정립계의 전기적 특성을 분리하여 분석하는데 탁월한 방법이다. 교류 임피던스법을 이용한 전해질 물질의 결정립과 결정립계의 전기적 특성 분리는 Bauerle[62]에 의해 처음 보고 되었다. 그는 YSZ 전해질에서 결정립계의 저항을 분리하였으며 후에 Verker et al[63].에 의해 다결정 재료의 결정립과 결정립계의 실제 상태에 가까운 Brick-Layer-Model(BLM)이 제안되어 Fig. 3.5과 같이 두 개의 RC 병렬회로로 이뤄진 등가회로가 제안되었다.

3.2. 이온 차단전극을 이용한 Hebb-Wagner 분극법

이온 차단전극을 이용한 Hebb-Wagner 분극법[64-65]은 1952년 처음 제안된 이래로 전해질 재료의 부분 전자전도도를 측정하는 방법으로 가장 널리 알려져 왔다. 이 방법은 시편의 한쪽 끝은 이온은 통하지 못하고 전자만 통할 수 있는 이온 차단 전극을 반대쪽은 이

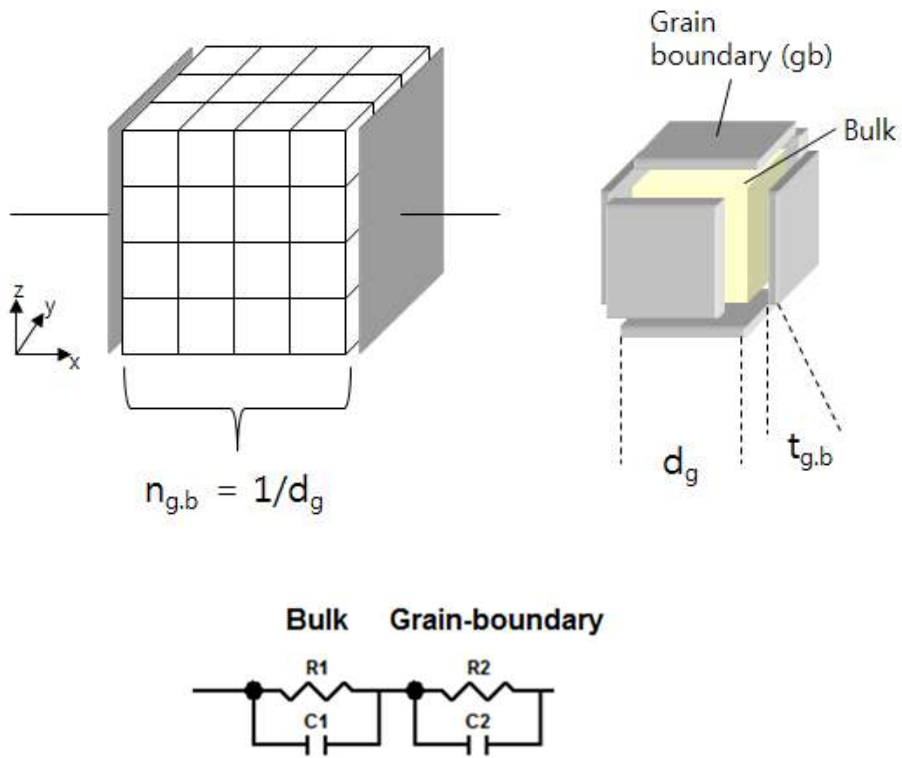


Fig. 3.5. Schematic of Brick-Layer-Model and equivalent circuit.

온과 전자 모두가 잘 통하는 가역전극을 구성하고 가역전극을 제외한 시편의 다른 부분은 외부 가스로부터 밀봉해야 한다

아래와 같이 시편 양단에 가역전극(reversible electrode)과 이온 차단 전극(ion blocking electrode), 그리고 시편으로 구성된 cell을 생각해 보자. 가역전극 쪽을 (+), 이온 차단 전극 쪽을 (-)로 하여 전압을 가하면, 처음에는 산소이온과 전자가 모두 움직이지만, 이온 차단 전극에 의하여 산소이온의 흐름은 진행되지 못하고, 그 결과 산소이온은 이온 차단 전극 쪽에서는 새로운 산소의 공급이 이루어지지 않으므로 산소이온 빈자리가 쌓이게 될 것이다. 그 결과 양 쪽 전극에는 산소이온의 화학 퍼텐셜 물매(chemical potential gradient)가 걸리게 된다.

가역전극(+) | 시편 | 이온차단전극(-)

즉 전극 양단에 일정한 전압을 가한 상태로 유지시키면 시편에 흐르는 전류는 아래 그림에서와 같이 변하게 되는 것이다.

Fig. 3.6에서 볼 수 있듯이 시간이 지남에 따라 전류는 일정한 값에 도달하게 되며, 이와 같은 정상상태(steady state)에서는 산소 이온의 흐름은 멈추어

$$J_{O^{2-}} = 0 \quad (3.9)$$

와 같이 된다. 결국 전류는 전자의 흐름에 의해서만 발생하는 것이다. 이때 전류 밀도를 i 라고 하면

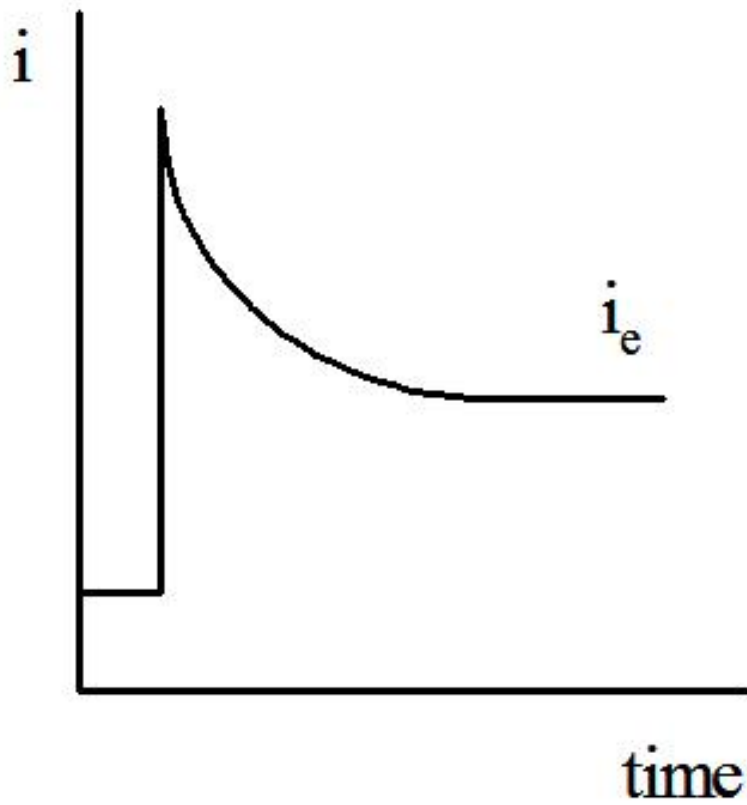


Fig. 3.6. Time dependence of current after applying voltage in polarization cell

$$i = i_e = \frac{\sigma_e}{F} \frac{dn_e}{dx} = \frac{1}{lF} \int_{n_e''}^{n_e'} \sigma_e dn_e \quad (3.10)$$

의 관계가 성립한다. 이때 σ_e 는 전자의 전도도, F는 Faraday 상수이다. l은 시편의 두께이며, n_e' 과 n_e'' 는 아래 Fig. 3.7에서와 같이 이온 차단 전극과 가역 전극에서의 전자의 전기화학 퍼텐셜 (electrochemical potential)이다. 그리고,



에서

$$\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}' + 4(n_e'' - n_e') = 2(n_{O^-}'' - n_{O^-}') \quad (3.12)$$

의 관계를 얻는다. 한편 위의 식으로부터

$$n_{O^-}'' - n_{O^-}' = 0 \quad (3.13)$$

이 되며, 그 결과

$$n_e'' - n_e' = -\frac{1}{4}(\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') \quad (3.14)$$

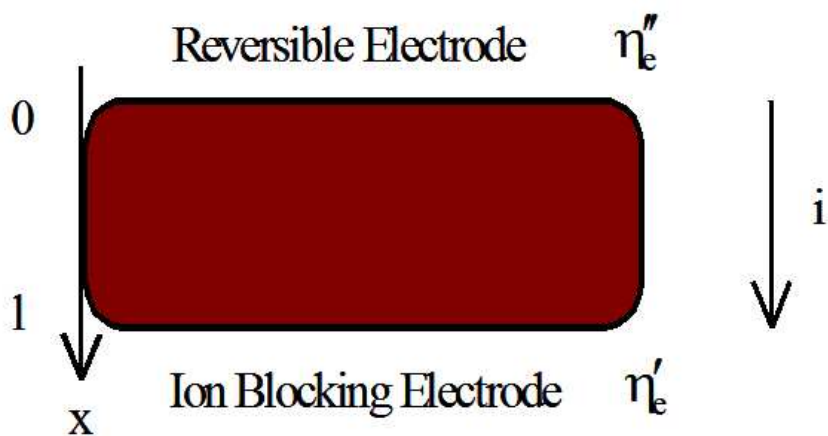


Fig. 3.7. Electro-chemical notations in polarization cell

가 된다. 시편 양단의 전기화학 포텐셜의 차이 E는

$$-FE = n_e'' - n_e' \quad (3.15)$$

이므로

$$\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}' = 4FE \quad (3.16)$$

이 된다. 즉, 포텐셜 차이 E가 시편 양쪽의 산소의 화학 포텐셜 차이를 나타낸다. 한편 정상상태에서 전류밀도는

$$i_e = -\frac{1}{4IF} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} \sigma_e d\mu_{O_2} \quad (3.17)$$

이다. 이때 GDC에서 전자와 정공의 농도가 각각 산소분압의 $-1/4$ 승과 $1/4$ 승에 비례하는 것과 이들의 이동도가 산소분압의 변화에 대해 일정한 값을 유지한다고 생각하면 아래와 같이 전자와 정공에 의한 전도도 σ_n 와 σ_p 도 산소분압의 $-1/4$ 승과 $1/4$ 승에 비례하게 될 것이다.

$$\sigma_n \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}, \quad \sigma_p \propto P_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (3.18)$$

한편 산소의 화학포텐셜(chemical potential)은 아래 식과 같이 표현된다.

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^{\circ} + RT \ln P_{O_2} \quad (3.19)$$

이때 $\mu_{O_2}^{\circ}$ 은 기준상태(standard state)에서의 산소의 화학포텐셜이며, 여기서 기준상태를 대기(air)로 삼도록 한다. 산소분압 P_{O_2} 는

$$P_{O_2} = \exp\left(\frac{\mu_{O_2} - \mu_{O_2}^{\circ}}{RT}\right) \quad (3.20)$$

이다. 결국 전자와 정공에 의한 전도도 σ_n 와 σ_p 는 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma_n = \sigma_n^* \exp\left(-\frac{\mu_{O_2} - \mu_{O_2}^{\circ}}{4RT}\right), \quad \sigma_p = \sigma_p^* \exp\left(\frac{\mu_{O_2} - \mu_{O_2}^{\circ}}{4RT}\right) \quad (3.21)$$

여기서 σ_n^* 와 σ_p^* 는 각각 공기 중에서 전자와 정공에 의한 전도도이다. 전자전도도 σ_e 는 전자에 의한 전도도와 정공에 의한 전도도의 합으로서 주어지며, 이를 이용하여 정리하면,

$$i_e = -\frac{1}{4lF} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2}' } \left\{ \sigma_n^* \exp\left(-\frac{\mu_{O_2} - \mu_{O_2}^{\circ}}{4RT}\right) + \sigma_p^* \exp\left(\frac{\mu_{O_2} - \mu_{O_2}^{\circ}}{4RT}\right) \right\} d\mu_{O_2} \quad (3.22)$$

이때 $\mu_{O_2}^{\circ}$ 과 μ_{O_2}'' 은 모두 공기 중에서의 산소의 화학포텐셜인 관계를 이용하여 위 적분식을 풀어주면 다음과 같은 최종 결과식을 얻을 수 있다.

$$i_e = \frac{RT}{IF} \left[\sigma_n^* \left\{ \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) - 1 \right\} + \sigma_p^* \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{FE}{RT}\right) \right\} \right] \quad (3.23)$$

식(3.23)을 분극셀의 I-V 분극곡선에 fitting하면 부분 전자 전도도를 얻을 수 있다.

3.3. 격자변형과 전기적 물성에 관한 열역학적 해석

1950년대부터 납[41], 인듐[42], 실리콘[43]과 같은 금속물질에서는 정수압이 자기확산에 미치는 영향에 관한 연구가 되어왔다. 유사하게 몇 가지 이온전도 물질에서[44,66-69]에서는 이온전도도에서의 압력효과에 관한 연구도 이루어졌는데 관찰된 결과를 보면 압력효과는 주요 전하전달 기구와 관련이 있다. 예를 들면 불순물을 들인 NaCl, KCl, RbCl에서는 외인전 전기전도도가 빈자리 전도기구에 의해 이뤄지는데 여기서는 인가되는 압력이 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 결과를 보였고[69] SiGe/Si 초격자에서 압축변형에 따른 Ge와 불순물의 확산계수를 연구한 Cowern의 연구[70]에 따르면 빈자리전도기구에 기인하는 확산계수가 증가하였으나 침입형 전도기구에 기인하는 확산계수는 감소하는 결과를 보였다.

이러한 일련의 결과들은 관련 확산 종의 형성부피(formation volume)의 개념으로 설명되었는데 Yoon과 Lazarus[71]은 알칼리 할라이드(Alkali halides)계에서 압력과 이온전도도의 관계를 결합종의 형성부피와 이동부피(migration volume)의 관점에서 서로 다른 이론적 접근을 통하여 종합적인 연구를 하였다. Aziz[72]는 정수압 상태와 일축응력 상태를 구분하여 각각 결합종의 생성 부피와 이동부피

뿐만 아니라 빈자리기구와 침입형 기구에서의 확산계수 차이에 관한 열역학적 해석을 확립하였다.

간단한 열역학 접근법을 이용해 이온전도도와 변형율의 관계를 표현하면 다음과 같다. 식(3.24)에서 나타난 것처럼 결정격자 내에서의 탄성응력과 변형율은 결정부피에 압력(p)으로 작용한다.

$$p = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (3.24)$$

압축변형은 압력 p를 증가시키고 인장변형은 압력을 감소시킨다고 하면 변형률의 효과를 압력효과로 바꾸어 생각할 수 있다.

산소 빈자리가 전하전달 기구로 작용하는 외인성 산소이온 전도체의 경우 다음과 같이 산소이온 전도도 $\sigma_{o^{2-}}$ 를 표현할 수 있다 [73].

$$\sigma_{o^{2-}} = \frac{\sigma_{o^{2-}}^0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta G_{V_{o^{2-}}}^M}{RT}\right) \quad (3.25)$$

여기서 $\Delta G_{V_{o^{2-}}}^M$ 는 산소 빈자리의 이동 엔탈피(migration enthalpy)를 의미하고 $\sigma_{o^{2-}}^0$ 는 외인성 요인에 의해 고정된 산소빈자리 농도와 형상계수 그리고 뿔 거리(jump distance) 그리고 진동 주파수를 포함하는데 이때 진동 주파수는 보통 Debye 주파수와 유사하다고 가정한다. 이때 $\sigma_{o^{2-}}$ 의 구성인자들이 압력 변화에 무관하다고 가정하고 $\sigma_{o^{2-}}$ 의 압력에 따른 변화율이 작다고 한다면 산소이온 전도도의 압력에 따른 변화는 다음과 같을 것이다[73-74].

$$\left(\frac{\partial \ln \sigma_{O^{2-}}}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V_{V_o}^{act}}{RT} + \left(yG - \frac{2}{3}\right)\kappa_T \simeq -\frac{\Delta V_{V_o}^M}{RT} + \left(yG - \frac{2}{3}\right)\kappa_T \quad (3.26)$$

$$\simeq -\frac{\Delta V_{V_o}^M}{RT}$$

yG : Gruneisen constant

κ_T : compressibility

이때 $\Delta V_{V_o}^{act}$ 는 산소빈자리 이동에 필요한 활성화 부피를 의미하는데 이는 결합 생성 부피 $\Delta V_{V_o}^f$ 와 이동부피 $\Delta V_{V_o}^M$ 로 나누어진다. 하지만 외인성 산소이온전도체에서는 산소빈자리의 농도는 받개(Acceptor)의 농도에 의해 고정되고 이는 물질에 작용하는 압력과 무관하기 때문에 결합 생성 부피는 무시할 수 있다. 반면에 $\Delta V_{V_o}^M$ 의 값은 이동경로에서의 국부적 격자 변형에 의해 달라질 수 있다. 여기서 만약 물질의 전도 기구가 산소빈자리 의한 경우는 결합 이입 부피 값은 항상 양의 값을 갖게 된다.

3.4. PLD(Pulsed Laser Deposition)를 이용한 박막 증착 원리

1980년대부터, 양질의 산화물 박막소재에 관한 많은 연구가 있었으며, 특히 이를 제작하기 위한 기술들도 많이 발전되어 왔다. 그러나, 대부분의 산화물 박막은 높은 산소 분압에서 제작하는 것이 바람직하기 때문에, 고진공을 요구하는 일반적인 물리적 증착법과는 기본적으로 상치되었다. 펄스레이저 증착 방법은 1980년 대 후반부터 산화물 박막을 연구하는 연구진들에 의하여 널리 사용되고 있으며[53] Fig. 3.8에 그 개념도가 나타나 있다. 그림에서 알 수 있듯이 PLD는 개념적으로나 또 실제 운용상으로도 간단한 증착방법이며 현재 사용되고 있는 여러 가지 증착방법 중 가장 간단한 방법 중의 하나이다. 반응가스(주로 산소)가 채워진 챔버(chamber)안에 박막의 화학적 조성비와 같은 조성비를 가진 타겟(Target)을 장치하고 펄스 레이저 빛을 고체상태의 타겟 표면에 렌즈로 집속시키면 타겟(Target)의 표면온도가 급격히 올라가 표면에서 폭발적인 기화가 일어나게 된다. 기화된 물질들이 이 폭발력 때문에 기판을 향하여 플럼(plume) 상태로 챔버 속의 가스와 반응하며 날아가게 된다. 이 물질들은 결정화에 알맞은 오도로 가열된 기판에 도착하여 결정 구조를 가진 박막을 이루게 된다. 설명한 바와 같이 개념 및 운용이 간단하며 증착 시간이 짧고 복잡한 화학적 조성과 결정구조를 가진 물질을 쉽게 박막으로 증착할 수 있다는 장점 때문에 최근 들어 활발한 연구가 PLD에 관해 진행되고 있다. 증착과정동안은 모터를 이용하여 타겟(Target)을 회전시켜서 국부적 손상을 방지하고 타겟(target)

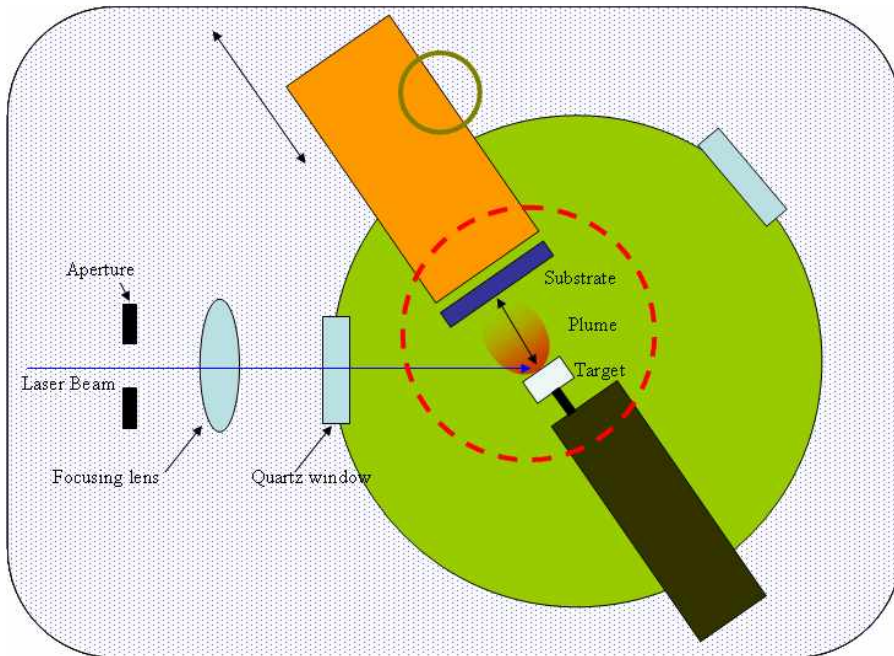


Fig. 3.8. Schematic illustration of PLD chamber and deposition process

의 전면적을 사용할 수 있도록 한다. 증착에 사용되는 기판에는 여러 가지 종류가 있는데 격자상수와 열팽창계수가 증착될 박막과 비슷해야 한다. 주로 사용되는 기판은 SrTiO₃, LaAlO₃, YSZ, MgO 등이며 광학적, 기계적, 화학적, 전자기적 특성이 적합한 것으로 골라서 쓴다. 이 기판을 열전도성이 좋은 접착제 일반적으로 Ag 페이스트를 이용하여 전기적으로 가열되는 가열대위에 고정시키고 600~800°C 정도로 가열한다.

증착전에 챔버를 10⁻⁷Torr 정도의 진공으로 만들거나 반응가스로 여러번 순간반응시켜서 불순물을 제거한다. 증착과정동안에 이 반응가스를 노즐을 사용하여 기판을 향해 계속 주입하면서 10~200mTorr의 압력을 유지시킨다. 증착에 사용되는 레이저는 자외선 영역의 빛을 내는 레이저이며 주로 엑시머 레이저(Excimer Laser)가 사용되는데 레이저 빛의 파장은 248nm(KrF)를 주로 사용한다. 기판과 타겟을 3~9cm 정도의 거리로 마주보게 위치시키고 레이저 빛을 렌즈를 이용하여 타겟 표면에서의 에너지 밀도가 1~3 J/cm² 정도 되도록 집중시킨다.

PLD 과정은 레이저 빛과 물질간의 상호작용에 의한 플라즈마 생성과정, 반응가스 속에서의 플라즈마 확산과정, 기판 위에서의 박막 형성 과정 등 세가지로 나눌 수 있다. 특히 앞의 두 과정은 레이저 빛의 파장 및 에너지 밀도, 물질의 온도의 함수인 물질의 광특성과 상태특성에 따라 온도상승, 용융, 폭발적 기화과정, 그리고 원소간의 충돌 및 화학적 반응을 포함한 확산과정을 거치게 된다[5.50].

고에너지의 레이저 빛이 물질에 집중되면 레이저 빛에 의한 높은 전기장 때문에 유전적 와해(dielectric breakdow)가 일어나고 대부분의 광양자가 물질에 흡수 된다. 흡수된 광양자의 에너지는 고체상태

의 물질에서는 전자와 격자의 진동자(phonon)에 의해 흡수되고, 녹아서 액체상태가 된 경우에는 자유 이동자(free carrier)에 의해 흡수되어 물질의 온도가 급격히 올라가 기화온도에 이르게 되고 물질은 기화되게 된다. 이러한 과정은 높은 에너지밀도와 순간출력 때문에 짧은 시간에 폭발적으로 일어나고 이 폭발력 때문에 물질은 기체와 액체상태로 물질표면으로부터 분리되어 공간으로 확산된다[75]. 이 물질들은 레이저 빛을 계속 흡수하여 온도가 더욱 올라가며 광양자 에너지가 충분히 클 경우 분자 또는 원자상태로 분해된다. 그러므로 파장이 긴 적외선 레이저를 사용하게 되면 빛이 물질 깊숙이까지 침투하고 결과적으로 방출되는 입자의 크기가 커지게 된다. 또한 광양자 에너지가 작기 때문에 모든 과정이 열에 의해 진행 되고 따라서 용융점 및 기화온도가 다른 물질이 섞여있을 경우 기화되는 양이 달라지고 분자 및 원자의 결합을 깨뜨릴 수 없게 되어 증착된 박막의 표면 특성이 나빠지고 화학적 조성비가 타겟의 조성비와 달라진다[76]. 이러한 이유로 하여 적외선 레이저는 PLD에 거의 사용되지 않는다.

그러나 자외선 레이저를 사용할 경우 짧은 파장 때문에 침투 깊이가 짧아져서 작은 부피의 입자가 방출되며 또한 높은 광양자에너지에 의해 단순한 열에 의한 기화뿐만 아니라 전기장에 의한 이온화, 다중광자(multiphoton)에 의한 이온화, 광전자방출효과에 의한 이온들의 쿨롱 폭발(coulomb explosion), 결정 및 분자결합의 파괴등의 효과로 인해 원자 및 단순한 분자상태로 방출된다. PLD의 가장 중요한 장점, 즉 타겟의 화학적 조성비와 같은 조성비의 박막을 증착할 수 있다는 장점은 위에서 설명한 바와 같이 파장이 짧은 자외선

레이저 빛에 의한 효과이다.

폭발력에 의해 높은 운동에너지를 갖고 타겟표면에서 방출된 이자들은 챔버 내부의 반응가스와 충돌과정 중에서 복잡한 화학반응을 거치며 운동에너지를 상실하게 된다. 이러한 비평형상태의 플라즈마 특성은 박막 특성에 지대한 영향을 미치므로 PLD에 대한 이론적 해석뿐만 아니라 PLD 운용의 최적화를 위해서도 많은 연구가 이루어져 왔다. 이러한 연구에는 매우 다양한 방법들이 사용되며 대부분 TOF(Time Of Flight) 측정방법[77]에 기초하여 플라즈마의 시간, 거리에 따른 특성변화를 연구하고 있다. 이들 연구를 통하여 알려진 사실은 다음과 같다.

타겟 표면에 수직방향을 기준으로 하여 레이저 빛의 입사각이 60° 이내 일때 표면에서 발생된 플라즈마는 기판을 향해 깔때기 모양으로 확산되며 그 분포는 $\cos^n\theta$ ($8 < \theta < 12$)로 표현할 수 있고 순수한 열에 의한 기화의 경우($n=1$)와 비교할 때 PLD는 그 물리적 현상이 크게 다름을 알 수 있다[75,76]. 타겟표면 근처에서 플라즈마는 대부분 원자들로 이루어져 있고 깔때기의 중심 부분에서는 플라즈마의 화학적 조성비가 타겟의 조성비와 같다. 그러므로 타겟이 박막의 결정구조를 갖출 필요는 없고 오직 화학적 조성비만 맞으면 결정구조를 갖는 박막이 증착된다. 즉 전해질 박막 증착을 위한 타겟은 전해질물질이 아니더라도 화학적 조성비만 같으면 되고 그렇기 때문에 앞서 말 한대로 고온소결과정을 생략할 수 있다.

타겟 표면에서 플라즈마는 고속으로 팽창하는데 그 속도는 $10^5 \sim 10^6$ cm/s 정도이며 원자의 무게에 따라 다르지만 그 분포는 충돌에 의해 변형된 Maxwell-Boltzman 분포를 따른다[53]. 이 속도에서의 운동에너지는 100eV에 이르지만 확산되면서 반응가스와 충돌을

통해 그 에너지를 잃어버리고 충돌하면서 이온화, 여기, 재결합, 분해, 산화, 분자형성 등 많은 화학적 반응이 일어나게 된다. PLD에 사용되는 반응가스의 압력이 10~200mTorr이므로 충돌의 평균 자유거리(Mean free path)가 ~0.1cm정도가 되고 반응에 충분한 횟수의 충돌이 기판에 도착할 때까지 일어난다 [53, 75]. 화학적 반응의 정도는 화학적 반응의 성격과 반응에 주어지는 에너지에 따라 다른데 PLD에서는 운동에너지가 공급에너지로 되므로 레이저 빛의 에너지 밀도와 반응가스의 압력, 그리고 타겟과 기판사이의 거리가 중요 요소가 된다.

3.5. 공간전하층의 생성 원인에 관한 고찰

J. Frenkel[78]과 K. Lehovc[79]에 따르면 열역학적 평형상태에 있는 이온결정의 표면이나 입계에는 한쪽의 부호를 갖는 이온이 과잉하게 존재하므로 정전전위(electrostatic potential)가 존재하고 그 정전전위는 계면에 접한 반대 부호의 공간전하층에 의해 상쇄된다. J. Frenkel은 이온결정 내부에 격자의 불연속성이 존재하는 지점 주변에 공간전하층이 존재한다고 주장하고 이 공간 전하층에서의 Poisson-Boltzmann 식의 해를 구하여 표면 부근의 전하 분포를 처음으로 계산하였다. 이후 Lehovc[79]과 Kliewer et al.[80]은 이러한 계산을 첨가물 효과와 결함 결함까지 고려하여 개선하였다. 일반적으로 공간전하층이 발현되는 원인으로 Frenkel 결함종의 경우 빈자리와 틈새자리 Schottky 결함종의 경우는 양이온 빈자리와 음이온 빈자리의 생성 자유에너지 차이에 기인한다고 설명한다. 순수한 결

정의 경우에는 이 전위는 음이온 빈자리나 양이온 빈자리, 혹은 이온의 생성에너지가 경계에서 달라질 때 생긴다. 또 결정의 결함 농도는 바꾸는 주개 혹은 받개와 같은 첨가제가 있는 경우 계면 전위의 부호와 크기가 달라진다. 이 이론에 여러 가지 각도에서 접근한 결과가 발표되어 있으며 산화물 세라믹에 적용했을 경우도 유사한 결론을 얻고 있다. Poeppl et. al.[81]의 전개 방식을 따라 몇 가지 경우에 대해 간략한 정성적인 접근을 통해 알아보자.

1) 단원소 결정

용어와 표현을 정의하기 위해 우선 단원소 결정의 결함을 예를 들어 설명하고자 한다. Fig. 3.9에서 $-W$ 는 결정에서 빈자리를 생성하고 원자를 제거하는 데 필요한 에너지이고, $+W_L$ 은 결함이 없이 완전한 결정을 이루고 있는 상태에서 원자당 결함에너지를 뜻하며 $-W_I$ 는 틈새자리에서 원자를 제거하는데 필요한 에너지이다. ΔG_V 는 격자내에 빈자리 결함을 만들고 원자를 표면으로 이동시킬 때 자유에너지 변화이고 ΔG_I 는 틈새자리 결함을 만들때 생기는 자유에너지 변화이다. W 를 결함이 없는 상태의 완벽한 격자의 결함에너지라고 한다면 결함이 존재하는 상태에 자유에너지 G 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$G = W + n_V \Delta G_V + n_I \Delta G_I - kT \ln \left(\frac{(N - n_I + n_V)!}{n_V! (N - n_I)!} \right) \quad (3.27)$$

$$- kT \ln \left(\frac{[\alpha(N + n_V - n_I)]!}{n_I! [\alpha(N + n_V - n_I) - n_I]!} \right)$$

여기서는 결합 간의 상호작용은 고려하지 않았고, N 은 전체 원자의 수, n_v 는 빈자리 결합의 수, n_I 는 틈새자리 결합의 수, α 는 격자 자리당 틈새 자리의 수를 의미한다. N , n_v , 그리고 n_I 가 충분히 크다고 하면 Stirling's 근사법을 사용하여 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 G &= W + n_v \Delta G_V + n_I \Delta G_I \\
 &- kT[(N - n_I + n_v) \ln(N - n_I + n_v) - n_v \ln n_v - (N - n_I) \ln(N - n_I)] \\
 &- kT\alpha(N - n_I + n_v) \ln \alpha(N - n_I + n_v) - n_I \ln n_I \quad (3.28) \\
 &- [\alpha(N - n_I + n_v) - n_I] \ln [\alpha(N - n_I + n_v) - n_I]
 \end{aligned}$$

빈자리 결합과 틈새결합은 각각 독립적으로 생성될 수 있기 때문에 평형상태에서는 다음과 같이 둘 수 있다.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_v} \right)_{T,P,N,n_I} = 0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_I} \right)_{T,P,N,n_v} = 0 \quad (3.29)$$

이로부터,

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left(\frac{\Delta G_V}{kT}\right) \quad \text{and} \quad \frac{n_I}{N} = \alpha \exp\left(\frac{\Delta G_I}{kT}\right) \quad (3.30)$$

이 되고 n_I 와 n_v 는 N 에 비해 매우 작다고 가정하면 결합이 존재하

는 상태에서 원자의 화학퍼텐셜(chemical potential)은 다음과 같다.

$$\mu_{atoms} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, P, n_V, n_I} = W_L = kT \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{kT}\right) - \alpha kT \exp\left(-\frac{\Delta G_I}{kT}\right) \quad (3.31)$$

그리고 이때의 화학퍼텐셜은 Fig 6.5에 개략적으로 나타나있다. 일반적으로 화학퍼텐셜은 W_L 에서 조금($<kT$) 아래에 존재한다. 단위 소결정의 경우가 이온결정과 다른 점은 표면자리와 교환하여 빈자리 결함이나 틈새자리 결함을 생성하여도 단순히 격자의 부피 변화만 있을 뿐 표면에 원자 배열이나 전하상태에 변화가 없다는 것이다.

2) Frenkel 형태의 결함구조를 갖는 이온결합 결정

먼저 AgCl과 같이 Frenkel 형태의 결함구조를 갖는 경우에 관하여 생각해보자. AgCl은 평형상태에서 음이온은 결함이 없는 상태로 존재하고 오로지 양이온 빈자리와 틈새자리의 결함 종을 갖는 것으로 잘 알려져있다. 이러한 Frenkel 쌍결함의 농도는 전하 중성 조건을 만족시키는 일반적인 방법으로 구할 수 있다.

Fig. 3.9에서 $-W_+$ 는 Ag 이온을 격자 내 자기 자리에서 제거하여 빈자리를 남기고 무한대로 보내는데 필요한 에너지를 말하고 $-W_I$ 는 틈새자리로부터 제거하여 무한대로 보내는데 필요한 에너지이다. ΔG_F 는 틈새자리와 빈자리 쌍을 생성할 때의 자유에너지 변화이다.

결함이 존재하는 상태에서 단위부피당 자유에너지는 다음과 같이 쓸수 있다.

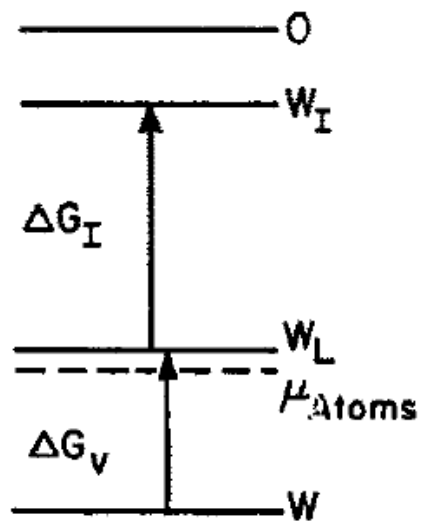


Fig 3.9. schematics of energiein one component crystal[81].

$$G = W = n\Delta G_F = kT \ln \left(\frac{N!}{(N-n)!n!} \frac{(2N)!}{(2N-n)!n!} \right) \quad (3.32)$$

여기서 N 은 단위 부피당 Ag 의 격자 자리수 n 은 단위 부피당 Frenkel 짝 결함의 수 ($n_v = n_i = n$)이고 W 는 결함이 없는 완벽한 격자 상태의 결함에너지이다. 여기서 결함 농도는

$$\frac{n}{N} = \sqrt{2} \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (3.33)$$

그리고 N_{Ag} 를 단위 부피당 Ag 이온의 수라고 하면 Ag 이온의 화학퍼텐셜은 다음과 같이 주어진다.

$$\mu_{Ag} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{Ag}} \right)_{T, P, N, n_i} = W_+ + \frac{1}{2} \Delta G_F - \frac{1}{2} kT \ln 2 \quad (3.34)$$

이를 Fig. 3.10에 나타내었다.

실제 바대 격자 내에서는 빈자리 결함과 틈새결함이 양이온 격자에서 동시에 발생하기 때문에 ΔG_F 가 빈자리 결함과 틈새결함으로 나뉘지는 데는 의심의 여지가 없다. 이것은 내인성 반도체에서 전자-공공 짝이 만들어 질 때의 상황과 유사하고 식(3.34)는 전자의 Fermi 에너지 표현과 유사하다.

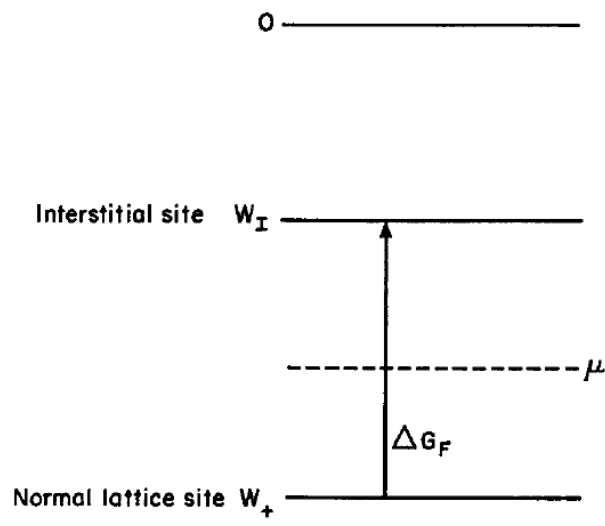


Fig. 3.10. Energy level diagram for AgCl [81].

이제 특정 결정학적 방향으로 무한히 큰 결정의 경우에 대해 생각해 보자. Fig. 3.10에 표현한 것처럼 표면에서 무한대의 위치로 Ag 이온을 제거하는데 필요한 에너지인 W^s_+ 를 포함하였다.

특정 결정학 방향에서 Cl 격자가 고정이라면 W^s_+ 의 에너지에서 단위 면적당 가능한 표면의 격자 자리 N_s 역시 고정된다. 표면이 특정 퍼텐셜로 대전되지 않았다면 $1/2 N_s$ 가 Ag 이온으로 차있을 것이다. Frenkel에 따르면 격자의 불연속이 존재하면 양이온 빈자리와 틈새 자리 결합이 각각 형성될 것이며 이때 필요한 생성 자유에너지 ΔG_V 와 ΔG_I 는 Fig. 3.10에 나타나있다. 표면에서 단위 면적당 생길 수 있는 양이온 빈자리와 틈새자리 결합의 최대 차이는 $1/2 N_s$ 가 되고 n_s 를 에너지 수준 W^s_+ 에서 단위 면적당 Ag 이온이 차지하고 있는 자리의 수라하고 W 가 결합이 없는 무한히 큰 결정의 결합에너지라면 이때의 자유에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$G = W + \int_0^\infty (n_V \Delta G_V + n_I \Delta G_I + \frac{1}{2} e(n_I - n_V) \Phi(x) - kT \ln \left(\frac{N!}{(N - n_V)! n_V!} \frac{(2N)!}{(2N - n_I)! n_I!} \right) dx - kT \ln \left(\frac{N_s!}{(N_s - n_s)! n_s!} \right) \quad (3.35)$$

여기서 n_V 와 n_I 는 표면에서 수직인 방향으로의 거리인 x 의 함수이고, $\Phi(x)$ 는 표면을 인위적으로 0이라 가정했을 때 각 위치에서의 정전 퍼텐셜을 의미하다. 그리고 결정의 전체를 봤을 때 전하 중성조건을 만족해야 하기 때문에

$$\left(n_s - \frac{1}{2}N_s\right) = - \int_0^\infty (n_I - n_V) dx \quad (3.36)$$

그리고 퍼텐셜 $\phi(x)$ 는 Poisson 방정식을 만족하므로

$$\nabla^2 \Phi(x) = - \frac{4\pi e}{\epsilon} (n_I - n_V) \quad (3.37)$$

식(3.35)의 마지막 항은 표면자리의 배열 엔트로피(configurational entropy)를 표현한 것이다. 만약 표면 전하 밀도가 작다면 $(n_s - 1/2N_s \ll 1/2N_s)$ 이 항은 상수로 생략가능하다.

식 (3.35)에서 Stirling's 근사법을 이용하고 식(3.36)로부터 δn_s 를 구해서 대입하면 G의 최소화 조건이 다음과 같이 구해 질 수 있다.

$$n_V(x) = N \frac{\frac{1}{2}N_s - \sigma/e}{\frac{1}{2}N_s + \sigma/e} \exp\left(-\frac{\Delta G_V - e\Phi(x)}{kT}\right) \quad (3.38a)$$

$$n_I(x) = N \frac{\frac{1}{2}N_s + \sigma/e}{\frac{1}{2}N_s - \sigma/e} \exp\left(-\frac{\Delta G_I + e\Phi(x)}{kT}\right) \quad (3.38b)$$

이고 여기서 σ 는 전하의 표면 밀도($\sigma = (n_s - \frac{1}{2}N_s)$)이다. 위 식을 다시 정리하면

$$n_V = N \exp\left(-\frac{\Delta G'_V - e\Phi(x)}{kT}\right) \quad (3.39a)$$

$$n_I = N \exp\left(-\frac{\Delta G'_I + e\Phi(x)}{kT}\right) \quad (3.39a)$$

이고 이때 ,

$$\Delta G'_V \equiv \Delta G'_V - kT \ln A_V, \quad A_V \equiv \frac{\frac{1}{2}N_s - \sigma/e}{\frac{1}{2}N_s + \sigma/e} \quad (3.40a)$$

$$\Delta G'_I \equiv \Delta G'_I - kT \ln A_I, \quad A_I \equiv \frac{\frac{1}{2}N_s + \sigma/e}{\frac{1}{2}N_s - \sigma/e} \quad (3.40b)$$

이다.

앞서 표면전하의 크기에 제한을 두었기 때문에 결정의 표면으로부터 무한히 먼 거리에서 전하 밀도는 0이 된다. 식(3.39)에서 $n_I = n_V$ 라고하면 전하 밀도가 0인 상태의 정전 퍼텐셜 Φ_∞ 을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Phi_\infty = \frac{1}{2e}(\Delta G'_V - \Delta G'_I) \quad (3.41)$$

우리가 선택한 표면과 벌크의 정전 퍼텐셜을 알기 위해서는 전하밀도 σ 알아야 하지만 $\sigma \ll N_s$ 인 경우 식(3.41)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Phi(\infty) = \frac{1}{2e}(\Delta G_V - \Delta G_I + kT \ln 2) \quad (3.42)$$

그리고 표면에서부터 거리에 따른 퍼텐셜의 변화는 Fig.6.7에 개략적으로 나타내었다.

Fig. 3.11. (a)와 같이 표면 근처에서 W_I 와 W_+ 에너지레벨이 굽어있고 W_+ 는 표면 근처에서 Ag의 화학퍼텐셜과 같은 수준으로 이동하였다. 큰 결정에서 Ag의 화학 퍼텐셜은 표면에서 변화가 없기 때문에 공간전하층에서의 정전 퍼텐셜 변화는 오로지 표면 결합에너지 W_+ 에 기인하게 된다. 하지만 온도가 높아지면 격자내부에 결합 농도가 충분히 높아져서 표면에 Ag이온 화학퍼텐셜을 표면 결합에너지 W_+ 로 유지하고 할 수 있을 만큼 충분히 Ag이온을 수용할 수가 없게 되고 공간전하층의 정전퍼텐셜차이는 Fig. 3.11. (b)와 같이 감소하게 된다.

3) Schottky 형태의 결합 구조를 갖는 이온결정

Schottky형태의 결합 구조를 갖는 이온결정도 경우에 앞서 논의했던 단일원소 결정이나 AgCl의 경우와 유사한 점이 많다. 만약 음이온과 양이온 빈자리 결합의 생성위치에 관계없이 내부에 두 결합의 농도가 동일하다면 앞서 논의한 단일소 결정의 경우와 동일하다.

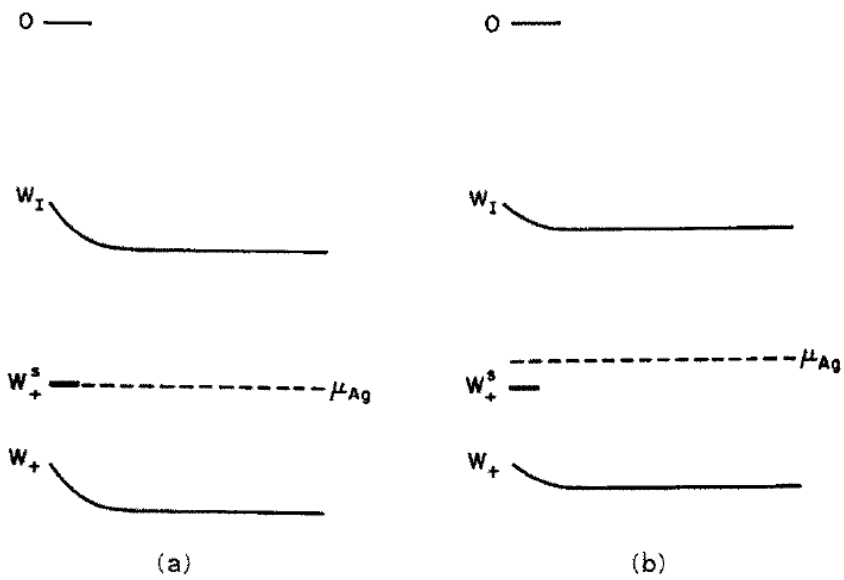


Fig. 3.11. Schematics of energy diagram (a) at low T , high N_s (b) high T , low N_s [81]

Schottky 형태의 결함 구조를 갖는 NaCl 결정에 대하여 $-W_+$ 와 $-W_-$ 를 격자 내에서 각각 빈자리 결함을 남기고 양이온과 음이온을 제거하는데 필요한 에너지라고 하고 $-W_+^s$ 와 $-W_-^s$ 를 결정의 표면에서 각각 양이온과 음이온을 제거하는데 필요한 에너지라고 하자. 표면에서 실제로 이온 교환이 일어나 결함이 생성되고 제거되는 위치로 여기서도 kink 자리를 가정하면 앞절에서처럼 단위 면적당 표면의 kink의 전체 자리수를 N_s 라 할 수 있다.

일반적으로 $W_+ \neq W_-$ 이고 $W_+^s \neq W_-^s$ 이지만 각각은 다음과 같은 식으로 연관되어 있다.

$$W_+^s + W_-^s = W_L \quad (3.42a)$$

$$-(W_+ + W_-) + W_L = \Delta G_s \quad (3.42b)$$

여기서 W_L 은 결함이 없는 완벽한 결정 상태의 이온쌍당 결함 에너지이고 ΔG_s 는 Schottky 결함 쌍을 생성할 때의 자유에너지 변화이다. 표면 효과를 무시한 단위 부피당 자유에너지는

$$G = W + n\Delta G_s - 2kT \ln \left(\frac{(N+n)!}{N!n!} \right) \quad (3.43)$$

와 같고 이때 N 은 양이온과 음이온의 수 그리고 n 은 단위 부피당 빈자리 결함쌍의 수이다. $(\partial G / \partial n)_{T,P,N} = 0$ 이라고 하면

$$\frac{n}{N} = \exp \left(\frac{\Delta G_s}{3kT} \right) \quad (3.44)$$

를 얻을 수 있고 Na와 Cl의 화학퍼텐셜은 다음과 같다.

$$\mu_{Na} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{Na}} \right)_{T, P, N_{Cl}, n_-}, \quad \mu_{Cl} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_{Cl}} \right)_{T, P, N_{Na}, n_+} \quad (3.45)$$

여기서 n_+ , n_- , N_{Na} , N_{Cl} 은 각각 양이온 빈자리 수, 음이온 빈자리수, 단위 부피당 Na이온의 수, 단위 부피당 Cl 이온의 수 이다. 식 (3.43), (3.44), (3.45)로부터

$$\mu_{Na}^+ = -W_+ + \frac{1}{2}\Delta G_s, \quad \mu_{Cl}^- = -W_- + \frac{1}{2}\Delta G_s \quad (3.46)$$

의 관계를 구할 수 있고 Fig. 3.12에 나타내었다.

식(3.42)과 (3.46)로부터 알 수 있듯이 양이온과 음이온에서 표면 레벨과 화학퍼텐셜의 에너지차이는 크기가 같고 부호가 반대이다. 전하분포와 표면과 바대의 정전포텐셜 차이에 관한 설명은 앞절의 Frenkel 경우와 같다. 단위 표면적당 결정이 자유에너지는

$$G = W + \int_0^\infty \left[\Delta G_+ n_+ + \Delta G_- n_- + \frac{1}{2} e(n_- - n_+) \Phi(x) \right] dx - kT \ln \left[\frac{(N+n_+)! (N+n_-)!}{N! n_+! N! n_-!} \right] - kT \ln \frac{N_s!}{(N_s - n_s)! n_s!} \quad (3.47)$$

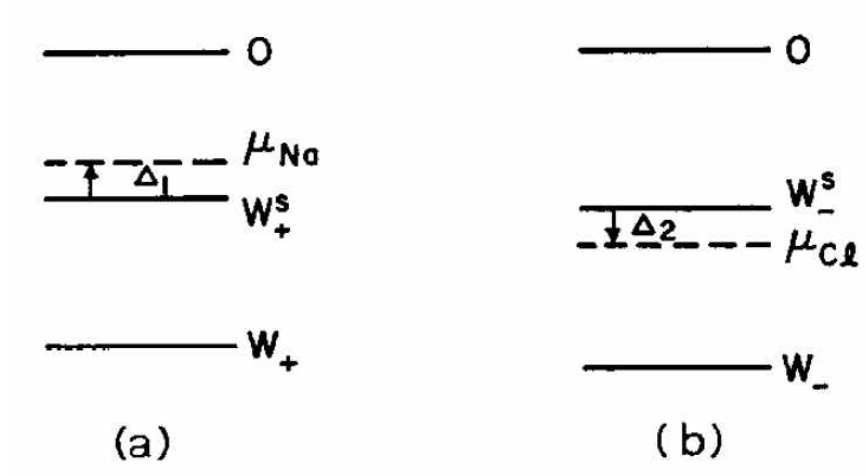


Fig. 3.12. Schematics of energy diagram for NaCl crystal.[81]

여기서 n_+ 와 n_- 는 x 의 함수이며 n_s 는 양이온이 차지하고 있는 kink 자리의 수이다. Frenkel 경우와 마찬가지로 전체 전하 중성 조건을 사용하면,

$$(n_s - \frac{1}{2}N_s) = \int_0^\infty (n_+ - n_-)dx \quad (3.48)$$

이고 전하 밀도 $\sigma \ll 1/2N_s$ 이면 표면과 바대의 정전포텐셜 차이는 다음과 같다

$$\Phi(\infty) = \frac{1}{e}(\mu_{Na} - W_+^s) = -\frac{1}{e}(\mu_{Cl} - W_-^s) \quad (3.49)$$

그러므로 Fig. 3.13와 같이 화학퍼텐셜과 표면의 에너지 레벨은 일치하고 충분히 온도가 높아지면 이를 유지하기 위해 필요한 전하의 양이 kink 자리 수 보다 많아지게 되어 정전포텐셜의 절대값이 Frenkel 경우처럼 작아진다.

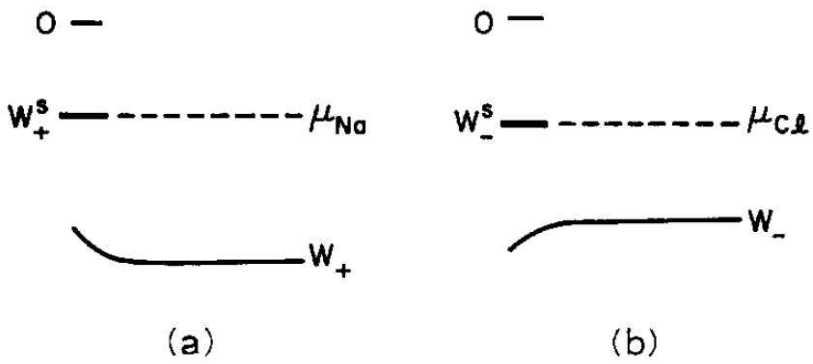


Fig. 3.13. Schematic diagrams of energy levels (a) Na ion (b) Cl ion.[81]

3.6. 공간전하층에서 세리아계 물질의 전기 전도도

세리아는 전자와 산소빈자리를 각각 전자 전하 전달자와 이온 전하 전달자로 하는 전자전도성과 이온전도성을 모두 지니는 혼합전도체이다 (Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC). 이러한 혼합전도체의 전기전도도(σ_{total})는 다음과 같이 전자 전도도(σ_e)와 이온전도도(σ_{ion}) 두가지 부분 전도도의 합으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{total} = \sigma_{ion} + \sigma_{el} = |z_{ion}|e_0\mu_{ion}c_{ion} + e_0\mu_{el}c_{el} \quad (3.50)$$

여기서 $|z|e_0$ 는 전하량, μ 는 이동도, c 는 각각 전하의 농도를 나타낸다. 식(3.50)에서처럼 각각의 부분 전기 전도도는 각 전하 전달자들의 전하량과 이동도 전하농도의 곱으로 주어진다. 다결정 재료내의 국부적 농도 불균형이나에 따른 전기 전도도의 변화를 1차 근사법을 가정하고 전하 농도 분포를 $c_i(r)$ 이라고 하면 국부영역에서의 전기 전도도는 다음과 같다

$$\sigma_i(r) = |z_i|e_0\mu_i c_i(r) \quad (3.51)$$

미세구조 변화에 따라 전하의 이동도 변화는 작으므로 공간전하층의 전기전도기구 역시 식(3.51)를 따른다고 가정해도 무방하다. 대전된 결정립계 부근의 공간 전하층에서의 전하 농도 분포를 계산하기 위하여 액체 전해질의 Gouy-Chapman[82] 이론의 식 전개를 채용하였다. 이 모델은 실제로는 K. L. Kliewer et al.[80]의 공간전하모델

과 같다.

만약 바대상의 전하 농도가 c_{i0} 이라고 하면 기준점으로부터 거리 r 에서의 농도는 다음과 같이 기준점과의 Coulomb 에너지를 반영해 점결합의 농도를 계산하는 Boltzmann factor에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{c_i(r)}{c_0} = \exp\left(-\frac{z_i e_0 \Phi(r)}{k_B T}\right) \quad (3.52)$$

그리고 정전퍼텐셜 함수의 곡률은 Poisson 방정식으로부터 부분 전하 밀도(local charge density, ρ)를 구하여 얻을 수 있다.

$$\nabla^2 \Phi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon \epsilon_0} = -\frac{\sum_i z_i e_0 c_i(r)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3.53)$$

전하밀도는 부분 결합 농도에 의해 주어지기 때문에 식 (3.52)과 (3.53)를 결합하여 Poisson-Boltzmann 미분 방정식을 만든다. 이때 평면 입계(planer boundary)와 비대칭 전해질(asymmetric electrolyte)을 가정하면 다음 식과 같이 1차원 미분방정식의 해를 구할 수 있다 [6.21].

$$\Phi(x) = \frac{2k_B T}{z e_0} \ln \left(\frac{1 + \Theta \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)}{1 - \Theta \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)} \right) \quad (3.54)$$

여기서 λ 와 Θ 는 각각 Debye 길이와 형상인자(profile parameter)를 뜻하며 다음과 같이 표현된다.

$$\lambda = \left[\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{\sum_i (z_i e_0)^2 c_{i0}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \Theta = \tanh\left(-\frac{ze_0 \Delta\Phi}{4k_B T}\right) \quad (3.55)$$

Debye 길이는 $x=0$ 에서 대전된 정전퍼텐셜이 $1/e$ 로 감소하는 지점까지의 거리를 뜻하고 형상인자는 계면와 바내 내부의 전체 정전퍼텐셜의 차이와 관련된 인자이다. 최종적으로 식(3.54)과 (3.55)을 결합하면 농도 분포함수를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\frac{c_i(x)}{c_{i0}} = \left(\frac{1 + \Theta \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)}{1 - \Theta \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)} \right)^{2z_i} \quad (3.56)$$

위와 같이 농도 분포 함수의 지수항에 결합 전하(defect charge) z 가 포함되어 있기 때문에 유효전하가 서로 다른 점결함의 경우 공간전하의 효과가 서로 반대로 나타난다. 예를 들어 음으로 대전된 점결함이 공간전하층에 축적되면 양으로 대전된 점결함은 고갈되고 양으로 대전된 점결함이 축적되면 음으로 대전된 점결함이 고갈된다. 또한 점결함의 축적과 고갈은 Fig. 3.14과같이 결합전하의 지수승에 비례한다.

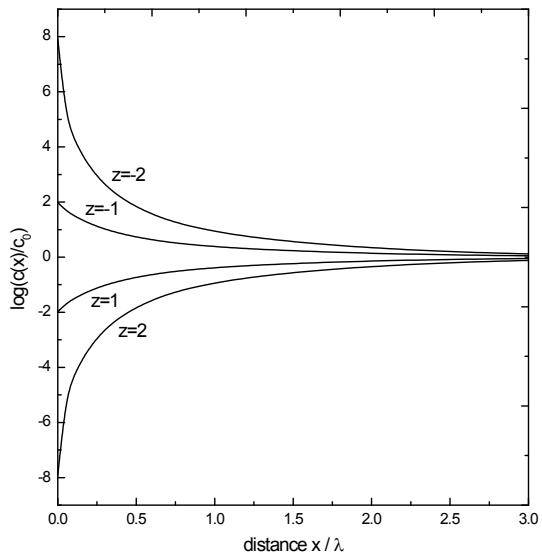


Fig. 3.14. Normalized concentration profiles for point defects of charge z in a space charge potential of $\Delta\Phi=0.5V$.

실제로 공간전하층에서의 전기전도도를 구하기 위해 Maier[6.22]가 제안한 Fig.3.15와 같이 크기가 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 인 bi-crystal의 경우를 예를 들어 계산하여 보자. 우선 면적이 $\Delta x \Delta y$ 인 결정립계에 수직으로 전류를 흘렸을 때의 저항 R^\perp 로부터 다음을 정의한다[6, 83].

$$Z^\perp = R^\perp \Delta y \Delta x = \int_0^d \frac{1}{\sigma(x)} dx \quad (3.57)$$

여기에 식 (3.57)의 농도 분포함수를 우선 $z=-1$ 인 전자에 대하여 대입하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다. [6]

$$Z^\perp = \frac{d-2\lambda}{\sigma_o} + \frac{2\lambda}{\sigma_o} \frac{1+\Theta}{1-\Theta} \quad (3.58)$$

공간전하층 내에서 전자 전기 전도도가 연속적으로 변화하는 효과는 수학적 처리를 통해 평균 전기 전도도가 다음과 같고 두께가 2λ 인 전하층으로 생각할 수 있다[83].

$$\overline{\sigma_{sc}^{-1}} = \sigma_o \frac{1-\Theta}{1+\Theta} \quad (3.59)$$

유사하게 결정립계에 수평으로 전류를 흘려 컨덕턴스 G^\parallel 를 이용하면 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$Y^\parallel = G^\parallel \frac{\Delta z}{\Delta y} = \int_0^d \sigma(x) dx \quad (3.60)$$

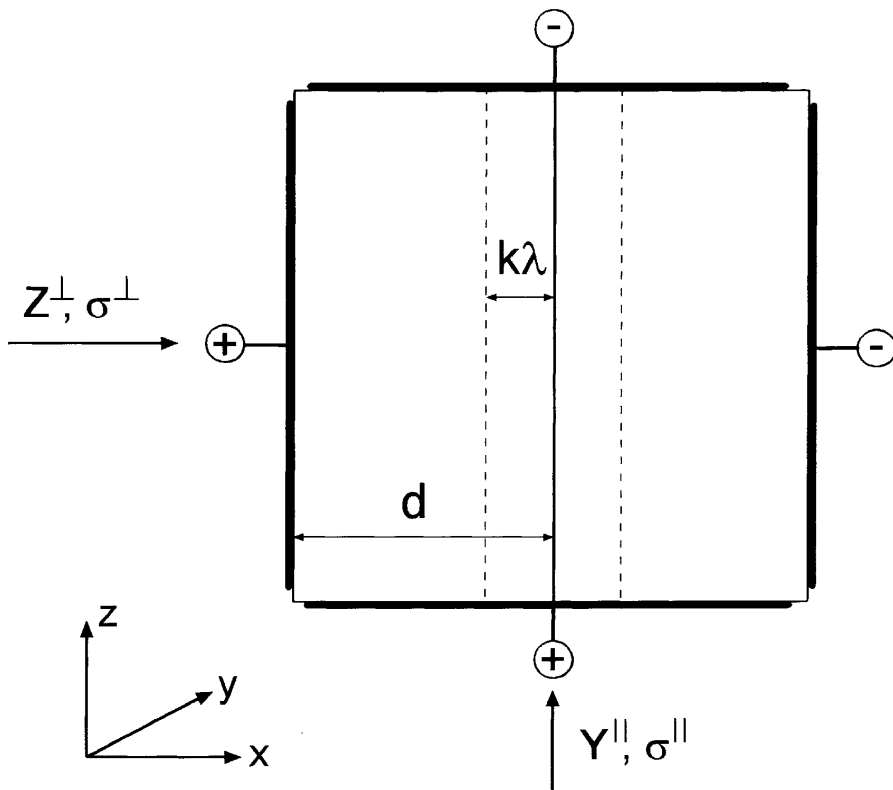


Fig. 3.15. Geometric scheme of a bicrystal measurement of Z^\perp perpendicular and Y^\parallel parallel to a grain boundary[6].

마찬가지로 $z=-1$ 에 대하여 (6.30)의 농도분포함수를 대입하면

$$Y^{\parallel} = (d-2\lambda)\sigma_o + 2\lambda\sigma_o \frac{1-\Theta}{1+\Theta} \quad (3.61)$$

이 식은 위의 식 (3.61)과 동일하게 식(3.62)가 된다. 같은 방법으로 산소이온 빈자리에 의한 산소이온 전도도의 변화를 구할 수 있는데 농도 분포 함수에 $z=+2$ 를 대입하고 결정립계에 수직한 경우에 대하여 정리하면 [6-7, 84]:

$$Z^{\perp,2} = \frac{d - \frac{8}{3}\lambda}{\sigma_o} + \frac{\frac{8}{3}\lambda}{\sigma_o} \frac{1-\Theta^3}{(1+\Theta)^3} \quad (3.62)$$

이고 공간전하층 내에서 연속적으로 변화하는 전기전도도를 갖는 다이를 $8/3\lambda$ 두께의 평균 전기전도도를 갖는 전하층으로 변환하면 다음과 같다.

$$\overline{\sigma_{sc}^{\perp,2}} = \sigma_o \frac{(1+\Theta)^3}{1-\Theta^3} \quad (3.63)$$

결정립계에 수평한 방향으로의 결과는,[6-7, 84]

$$Y^{\parallel,2} = (d - \frac{8}{3}\lambda)\sigma_o + \frac{8}{3}\lambda\sigma_o \frac{1+\Theta^3}{(1-\Theta)^3} \quad (3.64)$$

수직한 경우와 마찬가지로 간단히 정리하면

$$\overline{\sigma_{sc}^{\parallel,2}} = \sigma_o \frac{1 + \Theta^3}{(1 - \Theta)^3} \quad (3.65)$$

이는 수직한 경우의 평균 전기전도도와는 다르다. bi-crystal의 해석을 바탕으로 다결정 재료역시 BLM(Brick Layer Model)을 적용하면 bi-crystal의 연속체로 생각할 수 있으므로 앞에서 계산한 전기 전도도를 적용할 수 있다. Fig.3.16와 같이 다결정 재료에 BLM을 적용하고 공간전하층을 배치하면 결정립크기를 L이라 할 때 공간전하층의 부피비율은 다음과 같이 정의 된다.

$$\Psi_{sc} = 1 - \frac{(L - 2k\lambda)^3}{L^3} \quad (3.66)$$

여기서 k는 $|z|=1$ 이면 $k=2$ $|z|=2$ 이면 $k=8/3$ 이다. Fig. 3.16의 모든 구성부분을 직-병렬 회로로 놓고 정리하여 전체 전기 전도도를 구하면[[6-7, 84]]:

$$\sigma = \frac{\sigma_{sc}^{\perp} \sigma_o + \frac{2}{3} \Psi_{sc} \sigma_{sc}^{\parallel} \sigma_{sc}^{\perp}}{\sigma_{sc}^{\perp} + \frac{1}{3} \Psi_{sc} \sigma_o} \quad (3.67)$$

의 최종식을 얻을 수있다.

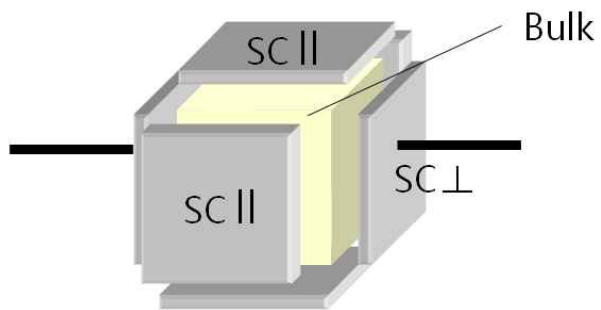


Fig. 3.16. Exploded view of cubic crystal with side length L and surrounded by space charge layers.

4 . 실험방법

4.1 바대 나노 결정립 시편의 제조

나노크기의 결정립을 갖는 시편을 만들기에 앞서 시편 제조에 사용될 원료분말의 특성을 다양한 방법으로 분석하였다.

원료분말을 미국 Nextch사의 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-\delta}$ 조성을 갖는 비표면적 $182m^2/g$ 의 나노 분말을 사용하였다. 분말의 1차 입자 크기는 X-Ray 회절 패턴의 반가폭(FWHM)을 Winfit 프로그램을 통하여 구하여 다음과 같은 Sherrer's식으로 계산한 결과 결정립의 크기는 5nm 정도였고 이는 Fig. 4.1의 TEM 분석 결과를 통하여 다시 확인하였다.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

여기서 d는 입자의 크기 K는 입자의 형상계수로 여기서는 구형 입자를 가정한 0.9를 사용하였다. β 는 반가폭 그리고 θ 는 Bragg 각도를 말한다.

또한 유도 결합 플라즈마 분광법(ICP)을 통하여 분말의 화학적 조성 및 불순물 함량을 분석한 결과 Ce와 Gd의 비율이 Ce:Gd=0.899:0.101로 Gd가 10mol% 첨가된 CeO_2 임을 확인하였다. 또한 기타 불순물의 농도를 Table 4.1 정리하였다. Table 4.1에서 보는 것과 같이 입계에 편석되어 입계의 전기적 특성을 저하시키는

것으로 잘 알려진 Si의 경우 측정 범위 내에서 발견되지 않았으며 위의 성분을 제외한 기타 불순물의 양의 총합이 최대 0.05mol%를 넘지 않는 것을 확인하였다.

나노 결정립 시편의 제조는 전통적인 세라믹 공정 기술을 기반으로 하였다. 우선 원료 분말에 존재하는 조대한 응집체를 분쇄하기 위하여 12시간동안 습식 볼밀링 한 후 건조한 분말을 다시 유발에서 갈아서 사용하였다. 이러한 공정 없이 원료분말을 그대로 사용할 경우 시편 내부에 불균일한 성형 밀도 분포가 존재하게 되어 내부 소결도 차이로 인한 응력에 의해 소결 후 미세한 균열이 발생하게 된다. 분쇄한 분말을 직경 20mm의 디스크형 탄소강 성형틀에 잘 채워 10MPa로 일축 가압하여 가성형 한 후 이를 다시 250MPa로 정수압 성형하여 성형 밀도 ~49%의 성형체를 만들었다.

적합한 소결조건을 찾기 위해 열중량 분석(TGA)과 열기계 분석(Dilatometry)을 하였다. 열중량 분석결과 600°C까지 분말내 수분의 증발과 유기물이 산화되는 과정에서 ~9wt%의 무게 감소가 관찰되었고(Fig. 3.2) 열 기계분석을 통하여 600°C시점에서 시편의 상대 밀도가 70%에 이르고 900°C가 넘으면 90%이상이 됨을 관찰하였다(Fig. 3.3). 두 결과를 종합하면 600°C이전 구간에서는 수분의 증발이나 유기물이 산화되어 생긴 가스가 과량 발생하는 반면 소결은 이미 진행되어 시편 내부에서 발생하는 가스들이 외부로 빠져나갈 통로가 막혀감으로 이 구간에서의 승온 속도가 빠르면 시편 내부의 가스 압력이 높아져서 시편에 균열을 발생 시킬 수 있음을 알 수 있고 이는 실제 실험결과와도 잘 일치 한다.

시편 제작 소결조건은 600°C 구간까지 0.2°C/min의 느린 속도로 충분한 시간을 두고 열처리를 하고 3시간동안 유지하여 본격적으로 소

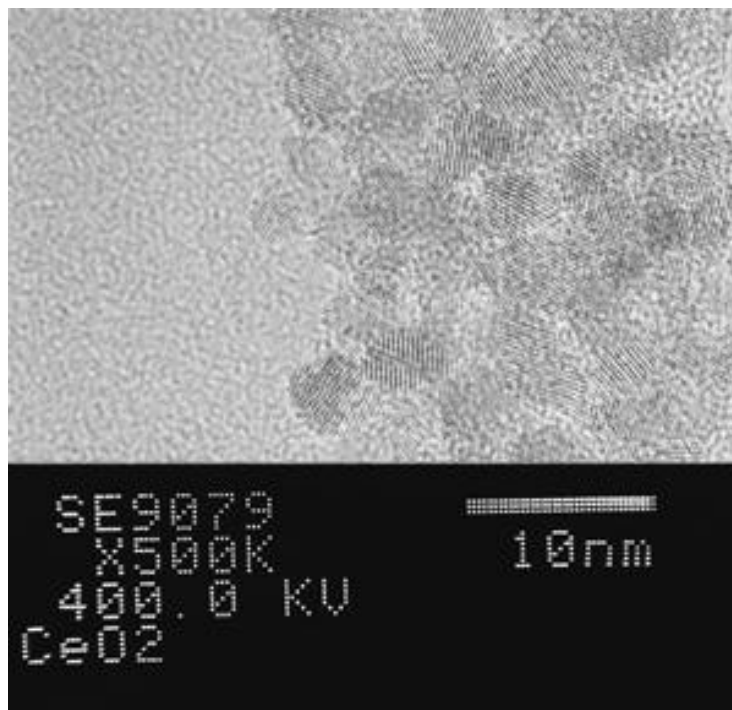


Fig. 4.1. TEM image of nano-powder

Table 4.1. Composition and impurity analysis from ICP

Ce	Gd	Fe	K	Ca	Si	
702768.2	79214.8	35.46	ND	ND	ND	
ND : Ca, Si < 20ppm, K < 100ppm						
Mg	Al	Cr	Mn	Cu	Zn	Ti
53.39	41.35	14.93	2.57	2.76	2.96	ND
ND : Ti < 1ppm						

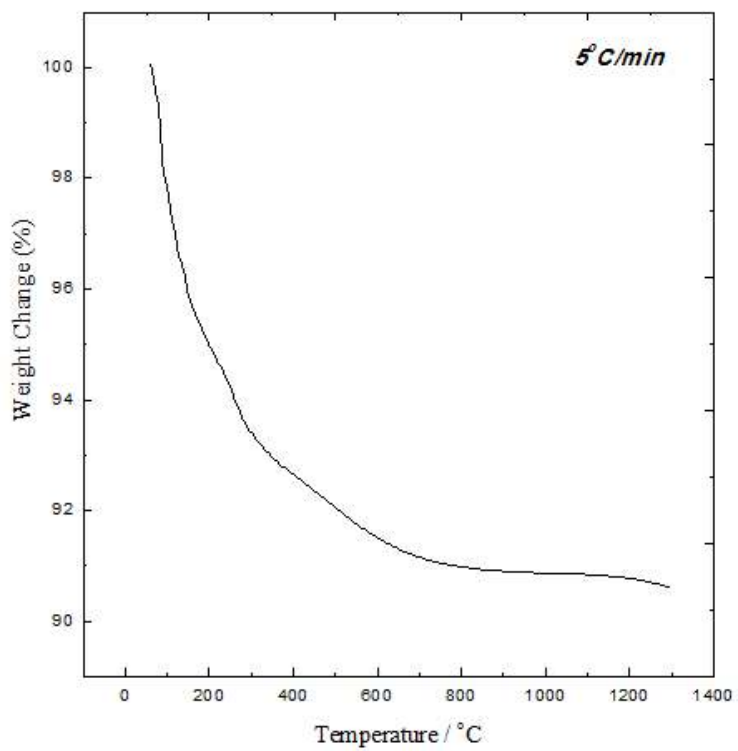


Fig. 4.2. TGA result of GDC nano powder.

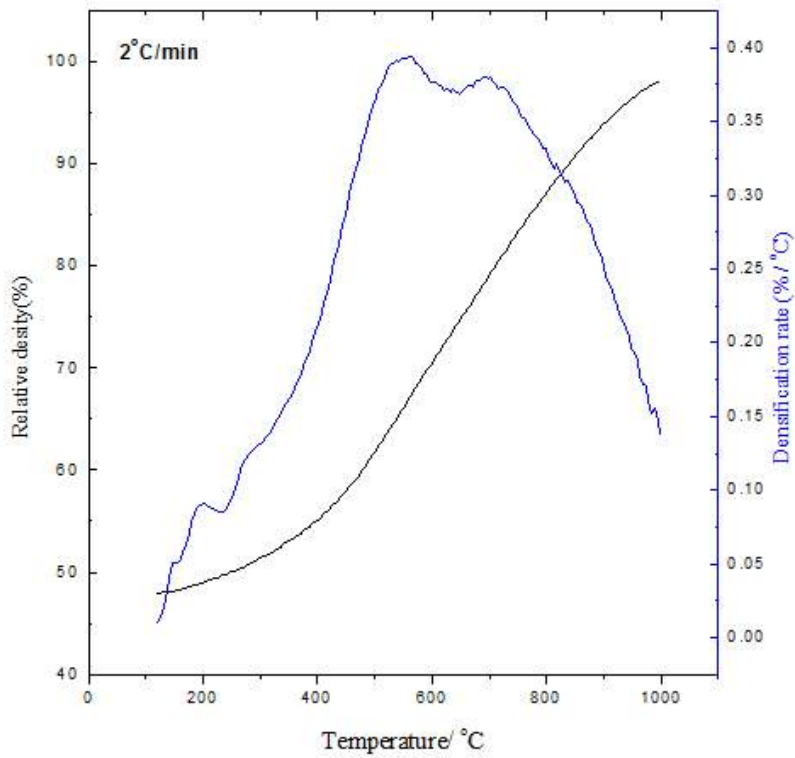


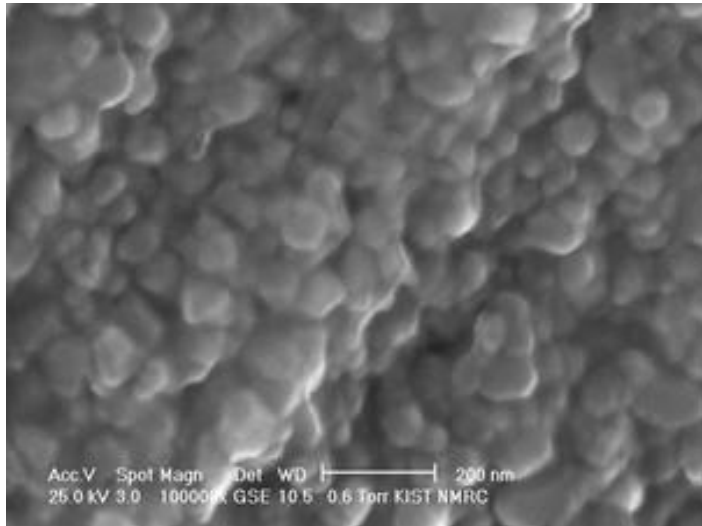
Fig. 4.3. Dilatometry analysis of 250MPa CIP sample.

결이 진행되기 이전에 수증기 및 유기물 가스를 모두 제거하였다. 이후 소결온도까지는 5°C/min의 빠른 속도로 승온하여 소결이 시작되는 온도 구간 내에서 승온 중에 발생하는 입성장을 최소화 하고 서로 다른 크기의 결정립 크기를 갖는 시편을 만들기 위하여 각각 900°C에서 2시간, 1000°C에서 1시간, 1100°C에서 1시간으로 소결 온도를 달리하여 시편을 제작하였다.

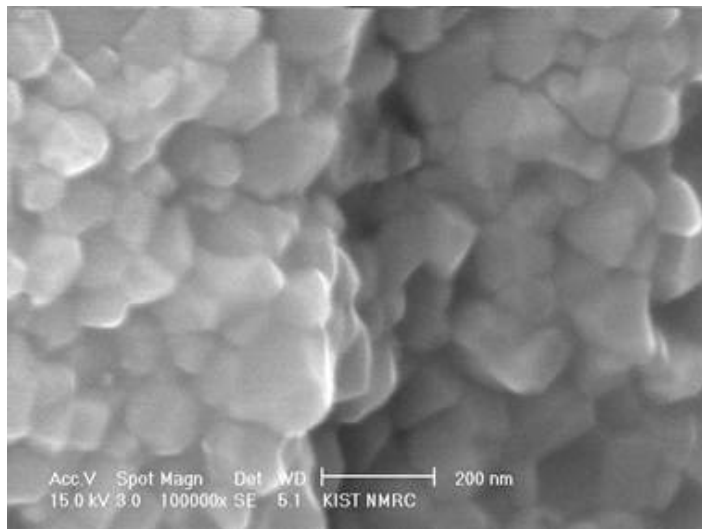
소결이 끝난 각 시편의 밀도를 아르키메데스법을 이용하여 측정하였고 line intercept method를 이용해 SEM사진으로부터 결정립크기를 결정하였다. 그 결과 900°C에서 소결한 시편은 결정립크기 평균 70nm에 상대밀도 94%, 1000°C에서 소결한 시편의 경우 결정립크기 평균 100nm에 상대밀도 97%, 1100°C에서 소결한 시편의 경우 결정립크기 평균 170nm에 상대밀도 98%의 치밀한 구조의 나노결정립 시편을 성공적으로 제조하였다. Fig. 4.4에 시편의 SEM 사진을 나타내었으며 결정립크기의 분포를 Fig. 4.5에 나타내었다.

4.2. 교류 임피던스 분광법을 이용한 전체 전기전도도 측정

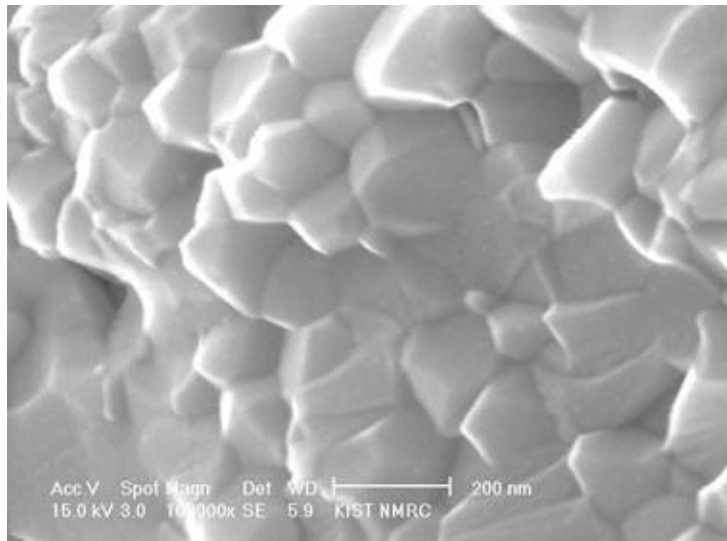
시편의 전기 전도도를 측정하는 방법은 크게 교류 임피던스 분광법과 직류 4단자법이 있다. 교류 임피던스 분광법에서는 시편에 인가하는 교류전압의 주파수를 변화시키면서 전류의 위상변화를 측정하여 복소 임피던스를 얻는다. 이를 설명하기 위한 각 구성 성분의 등가회로에 대입하여 입계, 입경 및 전극등의 구성요소의 저항을 구분하여 낸다. 교류 임피던스 분광법의 가장 큰 장점은 이와 같이 시편



(a)

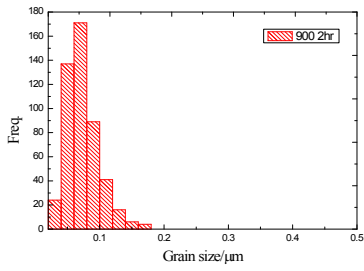


(b)

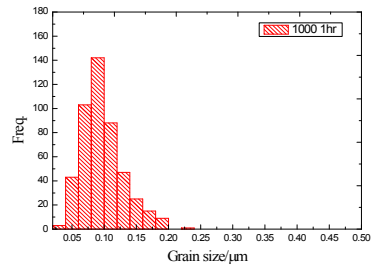


(c)

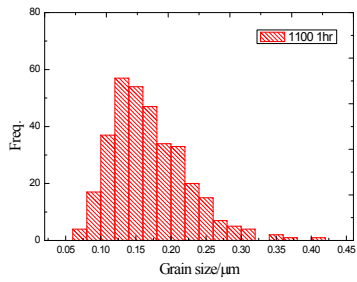
Fig. 4.4. SEM images of sintered samples at different temperature (a)900°C (b)1000°C (c)1100°C



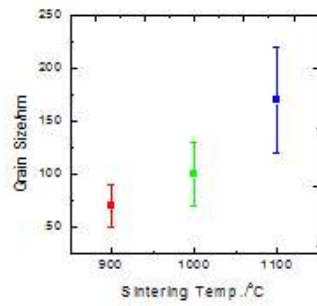
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4.5. Grain size distribution of (a)900°C (b)1000°C (c)1100°C sintered sample and (d) mean grain size

의 각 구성요소들이 전기전도에 기여하는 정도를 구분하여 확인할 수 있다는 점이다. 하지만 교류 임피던스 분광법의 경우 한번의 측정에 소요되는 시간이 길어 연속적인 측정을 통하여 주변 열역학 조건의 변화에 대상계의 전기전도도가 반응하여 변해가는 과정을 관찰하기에는 어려움이 있다. 하여 온도 산소분압등 주변 열역학 조건이 충분한 안정하고 일정한 상태에서만 교류 임피던스 분광법을 적용하였다. 교류 임피던스는 solartron사의 FRA1260을 사용하였으며 측정은 1MHz에서 5Hz까지 200mV의 교류 전압을 인가하여 결과를 얻었으며 측정된 값은 scribner사의 Zview3.0 프로그램을 이용하여 등가회로를 이용하여 Fitting한 결과로부터 시편의 저항을 결정하였다. 전기전도도를 측정하기 위하여 시편을 저속절단기를 사용하여 직육면체로 가공하였으며 시편의 크기는 $2 \times 2 \times 8 \text{mm}^3$ 정도로 가공하였다. 교류 임피던스 분광법으로 측정할 때 전극으로 사용하기 위하여 시편양단에 백금 페이스트(platinum paste, ESL)를 도포하고 백금망(Platinum gauze, 100mesh, Aldrich)을 직사각형으로 백금선을 연결하여 800°C에서 1시간 열처리하여 전극단자를 구성하였다.

전기 전도도를 측정하기 위한 측정 장치는 Fig.3.15과 같은 구조로 제작하였다. 알루미늄 관(#2 O.D=15mm I.D=10mm)에는 시편이 놓일 위치에 그림과 같이 창을 내었으며 이 관의 안쪽에 직경 8mm의 알루미늄 봉을 잘라 제작한 피스톤(#1)을 6mm 알루미늄 관과 연결하였고 그 관의 반대쪽은 스프링으로 눌러 알루미늄 피스톤이 시편을 고정할 수 있게 하였다. 시편의 바로 측면에 S형 열전대(#5, Pt-Pt/Rh10%)를 위치하여 시편의 온도를 정확하게 측정하였다.

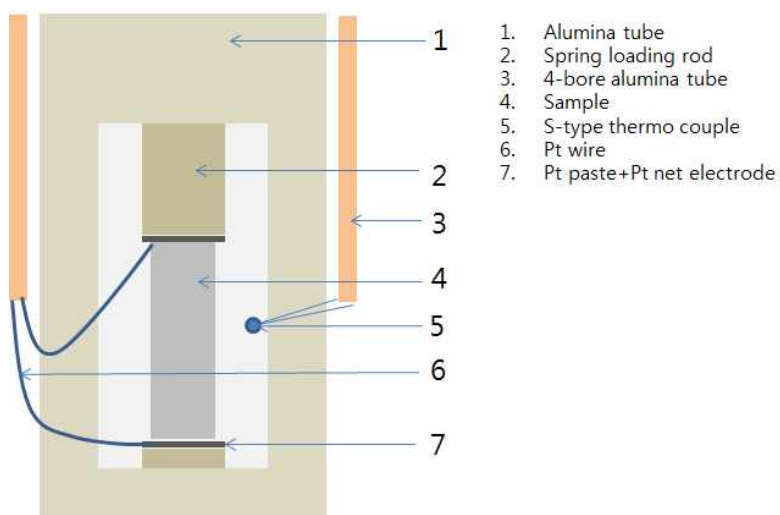


Fig. 4.6. Schematic of electrical conductivity measurement set-up.

4.3 Hebb-Wagner 분극법을 이용한 부분전자 전도도 측정

실제 분극 실험을 위한 cell 및 장치의 구성은 Fig. 4.7과 같다. 시편은 3mm×3mm×1.5mm 정도의 크기로 가공하였으며, 한쪽 면은 1μm 다이아몬드 연마액으로 연마(polishing)한 후 Pt paste를 발랐다. 그 위에 50μm 두께의 Pt foil을 올리고 압력을 가한 상태에서 1000°C에서 5시간동안 열처리하여 Pt foil을 시편에 붙여주었다. 다른 쪽 면 역시 Pt paste를 바른 후 1000°C에서 1시간동안 열처리하여 기공성의 Pt 전극을 만들었다. Pt foil을 붙인 쪽이 이온 차단 전극이며, 다른 하나가 가역전극이다. 한편 시편과 Pt foil 사이로 산소가 새어 들어가는 것을 막기 위하여 유리분말을 에탄올에 개어서 시편의 옆면과 Pt foil 위에 바른 후 1000°C에서 열처리하여 밀봉하였다. 이렇게 준비된 시편에 다시 한 번 유리 분말을 발라주어서 밀봉을 확실하게 한 후 신호선을 연결하였다. 유리 분말이 완전히 밀봉 효과를 나타내도록 열처리 한 후 곧바로 실험을 시작하였다.

전압은 voltage source(Yokogawa, model 2553)를 이용하여, 0.005~1.8V의 범위에서 일정하게 인가하였다. 시편에 흐르는 전류를 측정하기 위하여 그림에서와 같이 10Ω짜리 표준저항을 직렬로 연결하고, 저항에 걸리는 전압을 digital multimeter(DMM, Keithley, model 196)으로 측정하였다. 분극상태에서 시편의 저항이 최소 1kΩ 이상이므로 시편과 직렬로 연결된 저항 때문에 생기는 오차는 1% 이내라고 할 수 있다. 한편 Fig.4.7의 도시한 것과 같이 이번 실험에서는 다른 언급이 없는 한 potentiostatic method를 이용하였다.

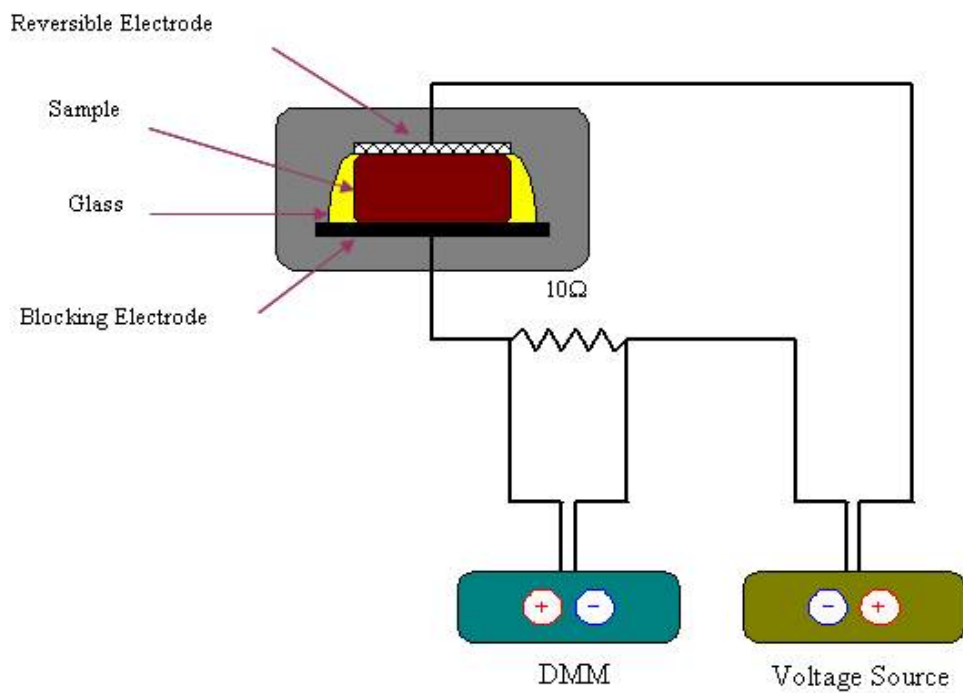


Fig. 4.7. Schematic of polarization cell set-up with ion-blocking electrode

4.4. PLD를 이용한 GDC 박막 제조

증착에 사용된 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (GDC) 타겟은 Nextech(USA)의 GDC 상용분말을 직경 35mm의 원형 탄소강 몰드에 채워 일10MPa로 일축 가압하여 가성형한 후에 이를 다시 150MPa로 냉간 정수압 성형한 뒤에 1500°C까지 분당 3°C로 승온하여 5시간 동안 소결한뒤 다시 분당 3°C로 냉각하여 제조하였다.

박막 증착을 위하여 C-cut 단결정 알루미늄 기판(Al_2O_3 (0001), CrysTec GmbH, German)을 아세톤과 메탄올에서 각각 30초간 초음파 세척하고 질소가스로 남아있는 용액과 먼지를 제거하였다. 기판지지대(substrate holder)에 Ag 페이스트를 발라 알루미늄 기판을 부착 하였다. 이때 Ag 페이스트가 전면에 고루 발라지지 않으면 열전달 차이에 의해 기판에 온도 구배가 발생할 수 있기 때문에 충분한 양의 페이스트를 사용하고 압력을 가하여 기포 없이 부착하였다.

기판과 타겟의 거리는 6cm로 고정하고 로터리 진공 펌프를 이용해 10mTorr 까지 진공을 잡고 이후 터보 펌프를 이용하여 $\sim 10^{-5}$ Torr 까지 진공을 유지하고 기판 지지대 뒷면의 할로겐 램프를 이용해 분당 5°C의 속도로 800도까지 승온 하였다. 보다 정확하게 기판의 온도를 설정하기 위해 기판 지지대에서 기판의 위치에 열전대를 부착하여 온도를 미리 확인하였으며 확인 결과 온도에 따라 설정온도와 기판의 실제 온도에는 20~50°C의 온도차이가 발생하여 이를 보정하여 온도를 설정하였다. 증착시에는 증착 챔버 내부를 8sccm의 산소를 정밀 유량 조절장치(Mass Flow Controller, MKS, USA)로 흘려주면서 자동 압력조절기(GT-400, Genius tech., Korea)로

100mTorr로 유지하였다. 증착에 사용된 레이저는 파장이 248nm인 KrF 엑시머 펄스 레이저(Compex Pro 201F, Coherent, UK)를 5Hz의 주파수로 사용하였다. 타겟에 주사되는 레이저의 에너지 밀도는 $4\text{J}/(\text{cm}^2\text{-pulse})$ 로 초점렌즈 앞단에서 마스크를 이용하여 에너지가 균일한 중심부만 걸러내어 에너지 분포가 불균일한 외곽부분은 사용하지 않았다. 타겟의 거리를 조정하여 레이저가 주사되는 면적을 정하고 증착을 하기에 앞서 진공 챔버 내부에서 에너지미터로 주사되는 에너지의 총량을 구하여 에너지 밀도를 확인하였다. 고른 증착면을 확보하기 위하여 증착시에는 타겟과 기판을 일정한 속도로 회전시키면서 증착하였으며 증착전에는 타겟 표면부의 이물질 등을 제거하기 위해 기판 앞에 가림막을 내린 상태에서 5Hz로 50초간 타겟에 주사하였다.

증착된 박막의 두께는 증착시간은 달리하여 조절하였으며 증착 후에는 역시 분당 5°C 로 냉각 하였으며 냉각시에는 압력을 400Torr로 유지하였다.

4.5. GDC 박막의 전기전도도 측정

박막의 전기 전도도 측정에는 교류 2단자 임피던스 분광법을 사용하였다. 고저항 측정시 기기 내부 저항으로 인해 발생하는 오류를 방지 하고자 주파수 반응 분석기(FRA SI1260, Solartron, UK)와 유전체 접속기(Dielectric interface SI1296, Solartron, UK))를 연동하여 사용하였다.

일반적인 방법에 따라 백금선을 박막시편에 감아서 연결하는 경우

박막이 손상되기 쉽고 박막과의 접촉이 원활하기 못하기 때문에 본 실험에서는 Fig. 4.8와 같이 고순도 알루미나를 가공하여 지지대로 사용하고 금속 마스크를 사용하여 박막에 백금 전극층을 양단에 구성하였다. 그리고 백금선을 고정하고 이를 백금 코팅층과 전기적으로 연결하기 위하여 Ag 페이스트를 이용하였다. 고저항 박막의 측정에서는 주변 장치에 의한 스트레이 임피던스 (stray impedance)를 고려해야 하기 때문에 박막이 증착 되지 않은 알루미나 단결정 기판만을 부착한 상태에서 온도에 따른 저항을 사전에 측정하고 이와 측정 결과를 비교하여 주변 장치에 의한 간섭 효과가 있는지 유무를 확인하였다[85]. 전기 전도도 측정은 공기중에서 온도 범위 70 0℃ ~500℃구간에서 측정하였다.

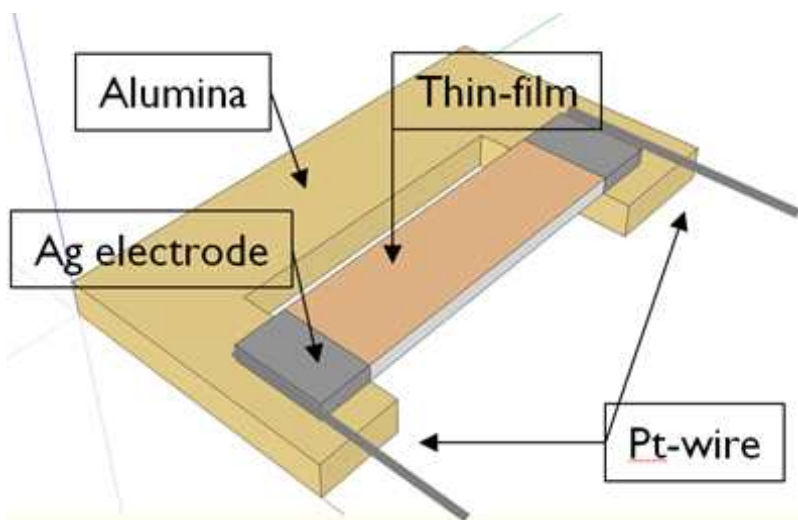


Fig. 4.8. Experimental set-up for electrical conductivity measurement.

4.6. Ab-initio법을 이용한 격자변형과 전기적 특성 변화 계산

세리아계 박막에서 격자변형이 전기적 특성에 미치는 영향을 효과적으로 알기 위해 최근 계산의 정확성과 신속성으로 주목 받고 있는 ab-initio법을 이용하여 이방성 격자 변형 상태에서의 산소이온 이동 활성화에너지를 계산하였다.

제한된 시간과 자원을 효율적으로 사용하고자 순수 세리아 격자를 대상으로 하였고 전체 에너지 유사전위 계산을 수행하기 위하여 Vienna ab initio simulation package(VASP)[86-89]를 사용하였다. 이 상용 소프트웨어는 Wien 대학의 Kress와 hafner가 1993년에 처음 공개하였다. LDA(Local density approximation), GGA(Generalized gradient approximation) 유사 전위 방식과 Projector-augment wave(PAW)[90-91] 방식을 모두 지원하는 장점이 있으며, 전하밀도, 상태밀도, 밴드구조 등 다양한 처리용 기본데이터를 생성하기 때문에 전자 구조 계산용으로 널리 쓰이고 있다.

본 연구에서도 세리아 시스템의 계산은 GGA를 이용한 PBE(Perdew-Burke-Emzerf)분석 방식을 교환상관관계 에너지 함수(exchange-correlation energy function) 계산에 적용하고 밀도함수이론(Density functional theory, DFT)을 통하여 얻었으며 일관성 전자 밀도함수(self-consistent electronic density function)와 전체 에너지는 평면 파동 기초(plane-wave basis)의 끝단 에너지(cut-off energy)를 450eV로 하는 PAW를 적용한 GGA+U를 통해 얻었다.

여기서 각각 정전기적 상호작용과 교환 상호작용을 반영하는 U와

J는 하나의 변수로 두었으며($U_{\text{eff}}=U-J$) 그 값이 세리아의 격자상수 비율을 잘 만족하는 5.3으로 정하였다. 세리아의 격자는 실제 실험에서 박막성장이 (111)면이 우세하게 성장하기 때문에 Fig. 4.9과 같이 표면이 (111)되도록 격자의 방향을 조정하여 구성하였다.

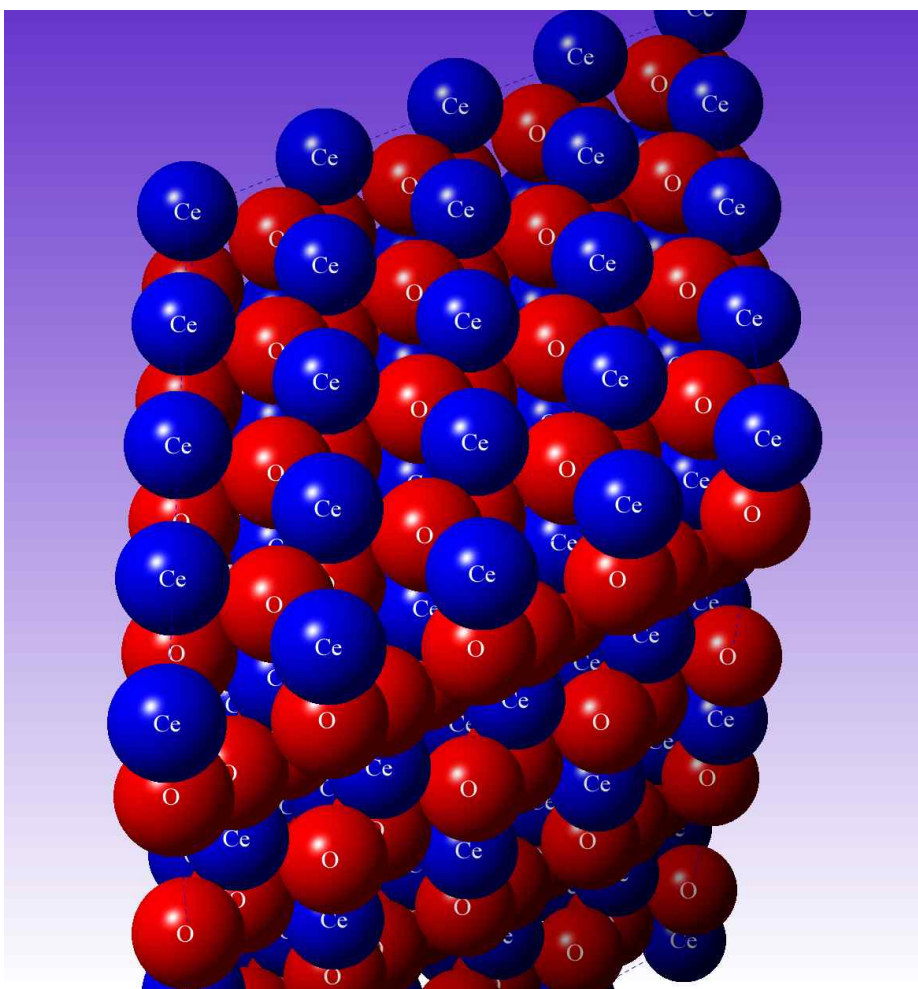


Fig. 4.9. Schematic of (111) oriented ceria lattice for ab-initio calculation.

4.7. 나노결정립 세리아계 박막의 제조

나노결정립의 전기적 물성을 평가하기 위해서는 치밀한 구조의 시편이 필요하고 시편의 결정립계와 공간전하층의 특성이 외부 불순물에 매우 민감하기 때문에 외부 오염을 가능성을 최소화한 시편의 제조 공정이 필요하다. 박막공정은 이 두가지의 조건을 모두 만족시킬 수 있는 우수한 공정법이지만 결정성 확보를 위해서는 주로 고온에서 증착 되는데 이때 결정립의 형상이 column의 형상을 띄기 쉽고 특정 방향으로 선택적으로 성장하기 쉽기 때문에 일반 세라믹 다결정 시편과의 비교가 어렵다. 하지만 세리아의 경우 상온에서 증착되어도 결정성이 확보되기 때문에 이러한 박막공정의 단점을 극복하고 다 결정성의 나노 결정립 시편을 얻을 수 있다. 그래서 본 연구에서는 PLD를 이용한 상온 증착 세리아 박막으로 치밀한 구조의 나노결정립 세리아를 제조하고 그 전기적 특성을 분석하고자 한다. 증착에 사용된 CeO_2 타겟은 고순도(kojundo, Japan)사의 5마이크론 이하크기의 분말을 직경 35mm의 원형 탄소강 몰드에 채워 일 10MPa로 일축 가압하여 가성형한 후에 이를 다시 150MPa로 냉간 정수압 성형한 뒤에 1600°C까지 분당 3°C로 승온하여 5시간 동안 소결하고 다시 분당 3°C로 냉각하여 제조하였다. 소결 과정 중 외부 불순물의 침투를 막기 위하여 성형체를 고순도 알루미늄 도가니에 담아 원료 분말로 완전히 덮어 주었다. 소결 후에도 혹시나 표면에 있을지 모를 불순물의 제거를 위하여 타겟 표면에서 5mm가량 연마하여 시편의 두께 방향으로 중간 부분이 노출 되도록 하였다.

박막 증착을 위하여 단결정 MgO 기판(MgO(100), CrysTec

GmbH, German)을 아세톤과 메탄올에서 각각 30초간 초음파 세척하고 질소가스로 남아있는 용액과 먼지를 제거하였다. 기판지지대(substrate holder)에 카본양면 테이프를 이용하여 기판 지지대의 정중앙에 부착하였으며 기판과 타겟의 거리는 6cm로 고정하고 로터리진공 펌프를 이용해 10mTorr 까지 진공을 잡고 이후 터보 펌프를 이용하여 $\sim 10^{-5}$ Torr까지 압력을 낮추었다. 증착 중에는 3sccm의 산소를 정밀 유량 조절장치(Mass Flow Controller, MKS, USA)로 흘려주면서 터보 펌프 앞단의 쓰로틀 밸브(throttle valve)를 조절하여 10mTorr를 유지하였다. 증착에 사용된 레이저는 파장이 248nm인 KrF 엑시머 펄스 레이저(Compex Pro 201F, Coherent, UK)를 5Hz의 주파수로 사용하였다. 타겟에 주사되는 레이저의 에너지 밀도는 $4\text{J}/(\text{cm}^2\text{-pulse})$ 로 초점렌즈 앞단에서 마스크를 이용하여 에너지가 균일한 중심부만 걸러내어 에너지 분포가 불균일한 외곽부분은 사용하지 않았다. 타겟의 거리를 조정하여 레이저가 주사되는 면적을 정하고 증착을 하기에 앞서 진공 챔버 내부에서 에너지미터로 주사되는 에너지의 총량을 구하여 에너지 밀도를 확인하였다. 고른 증착면을 확보하기 위하여 증착시에는 타겟과 기판을 일정한 속도로 회전시키면서 증착하였으며 증착전에는 타겟 표면부의 이물질 등을 제거하기 위해 기판 앞에 가림막을 내린 상태에서 5Hz로 50초간 타겟에 주사하였다.

증착된 박막의 두께는 20분과 40분으로 증착시간을 달리하여 조절하였다. 그리고 결정립 크기 효과를 확인하기 위하여 같은 시간 증착한 박막을 튜브형 고온 전기로에서 200sccm의 공기를 흘려주면서 1000℃에서 5시간동안 열처리하여 결정립을 성장시킨 후 전기적 물성을 평가하였다.

4.8 세리아계 나노 구조 박막의 전기적 특성분석

박막의 전기 전도도 측정에는 교류 2단자 임피던스 분광법을 사용하였다. 고저항 측정시 기기 내부 저항으로 인해 발생하는 오류를 방지하고자 주파수 반응 분석기(FRA SI1260, Solartron, UK)와 유전체 접속기(SI1296)를 연동하여 사용하였고, 스트레이 임피던스를 고려하여 측정하였으며 온도와 산소 분압을 변화시켜 가면서 전기 전도도를 관찰하였다. 바대 특성과 비교하기 위하여 PLD 타겟과 같은 방법으로 제조한 바대 시편을 함께 측정 하였다. 자세한 정밀한 박막의 전기 전도도 측정에 관해서는 5.2절에서 다시 설명하였다.

4.8.1 기체 혼합을 통한 산소 분압 조절

본 실험에서는 산소 분압에 따른 세리아 박막의 전기적 특성 변화를 측정하고자 산소 분압을 조절하고 이를 측정하는 장치를 사용하였다. 높은 산소 분압 영역에서는 질소/산소를 혼합하여 조절하고 낮은 산소 분압은 일산화탄소/이산화탄소의 혼합 기체를 사용하여 산소 분압을 조절하였다.

N_2/O_2 혼합기체를 정밀 유량 조절기(MFC, Sierra, USA)로 혼합 비율을 조절하여 $-5 < \log(P_{O_2}/atm) < 0$ 범위의 산소 분압을 만들었다. 그보다 낮은 산소 분압은 CO/CO_2 혼합기체를 사용하여 조정하였다. 이때 섞어준 이산화 탄소와 일산화 탄소의 분압과 산소 분압사이의 관계는 다음과 같다 [92].

$$\log P_{O_2} = 2 \log \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \right) - \frac{564800}{2.303 \times 8.3144 T} + \frac{173.62}{2.303 \times 8.3144} \quad (4.2)$$

식(6.36)으로부터 기체 혼합비에 따라 산소 분압이 결정되는 것을 확인할 수 ldT으며, 이를 Fig. 6.13에 도시하였다. 이때 실험적으로 조절 가능한 기체 혼합비는 1000:1 정도가 한계이다. 또한 실험적으로 조절하는 것은 각 기체의 유량이므로 정확한 분압의 비와는 차이가 있을 수 있다. 그러므로 정확한 산소 분압의 측정을 위하여 YSZ 산소 센서를 사용하였다.

YSZ 산소 센서의 경우 그 위치를 시편이 위치한 chamber 내에 두는 경우(in-situ sensor)도 있고, 밖에 따로 전기로를 두어 그 안에 장착하는 경우(ex-situ sensor)도 있다. 두 경우 모두 디지털 전압 측정기 (Digital Multi-Meter, DMM)을 이용하여 읽은 YSZ 양단의 전위차(E)를 다음 식에 대입하여 센서가 느끼는 산소 분압을 구한다.

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^{ref}} \quad (4.3)$$

이때 전위차의 부호는 기준 산소분압쪽이 음으로 정의 된다. 본 연구에서 기준 산소 분압은 특별한 언급이 없는 경우 공기로 고정하였다. YSZ 센서를 chamber 내부에 두는 경우 위의 식에서 구한 산소 분압이 그대로 시편이 느끼는 산소 분압이지만, 외부에 별도의

전기로를 구성하여 YSZ 센서를 구성하는 경우는 상황이 달라진다. N_2/O_2 의 혼합기체를 사용하는 경우는 센서를 내부에 두는 경우와 마찬가지로 센서에서 측정된 산소 분압이 그대로 시편이 느끼는 산소 분압이지만 CO/CO_2 의 혼합 기체를 사용하는 경우는 Fig.6.13에서 볼수 있듯이 온도가 바뀌면 같은 혼합비에서 산소 분압이 바뀌게 된다. 그러므로 외부에서 별도의 전기로를 사용하여 YSZ센서를 사용하는 경우에는 다음과 같은 절차를 거쳐야 한다. 우선 식 (4.3)에서 구한 산소 분압을 식(4.2)에 대입하여 CO/CO_2 의 혼합비를 구한다. 이 혼합비와 따로 측정된 시편의 온도를 다시 식(4.2)에 대입하여 시편이 느끼는 산소 분압을 구하면 된다.

하지만 이와 같은 방법으로도 CO_2/Ar 혼합기체나 CO_2/N_2 혼합기체의 산소 분압은 구할 수 없다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 외부 YSZ 센서의 전기로 온도를 시편의 온도와 정확히 일치 시켜 외부 YSZ 센서로부터 산소 분압을 구하였다.

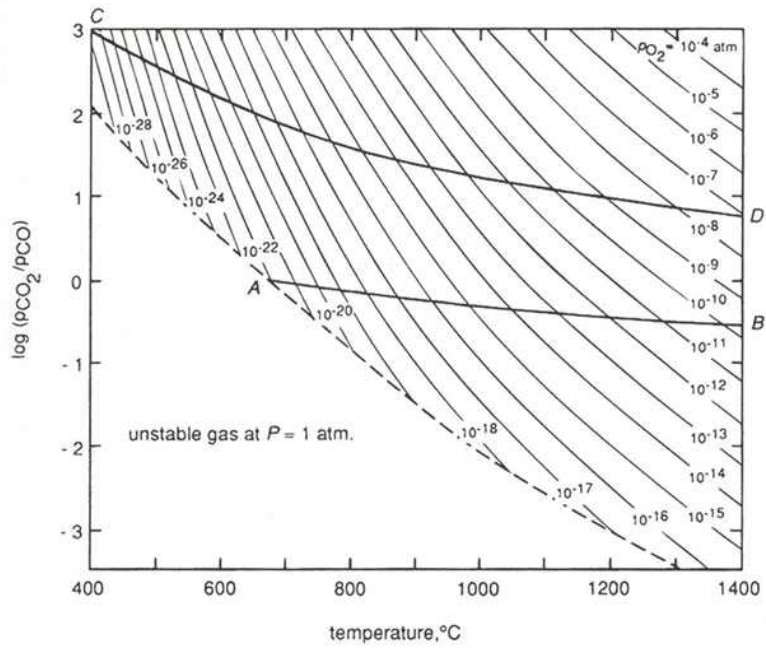


Fig. 4.10. The relationship between the partial pressure of oxygen in a CO_2 - CO gas mixture and temperature [92].

5. 실험결과

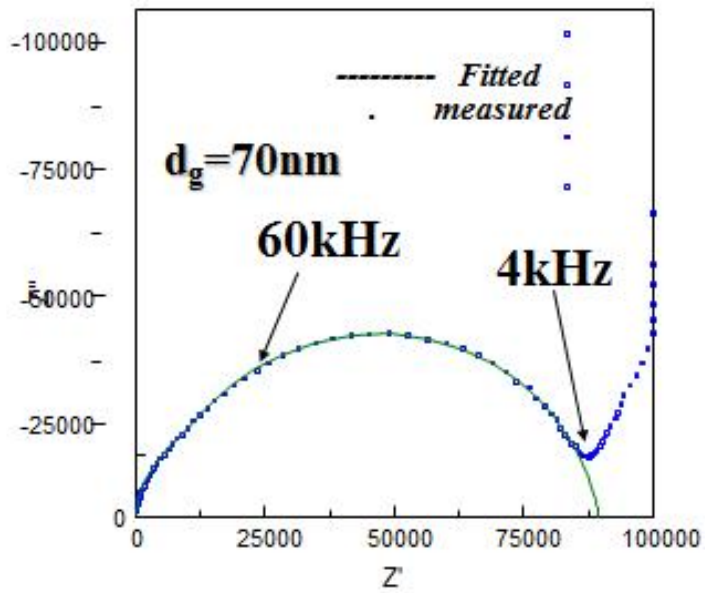
5.1. 바대 나노결정립 GDC의 전기적 특성 분석

5.1.1. 임피던스 분석을 통한 결정립계의 전기적 특성 분석

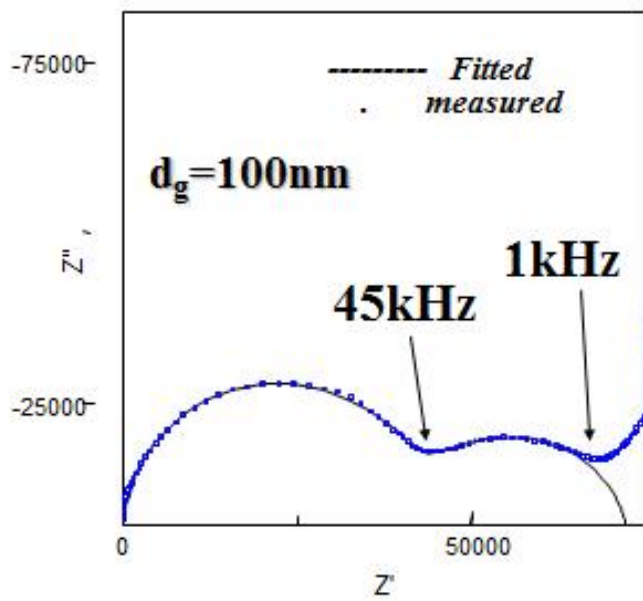
교류 임피던스 분광법을 통해 공기중에서 900°C에서 250°C 구간의 전체 전기 전도도를 결정립 크기가 다른 시편에 대하여 측정하였다.

700°C 이상의 고온부에서는 결정립과 결정립계의 저항과 커패시턴스의 크기가 작아 인덕턴스 성분만 주도적으로 나타났으며 500도 이하의 저온부에서는 결정립계의 임피던스 성분이 분리되어 Fig. 5.1과 같이 전체 저항에서 결정립과 결정립계의 역할을 구분하여 분석할 수 있었다.

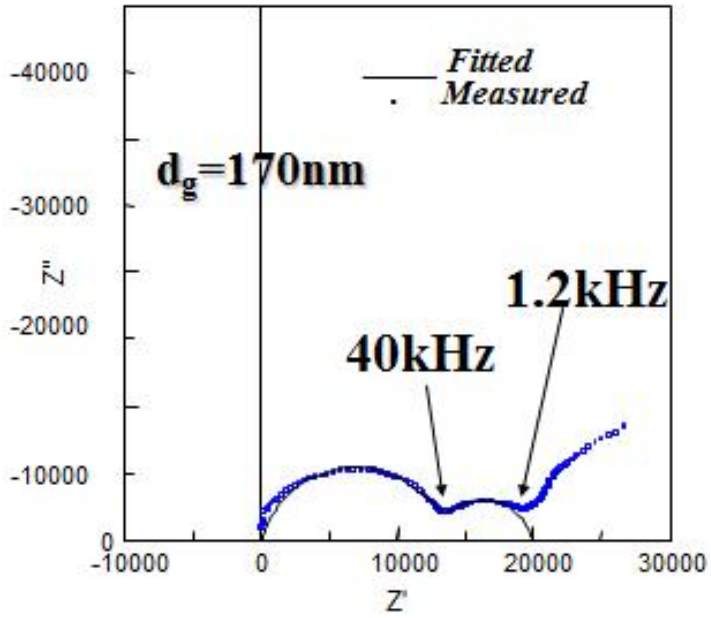
결정립 크기의 변화에 의해 시편의 전기 전도도가 변화 할 수 있는 요인들은 두 가지가 있을 수 있다. 첫 번째는 공간전하층 효과이다. 결정립계로부터 일정한 두께로 분포하고 있는 공간전하층의 전체 결정립에 대한 부피 비율이 결정립크기가 감소할수록 커지고 공간전하층의 전기적 특성이 시편 전체의 전기적 특성을 결정하게 되는 현상이다. 이때 중요한 인자는 공간전하 층의 두께와 결정립크기의 상대적 비율이다. 결정립 크기에 비해 공간전하층의 두께가 짧으면 공간전하층 효과는 무시할 수 있고 반대의 경우 시편의 전기적 특성은 공간전하층에 의해 지배된다. Maier[93] 등에 의해 제안된 결정립 내부의 공간전하층에서 농도의 분포에 관한 식은 다음과 같다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.1. Impedance spectra of (a)70nm (b)100nm (c)170nm grain-sized sample at low temperature.

$$\frac{c_i(x)}{c_i} = \left(\frac{1 + \theta \exp(-x/\lambda)}{1 - \theta \exp(-x/\lambda)} \right)^{2z_i} \quad (5.1)$$

$$\lambda = \left[\frac{\epsilon \epsilon_o R T}{\sum_i (z_i e_0)^2 c_{i0}} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \theta = \tanh \left(- \frac{z e_0 \Delta \Phi}{4 k_B T} \right)$$

λ : Debye length

Θ : profile parameter

z_i : charge valence

ϵ : relative dielectric constant

ϵ_o : dielectric constant at vacuum

c_i : carrier concentration

$\Delta \Phi$: space charge potential

R : gas constant

k_B : Boltzmann constant

이론적 배경에서 설명한 대로 위 식에 따라 입계 부근 공간 전하층에서의 전하 농도 분포를 계산하면 Fig. 5.2과 같다. 또한 이를 바탕으로 온도와 두께에 따른 산소이온 전도도를 계산하면 Fig. 5.3과 같고 결정립 크기 50nm를 가정하여 공간전하 효과 유무에 따른 전기 전도도 변화를 그려보면 Fig. 5.4와 같다.

결과에서 볼 수 있듯이 공간 전하의 분포 두께는 불과 1nm가 되지 않으며 ~50nm 결정립 크기까지는 공간전하층의 효과는 무시할 수 있을 만큼 작은 것을 확인할 수 있었다. 공간전하층의 두께가 이렇게 얇은 경우는 Fig.5.3과 같이 결정립 크기가 5nm 수준이 되어야 산소이온 전도도에 뚜렷한 변화가 생긴다. 다른 문헌에서도 같은 취지의 결과가 [40,94]에 보고 되어있다. A. Tschope et al.[40]는 Gd의 농도에 따른 결정립계의 전기 전도도 분석으로부터 1mol%이상의 Gd 들인 경우 공간전하층이 급격히 감소하여 10mol%가 되면 공간

전하층 효과가 무시할 만한 수준으로 감소한다고 보고하였고 Y. Lei et al.[94]은 TEM 분석을 통해 결정립계 부근의 산소 부정비량 분포와 세륨 양이온의 전자가 분포 분석을 통하여 공간 전하층과 결정립계의 두께가 2nm 수준이라고 보고하였다. 두 번째 결정립 크기 감소에 따라 전기적 특성에 영향을 줄 수 있는 요인은 결정립계의 효과이다. 결정립계에 의한 전기 전도도 변화에 대한 설명에 앞서 우선 결정립 크기 감소에 의한 결정립의 전기 전도도 변화에 대해 먼저 확인할 필요가 있다. 결정립의 크기가 감소할 때 결정립의 물성이 변하지 않는 한 결정립의 전기 전도도는 변화가 없겠지만 시편 내에서 결정립계가 차지하는 부피가 증가함에 따라 결정립의 저항과 시편의 형상계수의 관계로부터 계산한 겉보기 전기 전도도는 변화가 있을 수 있는데 앞서 설명한 Fig. 3.5의 Brick Layer Model에서 보는 것처럼 결정립계의 부피 증가로 인한 결정립의 부피 분율 감소를 다음과 같이 고려하면 된다.

$$\sigma_{grain} = \sigma_{grain}^o (1 - n_{g,b} t_g) = \sigma_{grain}^o \left(\frac{d_g - t_g}{d_g} \right) \quad (5.2)$$

이때 σ_{grain} 는 결정립 크기에 따른 결정립의 전기전도도, σ_{grain}^o 는 단결정의 전기전도도 $n_{g,b}$ 는 단위길이당 결정립계의 개수, d_g 는 결정립의 크기 그리고 t_g 는 결정립계의 폭이다. t_g 를 1nm라 가정하면 결정립 크기가 50nm까지 감소할 때 결정립의 전기전도도는 2% 정도 감소한다. 실제로 결정립의 크기가 100nm와 170nm일 때 임피던스 분광법으로 분리한 결정립의 전기전도도를 비교해 보면 Fig. 5.5과 같이 차이가 크지 않음을 알 수 있다.

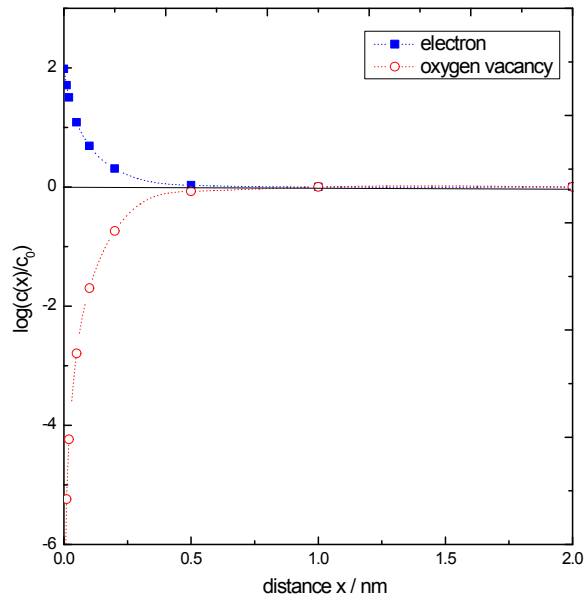


Fig. 5.2. Concentration profile of charge carriers in the presence of space charge layer.

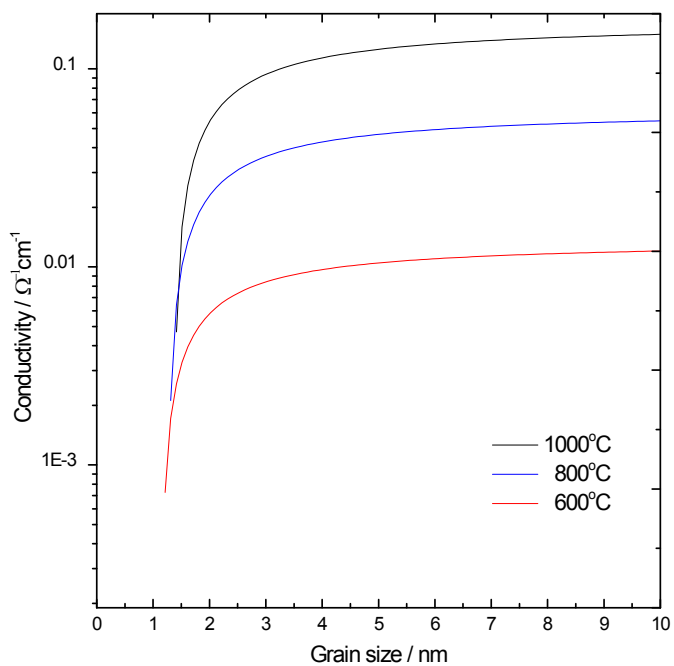


Fig. 5.3. Ionic conductivity variation as a function of grain-size in the presence of a space charge layer.

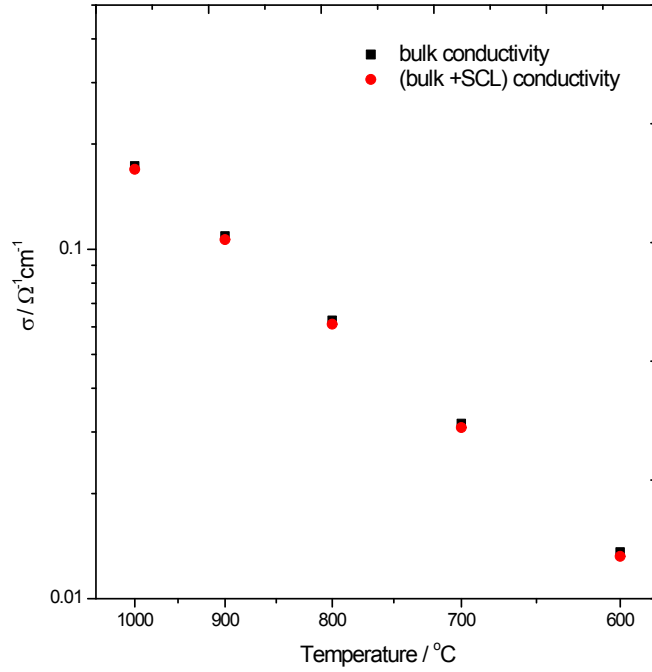


Fig. 5.4. Electrical conductivity change due to the space charge layer effect when the grain-size was assumed as 50nm.

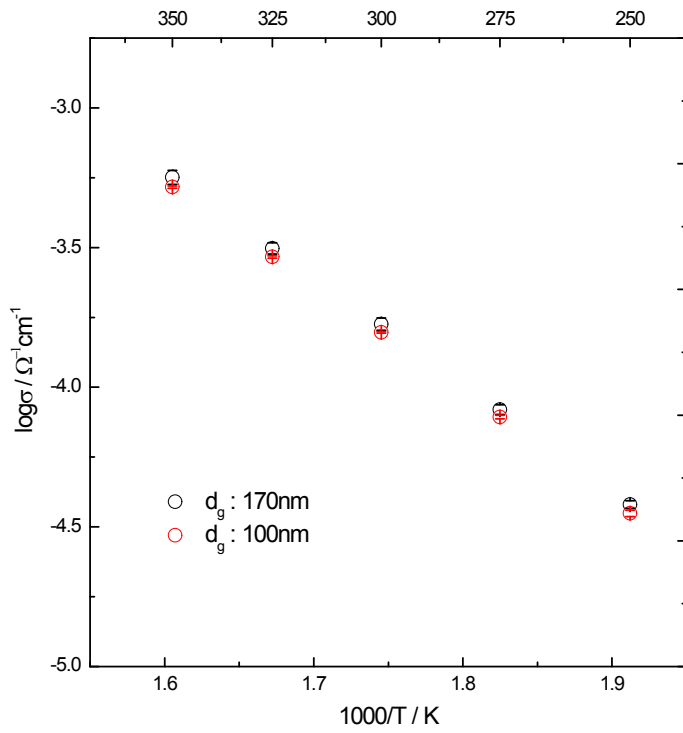


Fig. 5.5. Grain-size dependence of grain conductivity.

그에 반해 결정립계의 저항은 결정립 크기에 반비례하여 결정립계의 단위 길이당 수($n_{g,b}$)가 증가하고 직렬로 연결된 결정립계의 저항은 결정립 크기가 감소할수록 증가한다. 따라서 전체 저항에서 결정립계의 저항이 차지하는 비율이 증가하게 되는데 실제로 Fig. 5.1처럼 결정립계의 임피던스 성분이 분리되는 500도 이하에서 저온부에서 결정립 크기에 따른 임피던스를 복소평면에서 관찰하면 결정립 크기가 감소함에 따라 전체 저항에서 결정립계의 저항이 차지하는 비율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 저항 증가가 전체 전기 전도도에 끼치는 영향을 정량적으로 알기 위하여 결정립계의 저항을 명확하게 분리 할 수 있는 결정립 크기 100nm 시편과 170nm 시편에 대하여 전체 저항에서 결정립계의 저항이 차지하는 비율을 온도의 함수로 Fig. 5.6에 나타내었다. 온도에 따른 결정립계의 저항 변화는 arrhenian 거동을 따르므로 그림에서 결정립과 결정립계가 분리되지 않는 고온부의 경우는 분리가 가능한 저온부의 결과로부터 결정립과 결정립계 저항의 변화를 arrhenian 거동으로 가정하고 저온부의 결과로부터 고온부의 결과를 내삽하여 계산하였다. 앞서 설명한 것처럼 결정립계의 저항의 크기는 $n_{G,B}$ (단위길이당 결정립계의 수)에 비례하기 때문에 그림의 두 시편의 경우 100nm 시편의 $n_{G,B}$ 가 170nm의 그것보다 1.7배 이므로 결정립계의 저항도 1.7배 커야 한다. 두 시편의 결정립과 결정립계의 저항 비율을 온도에 따라 비교해 보면 100nm 시편이 170nm 시편에 비해 평균 1.58 ± 0.08 배 만큼 크게 나타난다. 이는 앞에서 설명한 바와 잘 일치 한다 볼 수 있다. 이를 바탕으로 100nm 결정립크기를 갖는 시편의 결정립계의 저항의 크기를 기준으로 결정립계 효과를 반영하여 결정립 크기에 따른 전기 전도도 변화를 계산 할 수 있다. Fig. 5.7에서 보는

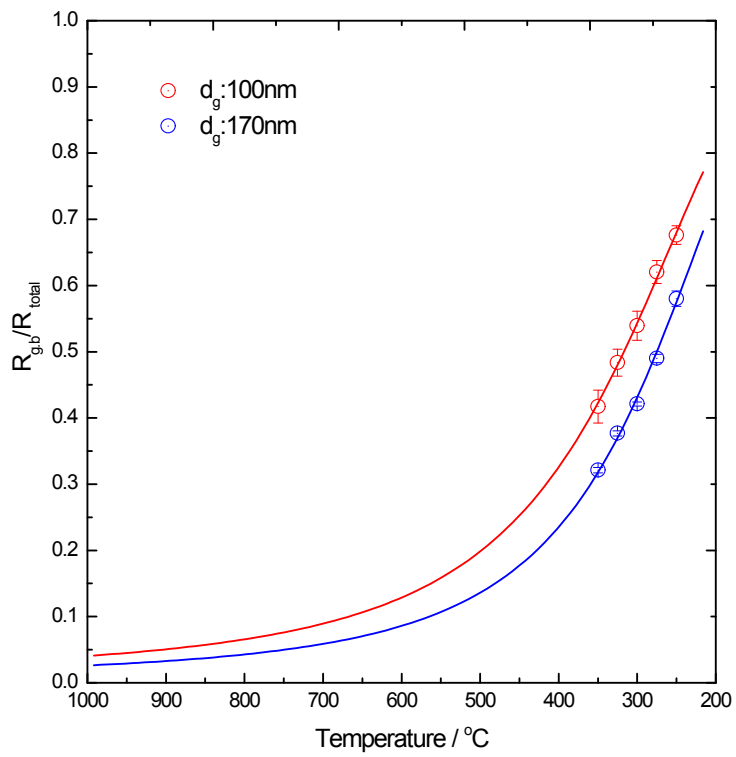


Fig. 5.6. Temperature dependence of grain boundary resistance fraction to total resistance.

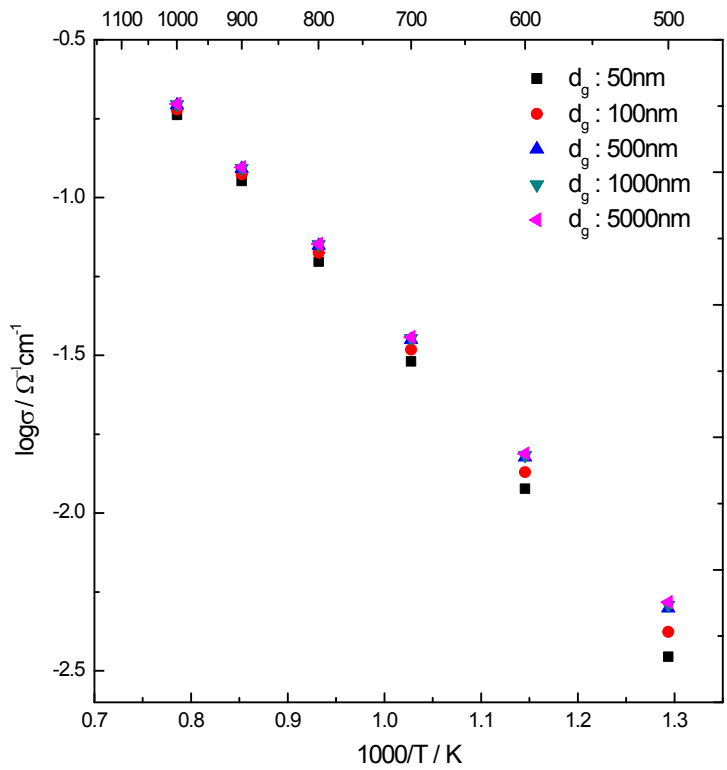


Fig. 5.7. Calculated electrical conductivities of various grain-sizes.

것처럼 결정립 크기가 50nm에서 5micron으로 100배 증가할 때 즉 $n_{G,B}$ 가 100배 증가 했을 때, 많은 응용분야에서 실제로 세리아계 물질이 일반적으로 사용되는 온도인 700°C ~ 500°C를 기준으로 $n_{G,B}$ 증가에 따른 전기 전도도의 크기 변화는 log 스케일로 0.08~0.17 정도로 나타났다. 이는 결정립계와 결정립의 전기전도도 차이가 크지 않기 때문에 크기를 변화시켜도 전체 전기 전도도에는 영향이 작다는 것이다. 실제 결정립 크기에 따른 전체 전기 전도도 실험결과에서도 서로 다른 결정립 크기를 갖는 시편들의 전기 전도도 값들이 문헌에 보고된 값과 유사한 결과를 보이는 Fig. 5.8과도 잘 일치한다.

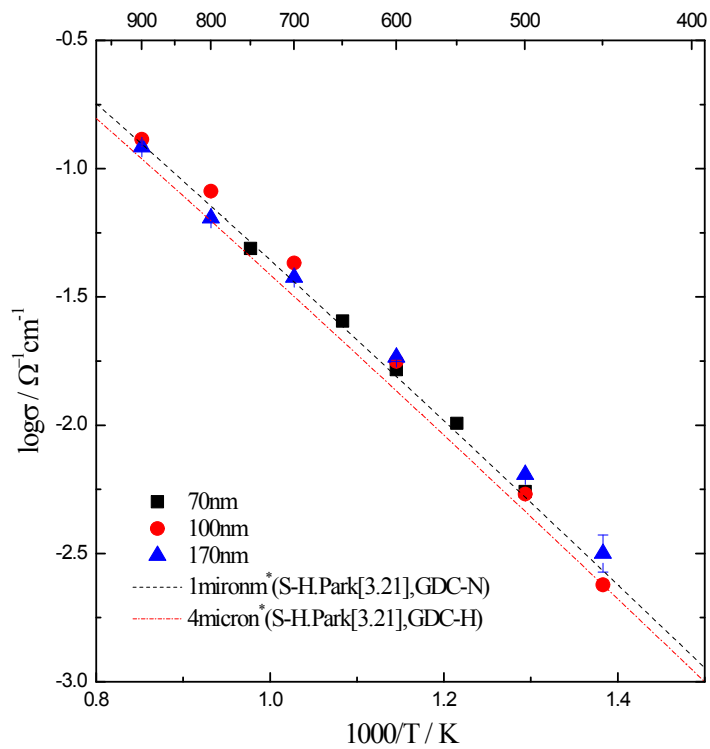


Fig. 5.8. Measured total electrical conductivities of various grain sizes.

5.1.2. Hebb-Wagner 분극법을 이용한 부분전자 전도도 측정

결정립 크기변화에 따른 시편의 부분 전자전도도의 변화를 알기 위하여 가장 널리 이용되는 Hebb-Wagner 분극법을 이용하여 100nm, 170nm 그리고 1000nm 의 결정립크기를 갖는 시편의 부분 전자 전도도를 측정하였다. Fig. 5.9는 170nm 시편의 분극셀에 200mV 정전압을 인가하였을 때 시간에 따른 전류의 변화를 나타낸 것으로 정전압을 인가한 순간 전체 전도도에 해당하는 전류가 흘렀다가 분극이 진행되면서 점차 산소 이온 흐름에 의한 전류가 차단되어 전체 전류가 감소하다가 부분 전자전도도에 해당하는 전류 값에 수렴해 가는 전형적인 분극 현상과 인가전압을 제거하였을 때 전극 양단의 산소 활동도 차이가 해소되어 원래 상태로 돌아가는 전형적인 분극셀의 회복 현상을 보이고 있다. 이렇게 인가한 전압과 그에 해당하는 수렴 전류값을 정리하면 분극 곡선을 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 온도에 따른 각 시편의 분극 곡선을 Fig. 5.10에 정리하였다.

각 분극 곡선은 앞의 절에서 설명했던 다음과 같은 분극식으로 fitting 하여 가역 전극이 노출되어 있는 산소 분압에서의 부분 전자 전도도를 구할 수 있다.

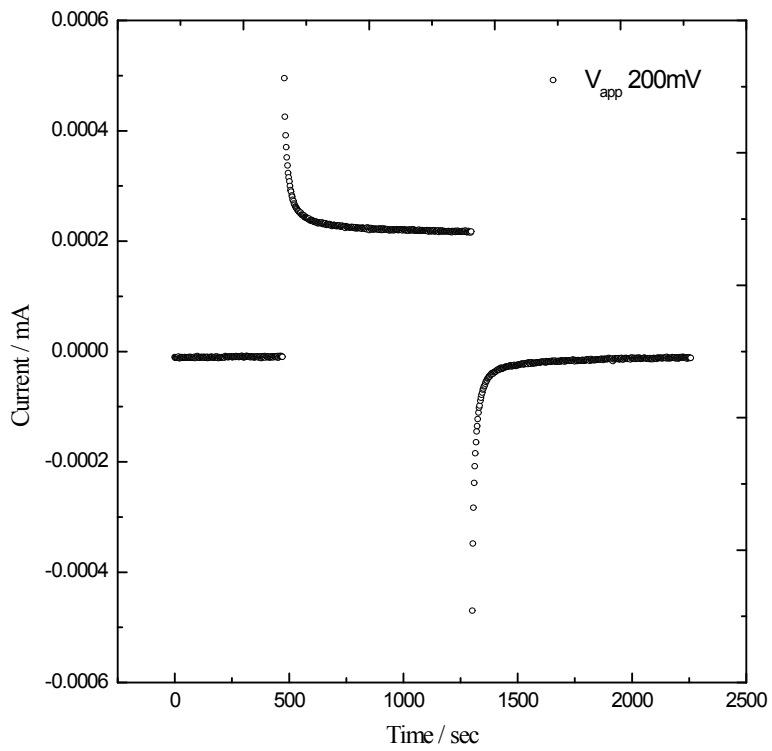
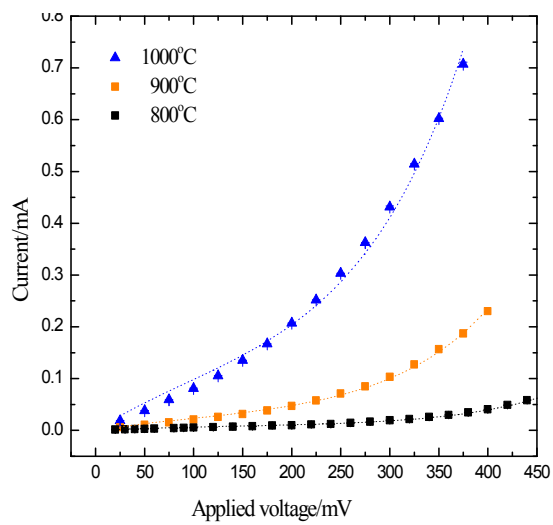
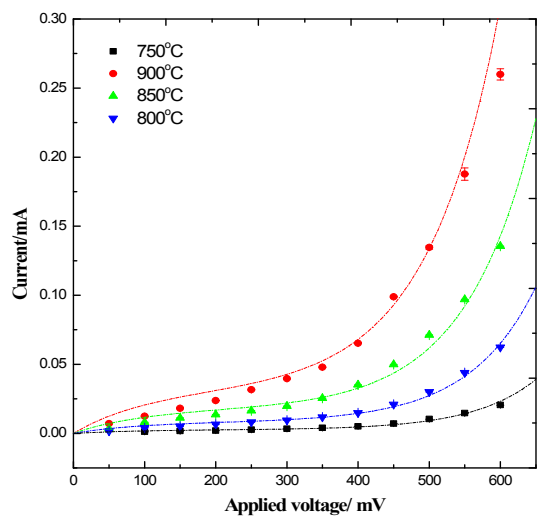


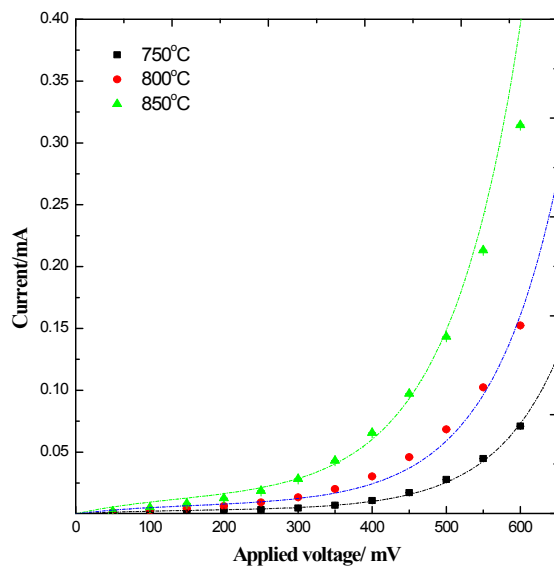
Fig. 5.9. Polarization and relaxation behavior of 170nm grain sized sample under 200mV applied voltage.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.10. I-V polarization curve of the (a)1micron (b)170nm (c)100nm grain-sized samples from ion-blocking polarization cell.

$$i_e = \frac{RT}{IF} \left[\sigma_n^* \left\{ \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) - 1 \right\} + \sigma_p^* \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{FE}{RT}\right) \right\} \right] \quad (5.3)$$

이렇게 구한 각 시편의 부분 전자 전도도를 Table 3.2에 정리하였다. 결정립 크기가 감소함에 따라 부분전자 전도도 값은 최대 log 값으로 0.2가량 증가하였다. 이를 기존 문헌에 보고 되어있는 마이크로 크기의 결정립 크기를 가지는 시편의 전자 전도도 값들과 비교하면 Fig. 5.11에서처럼 문헌에 보고된 값들의 범위에서 벗어나지 않았다. 앞 절에서 결정립 크기에 따른 전체 전기전도도 크기의 변화와 마찬가지로 결정립 크기가 감소함에 따라 공간 전하 효과에 의한 부분 전자 전도도의 변화는 무시 할 만큼 작으며 전체 전도도 변화 경향과 마찬가지로 전자 전도에 있어 결정립계는 큰 저항이 되지 않는다는 결론에 도달할 수 있다.

Table. 5.1. Partial electronic conductivity of (a)1micron (b)170nm (c)100nm grain-sized samples from ion-blocking polarization cell.

	$\sigma_p / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_n / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
1273K	$(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(3.6 \pm 0.1) \times 10^{-4}$
1173K	$(4.8 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(8.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
1073K	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(8.2 \pm 0.1) \times 10^{-6}$

(a)

	$\sigma_p / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_n / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
1173K	$(8.3 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
1123K	$(4.9 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(7.2 \pm 0.1) \times 10^{-6}$
1073K	$(2.4 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^{-6}$

(b)

	$\sigma_p / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\sigma_n / \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
1123K	$(5.7 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	$(3.5 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
1073K	$(3.3 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
1023K	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(3.8 \pm 0.1) \times 10^{-6}$

(c)

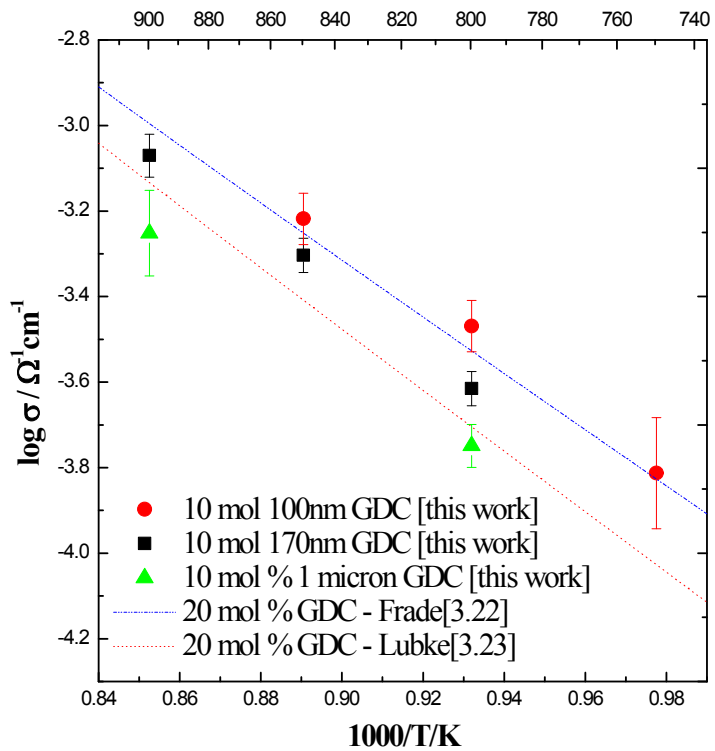


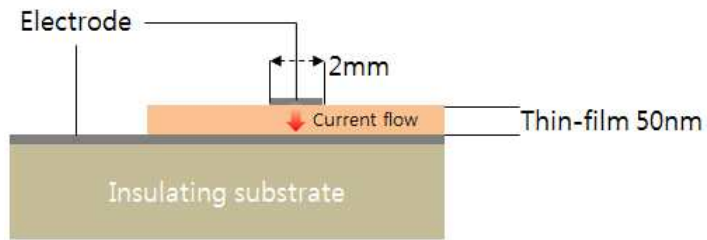
Fig. 5.11. Partial electronic conductivity of various grain-sized samples as a function of temperature.

5.2. 나노크기 박막의 전기적 물성 평가에 관한 고찰

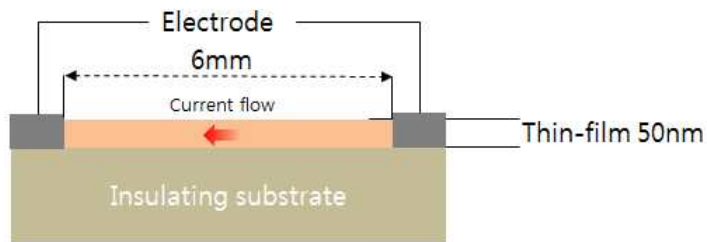
전해질 재료는 전극물질을 제외한 다른 세라믹 재료에 비해 전기 전도도가 매우 높아 일반적인 바대 시편의 경우 저항크기가 일반적인 측정에 적합하지만 이를 나노크기의 박막으로 만들어 전기 전도도를 측정하고자 하면 저항의 크기가 일반적인 측정 범위를 넘기 때문에 측정하는데 다양한 어려움에 직면하게 된다. 그래서 본격적으로 나노 크기 박막의 전기전도도에 관하여 이야기하기 전에 일반적인 전기전도도 측정 방법과 비교하여 차이점과 다르게 고려해야 할 점 등에 관하여 논의 하고자 한다.

5.2.1. 박막 전기 전도도 측정에서 발생하는 오류

예를 들어 Fig. 5.12(a)과 같이 10 mol%의 Gd가 첨가된 CeO_2 를 50nm 두께의 박막으로 만들어 $2 \times 2 \text{mm}^2$ 의 넓이의 전극을 구성하여 600°C 에서 박막의 두께 방향으로 저항을 측정할 경우 그 크기를 계산해보면 $\sim 10^{-4} \text{ohm}$ 수준으로 매우 작다. 전극저항을 분리하기 위하여 교류 임피던스 분광법으로 측정 하더라도 기기의 분해능의 한계로 인해 측정오류(SII260의 경우 10%이상, Fig.5.13)가 발생하고 그렇지 않고 직류 측정법을 적용하면 전극간 거리가 짧아 별도의 전압 단자를 구성할 수 없어 전극저항의 영향이 심각하게 작용하게 된다. 그래서 박막의 전기전도도가 낮은 저온영역에서만 측정이 가능하고 혹은 전극의 크기를 마이크론 크기로 줄여 국부영역에서만 측정하는 방법이 사용된다[95-99].



(a)



(b)

Fig 5.12. Conductivity measurement of a thin-film in (a)vertical direction (b) parallel direction

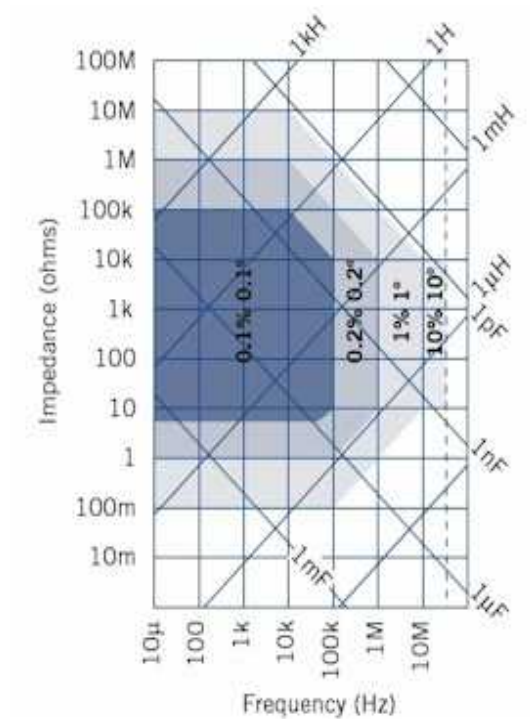


Fig. 5.13 Error range of impedance instrument (Solartron 1260)

그러다보니 두께 방향으로의 전기전도도도 측정보다는 전해질 박막 면에 수평한 방향으로 전기전도도를 측정하는 것이 보다 일반적이다. 수평 방향으로 측정 할 때는 전극 구성이 용이 할 뿐만 아니라 전극간 거리를 충분히 조절하여 전류단자와 전압단자를 구분하여 4단자 법으로 측정 할 수 있어서 전극저항을 제외한 전해질 박막만의 전기전도도를 측정할 수 있다. 또한 보다 시편의 보다 넓은 영역을 측정함으로써 전기전도도의 대표성이 크다.

하지만 수평한 방향으로 전기전도도를 측정하는 경우 전해질 박막의 저항이 매우 크기 때문에 기존에 바대 전해질의 전기전도도 측정에서는 예상하지 못한 누설전류로 인해 측정오류가 발생할 수 있다. 예를 들어 Fig.5.12(b)와 같이 50nm 두께의 10mol% GDC를 600°C의 경우 전압 단자간 거리를 6mm 시편의 폭을 2mm로 가정하면 저항의 크기가 $\sim 10^7$ ohm 수준으로 이는 측정 장치를 구성하고 있는 알루미늄 절연체의 고온에서 저항과 견줄 만한 크기이다. 이러한 측정 시스템의 저항과 시편의 저항은 병렬로 연결된 회로이기 때문에 간섭효과가 심각하게 나타난다.

이러한 상황을 충분히 인지하지 못하고 묵과하면 잘못된 결과를 도출 할 수도 있다. 실제로 문헌에 지르코니아계열 나노구조 물질의 경우 바대 나노 결정립의 경우에 비해 박막 나노구조에서의 나노크기 효과가 더 많은 수의 상반된 결과를 보고하고 있는데[100] 몇몇의 경우는 전도성 기판으로 인한 누설 전류에 의한 것으로 보인다. Fig.5.14와 같이 실리콘과 같은 전도성 기판을 사용한 경우 기판과 전해질 박막사이에 절연층을 구성하더라도 전도성 기판으로의 누설 전류 효과가 박막 전기전도도 측정에 심각한 오류로 작용한다는 것은 S.-M. Kim[100]에 의해 자세히 설명되었으며 같은 경우에 대하

여 다른 문헌에도 보고되었다.[101-102].

이 장에서는 실제 실험 예를 통하여 이러한 외부효과로 인한 전기적 특성을 잘못 측정하는 경우를 확인하고 이러한 외부효과를 차단하는 다양한 방법을 제시하고자 한다.

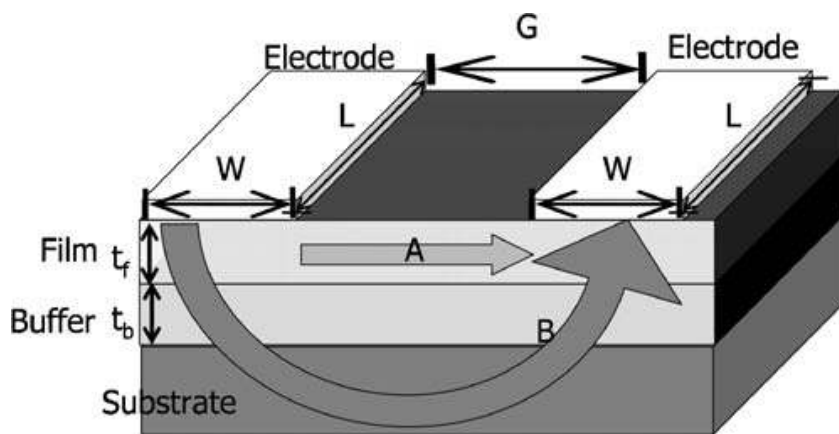


Fig. 5.14 Two distinctive conduction paths of specimens, without electrical leakage to substrate(Path A) and with leakage(Path B) [100]

5.2.2. 박막 전기전도도 측정에서 외부효과의 예시

Fig.5.15는 MgO 기판위에 서로 다른 두께의 GDC를 PLD로 증착하고 박막에 수평한 방향으로 전극을 구성하여 전기전도도를 측정 한 결과이다. 그림에서 보는 것처럼 두께가 585nm에서 72nm로 얇아질수록 전기 전도도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig.5.16는 두께가 다른 두 박막시편에 대해 산소분압 변화에 따른 전기전도도의 변화를 측정한 결과이고 낮은 산소분압에서 전자전도도가 심하게 증가하기 전까지 산소분압 변화에 무관하게 그 크기가 일정한 산소이온 전도도에 의해 전체 전기전도도의 크기가 일정하게 유지되는 전형적인 전해질 재료의 전기전도도 변화 경향이 관찰되었다. 위의 두 결과를 놓고 보면 측정된 GDC 박막의 두께가 감소할수록 전기전도도가 증가하는 경향을 보이고 산소분압 변화에 따른 전체 전기전도도 변화를 통하여 증가된 전기 전도도는 산소이온 전도도에 기인하기 때문에 이를 바탕으로 Fig. 5.17과 같이 박막 시편의 두께가 얇아질수록 전해질 영역 넓어진다는 결론에 도달할 수 있다. 하지만 사실 이 실험 결과는 GDC 박막의 특성과 무관하게 외부효과에 의해 발생한 현상이다. 위의 실험에서 585nm 시편을 제외한 나머지 시편의 경우 박막의 전기전도도 측정을 위해 Fig.5.18과 같이 박막에 수평한 방향으로 4개의 전극을 구성하여 측정을 하였던

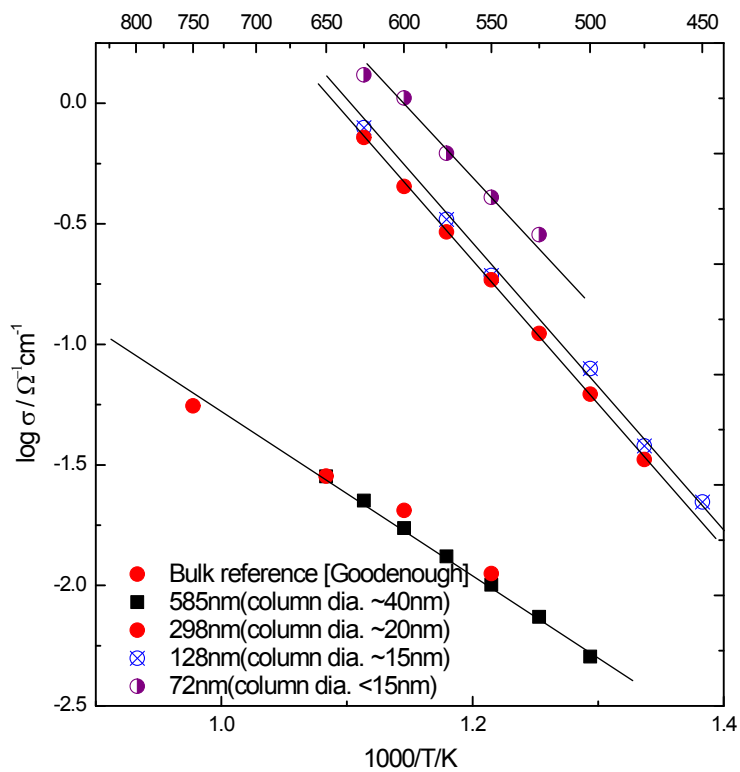


Fig. 5.15. Temperature dependence of electrical conductivity of GDC thin-film with various thickness.

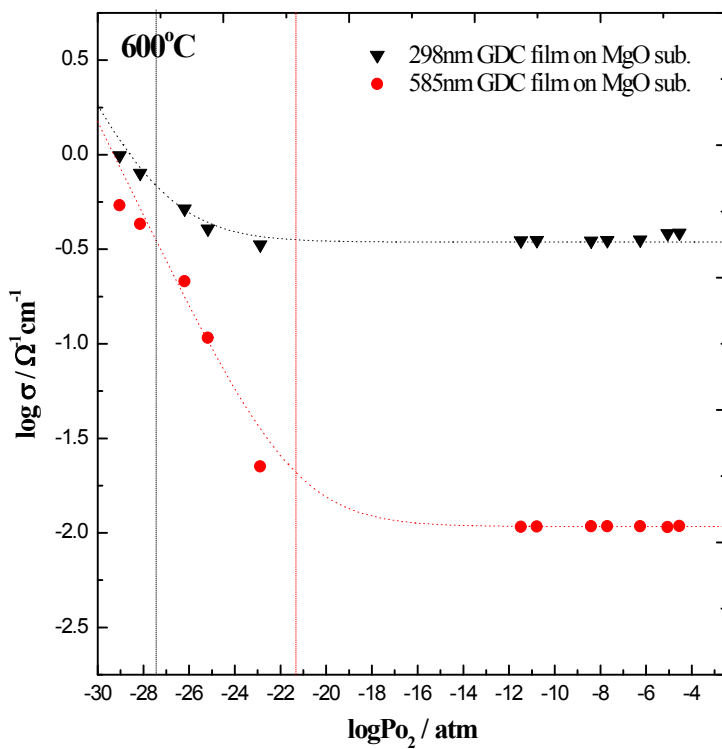


Fig. 5.16. P_{O₂} dependence of electrical conductivity of GDC thin-film with various thickness.

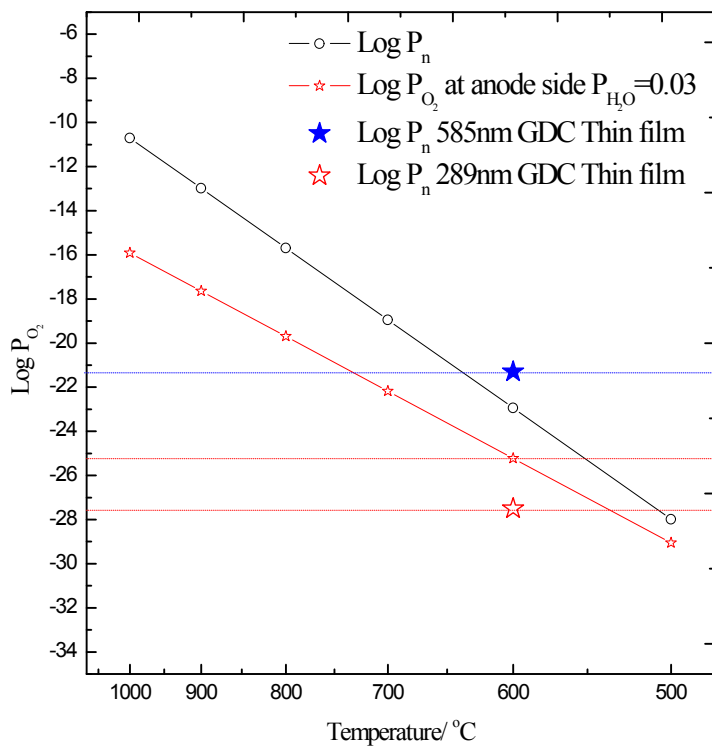
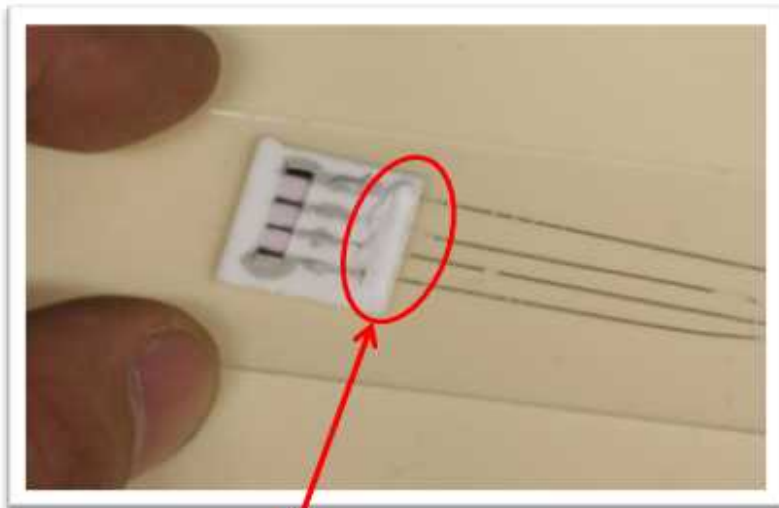


Fig. 5.17. Electrolytic domain boundary(EDB) of thin film.



**Ceramic adhesive
: P-24, Tokuriki chemical, Japan**

Fig. 5.18. Configuration of thin-film electrical conductivity measurement cell and the origin of artifact-ceramic adhesive.

데 이때 연결된 백금선을 고정하기 위하여 고온 물성 측정시에 구성부품의 고정을 위해 일반적으로 사용되는 세라믹 접착제(P-24, toku ceramics, Japan)를 사용하였다. 이때 세라믹 접착제의 저항은 600°C에서 $\sim 10^5 \text{ohm}$ 정도로 5.2.1절에서 언급했던 것처럼 수평 방향으로 측정된 GDC 박막의 저항의 1/100 수준이다.

이때 세라믹 접착제와 박막시편은 서로 병렬회로로 연결되어 있어서 이 경우에 측정된 저항은 수식 4.1과 같이 원래 박막저항의 1/100 크기 밖에 되지 않는다.

$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_{film}} + \frac{1}{R_{stray}} \quad \text{where } R_{stray} = \frac{R_{film}}{100} \quad (5.4)$$

$$R_{total} = \frac{R_{film}^2}{101R_{film}} = 0.0099R_{film}$$

이를 간과하고 측정된 저항 값에 박막시편의 형상계수를 적용하여 전기전도도를 계산하게 되면 박막의 두께가 얇을수록 형상계수 값은 커지고 같은 크기의 세라믹 접착제 저항을 적용하게 되기 때문에 Fig. 5.15와 같이 두께에 따라 전기전도도가 증가하는 것처럼 잘못된 결론에 도달할 수 있는 것이다.

또한 이때 증가한 전기전도도가 전자 전도도에 의한 것인지 이온 전도도에 의한 것인지를 판단하기 위한 전기전도도의 산소분압 의존성 실험(Fig. 5.16)에서도 세라믹 접착제의 전기 전도도는 대부분 세라믹 접착제 내부의 알칼리 이온에 의한 것이기 때문에 외부의 산소분압을 변화하더라도 그 크기의 변화가 없어서 마치 주계 첨가에 의한 산소 이온전도도의 향상 효과와 그 현상이 동일하기 때문

에 그로 인해 전기전도도가 증가한 것처럼 보이는 것이다.

증가한 전기전도도가 외부 요인으로 인한 효과임을 확인하기 위하여 Fig.5.18에서 시편을 제거하고 나머지 부분의 저항을 온도에 따라 측정하고 그 저항으로 각각 128nm 그리고 72nm 박막시편의 형상계수를 나누어 전기전도도를 계산한 결과와 Fig.5.15의 결과를 비교하여 Fig.5.19 것이다. 그림에서 보는 것처럼 두 결과의 전기전도도 값과 활성화 에너지에 해당하는 기울기가 매우 유사함을 통해 상승된 전기전도도는 세라믹 접착제를 통한 누설전류로 인한 것임을 알 수 있었다. 이처럼 일반적인 바대 측정에서는 쉽게 무시할 수 있었던 주변 구성품의 저항도 두께가 얇은 박막 시편을 수평방향으로 측정하는 경우에는 예상치 못하게 영향을 줄 수 있기 때문에 주변영향에 대한 충분한 고려가 필요하다. 이와 관련된 또 다른 예를 확인하여 보자.

박막의 전기 전도도를 측정하는 경우에 박막은 바대 시편에 비해 그 기계적 성질이 취약하여 시편에 직접 백금 전선을 묶는 형태보다 절연지지체를 이용하여 그 위에 박막 시편을 위치 시켜 외부 연결 단자를 구성하는 경우가 일반적이다[103.-105]. 하지만 나노 크기의 박막을 수평 방향으로 전기 전도도를 측정하는 경우 당연히 전기적으로 절연일거라 생각했던 절연지지체 역시 그 저항을 무시할 수 없는 경우가 발생한다.

두께에 따른 8YSZ의 전기 전도도 변화를 관찰하기 위하여 PLD로 MgO 기판에 두께 470~40nm의 8YSZ 박막을 증착하고 실험실에서 많이 사용되는 순도 96%의 알루미늄 지지체(Nikko, Japan)에 고정하고 전극을 구성하여 전기전도도를 측정하여 보았다. 그 결과 Fig.5.20와 같이 100nm 이하 박막의 전기 전도도가 두께가 감소함에

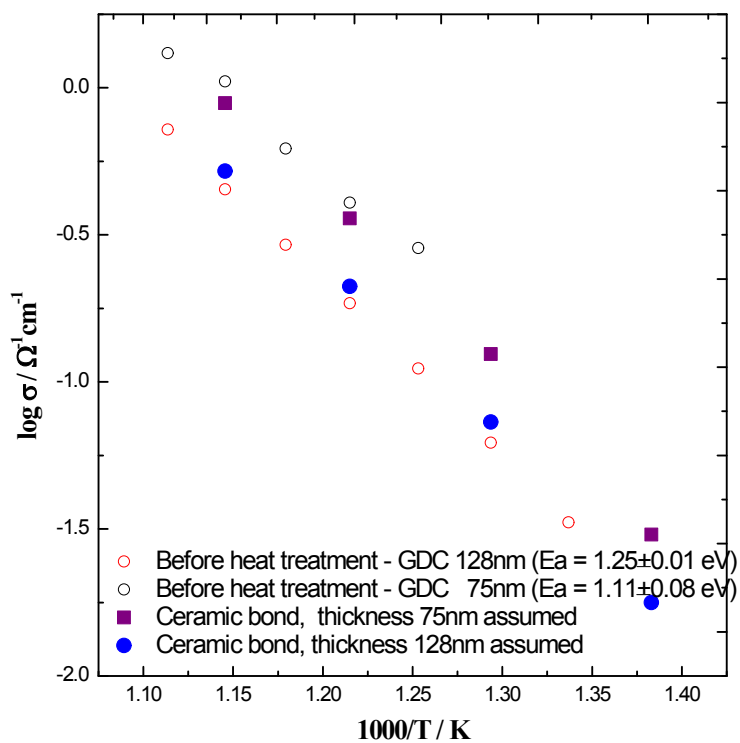


Fig. 5.19 Validation of artifact effect due to ceramic adhesive.

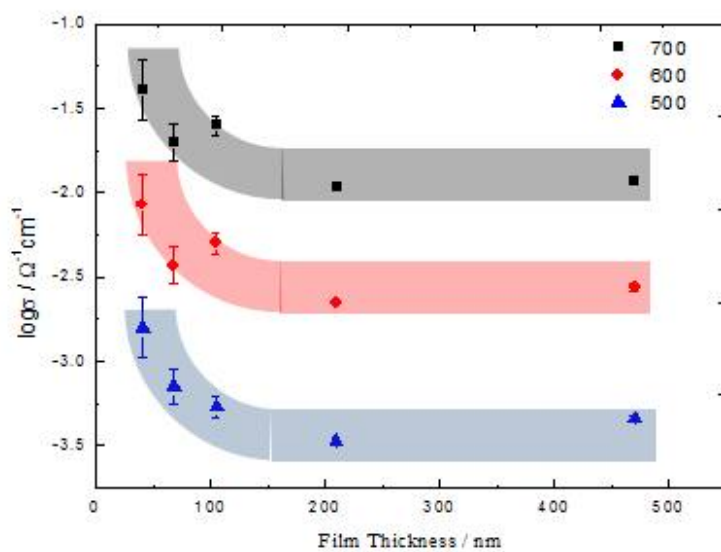


Fig. 5.20. Electrical conductivity of 8YSZ on the less resistive support as a function of film thickness.

따라 증가하였다. 동일한 시편을 이번에는 순도 99.8%의 고순도 알루미늄 지지체(Samwha Ceramics, Korea) 위에 고정하여 동일하게 전극을 구성하고 전기 전도도를 측정하여 보았다. 동일한 시편을 측정하였음에도 불구하고 이번에는 Fig.5.21에 나타난 것과 같이 100nm 이하에서 두께에 따른 전기 전도도 증가 현상을 관찰 할 수 없었다. Fig.5.22은 순도 96%의 알루미늄 지지체를 사용한 경우 측정후 시편을 제거하고 저항을 500~700°C 구간에서 온도에 따라 측정한 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 저항의 크기가 $10^7 \sim 10^8 \text{ohm}$ 범위이다. 그리고 Fig.5.23은 순도 99.8%의 고순도 알루미늄 지지체 위에서 측정한 경우 위의 경우와 동일하게 시편을 제거하고 저항의 크기를 측정한 결과 이다. 그림에서 보는 것과 같이 저항의 크기가 $10^9 \sim 10^{10} \text{ohm}$ 이다. 이때 벌크 YSZ의 전기 전도도에 측정한 박막의 형상계수를 적용하여 그 저항을 계산해 보면 대략 100nm 이하에서는 저항의 크기가 순도가 낮은 알루미늄 지지체의 그것과 견줄만한 크기가 된다. 다시 말해 YSZ 박막의 두께가 100nm 이하가 되면 순도 99.8%의 경우는 박막 시편의 저항보다 알루미늄 지지체의 저항이 100배 이상 충분히 커서 알루미늄 지지체의 간섭 효과를 무시 할 수 있지만 96% 알루미늄 지지체의 경우 기판의 간섭효과에 의해 YSZ 박막시편의 저항이 아닌 알루미늄 지지체와 YSZ 박막의 병렬회로 저항을 측정하게 된다. 그렇기 때문에 낮은 순도의 알루미늄 지지체 위에서 YSZ 박막의 전기 전도도를 두께에 따라 측정한 경우 마치 100nm 이하의 두께에서 전기 전도도가 증가하는 것처럼 보였고 고순도 알루미늄 지지체 위에서의 경우에는 그렇지 않게 나타난 것이다.

Fig.5.24은 600°C에서 폭과 전극간 거리를 각각 2mm로 가정 하였

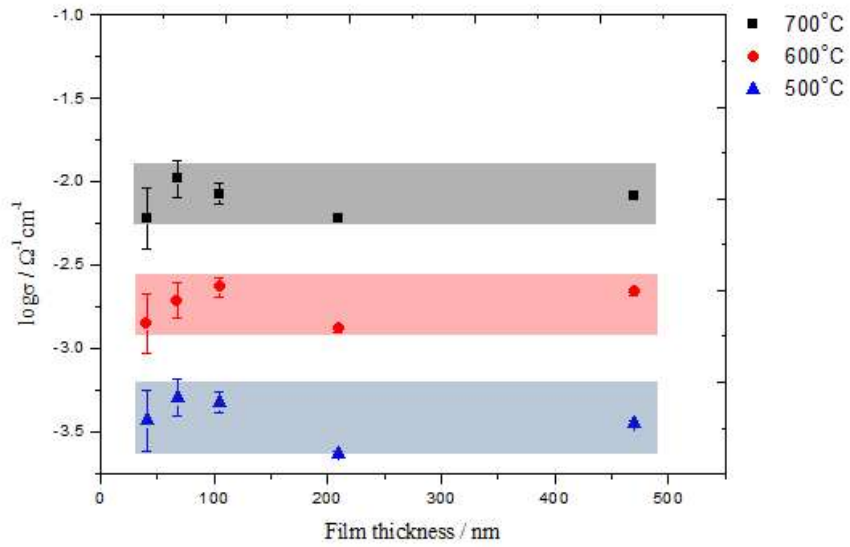


Fig. 5.21. Electrical conductivity of 8YSZ on the more resistive support as a function of film thickness.

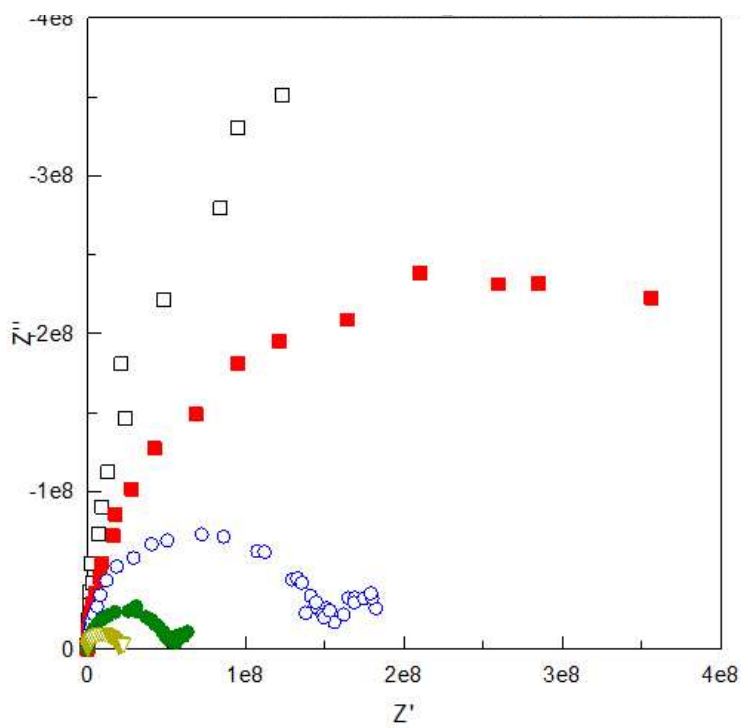


Fig. 5.22. Resistance of the low purity alumina support at different temperatures.

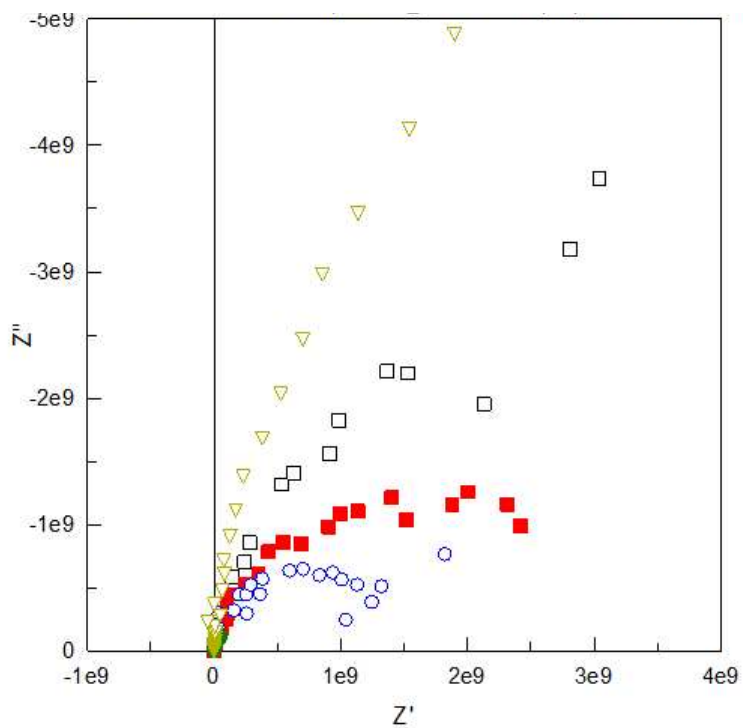


Fig. 5.23. Resistance of high purity alumina support at different temperatures.

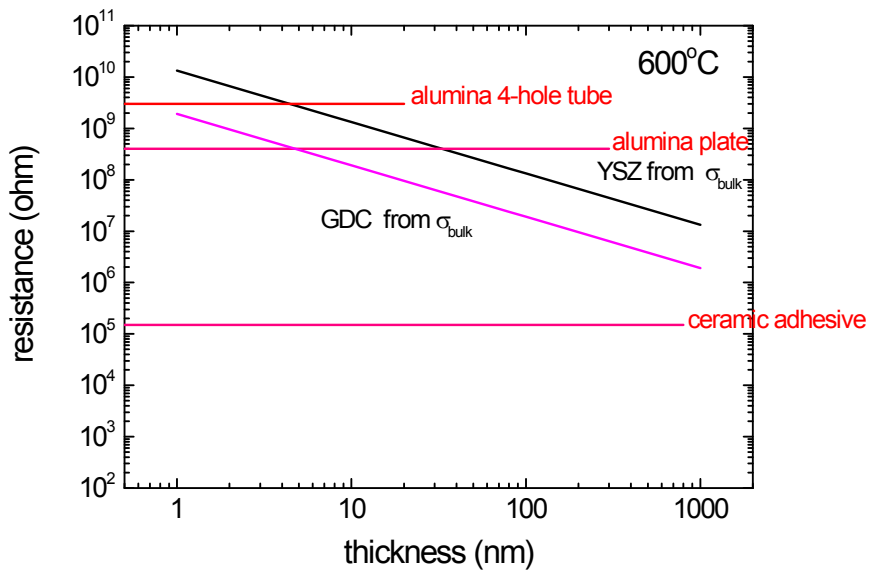


Fig. 5.24. Resistance from each component compared with YSZ and GDC resistance as a function of thickness.[85]

을 때 두께에 따른 YSZ와 GDC의 저항크기를 간섭효과가 나타날 수 있는 외부 구성요소들과 비교한 것이다. 그림에서 보는 것처럼 세라믹 접착제의 경우 전 영역에서 박막 시편의 저항보다 그 크기가 작고 알루미나 지지체의 경우 50nm 수준에서 YSZ 박막과 같은 크기의 저항을 나타내며 백금 전선의 보호를 위해 사용되는 4공 알루미나 튜브역시 10nm 이하의 YSZ 박막 시편에서는 간섭 효과가 나타날 수 있는 것을 알 수 있다. 이렇게 외부 간섭효과에 의한 전기 전도도 변화 거동을 Fig. 5.25에서 예측해 보았다.

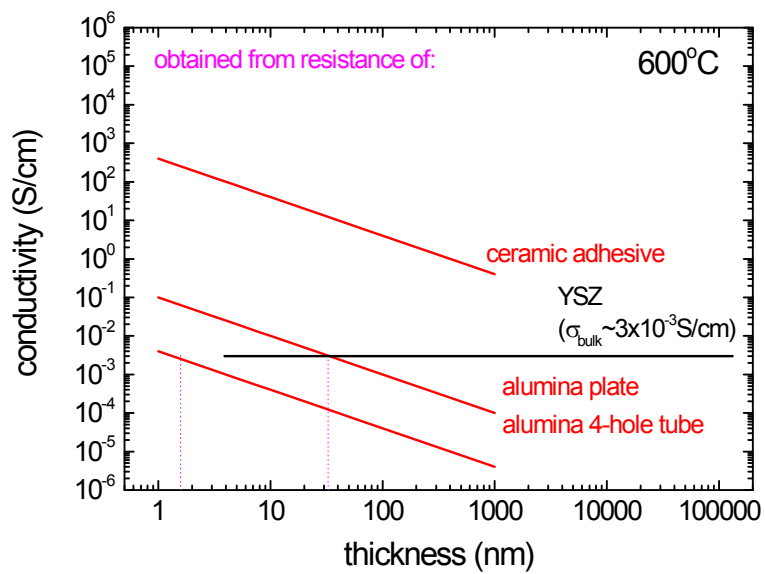


Fig. 5.25. Apparent YSZ conductivity based on measured resistance in Fig. 4.13.[85]

5.2.3. 박막 전기전도도 측정에서 외부효과 영향의 확인

앞서 논의 한 바와 같이 나노크기의 박막 전기전도도를 측정할 때는 기존에 전혀 고려하지 않았던 외부 효과에 의해 실험결과가 완전히 바뀔 수 있다. 이러한 일을 사전에 예방하고 보다 정확하고 정밀한 전기적 성질을 평가하기 위해서 몇 가지 유의할 사항을 언급하고자 한다.

첫 번째는 위의 실험 결과에서 보았던 것처럼 박막시편의 전기적 특성을 평가하기 이전에 측정 시스템의 저항크기를 먼저 확인 해야 한다. 모든 조건이 동일 한 상황에서 박막시편만 제외한 시스템의 저항을 미리 측정하여 예상되는 박막시편의 저항 크기와 비교하고 간섭효과가 무시할 만한 수준에서만 실험을 진행하여야 한다.

하지만 때에 따라서는 박막시편의 전기전도도를 예측할 수 없거나 혹은 실제로 박막 시편의 전기전도도에 변화가 있는 경우가 있을 수 있다. 박막 시편의 전기전도도에 변화가 있는 경우 박막 시편 전체의 전기 전도도가 변화하는 경우도 있으나 많은 경우가 Fig. 5.26 과 같이 박막과 기관의 계면 혹은 박막의 표면에서부터 특정 영역 까지 박막시편과 다른 전기적 특성을 보인다.

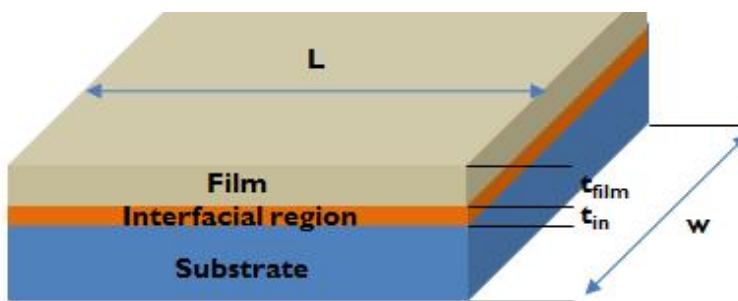


Fig. 5.26 Geometrical configuration of interfacial region and film

$$R_{film} = \frac{L}{\sigma_{film} t_{film} w} \quad R_{in} = \frac{L}{\sigma_{in} t_{in} w} \quad R_{total} = \frac{R_{film} R_{in}}{R_{film} + R_{in}}$$

$$\sigma_{total} = \sigma_{film} \left(\frac{t_{film}}{t_{film} + t_{in}} \right) + \sigma_{in} \left(\frac{t_{in}}{t_{film} + t_{in}} \right) \quad (5.5)$$

이때 식(5.5)와 같이 두께에 따라 이 부분이 차지하는 부피 분율이 증가함에 따라 전기 전도도가 변화하는 결과가 나타난다. 하지만 Fig.5.27과 같이 박막 시편의 전기 전도도는 변화가 없고 외부 간섭 효과가 작용한 경우에는

$$R_{film} = \frac{L}{\sigma_{film} t_{film} w} \quad R_{sys} = \text{constant} \quad R_{total} = \frac{R_{film} R_{sys}}{R_{film} + R_{sys}}$$

$$\sigma_{total} = \sigma_{film} + \frac{1}{R_{sys}} \frac{L}{tw} \quad (5.6)$$

식 (5.6)과 같이 전체 전기 전도도가 전극간 거리와 시편의 폭의 변화에 의해서도 변화한다. 이를 활용하여 시편의 전기 전도도가 두께에 따라 변화 할 때 측정 전극의 전극 간 거리 혹은 시편의 폭에 의해서도 변화한다면 외부효과의 간섭에 의한 현상임을 확인 할 수 있다.

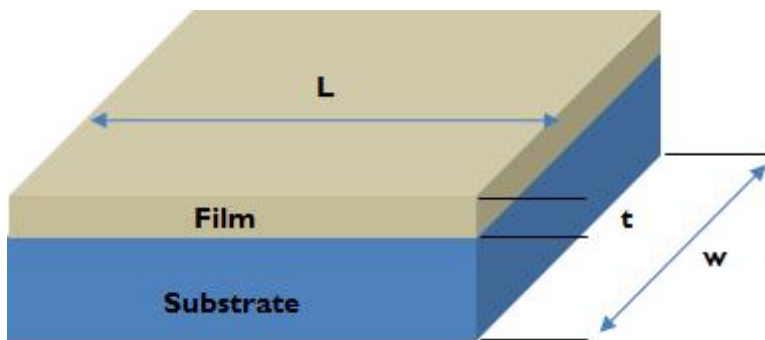


Fig. 5.27. Geometrical configuration of thin-film

5.3 나노 크기 GDC 박막에서의 격자 변형 효과

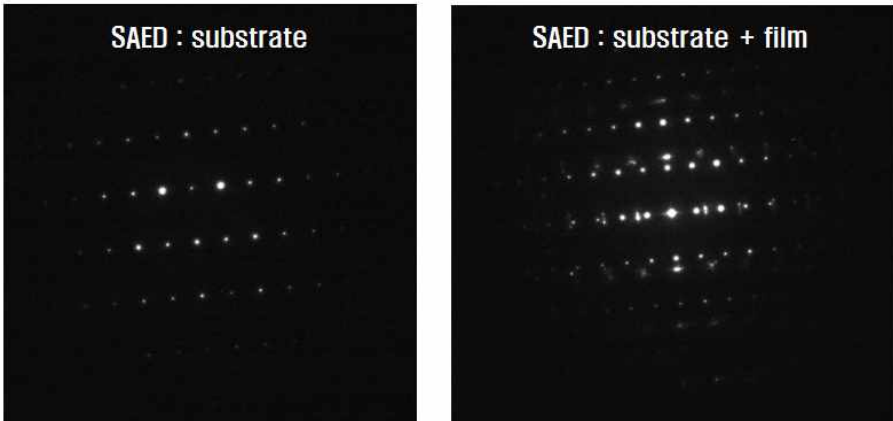
5.3.1 GDC 박막의 미세구조 분석

증착된 박막의 두께는 박막의 단면을 주사 현미경(SEMXL-30, FEI, Netherland)으로 확인 하였으며 증착된 박막의 두께는 각각 $52\pm 1\text{nm}$, $103\pm 2\text{nm}$, $209\pm 5\text{nm}$ 그리고 $405\pm 8\text{nm}$ 였다. 보다 정밀한 미세구조분석을 위하여 FIB(Nova600 Nanolab, FEI, Netherland)를 이용해 단면시편을 제작하여 고분해능 투과 전자현미경(Titan 80-300, FEI, Netherland)으로 SAED(selected area electron diffraction)과 고분해능 사진을 얻었다. Fig. 5.28(a)의 기판과 박막의 SAED에서 보면 박막이 에피층으로 성장한 것을 알 수 있으며 Fig. 5.28 (b)의 박막과 기판의 계면 부분의 고분해능 사진 역시 이를 뒷받침한다.

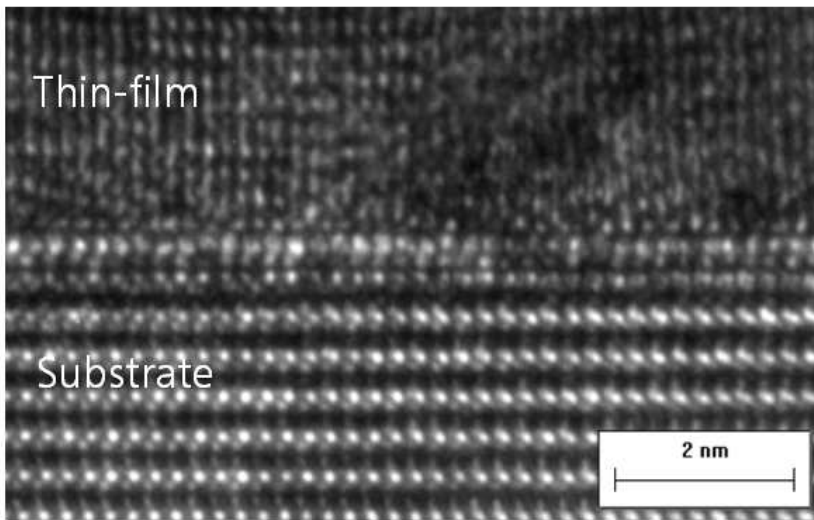
Fig. 5.29 (a)의 XRD(Rigaku, 분석 결과를 보면 GDC의 (111)과 (222) 그리고 알루미나 단결정 기판의 (006)만 관찰 되었다. 또한 Fig. 5.29.(b)의 확대된 (111) 회절 피크에서 볼 수 있듯이 기판의 두께가 얇아짐에 따라 회절각이 저각으로 조금씩 움직여 가는 것을 확인하였는데 이는 다음과 같은 Bragg의 회절 식에 따라 기판이 얇아짐에 따라 (111) 면의 면간 거리가 멀어지는 것을 의미한다.

$$d = \frac{2\lambda}{\sin\theta} \quad (5.7)$$

이때 d 는 면간거리, λ 는 조사된 X-선의 파장 θ 는 Bragg 각도를 의미한다. 그리고 각 박막의 평균 변형율($\Delta\delta^{\text{avg}}$)은 d_{ref} (가장 두

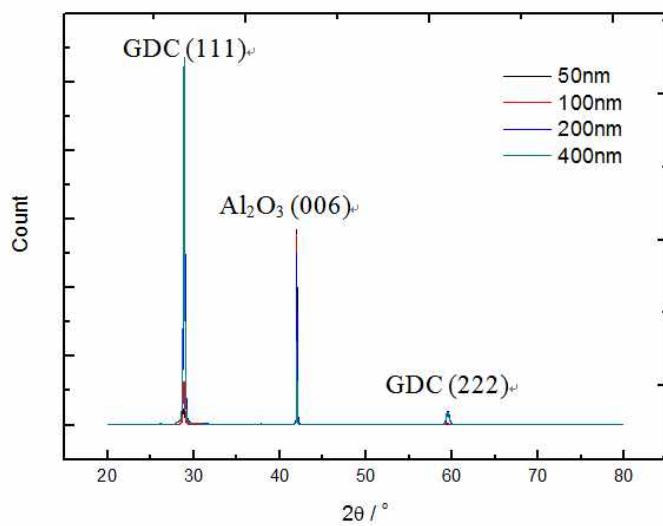


(a)

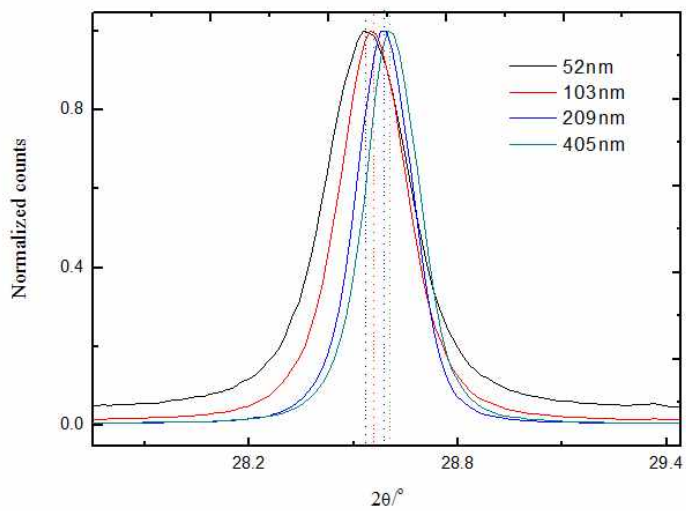


(b)

Fig. 5.28. SAED and (b)HR-image of substrate and film interface.



(a)



(b)

Fig. 5.29. (a)XRD results of GDC thin-films on C-cut sapphire substrate with different thicknesses, (b) enlarged picture of (111) peak shift to low angle.

꺼운 박막의 면간거리)와 면간거리 d 의 차이로부터 다음과 같이 정의 된다.

$$\Delta\delta^{avg} = \frac{d - d_{ref}}{d_{ref}} \times 100(\%) \quad (5.8)$$

Fig. 5.30에 두께에 따라 평균 상대 변형율의 변화를 나타 내었다. 그림에서 보는 것처럼 두께가 얇아질수록 박막의 평균 변형율의 절대 값이 커지는 것을 볼 수 있다.

계면에서 발현된 격자 변형은 박막 전체에 고르게 분포하지 않고 계면에서부터 짧은 거리에서 해소된다고 알려져 있다 [5.8-5.9].

실제로 103nm 시편을 TEM 분석하여 얻어진 고분해능 사진으로부터 line profile법을 이용하여 Fig.5.31 과 같이 기관과 박막의 계면으로부터 10nm 거리의 평균 면간거리를 측정 한 결과 평균 변형율이 1.1%정도로 나타났다.

일반적으로 박막에서의 두께 방향으로 변형율의 변화는 박막의 두께와 무관하게 기관과의 계면에서부터 지수함수의 형태로 감소하는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있으며[106-107]

$$\epsilon(x) = \epsilon_0 \exp(-\alpha x) \quad (5.9)$$

여기서 ϵ_0 는 박막과 기관의 계면에서 발생한 변형율 그리고 α 는 두께에 따른 변형율의 감소 정도를 나타내는 상수이다. 또한 식(5.9)을 적분하여 두께 x 로 나누면 박막의 두께에 따른 평균 변형율을 다음과 같이 나타낼 수 있다.[106]

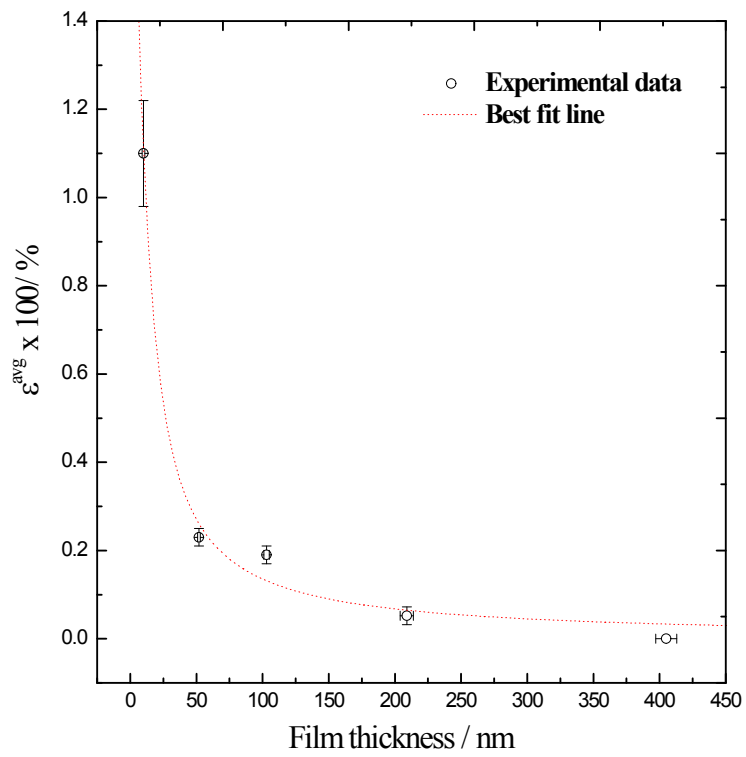
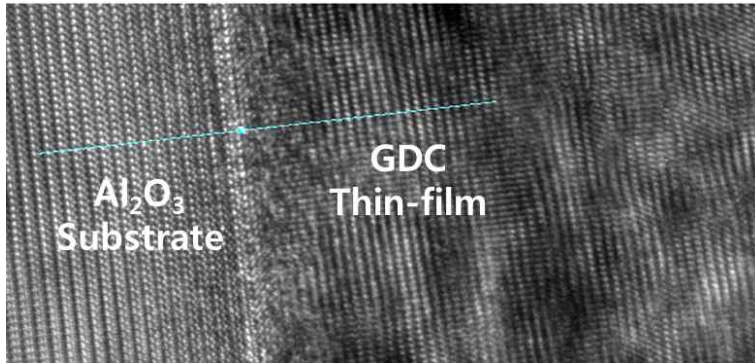
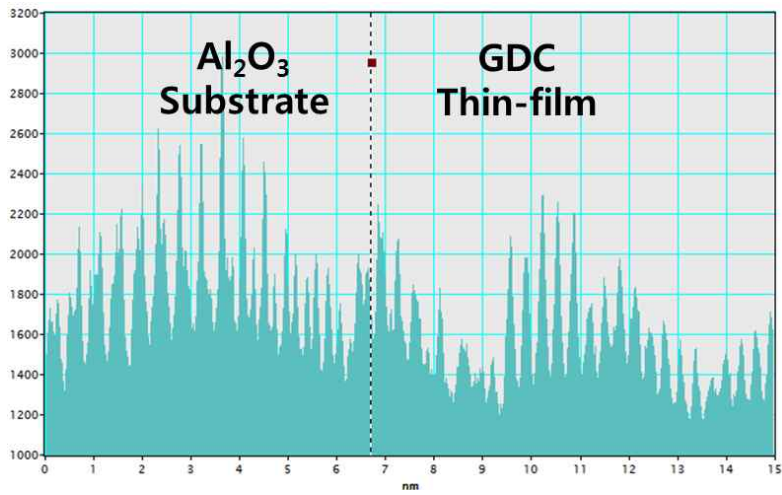


Fig. 5.30. Average strain of thin film as a function of film thickness.



(a)



(b)

Fig. 5.31 (a) Crosssectional HR-TEM image of substrate/film (b) line profile along the $\langle 111 \rangle$ direction peaktopeak distance in GDC region corresponds to the interplanar distance between (111) planes.

$$\begin{aligned}\tilde{\epsilon}(x) &= \frac{\int_0^x \epsilon(x) dx}{x} = \frac{\int_0^x \epsilon_0 \exp(-\alpha x) dx}{x} \\ &= \epsilon_0 \frac{1 - \exp(-\alpha x)}{\alpha x}\end{aligned}\quad (5.10)$$

XRD와 TEM 분석으로부터 구한 박막 두께에 따른 평균 변형율의 변화는 Fig. 5.30과 같으며 이를 식 (5.10)로 fitting하여 ϵ_0 , α 를 계산하고 계산된 값들을 Table 5.1에 나타내었다.

5.3.2. GDC 박막의 전기전도도

박막의 임피던스를 측정하기에 앞서 박막이 증착되지 않은 알루미늄나 단결정 기판을 장착하여 주변장치의 스트레이 임피던스를 온도의 함수로 측정한 결과를 Fig. 5.32에 나타내었다. Fig. 5.32에 나와 있는 것처럼 주변장치의 임피던스 크기는 $10^9 \sim 10^{10} \Omega$ 수준이었으며 이는 GDC 박막의 저항 크기 $10^6 \sim 10^7 \Omega$ 의 100배에 해당한다. 그러므로 스트레이 임피던스의 간섭효과에 의한 실험오류는 1%미만으로 생각할 수 있다.

임피던스 분석으로 측정한 박막의 전기 전도도를 Fig. 5.33에 도시하였다. Fig. 5.33에서 보는 것처럼 가장 두꺼운 GDC 박막의 전기 전도도 값은 문헌에 보고되어 있는 바대 GDC의 값[5.54]과 유사하였으나 두께가 감소할수록 전기 전도도 값과 온도 의존성에 뚜렷한 변화가 관찰되었다.

Table. 5.3. Fitting results from equation (5.22).4

Parameter	Best fit results
ε_0	0.023
$\alpha(\text{nm}^{-1})$	0.17

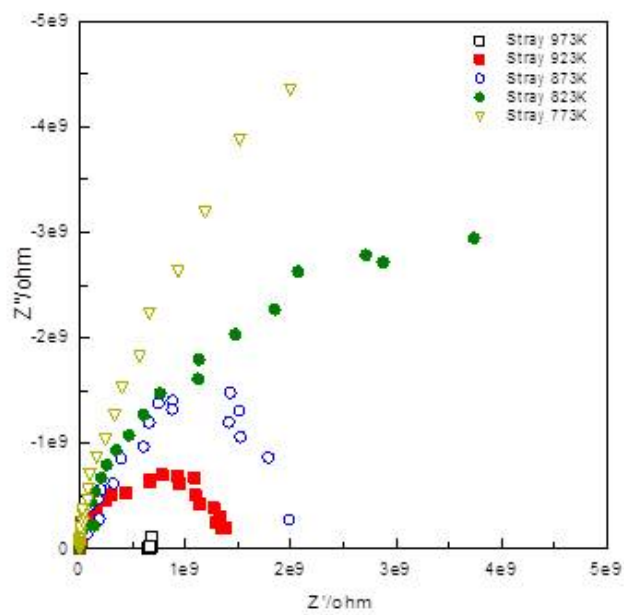


Fig. 5.32. Impedance spectra from experimental set-up (stray impedance).

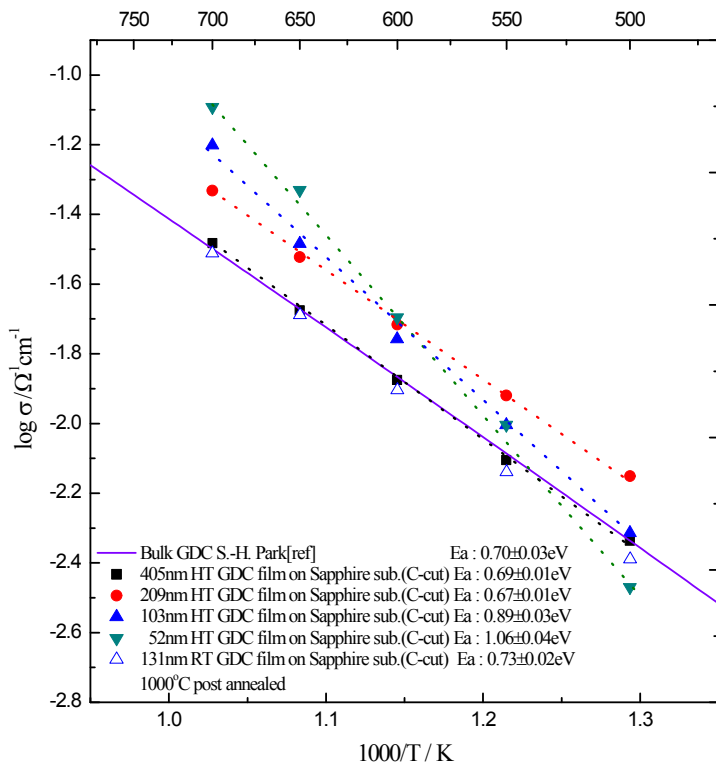


Fig. 5.33. Electrical conductivities of thin-films as a function of the temperature.

특히 Fig. 5.34과 같이 두께에 따라 전체 전기 전도도의 활성화 에너지에 큰 변화가 있었다. 서론에서 언급한 것처럼 나노구조체의 비정상적 전도현상은 결정립계나, 공간전하층효과 그리고 격자변형효과에 의해 발생하는데 여기서 증착된 GDC 박막의 경우 기판위에 에피층으로 성장되어서 결정립계의 효과는 무시할 수 있고 10mol%의 Gd이 첨가되었기 때문에 전하 농도가 충분히 높아서 공간전하층의 두께가 700℃에서 0.3nm에 불과하기 때문에 이것 역시 무시할 수 있다. 그러므로 앞선 미세구조 분석 결과에서 이미 관찰되었던 격자변형의 영향으로 전기 전도도의 변화가 발생했다는 것이 확실해 보인다. Table 5.1의 값들을 (5.9)에 대입하면 박막의 두께방향으로의 변형율을 예측할 수 있는데 계산결과 변형율은 기판과 박막의 계면으로부터 두께 방향으로 27nm에서 99% 해소됨을 알 수 있다. 이로부터 박막에서 격자 변형층의 두께를 27nm로 결정하고 Fig.5.35에 박막내부에 격자변형층의 부피비에 따른 활성화 에너지 변화를 나타내었다. 격자변형층의 부피비와 박막의 활성화 에너지의 상관관계를 그려보면 Fig. 5.35에 서와 같이 격자 변형층의 부피비가 증가 할수록 활성화 에너지가 뚜렷하게 증가하는 현상을 확인할 수 있다. 이는 격자 변형층의 활성화 에너지가 격자 변형이 없는 박막에 비하여 높기 때문으로 생각할 수 있다.

이러한 전기 전도도의 변화가 격자 변형에 기인하는 것임을 확인하기 위하여 Fig. 5.35과 같이 130nm 두께의 격자 변형이 없는 GDC 박막의 전기 전도도를 측정하여 보았다. GDC 박막을 단결정

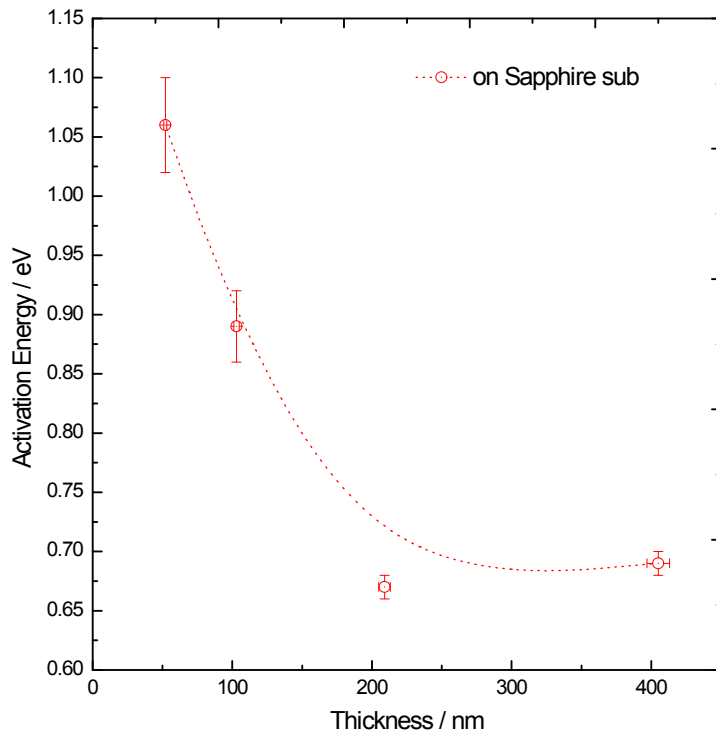


Fig. 5.34. Activation energy change as a function of the film thickness.

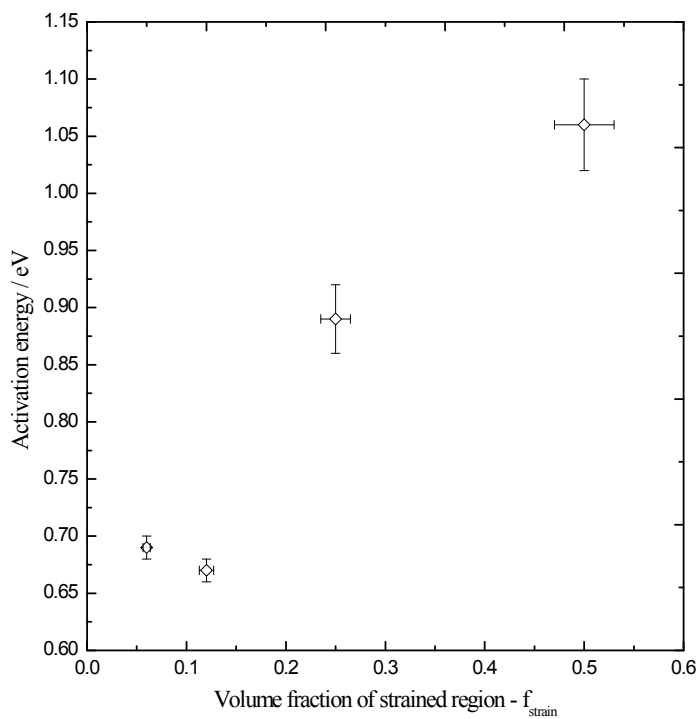


Fig. 5.35. Activation energy variation as a function of volume fraction of strained region in thin-film.

알루미나 기판에 상온에서 증착하여 1000℃에서 후열처리 하면 Fig. 5.36과 Fig. 5.37에서 확인 할 수 있듯이 바대 재료와 같은 다결정 박막이 형성되고 격자 변형의 효과가 사라진다. 이 박막의 전기전도도를 같은 방법으로 측정하면 Fig. 5.33에 나타 낸 것처럼 같은 단결정 알루미나 기판위의 나노 크기 두께 박막이라도 격자 변형 효과가 없는 다결정 박막의 경우 전기 전도도와 활성화 에너지가 바대 GDC의 거동에 가깝게 나타난다. 이로부터 박막 두께의 변화에 다른 활성화 에너지 증가는 격자변형에 기인한다는 결론에 도달 할 수 있다. 이론적 배경에서 설명한 열역학적 관점에서의 분석을 바탕으로 하면 GDC의 경우도 산소 빈자리에 의해 이온 전도가 이뤄지기 때문에 재료에 정수압응력이 인가되어 변형이 발생하면 전기 전도도 감소 효과가 발생하고 산소 이온의 이동 활성화 에너지가 커지게 된다. 하지만 박막의 경우는 격자 변형이 방향에 따라 압축과 인장이 동시에 발생하는 혼합 변형 상태이기 때문에 위의 해석이 다소 부족한 면이 있다. 실제로 본 연구에서의 GDC 박막의 경우 격자 상수가 0.541nm로 기판 물질인 알루미나의 격자 상수 0.4754nm에 비해 크고 Young's modulus는 알루미나 기판이 450GPa 박막이 280GPa로 작기 때문에 GDC 박막에서 기판과 박막의 계면에 수평한 방향으로 압축 변형이 발생하고 수직 방향으로는 Poisson비(0.32)[3]만큼 인장 변형이 발생한다. 그러므로 앞서 정수압 변형 상태에서의 격자 변형을 가정한 열역학적 관점에서의 해석은 여기서는 적합하지 않다. 그래서 본 연구에서는 복합 변형 상태에서의 전기적 특성을 해석 할 수 있는 원자단위의 이동 모델을 제시하고 이를 바탕으로 ab-initio 계산법을 이용해 복합 격자 변형 상태에서 세리아 내부의 산소 이온 이동 활성화 에너지를 시뮬레이션을 통해 계산하여 타당성을 확인 하였다.

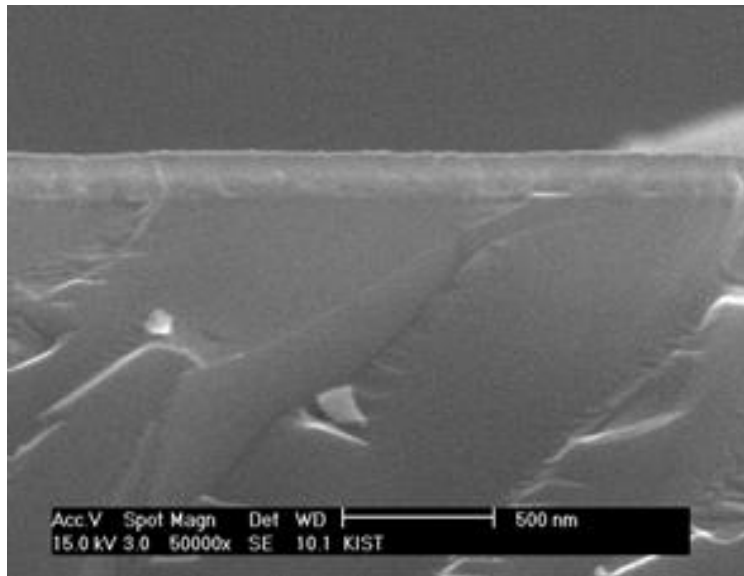


Fig. 5.36. SEM image of post annealed GDC film deposited at room temperature.

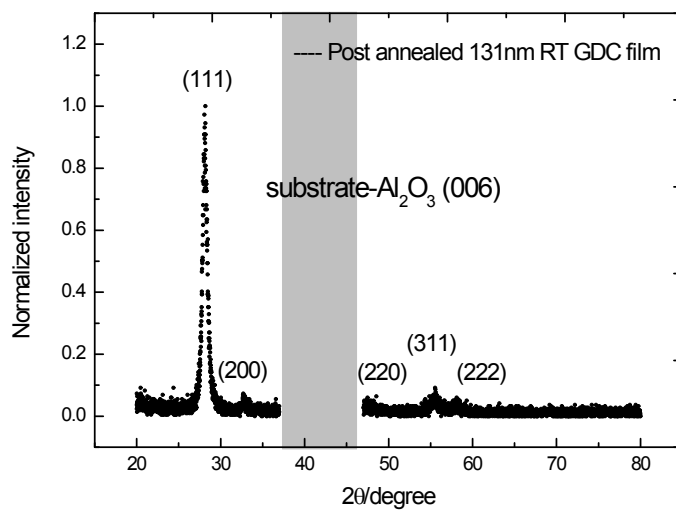


Fig. 5.37. X-ray diffraction pattern of post annealed thin-film.

5.3.3. Ab-initio 계산 결과와 산소이온 이동 모델

본 계산에서는 세리아 격자를 표면이 (111)인 경우에 대하여 구성하였으며 Fig. 5.38에 형석 구조의 세리아 격자의 (111)표면과 (a) 단면(b)을 나타내었다. Fig. 5.39에는 계산에서 인가된 압축 변형시에 실제 격자에 작용하는 격자변형 방향을 설명하였다. 그림에서 보는 것처럼 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 인장 또는 압축변형이 발생하면 그에 수직인 방향으로서는 반대로 압축 또는 인장 변형이 생기도록 하였으며 이때 변형 비율은 Poisson비인 0.32을 유지하였다. 이러한 이방성 격자 변형으로 인해 원래 모든 방향으로 동일한 이동 경로를 갖고 있던 세리아 격자 내에는 2종류의 이동경로가 존재하게 된다. Fig. 5.40(b),(c)에 묘사된 것처럼 Path A와 Path B는 격자 변형이 없을 때는 동일 하지만 이방성 격자 변형이 발생하면 이동 경로에 에너지 장벽으로 작동하는 양이온간 거리나 이동 길이가 서로 달라진다. Fig. 5.40는 Fig. 5.39와 같이 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 인장 변형이 발생하였을 때 Path A와 Path B가 달라지는 모습을 잘 설명하고 있는데 앞선 실험에서 GDC와 알루미나 단결정 기판에서의 격자 변형 상태 역시 이와 같은 상태이다.

일반적으로 산소 이온의 격내내 이동에서 극복해야하는 에너지 장벽은 몇가지 에너지적 요소에 의해 결정되는데 이동하는 동안 격자를 변형하는데 소요되는 에너지나 이동하는 이온과 격자를 이루고 있는 이온간의 정전기적 상호작용과 같은 것을 생각할 수 있다 [108].

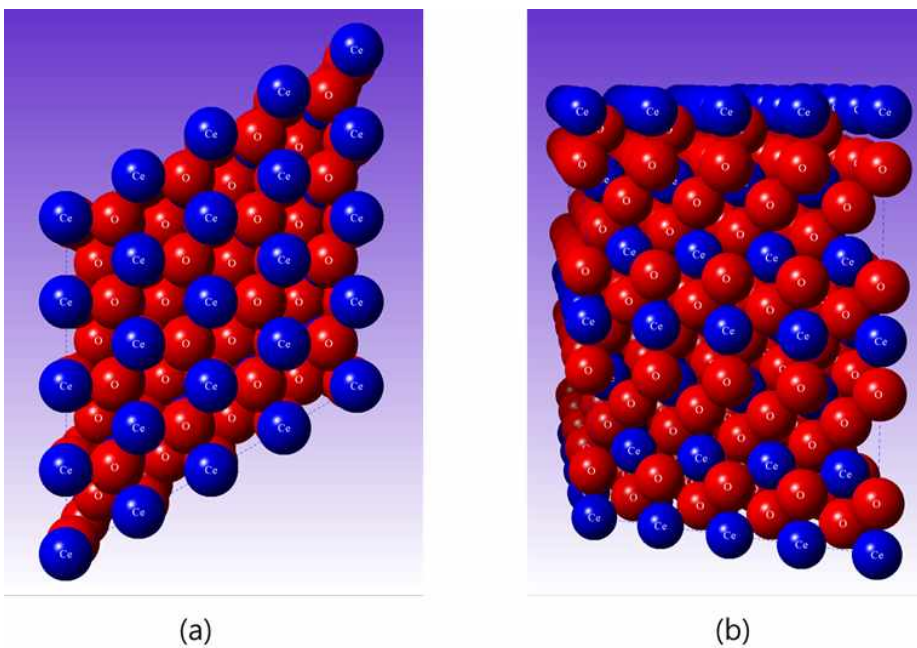


Fig. 5.38. (a) Top view (b) Side view of a slab model for fluorite structured ceria (111) surface, indicating Ce^{4+} (blue), and O^{2-} (red).

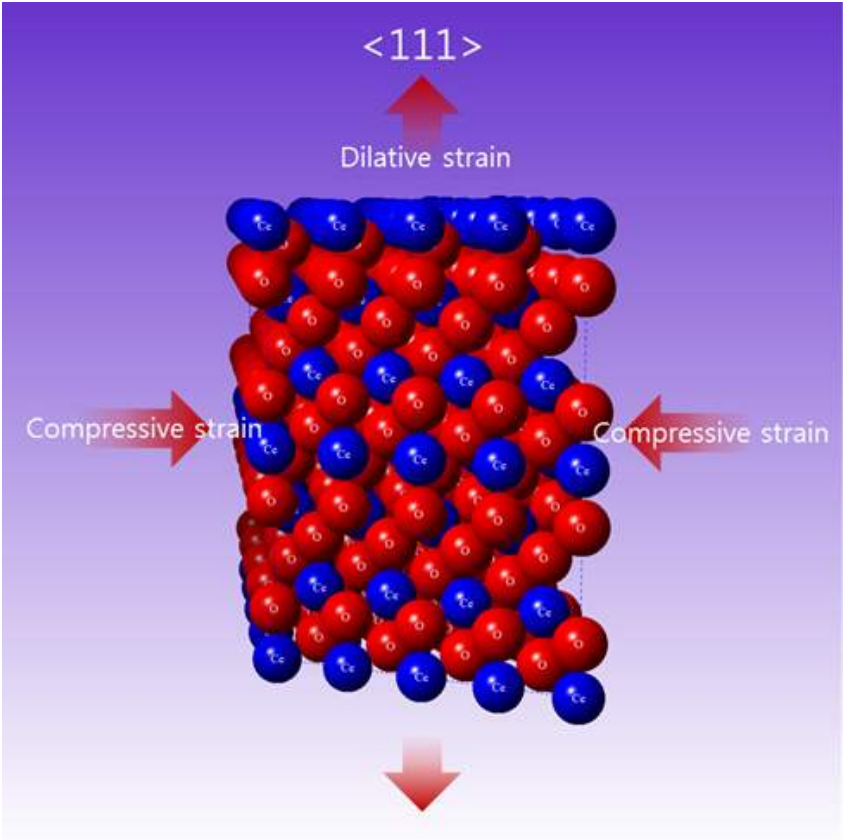
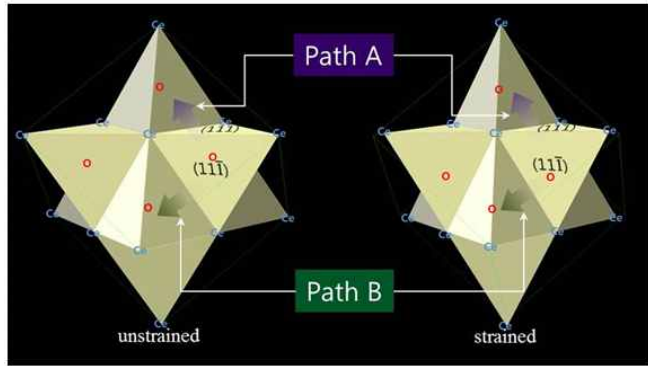
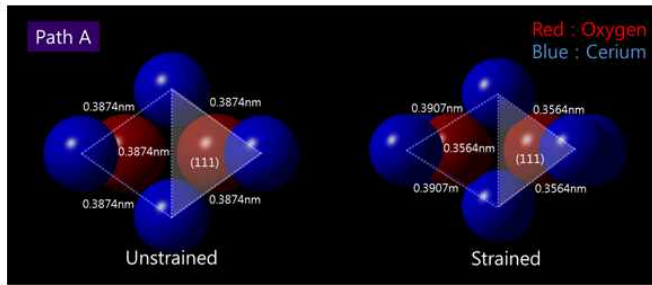


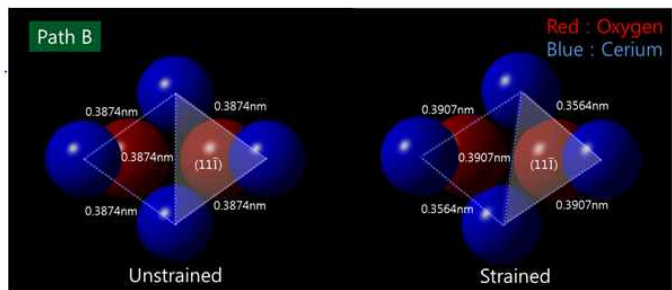
Fig. 5.39. Strain direction under dilative strain state



(a) Unit cell.



(b) atomic-scale change in path A.



(c) atomic-scale change in path B.

Fig. 5.40. Schematics of (a) unit-cell and atomic-scale changes in tetrahedral site for (b) path A and (c) path B (Blue: cerium, Red: oxygen) induced by 5% dilative strain along the $\langle 111 \rangle$ from ab-initio calculation.

이러한 격자내 이온의 이동의 관점에서 관찰해보면 Fig. 5.40에 나타난 것처럼 사면체 자리의 산소이온은 격자내 이동시 에너지 장벽으로 작용하는 양이온들에 의해 둘러 쌓여있다. Fig. 5.39와 같이 격자 변형이 발생하면 산소 이온 주변의 사면체를 구성하고 있는 양이온의 (111)면은 2가지 형태로 변형하게 되는데 Fig. 5.40 (b)에서처럼 Path A의 경우는 (111)면에 압축 변형이 발생하여 양이온들의 간격이 서로 가까워져서 산소이온 이동시 더 높은 에너지 장벽으로 작용하게 되고 Path B의 경우는 두 개의 양이온의 간격은 가까워지고 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 인장변형이 발생하기 때문에 한 개의 양이온은 거리가 멀어진다. Fig. 5.40(c)와 같이 (11i)면은 이등변 삼각형의 형상으로 변하게 된다. 이때 가까워진 두 개의 양이온이 산소이온 이동에서 높은 에너지 장벽으로 작용하게 된다. 종합하면 결국 Fig. 5.39와 같은 이방성 격자 변형 상태에서는 산소 이온 이동에 요구되는 활성화 에너지가 커지는 것이다. 또한 이와 같은 이방성 격자 변형이 발생하면 Fig.5.41과 같이 산소이온은 단사정 대칭을 잃게 되는데 문헌에 따르면 이에 의해 산소 이온의 이동 활성화 에너지가 높아진다[109]. 이렇게 실제 ab-initio법으로 계산한 이방성 격자 변형 하에서 Path A와 Path B의 산소이온 이동 활성화 에너지를 격자 변형의 함수로 Fig. 5.42에 나타내었다. 인장 변형이 없는 상태에서는 Path A와 Path B 모두 문헌에 보고된 값[strain 57]과 일치하는 0.4eV를 보이다가 GDC와 알루미나 단결정의 경우와 같은 $\langle 111 \rangle$ 방향으로 인장변형이 증가할수록 활성화 에너지가 증가하는 경향을 보였으며 이는 실험에서 관찰된 것과 같은 현상이다. 하지만 격자 변형에 따른 활성화 에너지 증가 폭이나 활성화 에너지의 절대값에는 큰 차이가 있다. 이것은 계산에서는 고른 분포

의 격자 변형을 가정하였지만 실제 박막에서는 격자변형이 두께 방향으로 지수함수로 분포하는 차이가 있으며 Gd 들임에 활성화 에너지 변화가 고려되지 않았기 때문으로 생각된다.

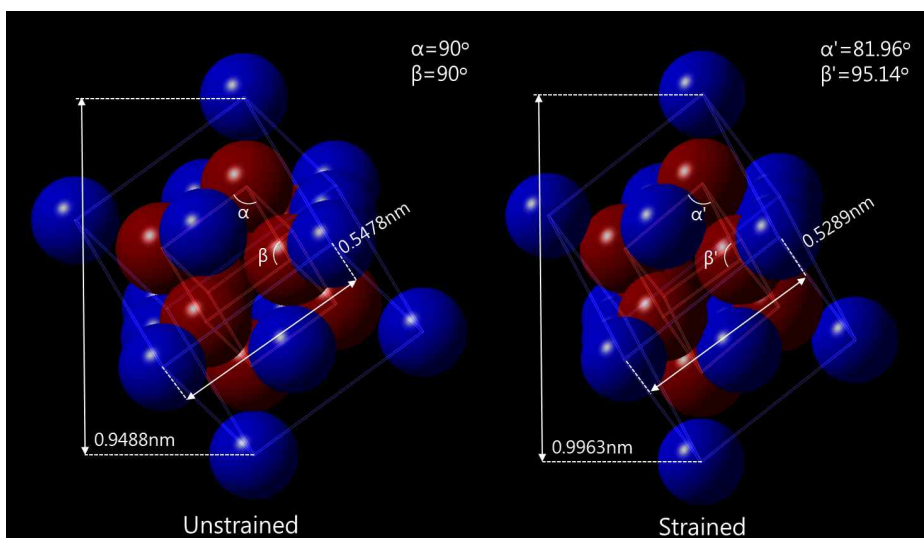


Fig. 5.41. Schematics of symmetry change induced by 5% dilative strain along the $\langle 111 \rangle$.

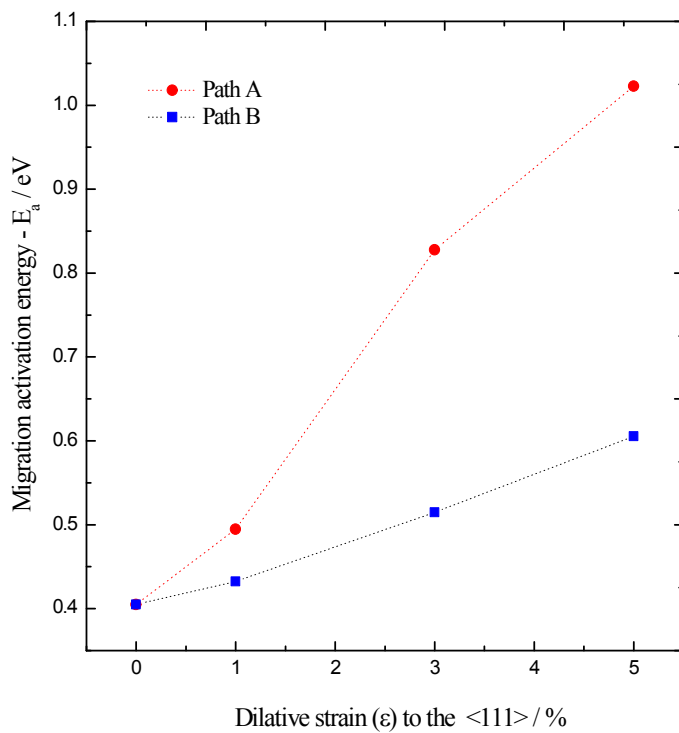


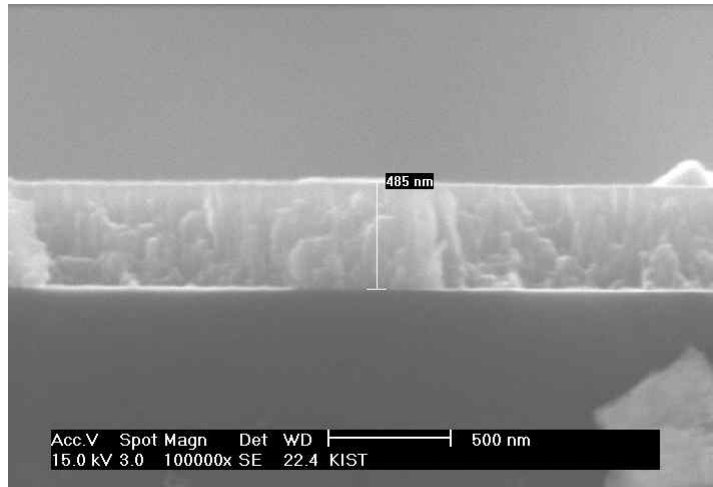
Fig. 5.42. Calculated migration activation energy of oxygen vacancy under dilative strain along the $\langle 111 \rangle$ via ab-initio calculation.

5.4. 나노결정립 세리아 박막에서의 공간전하층 효과

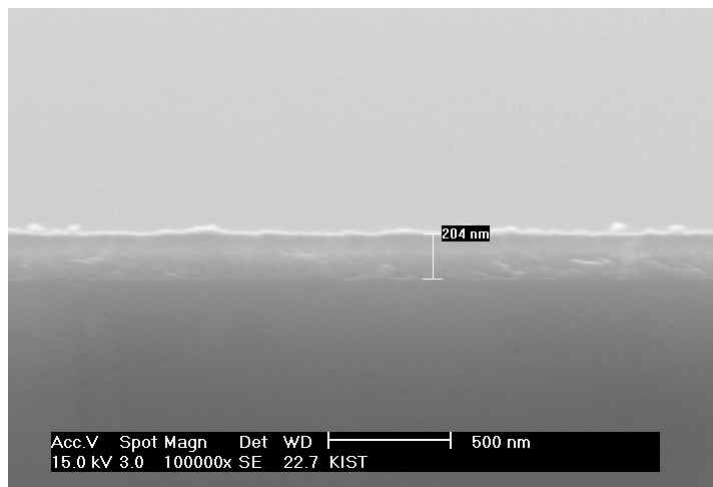
5.4.1 세리아계 나노결정립 박막의 구조 분석

증착시간을 달리한 박막의 두께를 확인하기 위하여 Fig. 5.43와 같이 박막의 파단 면을 SEM으로 관찰하여 두께를 결정하였다. 40분과 20분 동안 증착된 박막의 두께는 각각 $480\text{nm}\pm 15\text{nm}$, $200\text{nm}\pm 7\text{nm}$ 였고 결정립의 크기는 SEM에서 알아 볼 수 없을 만큼 작았으며 기공이 없는 치밀한 구조였다. 같은 시간동안 증착하여 1000°C 에서 5시간 동안 열처리한 시편의 경우 열처리 전후에 심각한 두께변화는 없었으며 결정립 크기가 크게 성장해서 큰 결정립의 경우 박막의 두께 만큼 성장해 있었으며 결정립의 평균크기는 480nm 두께의 시편은 $300\pm 100\text{nm}$, 200nm 두께의 시편은 $120\pm 50\text{nm}$ 수준이었다. 입성장에 의해 결정립계에서 그루빙(grooving)이 발생함에 따라 두 박막 모두 표면의 거칠기는 커졌다. (Fig.5.44).

증착된 박막의 결정성을 확인하기 위하여 증착된 박막의 XRD (X'Pert Pro, Panalytical, Netherlands) 패턴을 확인 한 결과 Fig. 5.45에 나타 낸 것처럼 상온에서 증착 하였음에도 다결정의 특성 peak이 관찰되었다. 박막의 결정립 크기가 SEM에서는 관찰되지 않아서 TEM (Technai G2, FEI, Netherland)으로 결정립 크기를 관찰하였다. Fig.5.46 (a)에서 보는 것처럼 결정학적 방향이 서로 다른 결정립들이 확인 되었으며 그 크기는 평균 7nm 였다. 실제 측정 온도에서의 결정립 크기를 확인하기 위하여 1023K 에서 각각 5시간 10시간 열처리 하여 결정립 크기를 확인한 결과 Fig. 5.46(b)(c)에서 보는 것처럼 시간에 따라 변화 없이 24nm 수준으로 수렴하였다.

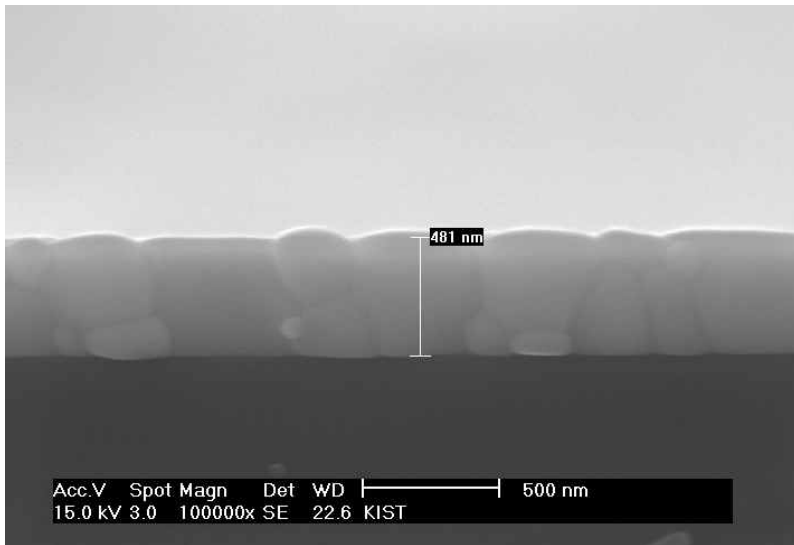


(a)

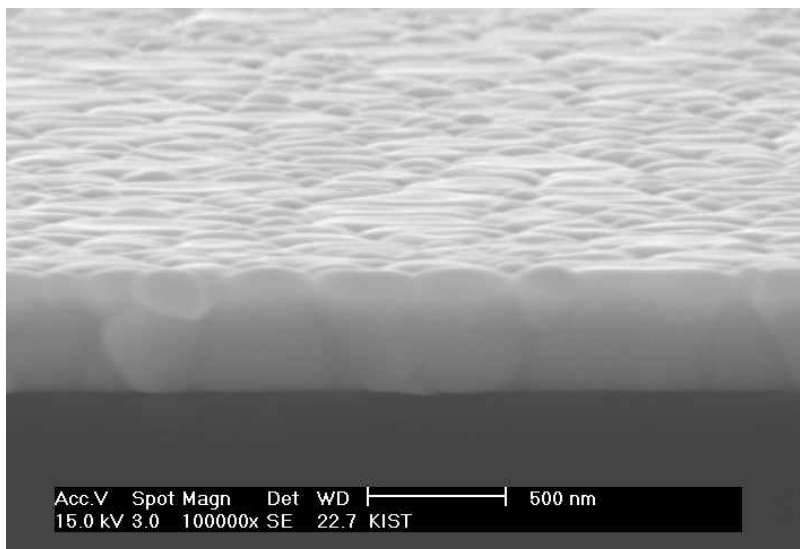


(b)

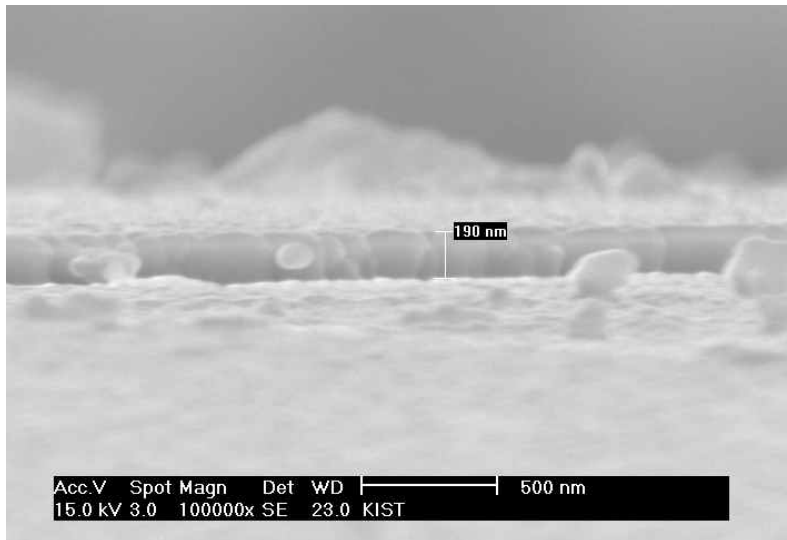
Fig. 5.43. SEM cross section images of the (a)40min (b)20min deposited samples.



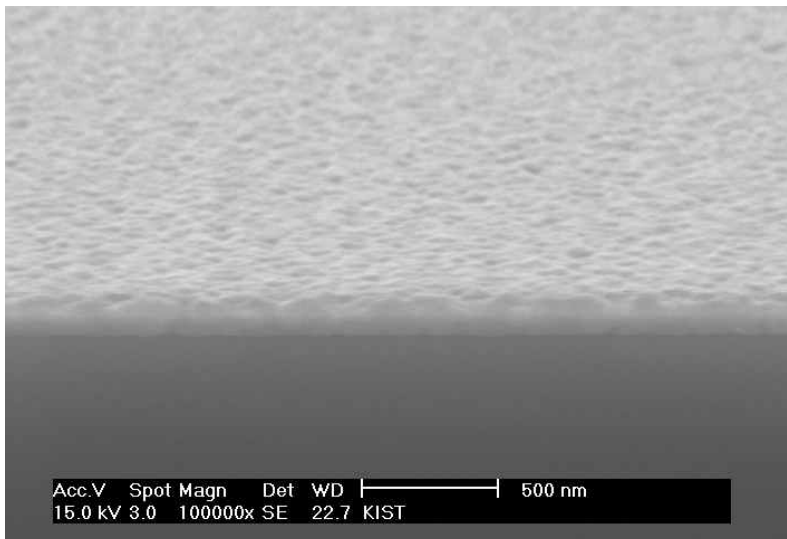
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.44. SEM cross section and tilted top view images of post annealed (a)(b)480nm (c)(d)200nm films

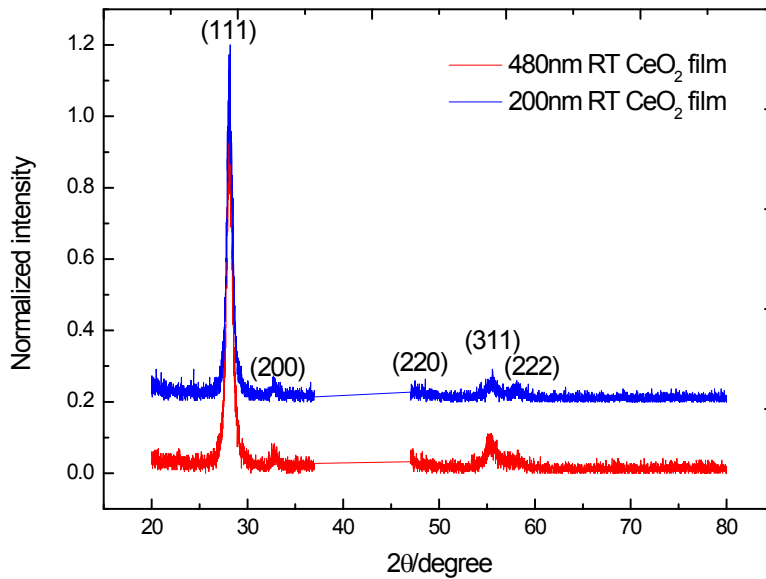
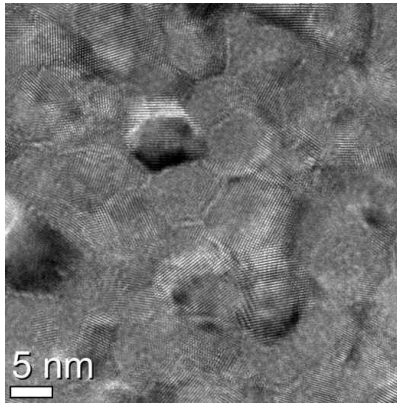
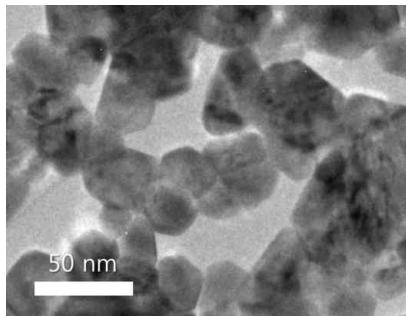


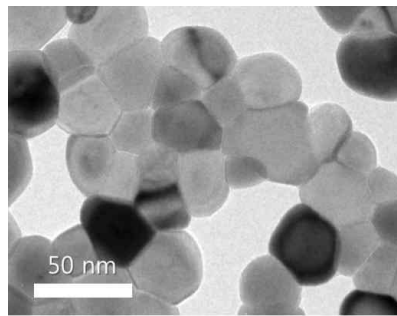
Fig. 5.45. XRD pattern of room temperature deposited thin films.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.46. TEM image of (a) as-deposited thin-film and heat-treated thin-film at 1023K for (b) 5 hours (c) 10hours

5.4.2 나노결정립 세리아 박막의 전기적 특성

교류 2단자 임피던스 분광법을 이용하여 박막과 바대 시편의 전기 전도도를 측정하여 보았다. 온도에 따른 전기 전도도의 변화를 알아 보기 위하여 외부 산소 분압은 Ar 기체 100%로 $\log P_{O_2} = -4.2$ 로 고정하고 온도를 변화 시키며 측정하였다. Fig. 5.47에 나타낸 것과 같이 상온에서 증착한 나노 결정립 시편이 바대 시편에 비해 log 값으로 1.5정도 높았으며 활성화 에너지는 바대 시편이 $2.27 \pm 0.14 \text{eV}$ 박막 480nm와 200nm 시편이 각각 $1.18 \pm 0.06 \text{eV}$, $1.1 \pm 0.3 \text{eV}$ 였다. Fig. 6.19와 같이 활성화 에너지 값을 문헌에 보고된 비교해 보면 마이크로론의 결정립 크기를 갖는 전자 전도가 주도적인 영역의 바대 시편의 활성화 에너지 값에 비해 2/5 수준이었으며 비슷한 크기의 다른 나노 결정립 시편과는 유사한 값을 나타내었다. 특히 10nm의 결정립 크기의 바대 시편인 Y.M. Chiang et al.[5]의 결과와 매우 유사한 결과를 보였다. 서로 다른 두께의 두시편의 전기 전도도의 차이가 크지 않는 것으로 보아 박막의 두께 효과는 전기 전도도에 기여하는 바가 매우 작고 결정립 크기효과가 주도적이라고 할 수 있으며 다른 문헌의 비슷한 크기의 결정립을 갖는 전기 전도도와 활성화 에너지의 결과들과도 잘 일치하였다. 보다 명확한 결론에 도달하기 위해 상온에서 PLD로 증착한 박막을 후열처리로 결정립의 크기를 크게 키운 경우와 비교하여 보았다. 그 결과 Fig. 5.47에서 보는 것처럼 두께가 480nm 결정립 크기가 300nm인 박막은 log값으로 -2.68에서 -3.86으로 전기 전도도가 약 1/16로 감소하였으며 감소한 전기 전도도 값은 결정립크기가 3 마이크로론인 바대 시편의 그것과

비슷한 값을 가졌다.

이 결과로부터 증가된 전기 전도도는 결정립 크기에 의한 것이며 결정립 크기가 300nm로 커지면 마이크론 크기의 결정립을 갖는 바대 세리아의 전기전도도 수준으로 회복되는 것을 알 수 있다.

나노 결정립 박막 시편의 산소분압 변화에 따른 전기 전도도 변화를 측정된 결과를 Fig. 5.49에 나타내었다. 전해질영역에서 전자전도 영역으로 변해가는 세리아의 일반적인 거동을 보이는 바대 시편에 비해 나노 결정립 박막 시편은 둘 다 세리아의 일반적인 산소분압 의존성에서 벗어나는 거동을 보였는데 공기 중에서도부터 $\log P_{O_2} = -4$ 부근까지는 산소분압 감소함에 따라 전기 전도도가 증가하는 전자전도영역의 특징을 보이다가 $\log P_{O_2} < -4$ 에서는 log-log 기울기의 절대값이 작아져서 산소분압 감소에 따라 전기 전도도가 증가하는 폭이 작아졌다. 그리고 $\log P_{O_2} = -20$ 부근에서는 바대 시편의 전기 전도도와 같아졌다. 이러한 거동은 일반적인 결함화학으로는 설명할 수 없는 특이한 것으로 이에 대해서는 다음 절에 자세하게 설명하고자 한다.

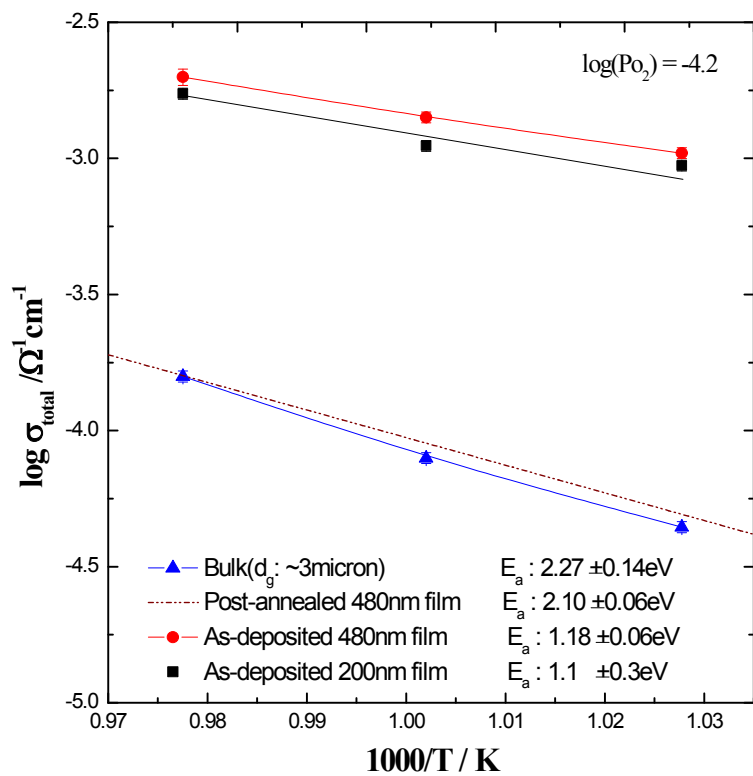


Fig. 5.47. Temperature dependance of electrical conductivity.

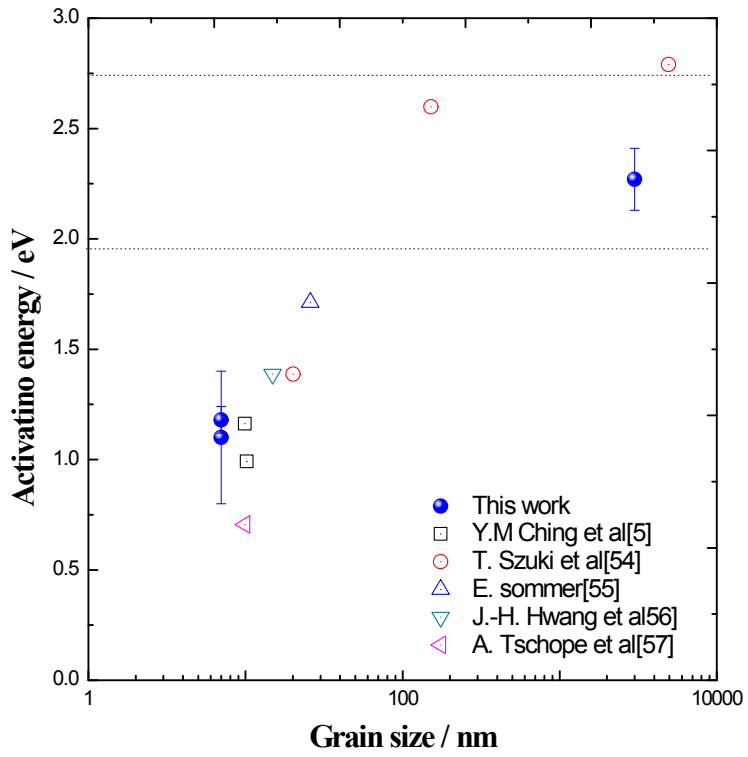


Fig. 5.48 Activation energy variation as a function of grain-size.

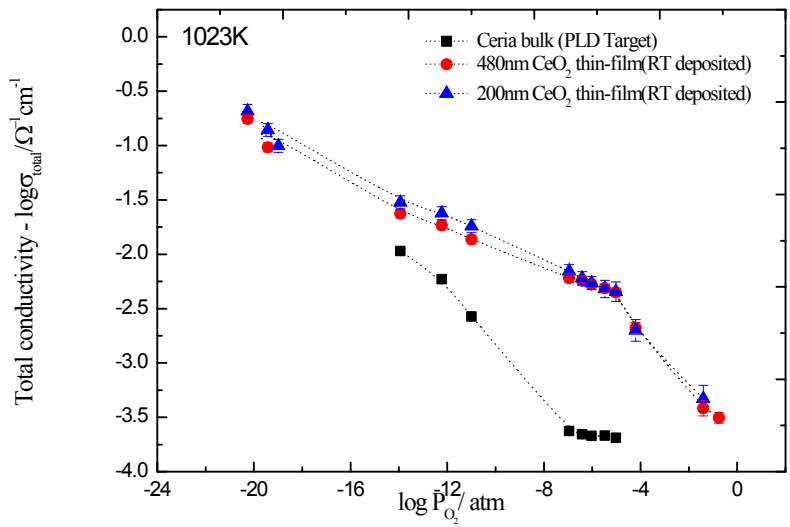


Fig. 5.49. Oxygen partial pressure dependence of the nano crystalline ceria thin-film.

5.4.3 산소분압 변화에 따른 나노구조 박막의 전기 전도도 변화 해석

Fig. 5.49의 이례적인 전기전도도의 산소분압 의존성은 T. Suzuki et al.[54]의 2001년 실험 결과에서도 관찰되었다. 하지만 Suzuki는 이러한 거동에 대해 해석은 하지 못하고 결정립계의 면적이 늘어나면서 표면의 반응이 늦어지는 표면 반응 속도의 영향일 것이라 추측했다. 하지만 나노크기가 되었을 때는 표면 활성이 뛰어나 표면반응이 촉진되는 것이 일반적이므로 Suzuki의 추측은 현상을 설명하기에는 부족하다. Suzuki는 나노 결정립 시편을 만들기 위하여 졸-겔 법으로 만든 슬러리를 알루미늄 기판에 코팅한 후 열처리하여 시편을 제조하였다. Williamson-Hall plot으로부터 계산한 결정립 크기 20nm의 산소분압 변화에 따른 전기 전도도 변화를 Fig. 5.50에 나타내었다. Suzuki의 나노 결정립 시편의 산소 분압 의존성은 Fig. 5.49의 본 연구와 유사하게 처음에는 $-1/6$ 기울기에서 산소분압이 낮아지면 $-10/1$ 기울기로 변화하는 경향을 보인다. 두 실험결과를 보다 자세하게 비교하기 위하여 Suzuki의 실험결과를 Digitizer로 읽어 Fig 5.51에 같이 그려보았다. 그림에서 보는 것처럼 산소 분압 의존성뿐만 아니라 전기 전도도 값 역시 높은 산소 분압 영역을 제외 하면 매우 비슷한 것을 알 수 있다.

위 결과에서 나노 결정립 시편들의 전기 전도도가 증가한 것은 높은 산소 분압 영역에서의 산소 분압 의존성이 $-1/4$ 혹은 $-1/6$ 을 보이므로 전자전도도의 증가에 의한 것이라 생각할 수 있다. 이론적 배경에서 설명한 바와 같이 양전하로 대전된 세리아의 결정립계에

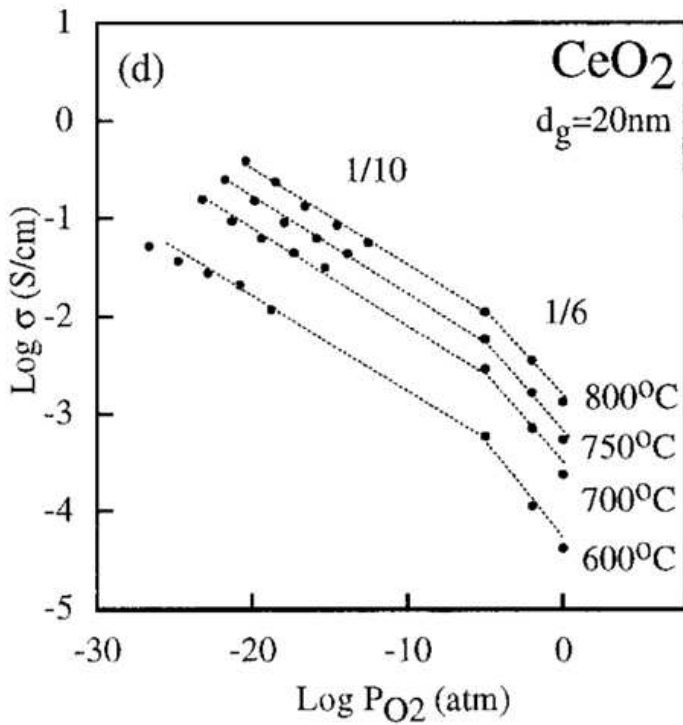


Fig. 5.50. Oxygen partial pressure dependence of the nano crystalline ceria thin-film from [54].

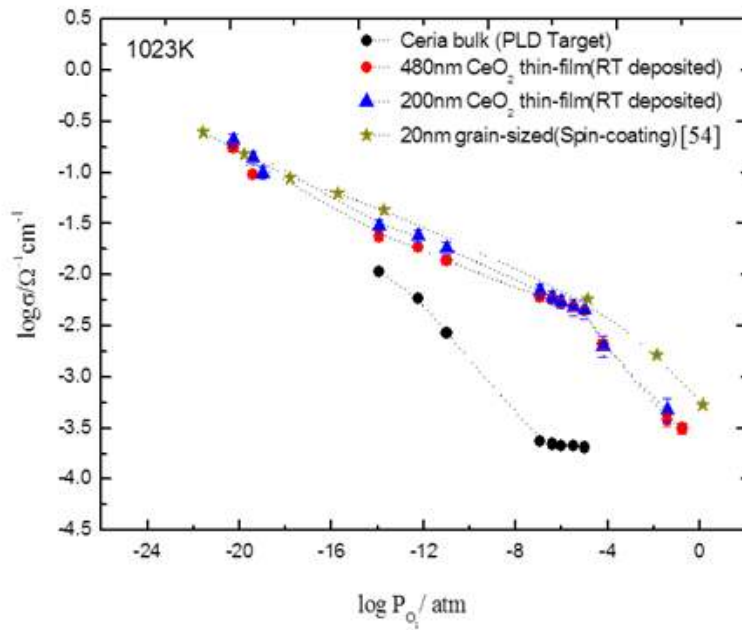
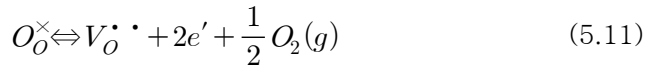


Fig. 5.51. Comparison of experimental results with reference data

음전하를 띠는 전자는 축적되고 산소이온 빈자리는 고갈되어 공간 전하층을 형성하고 전자가 축적되어 있는 공간전하층으로 인해 나노결정립 세리아 박막의 전자전도도가 크게 상승한 것이다. 세리아의 경우 산소 분압이 낮아지면 다음과 같은 환원 반응으로 인해 전자 전도도가 증가하고 환원 반응 평형상수 $K_R(T)$ 와 결함 농도의 상관 관계로부터 결함 농도를 계산할 수 있다.



$$[V_O^{\bullet}] n^2 P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = K_R(T) = k_R \exp\left(-\frac{E_R}{kT}\right) \quad (5.12)$$

또한 공간 전하층 효과에 의한 전기 전도도 변화는 식(3.66)과 (3.37)를 결합하면 다음과 같다

$$\sigma = \frac{\sigma_{sc}^{\perp} \sigma_o + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{(L-2k\lambda)^3}{L^3}\right) \sigma_{sc}^{\parallel} \sigma_{sc}^{\perp}}{\sigma_{sc}^{\perp} + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{(L-2k\lambda)^3}{L^3}\right) \sigma_o} \quad (5.13)$$

여기서 debye length λ 는 식(3.55)에 나와 있듯이 격자 내부의 전하 농도와 $\lambda \propto \left(\frac{1}{c_{i0}}\right)^{\frac{1}{2}}$ 의 관계에 있으므로 낮은 산소 분압에서 식(5.24)에 의해 c_{i0} 가 증가하면 λ 는 감소하게 될 것이다. 현재 나노 결정립 세리아는 전자 농도가 높아 전자 전도도가 우세한 상태이므로 $n = 2[V_O^{\bullet}]$ 의 전하 중성 조건을 만족하고 $n \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$ 의 관계가 성립

하다. 그러면 $\log P_{O_2}$ 가 -0.67에서 -12.67로 바뀌면 전자 농도는 100배 증가하고 Debye length는 1/10로 감소한다. 이를 수식으로 정리하면 다음과 같다.

$$\lambda = \left[\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2 N_A e^2 \left(2^{\frac{1}{3}} K_R^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} + 2^{-\frac{2}{3}} K_R^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{where } 2[V_O^{**}] = n \quad (5.14)$$

Debye length가 짧아지면 식(5.13)에서처럼 전기 전도도는 결국 바대의 전기 전도도로 회복된다. 즉 Fig. 5.51의 산소분압 변화에 따른 전기 전도도 변화 거동은 나노 결정립 상태에서 Debye length 중첩 효과에 의해 증가된 전자전도도가 환원 반응이 진행됨에 따라 전자 농도 증가로 Debye length가 짧아져 중첩효과가 풀리고 바대의 전기 전도도로 회복되어가는 과정인 것이다. 실제로 반응 평형 상수 $K_R(T)$ 를 고려하고 문헌에 보고되어 있는 결정립계의 정전퍼텐셜의 값 0.55V[6]으로 debye length를 계산해보면 ~13nm 정도로 길다. 하지만 $\log P_{O_2}$ 가 -25정도에 도달하면 0.13nm로 매우 짧아지게 되어 공간전하층 효과를 기대 할 수 없게 된다.

정량적 접근을 위해 위의 식 (5.12), (5.13), (5.14)로부터 위에서 설명한 현상을 계산하여 Fig 5.52에 나타내었다. 단 식 (3.61)로부터 높은 산소 분압 영역에서 결정립 크기 $< 4\lambda$ 인 경우는 debye length의 완전 중첩이 일어나는 영역으로 전기 전도도 감소가 발생하지 않고 증가한다고 가정하였다. 또한 산소분압의 변화에 따라 결정립계의 정전 퍼텐셜은 변화하지 않는다고 가정하였다. 그림에서 보는 것처럼

럼 계산결과는 실제 데이터의 거동을 잘 묘사하였으며 산소 분압에 따라 debye length가 감소하는 거동도 함께 도시하였다. 이를 통하여 세리아에서 발견되는 공간전하층에 의한 나노 크기 효과를 외부 산소 분압 조절을 통하여 효과적으로 제어할 수 있는 가능성을 확인 할 수 있었다.

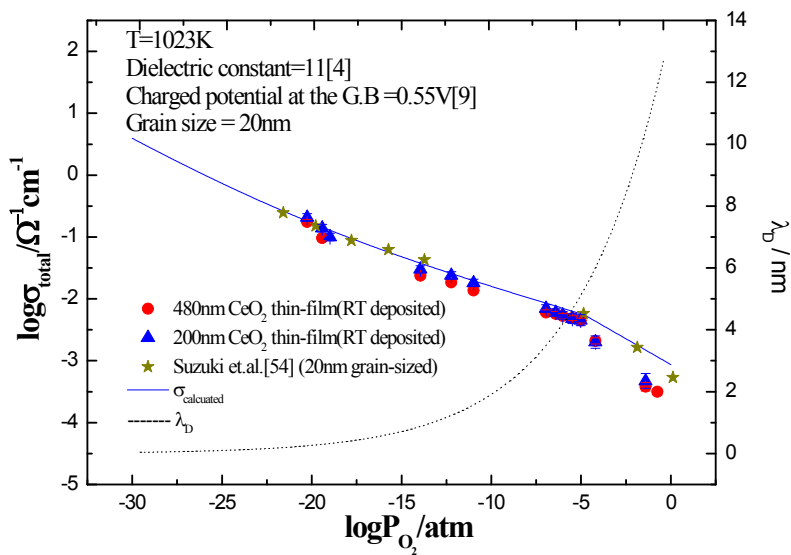


Fig. 5.52. Oxygen partial pressure dependence of the electrical conductivity of nano-crystalline ceria (where 1023K $\Phi=0.55\text{V}$ $d_g=20\text{nm}$).

6. 결론 및 요약

세리아계의 나노 크기효과에 대하여 나노구조 세리아에 영향을 주는 원인들을 체계적으로 분리하여 각각의 원인들이 독립적으로 어떠한 영향을 주는지에 관하여 연구하였다.

고순도의 5nm 크기 GDC 나노분말을 사용하여 결정립 크기가 70nm, 100nm, 170nm, 1micron 그리고 5micron의 서로 다른 결정립 크기를 갖는 시편을 성공적으로 제조하였으며 임피던스 분광법으로 저온부에서 결정립계의 저항이 전체 전기전도도에 끼치는 영향을 살펴보았다. 실험 결과와 계산결과 모두 결정립크기 50nm 수준까지는 결정립계의 저항이 심각하게 작용하지 않으며 특히 GDC의 주 사용온도인 700°C 부근의 고온에서는 결정립계의 영향이 무시할 수 있을 수준으로 작았다. 또한 이온차단전극을 사용한 부분 전자 전도도 측정으로부터 GDC의 전자 전도성 역시 결정립계의 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 기존에 GDC의 결정립계가 심각한 저항요인으로 작용할 것이라는 일반적인 예상과 다른 새로운 결과이며 특히 산소 이온 전도와 전자 전도 모두에서 이러한 결과를 확인한 첫 번째 연구이다. 그리고 나노구조 박막의 전기적 특성에 관한 연구에서 나노크기의 박막 전기전도도를 측정할 때는 기존에 전혀 고려하지 않았던 실험 구성 장치에 외부 효과에 의해 실험결과가 완전히 바뀔 수 있음을 예로 통하여 알 수 있었으며 이러한 일을 사전에 예방하고 보다 정확하고 정밀한 전기적 성질을 평가하기 위해서는 첫 번째는 모든 조건이 동일 한 상황에서 박막시편만 제외한 시스템의 저항을 미리 측정하여 예상되는 박막시편의 저항 크기

와 비교하거나 두 번째, 측정 전극의 전극 간 거리 혹은 시편의 폭에 의해서도 변화한다면 외부효과의 간섭에 의한 현상임을 확인할 수 있다.

재료내의 격자 변형과 전기적 특성의 상관관계를 알고자 ab-initio 방법을 이용한 이방성 격자 변형하에서 세리아 격자내의 산소이온 이동 활성화 에너지 변화를 계산한 결과 세리아 격자가 인장 변형 상태로 이방성 변형율이 5% 변화할 때 활성화 에너지는 0.4eV~1.4eV로 증가하였다. 이러한 결과는 실험에서 (0001) 알루미늄 산화물 위에 에피층으로 자란 GDC의 두께를 403nm~52nm로 변화하여 박막의 평균 격자 변형율이 증가하였을 때 전기 전도도 측정을 통해 계산한 활성화 에너지가 0.69eV~에서 1.06eV로 증가한 것과 일치하는 결과이며 기존의 등방성 격자 변형에 대한 해석과 달리 이방성 격자 변형 상태에서 격자 변형과 활성화 에너지의 이를 설명하는 세리아 격자내의 산소이온 이동 모델을 제안하였다.

마지막으로 나노구조 세리아에서 공간전하층 효과를 확인하고 해석하기 위해 상온에서 PLD 증착을 통해 치밀한 구조이면서 결정립 크기 7nm인 다결정 세리아 나노결정립 시편을 성공적으로 제조하였으며 전기 전도도가 바대 시편에 비해 750도에서 공전하층 효과로 인해 30배가량 증가하고 활성화 에너지는 보고된 바대 시편의 40% 수준에 불과 하였다. 결정립 크기 효과를 확인하기 위하여 후열처리를 통해 결정립 크기를 변화시켰을 때 결정립 크기가 300nm로 커진 경우 바대 전기 전도도 값으로 다시 감소하였다. 전기 전도도의 산소분압 의존성으로부터 증가된 전기 전도도는 전자 전도도에 의한 것임을 알 수 있었으나 낮은 산소분압 영역에서 전기 전도도의 산소분압 의존성은 바대의 것과 매우 달랐다. 이러한 현상은 다른 보

고에서도 관찰 되었으나 해석을 못 하였다. 본 연구에서는 Debye length의 산소 분압 의존성에 대해 착안하고 그에 따라 해석한 결과 환원에 의한 전하 농도 증가로 인해 Debye length가 감소하여 공간 전하층 효과가 사라져가는 현상임을 최초로 제안하고 문헌에 보고된 결정립계 정전퍼텐셜 값을 참고하여 계산한 결과와 실제 실험 결과를 비교하여 제안된 모델이 실제 실험의 거동을 잘 설명함을 보여 산소분압 조절을 통하여 공간전하층의 두께를 제어할 수 있음을 보였다.

7. 참고문헌

- [1] T. H. Etsell and S.N. Flengas, "Electrical properties of solid oxide electrolytes", Chem. Rev., 70(3), 339-376 (1970).
- [2] H. Inaba and H. Tagawa, "Ceia-based solid electrolytes", Solid State Ionics, 83(1-2), 1-16 (1996).
- [3] M. Mogenson, N.M. Sammes and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", Solid State Ionics, 129(1-4), 63-94 (2000).
- [4] A. Trovarelli, Catalysis by Ceria and Related Materials, Imperial college press, London, (2002).
- [5] Y. -M. Chiang, E. B. Lavik, I. Kosacki, H. L. Tuller, J.Y. Ying, "Defect and Transport Properties of Nanocrystalline CeO_{2-x}", Appl. Phys. Lett., 69(2), 185 (1996)
- [6] A. Tschöpe, "Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide II: Space charge model", Solid State Ionics, 139(3-4), 267-280 (2001).
- [7] S. Kim and J. Maier, "On the Conductivity Mechanism of Nanocrystalline Ceria", J. Electrochem. Soc., 149(10), J73-J84 (2002).
- [8] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley and D. H. Lowndes, "Surface/Interface-Related Conductivity in Nanometer Thick YSZ Films" Electrochem. Solid-State Lett., 7(12)

A459–A461 (2004).

[9] M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, E. Johnson, U. Helmersson, and J. Bøttiger, “Low-Temperature Superionic Conductivity in Strained Yttria-Stabilized Zirconia” *Adv. Funct. Mater.* 20, 2071–2076, (2010).

[10] C. Korte, A. Peters, D. Hesse, N. Zakharov and J. Janek, “Ionic conductivity and activation energy for oxygen ion transport in superlattices – the semicoherent multilayer system YSZ ($\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$)/ Y_2O_3 ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4623–4635, (2008).

[11] N. Schichtel, C. Korte, D. Hesse and J. Janek, “Elastic strain at interfaces and its influence on ionic conductivity in nanoscaled solid electrolyte thin films – theoretical considerations and experimental studies”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 3043–3048, (2009).

[12] B.T. Kilbourn, *Cerium: A Guide To Its Role in Chemical Technology*, Molycorp, NY, (1992)

[13] M. Mogensen, N.M. Sammes and G.A. Tompsett, “Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria.” *Solid State Ionics*, 129, 63–94 (2000).

[14] M. Ricken, J. Nolting and I. Riess, “Specific Heat and Phase Diagram of Nonstoichiometric Ceria.” *J. Solid State Chem.*, 54, 89–99 (1984).

[15] J.A. Kilner and B.C.H. Steele, in “Nonstoichiometric Oxides”, ed. O.T. Sorensen, Academic Press, New York, (1981).

- [16] P. Kofstad and A.Z. Hed, "Defect Structure Model for Nonstoichiometric CeO₂", J. Am. Ceram. Soc., 50(12), 681-682 (1967).
- [17] C.J. Kevane, "Oxygen Vacancies and Electrical Conduction in Metal Oxides", Phys. Rev. 133(5A), 1431-1436 (1964).
- [18] R.N. Blumenthal, P.W. Lee and R.J. Panlener, "Studies of defect structure of nonstoichiometric cerium dioxide", J. Electrochem. Soc., 118(1), 123-129 (1971).
- [19] B. Iwasaka and T. Katsura, "The Thermodynamic Properties of the Nonstoichiometric Ceric Oxide at Temperatures from 900 to 1300°C", Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 1297-1301 (1971).
- [20] B.C.H. Steele and J.M. Floyd, "The oxygen self-diffusion and electrical transport properties of non-stoichiometric ceria and ceria solutions", Proc. Br. Ceram. Soc., 19, 55-76 (1971).
- [21] I.V. Vinokurov, Neorg. Mater. 6 (1970) 31.
- [22] I.V. Vinokurov and V.A. Ioffe, "Electrical conductivity and oxygen diffusion coefficient of CeO₂ single crystal", Soviet. Phys. Solid State, 11, 207-209 (1969).
- [23] J. Faber, M.A. Seitz and M.H. Mueller, "Defect characterization in CeO_{2-x} at elevated temperatures—I: X-Ray diffraction", J. Phys. Chem. Solids, 37(10), 903-907 (1976).
- [24] H. L. Tuller and SR Bishop, "Tailoring material properties through defect engineering", Chem. Lett., 39, 1226 - 1231 (2010).
- [25] C.C.Liang, "Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes", J. Electrochem. Soc.

120, 1289–1292 (1973).

[26] N. Sata, K. Eberman, K. Eberl and J. Maier, "Mesoscopic fast ion conduction in nanometre-scale planar heterostructures," *Nature*. 408, 946–949 (2000).

[27] C. Ohly, S.H. Eifert, X. Guo, J. Schubert and R. Waser, "Electrical conductivity of epitaxial SrTiO₃ thin film as a function of oxygen partial pressure and Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, 89(9), 2845–2852 (2006).

[28] M. Mosleh, N. Pryds and P.V. Hendriksen, "Thickness Dependence of the Conductivity of Thin Films (La,Sr)FeO₃ Deposited on MgO Single Crystal," *Materials Science and Engineering B*, 144, 38–42 (2007).

[29] F.W. Dynys, M.H. Berger and A. Sayir, "Pulsed Laser Deposition of High Temperature Protonic Films," *Solid State Ionics*, 177, 2333–2337 (2006).

[30] Ohtomo, A. and H.Y. Hwang, "A high-mobility Electron Gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ Hetero Interface," *Nature*, 427, 423–426 (2004).

[31] G. Herranz, M. Basletić, M. Bibes, C. Carrétéro, E. Tafrá, E. Jacquet, K. Bouzheouane, C. Deranlot, A. Hamzić, J.-M. Broto, A. Barthélémy, and A. Fert, "High Mobility in LaAlO₃/SrTiO₃ Heterostructures: Origin, Dimensionality, and Perspectives," *Phys. Rev. Lett.* 98, 216803–216806 (2007).

[32] M. Swanson, N. Tangtrakarn, M. Sunder and P.D. Moran, "Impact of the presence of grain boundaries on the in plane ionic

conductivity of thin film Gd-doped CeO₂”, *Solid State Ionics*, 181, 379–385 (2010).

[33] J.-H. Lee, T. Mori, J.-G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu, H. Haneda, “Improvement of Grain-Boundary Conductivity of 8 mol % Ytria-Stabilized Zirconia by Precursor Scavenging of Siliceous Phase,” *J. Electrochem. Soc.*, 147(7), 2822–2829 (2000).

[34] H. G. Bohn, T. J. Schober, “Electrical Conductivity of the High-temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95},” *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(4), 768–772 (2000).

[35] H.-I. Ji, B.-K. Kim, J.-H. Yu, S.-M. Choi, H.-R. Kim, J.-W. Son, H.-W. Lee, J.-H. Lee, “Three Dimensional Representations of Partial Ionic and Electronic Conductivity Based on Defect Structure Analysis of BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ},” *Solid State Ionics*, 203(1), 9–17 (2011).

[36] A. D’Epifanio, E. Fabbri, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia, E. Traversa, “Design of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} Protonic Conductor to Improve the Electrochemical Performance in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs),” *Fuel Cells*, 8(1), 69–76 (2008).

[37] S. M. Haile, G. Staneff, K.H. Ryu, “Non-stoichiometry, Grain Boundary Transport and Chemical Stability of Proton Conducting Perovskites,” *J. Mater. Sci.*, 36(5), 1149–1160 (2001).

[38] R. B. Cervera, Y. Oyama, S. Yamaguchi, “Low Temperature Synthesis of Nanocrystalline Proton Conducting BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} by Sol-gel Method,” *Solid State Ionics*, 178(7–10), 569–574 (2007).

- [39] D. Pergolesi, E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. Di Bartolomeo, A. Tebano, S. Sanna, S. Licocchia, G. Balestrino, E. Traversa, "High Proton Conduction in Grain-boundary-free Yttrium-doped Barium Zirconate Films Grown by Pulsed Laser Deposition," *Nature Materials*, 9(10), 846–852 (2010).
- [40] A. Tschöpe, S. Kilassonia and R. Birringer, "The grain boundary effect in heavily doped cerium oxide", *Solid State Ionics*, 173(1-4), 57-61 (2001).
- [41] N. H. Nachtrieb, H. A. Resing and S. A. Rice, "Effect of Pressure on Self Diffusion in Lead", *J. Chem. Phys.* 31, 135 - 38 (1959).
- [42] A. Ott, "Effect of Hydrostatic Pressure on the Diffusion of Silver in Indium", *Physica Status Solidi B*, 43, 213 - 219 (1971).
- [43] A. Antonelli and J. Bernholc, "Pressure Effects on Self-Diffusion in Silicon", *J. Phys. Rev. B* 40, 10643 - 10646 (1989).
- [44] H. Hoshino, H. Yanagiya and M. Shimoji, "Effect of hydrostatic pressure on the electrical conductivity of Ag_3SBr and $\beta\text{-Ag}_3\text{SI}$ ", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 70, 281 - 86 (1974).
- [45] M. Sillassen, P. Eklund, N. Pryds, E. Johnson, U. Helmersson, and J. Bøttiger, "Low-Temperature Superionic Conductivity in Strained Yttria-Stabilized Zirconia" *Adv. Funct. Mater.* 20, 2071-2076, (2010).
- [46] A. Karthikeyan, C.-L. Chang, and S. Ramanathana, "High temperature conductivity studies of nanoscale yttria-doped

zirconia films and size effects” Appl. Phys. Lett., 89, 183116 (2006).

[47] L. Chen, C. L. Chen, X. Chen, W. Donner, S. W. Liu, Y. Lin, D. X. Huang and A. J. Jacobson, “Electrical properties of a highly oriented, textured thin film of the ionic conductor $\text{Gd}:\text{CeO}_2 - \delta$ on (001) MgO” Appl. Phys. Lett., 83, 4737, (2003).

[48] K. Mohan Kant, V. Esposito, and N. Pryds, “Enhanced conductivity in pulsed laser deposited $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2 - \delta/\text{SrTiO}_3$ heterostructures” Appl. Phys. Lett., 97, 143110 (2010).

[49] L. Chen, C.L. Chen, D.X. Huang, Y. Lin, X. Chen, and A.J. Jacobson, “High temperature electrical conductivity of epitaxial Gd-doped CeO_2 thin films” Solid State Ionics, 175, 103–106, (2004).

[50] S. Sanna, V. Esposito, D. Pergolesi, A. Orsini, A. Tebano, S. Licoccia, G. Balestrino and E. Traversa, “Fabrication and Electrochemical Properties of Epitaxial Samarium-Doped Ceria Films on SrTiO_3 -Buffered MgO Substrates” Adv. Funct. Mater., 19, 1713–1719, (2009).

[51] J.L.M. Rupp, “Ionic diffusion as a matter of lattice-strain for electroceramic thin films.”, Solid State Ionics, 207, 1–13(2012).

[52] A. Kushima, B. Yildiz, “Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: where is the fastest strain?”, J. Mater. Chem., 20, 4809–4819(2010).

[53] M. Ohring, “Materials science of thin films 2nded”, academicpress, London,2002.

- [54] T. Suzuki, I. Kosacki, H. U. Anderson, and P. Colomban, "Electrical Conductivity and Lattice Defects in Nanocrystalline Cerium Oxide Thin Films", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(9), 2007-2014 (2001).
- [55] T. Suzuki, I. Kosacki and H. U. Anderson, "Defect and mixed conductivity in nanocrystalline doped cerium oxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85(6), 1492-1498 (2002).
- [56] Jin-Ha Hwang, D.S. McLachlan and T.O. Mason, "Brick Layer Model Analysis of Nanoscale-to-Microscale Cerium Dioxide", *Journal of Electroceramics*, 3(1), 7-16 (1999).
- [57] A. Tschöpe, E. Sommer and R. Birringer, "Grain size-dependent electrical conductivity of polycrystalline cerium oxide: I. Experiments", *Solid State Ionics*, 139(3-4), 255-265 (2001).
- [58] S. Kim, Jürgen Fleig and J. Maier, "Space charge conduction: Simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 2268-2273 (2003).
- [59] H.L. Tuller and A.S. Nowick, "Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals", *J. Phys. Chem. Solids*, 38(8), 859-867 (1977).
- [60] E Barsoukov, J. Ross Macdonald, "Impedance Spectroscopy

Theory, Experiment, and Application", 2nd ed., John Willey & Sons, New York, pp10, (2005).

[61] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, J. Zhang, "Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells", Springer, New York, pp.371-403 (2009).

[62] J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," J. Phys. Chem. Solids, 30, 2657-2670 (1969).

[63] M. J. Verkerk, B. J. Middleluis, A. J. Burggraaf, "Effect of Grain Boundaries on the Conductivity of High-purity ZrO_2 - Y_2O_3 Ceramics," Solid State Ionics, 6(2), 159-170 (1982).

[64] H. Rickert, pp.101-110 in Electrochemistry of Solids. An Introduction, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1982.

[65] J.-H. Kim and H.-I. Yoo, "Partial Electronic Conductivity and Electrolytic Domain of $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-6}$," Solid State Ionics, 140(1-2), 105-113 (2001).

[66] K. S. Kim and W.-K. Paik, "Effects of Temperature and Pressure on Conductance of Solid Electrolyte, $RbAg_4I_5$," J. Chem. Eng. Data 20, 356 - 59 (1975).

[67] G. A. Samara, "Studies on Dielectric Properties of Solids", J. Phys. Chem. Solids 40, 509 - 22 (1979).

[68] J. Oberschmidt, and D. Lazarus, "Ionic conductivity and activation volumes in the lead halides $PbCl_2$, $PbBr_2$, and PbI_2 ," Phys. Rev. B 21, 5813 - 5822 (1980).

[69] C. Pierce, "Effect of Hydrostatic Pressure on Ionic

Conductivity in Doped Single Crystals of Sodium Chloride, Potassium Chloride, and Rubidium Chloride“, *Phys. Rev. B*, 123, 744 - 54 (1961).

[70] Cowern, N. E. B., Zalm, P. C., van der Sluis, P., Gravesteijn, D. J. and de Boer, W. B. “Diffusion in strained Si(Ge)“, *Phys. Rev. Lett.* 72, 2585 - 22588 (1994).

[71] D. N. Yoon, and D. Lazarus, “Pressure Dependence of Ionic Conductivity in KCl, NaCl, KBr, and NaBr“, *Phys. Rev. B* 5, 4935 - 945 (1972).

[72] M. Aziz, “Thermodynamics of diffusion under pressure and stress: Relation to point defect mechanisms“, *Appl. Phys. Lett.* 70, 2810 - 812 (1997).

[73] C. Korte, N. Schichtel, D. Hesse, and J. Janek, “Influence of interface structure on mass transport in phase boundaries between different ionic materials“, *Monatsh Chem.*, 140, 1069 (2009).

[74] R. W. Keyes. “Volumes of Activation for Diffusion in Solids“, *J. Chem. Phys.*, 29(3), 467 (1958).

[75] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, pp55-87 in “Pulsed Laser Deposition of Thin Films“, John Wiley & Sons, New York (1994).

[76] D. Basting, K. Mohla, E. Albers and M. V. Bergmann, “Thyratrons with magnetic switches: the key to reliable excimer lasers“, 16, 128-131 (1984).

[77] A. Namiki, T. Kawai and K. Ichige, “Angle-resolved time-of-flight spectra of neutral particles desorbed from laser

- irradiated CdS", Surf. Sci. 166, 129-140 (1986).
- [78] J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquid, Oxford university press, New York, 1946.
- [79] K. Lehover, "Space Charge Layer and Distribution of Lattice Defects at the Surface of Ionic Crystals", J. Chem. Phys., 21(7), 1123-1128 (1953).
- [80] K.L. Kliewer and J.S. Koehler, "Space Charge in Ionic Crystals. I. General Approach with Application to NaCl", Phys. Rev. 140(4A), A1226-A1240 (1965).
- [81] R. B. Poeppel and J. M. Blakely, "Origin of equilibrium space charge potentials in ionic crystals", SURFACE SCIENCE 15(3), 507-523 (1969)
- [82] D.F. Evans and H. Wennerstrom, pp131-152 in The Colloidal Doman, 2nd edition, VCH Publisher, NewYork, 1994
- [83] J. Maier and Ber. Bunsen. "Ionic Transport in Heterogeneously and Homogeneously Doped Thallium(I)-Chloride", Phys. Chem., 90(8), 666-670 (1986).
- [84] S. Kim, Jürgen Fleig and J. Maier, "Space charge conduction: Simple analytical solutions for ionic and mixed conductors and application to nanocrystalline ceria", Phys. Chem. Chem. Phys., 5, 2268-2273 (2003).
- [85] H.-R Kim, J.-C Kim, K.-R Lee, H.-I Ji, H.-W Lee, J.-H Lee, J.-W Son, "Illusional' nano-size effect due to artifacts of

- in-plane conductivity measurements of ultra-thin films ” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 6133 (2011).
- [86] M. T. Heath, p.1 in *Scientific Computing*, 2nd ed, McGraw-Hill, Boston, 2002
- [87] G. Kresse, J. Furthmüller, p.1 in *Vienna Ab initio Simulation Package*, Univ.of Wien, Vienna, 2001
- [88] G. Kresse, and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals“, *Phys. Rev. B*, 47, 558 (1993).
- [89] G. Kresse, and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set“, *Phys. Rev. B* 54, 11169, (1996).
- [90] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations“ *Phys. Rev. B*, 13, 5188 (1976).
- [91] D. J. Singh, “Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method” , Kluwer Academics, Norwell, p. 1 (1994)
- [92] D. R. Gaskell, pp347-395 in *Introduction to the thermodynamics of materials*, 3rd edition, Taylor & Francis, Washington, 1995
- [93] J. Maier, “Ionic Conduction in Space Charge Regions,” *Progr. Solid State Chem.* 23(3), 255-263 (1995).
- [94] Yuanyuan Lei, Yasuo Ito and Nigel D. Browning, “Segregation Effects at Grain Boundaries in Fluorite-Structured Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2359 - 63 (2002).

- [95] S.-H Choi, C.-S. Hwang, H.-W. Lee and J. Kim, "Fabrication of Gd₂O₃-doped CeO₂ thin films for single-chamber-type solid oxide fuel cells and their characterization". J. Electrochem. Soc., 156(3), B381-B385 (2009).
- [96] D. Kek-Merl, J. Lappalainen and H. Tuller, "Electrical properties of nanocrystalline CeO₂ thin films deposited by in situ pulsed laser deposition" J. Electrochem. Soc., 153(3), J15-J20 (2006).
- [97] J.-H. Joo and G.-M. Choi, "Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition", Solid State Ionics, 177, 1053 - 1057 (2006).
- [98] H. L. Tuller, "Ionic conduction in nanocrystalline materials", Solid State Ionics, 131, 143 - 157 (2000).
- [99] S. J. Litzelman, J. L. Hertz, W. Jung and H. L. Tuller, "Opportunities and challenges in materials development for thin film solid oxide fuel cells", Fuel Cells, 8, 294 - 302 (2008).
- [100] S.-M. Kim, J.-W. Son, K.-R. Lee, H.-C Kim, H.-R Kim, H.-W Lee and J.-H Lee, "Substrate effect on the electrical properties of sputtered YSZ thin films for co-planar SOFC applications", J. Electroceram., 24, 153-160 (2010).
- [101] Y. W. Zhang, S. Jin, Y. Yang, G. B. Li, S. J. Tian, J. T. Jia, C. S. Liao and C. H. Yan, "Electrical conductivity enhancement in nanocrystalline (RE₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.92} (RE=Sc, Y) thin films", Appl. Phys. Lett., 77, 3409 - 3411 (2000).
- [102] L. Chen, C. L. Chen, D. X. Huang, Y. Lin, X. Chen and A.

- J. Jacobson, "High temperature electrical conductivity of epitaxial Gd-doped CeO₂ thin films", *Solid State Ionics*, 175, 103 - 106 (2004).
- [103] J. Rupp , L. Gauckle *Solid State Ionics*, "Microstructures and electrical conductivity of nanocrystalline ceria-based thin films", 177, 2513 - 2518 (2006).
- [104] C. Korte, A. Peters, J. Janek, D. Hesse and N. Zakharov, "Ionic conductivity and activation energy for oxygenion transport in superlattices –the semicoherent multilayer system YSZ (ZrO₂ + 9.5 mol% Y₂O₃)/Y₂O₃", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 4623 - 4635 (2008).
- [105] N. Schichtel, C. Korte, D. Hesse and J. Janek, "Elastic strain at interfaces and its influence on ionic conductivity in nanoscaled solid electrolyte thin films –theoretical considerations and experimental studies", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, "11, 3043 - 3048 (2009).
- [106] H. Joon Kim, S. Hoon Oh and Hyun M. Jang, "Thermodynamic theory of stress distribution in epitaxial Pb(Zr, Ti)O₃", *Appl. Phys. Lett.*, 78, 3195-3197 (1999).
- [107] D. Lee, A. Yoo, S. Y. Jang, J.-G. Yoon, J.-S. Chung, M. Kim, J. F. Scott and T. W. Noh, "Giant flexoelectric effect in ferroelectric epitaxial thin films", *Phys. Rev. Lett.*, 107, 057602 (2011).
- [108] Harry L. Tuller, and Sean R. Bishop, "Tailoring Material Properties through Defect Engineering" *Chem. Lett.* 39, 1226

(2010).

[109] J. Zang, E.-J. Liang, Q. Sun, Y. Jia, “Oxygen vacancy formation and migration in Sr- and Mg-doped LaGaO₃: a density functional theory study”, *Chin. Phys. B*, 21(4), 0472011–0472017

(2012).

Abstract

Ceria is the most abundant material among the rare-earth oxide and shows superior properties in various kinds of applications like catalyst, electrolyte, electrode and sensor. Recently for the miniaturization of device and enhanced properties investigations about nano-structured ceria has been high-lighted. Up to date nano-size effect in ceria has been so space charge layer effect oriented that systematic researches about another origins have been insufficient. Therefore in this study separated effects of grain-boundary, lattice distortion and space charge layer on the electrical properties of nano-structured ceria based materials have been investigated.

Bulk nano-crystalline samples with different grain sizes were fabricated from high purity nano-sized powder and we found that while grain size changed from 5 microns to 50nm the electrical conductivity decreased as much as 0.15 in log scale at 500°C and 0.07 at 700°C which is typical operation temperature in the application field. Also the partial electronic conductivities measured from polarization experiment with ion-blocking electrode were not significantly changed from different grain-sizes. From these experimental results we could conclude that grain-boundary in Gd doped ceria do not exhibit as significantly resistive layer. And this is true to both of electron and ion transports.

And to find the correlation between lattice distortion and electrical property in ceria based system we calculated oxygen ion migration activation energy changes as a function of lattice strain via ab-initio calculation method. While tensile strain to $\langle 111 \rangle$ increase from 0% to 5% the oxygen ion migration activation energy also increase from 0.4eV to 1.4eV. And same tendency has been observed in experiment. We deposited epitaxial GDC film on the (0001) sapphire varying the thickness from 403nm to 52nm. Their average strain was increased as film thickness decreased and also activation energy calculated from temperature dependance of electrical conductivity increased from 0.69eV to 1.06eV. To explain this phenomena we suggested oxygen ion migration model in GDC lattice under anisotropic strain state.

At the last to confirm the space charge layer effect and explore the possibility to control space charge layer related nano size effect we successfully deposited poly-crystalline ceria thin film at the room temperature via PLD with grain size of 7nm. We found that at 750°C the electrical conductivity of nano-crystalline ceria thin-film was 20 times higher than that of bulk ceria and the activation energy was only 40% of reported value of bulk ceria, which is in good agreement with reported space charge layer effect. Furthermore, after post-annealing at 1273K grain size of thin-film increased to 400nm, electrical conductivity and activation energy values has been changed to similar values of

bulk which reveals that the unique properties of nano-crystalline thin-film has resulted from grain size effect in other words, space charge layer effect. In far reduced atmosphere the electrical conductivity of thin film and bulk became similar due to the unprecedented oxygen partial pressure dependence of nano-crystalline thin-film. Those phenomena can be theoretically predicted from the calculation based on SCL model by the oxygen partial pressure dependence of space charge layer (SCL) thickness. From all these theoretical and experimental results, we can conclude that SCL related nano-size effect in ceria can be reasonably tunable with the alteration of oxygen partial pressure.

Key words : Nano-size effect, ceria, grain-boundary, lattice distortion, space charge layer.

THESIS

1. Kyung-Ryul Lee "Charge Transport Properties of Nano-Structured Ceria Based Materials," Ph.D. Thesis, Seoul National University, Korea, 2012.

PUBLICATIONS

1. K.-R. Lee, S.H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, "Viable image analyzing method to characterize the microstructure and the properties of the Ni/YSZ cermet anode of SOFC," *Journal of Power Sources*, 140, 226 - 234 (2005).
2. K.-R. Lee, Y.S. Pyo, B.S. So, S.M. Kim, B.K. Lee, J.H. Hwang, J. Kim, J.-H. Lee, H.-W. Lee, "Interpretation of the interconnected microstructure of an NiO-YSZ anode composite for solid oxide fuel cells via impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, 158 45 - 51 (2006).
3. S.M. Kim, J.-W. Son, K.-R. Lee, H. Kim, H.-R. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, "Substrate effect on the electrical properties of sputtered YSZ thin films for co-planar SOFC applications," *Journal of electroceramics*, 24, 153-160 (2010).
4. K.-R. Lee, J.-H. Lee, H.-I. Yoo, "Reassessment of Conventional Polarization Technique to Measure Partial Electronic Conductivity of Electrolytes," *Solid State Ionics*, 181, 724-729 (2010).
5. H.-R. Kim, J.-C. Kim, K.-R. Lee, H.-I. Ji, H.-W. Lee, J.-H. Lee, J.-W. Son, "'Illusional' nano-size effect due to artifacts of in-plane conductivity measurements of ultra-thin films," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 6133 - 6137 (2011).
6. K.-R. Lee, Kiyong Ahn, J.-H. Lee, H.-I. Yoo, "Lattice distortion effect on electrical properties of GDC thin-films : Experimental evidence and computational simulation," *Solid State Ionics*, *Submitted*.
7. K.-R. Lee, J.-H. Lee, H.-I. Yoo, "An experimental evidence of tunable space charge layer induced electrical property of nano-crystalline ceria thin-film," *in preparation*.

PATENTS

1. Lee Hae-Weon, Lee Jong Ho, Oh Eun Oak, Son Ji-Won, Kim Hae-Ryoung, Kim Hyoungchul, Lee Kyung-Ryul, US 12/539,353, KR 10-2008-0100491, PCT/KR2009/004401

“METHOD FOR PREPARING METAL OXIDE SOLUTION, METHOD FOR PREPARING METAL OXIDE THIN FILM USING SAID SOLUTION, AND SOLID OXIDE FUEL CELL COMPRISING SAID THIN FILM”

2. 손지원, 이해원, 이종호, 송휴섭, 이경렬, 임현엽, KR 10-2009-0037300

“탄성코어 지지기판을 포함하는 고체 산화물 연료 전지 스택용 밀봉 시스템 및 이를 이용한 고체 산화물 연료 전지”

CONTRIBUTED PRESENTATIONS

I . Domestic Conferences and Meetings

1. K.-R. Lee, H.-I. Yoo, J.-H. Lee, J. Kim, J.-W Son, H.-W. Lee, “Fabrication process and electrochemical property of nano-crystalline GDC,” Fall Meeting of Korean Ceramic Society in 2005, Daejeon, Korea, Oct. 21-22, 2005.

2. S.-M. Kim, K.-R. Lee, H.-C. Kim, H.-R. Kim, J. Kim, J.-H Lee, H.-W. Lee, J.-W. Son, “Properties of sputtered YSZ thin film electrolytes and on-plane type single chamber SOFCs by sputtered electrolyte,” Fall Meeting of Korean Electrochemical Society in 2006, Seoul, Korea, Oct. 12-13, 2006.

3. K.-R. Lee, S.-H. Park, J.-H. Lee, H.-I. Yoo, “Revisit of conventional Hebb-Wagner polarization technique,” Fall Meeting of Korea Ceramic Society in 2006, Deagu, Korea, Oct. 19-20, 2006.

4. K.-R. Lee, J.-H. Lee, H.-I. Yoo, “Micro structure dependent electrical properties of nano structured GDC,” Spring Meeting of Korean Ceramic Society in 2008. Seoul, Korea, Apr. 24-26, 2008.

II. International Conferences and Meetings

1. K.-R. Lee, J.-H. Lee, H.-I. Yoo "Fabrication and electrical property of nano-crystalline GDC via impedance spectroscopy," International Conference on Electroceramics 2005, KIST, Seoul, Korea, Jun. 12-16, 2005
2. S.-H. Park, K.-R. Lee, H.-I. Yoo, "Thermopower of GDC," International Conference on Electroceramics 2005, KIST, Seoul, Korea, Jun. 12-16, 2005
3. S.-H. Park, K.-R. Lee, H.-I. Yoo, "Thermopower of GDC," International Conference on Solid State Ionics, Baden-Baden, Germany, Jul. 17-22, 2005
4. K.-R. Lee "Fabrication and electrical property of nano-crystalline GDC," 2nd International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, Nov. 16-18, 2005.
5. K.-R. Lee, J.-H. Lee, H.-I. Yoo " Reassessment of the conventional Hebb-Wagner polarization technique," International Conference on Electroceramics 2007, Arusha, Tanzania, Aug. 1-3, 2007.
6. K.-R. Lee "Electrical Properties of Nano-Scale $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}$," The 3rd Summer Seminar on Nanoionics, Kyushu, Japan, Sep. 5-7, 2007.(Invited)
7. K.-R. Lee, "Electrical properties of nano-scale GDC thin-film via pulsed laser deposition," 6th International Conference on Flow Dynamics, Sendia, Japan, Nov. 4-6, 2009.

Award

1. Best Presentation Award for Student : Kyung-Ryul Lee, "Fabrication and electrical property of nano-crystalline GDC," 2nd International Conference on Flow Dynamics, Sendai, Japan, Nov. 16-18, 2005.