

## CoO 소결체의 전기장에 의한 미세구조 변화\*

이기춘<sup>†</sup> · 유한일<sup>\*\*</sup>

서울대학교 무기재료공학과  
(1992년 10월 13일 접수)

### Microstructure Evolution in Sintered CoO under Electric Fields

K.-C. Lee and H.-I. Yoo

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University  
(Received October 13, 1992)

#### 요 약

전자전도체 산화물 CoO 소결체에서 전기장에 의한 미세구조 변화, 특히 전극 부분의 형상 변화, 기공률 변화, 입계 이동 등을 관찰하였다. 음극에서는 이동해 온 양이온이 주위의 산소와 반응하여 새로운 격자가 생성되고, 양극에서는 산소가 빠져나가면서 격자가 소멸된다. 음극에 가까운 소결체의 기공표면에서도 격자가 생성되기 때문에 소결체의 기공률이 음극쪽으로 갈수록 작아지는 것이 관찰되었다. 또, 입계 이동이 전기장에 의해 촉진되거나 억제되는 것이 관찰되었는데, 곡률에 의한 화학 준위 물매와 밖에서 가해진 전기장의 벡터 합이 입계 이동의 구동력이라고 해석하였다.

#### ABSTRACT

Microstructure evolution including morphological change in the vicinity of the electrodes, porosity change and grain boundary migration was observed in polycrystalline CoO subject to electric fields at 1100 and 1210°C in air. At the cathode, the transported cations react with oxygen in the surrounding to form new lattices, while, at the anode, the reverse reaction occurs leading to lattice annihilation. Lattice formation also takes place at the surface of pores near the cathode inducing pore-filling effect. Grain boundary migration was found to be enhanced or retarded depending on the field direction. It is therefore implied that the driving force of grain boundary migration is the vectorial sum of the curvature-induced chemical potential gradient and the electric field applied.

#### 1. 서 론

CoO는 이성분계이고 결정구조가 비교적 간단한 NaCl 구조이면서 알칼리토금속 산화물에 비하여 점결합 농도가 커서, 산화물의 결합 특성이나 나뉠 특성(transport properties)을 밝히기 위한 모델 재료로 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>1,2)</sup>. 이 전이금속 산화물은 금속 성분 Co가 화학양론적 조성비보다 모자란 금속 결핍 화합

물( $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ )이며, 상온에서는 부도체이나 고온에서는 p형 반도체이다. 이온의 나뉠수(transference number)는 1000°C 부근에서  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  정도인데<sup>3)</sup>, 이는 주로  $\text{Co}^{2+}$  이온에 의한 것이며 산소 음이온의 움직임은 양이온에 비하여 무시할 수 있을 정도로 작다. 양이온의 전달기구는 양이온 빈자리( $V_{\text{Co}}$ )에 의하여 일어나는 것으로 알려져 있다(vacancy mechanism)<sup>1)</sup>.

Yoo 등<sup>4)</sup>은 이 CoO에서 양이온 흐름과 정공 흐름간의 간섭현상을 밝히기 위하여 CoO 시편에 일정한 전류를 흘렸을 때 시편에 걸리고 있는 전압(potential probe로 측정된 전압)이 평균값의 약 10% 범위에서 거의 주기적으로 변화하는 것을 관찰하였다. 뿐만 아니라 시편에 전류가 흐르는 동안 양이온에 의한 물질이동으로 전극

\*이 논문은 이기춘의 1992년 2월 석사학위 논문에 근거한 것임.

<sup>†</sup>학생회원, 현재 서울대학교 대학원 무기재료공학과 박사과정.

<sup>\*\*</sup>정회원, 이 논문에 관한 모든 문의는 이리로 하기 바람.

부분의 형상이 많이 변화하는데, 양극(anode)에서는 격자가 없어지면서 시편의 표면이 거칠어지고, 음극(cathode)에서는 전극으로 사용한 백금망이나 백금 페이스트 위로 새로운 CoO층이 형성됨을 관찰하였다. 따라서 Yoo 등은 시편에 걸리는 전기장의 주기적인 변화가 양이온에 의한 물질전달로 야기되는 전극과 시편간 계면의 특성 변화나 시편 내부의 미세구조 변화에 기인한 것이라고 추측하였다<sup>5)</sup>.

이러한 현상을 조직적으로 규명하기 위하여 우리는 먼저 전기장에 의하여 CoO 소결체 시편의 미세구조가 어떻게 변화하는가를 관찰하였는데, 이 논문에서는 전극 부분의 형상 변화, 입계 이동, 소결체의 기공을 변화 등에 관한 현상을 보고하고 그 이유를 정성적으로 설명하고자 한다.

## 2. 실험방법

Aldrich사(Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.) 제품으로 순도가 99.9%인 코발트 산화물 분말을 내경이 12.5 mm 인 원통 몰드를 이용해 두께가 15 mm 정도 되도록 성형한 후, 이를 다시 고무 주머니에 넣고 물을 매개로 하여 100 MPa의 정수압을 약 5분 동안 가하여 성형체를 만들었다. 성형체를 증진제인 순수한 지르코니아 분말과 함께 내경이 20 mm인 알루미늄 몰드에 넣고 가압 소결(hot pressing)하였다. 공기중에서 온도를 2°C/min 속도로 970°C 까지 올리고, 그 온도에서 50분 동안 70 MPa의 압력을 가한 후 로냉하였다. Zr의 확산과 같은 시편과 증진제(지르코니아)와의 반응을 염려하여 가압 소결한 시편의 표면을 1 mm 정도 제거한 뒤, 공기중에서 온도를 1350°C 까지 3°C/min 속도로 올려서 2시간 동안 한 번 더 소결하고 20°C/min 속도로 냉각하였다. 이렇게 얻은 소결체의 기공률은 약 18%이었다.

특히 입계 이동을 쉽게 관찰하기 위하여 Fig. 1과 같이 CoO 단결정 양쪽에 소결체가 위치하는 샌드위치 모양의 시편을 만들었다. 단결정과 소결체의 접촉면을 1 μm 다이아몬드 페이스트(paste)로 연마한 후, 서로 맞붙여 Fig. 1과 같이 배열한 후 알루미늄 봉을 매체로 스프링 압력을 가하며 1300°C 에서 30분 동안 가열하여 단결정과 소결체를 미리 접합하였다. 전기장을 가한 후 단결정과 소결체의 처음 계면 위치를 찾을 수 있도록 미세한 백금 분말(Degussa사(Germany) 제품으로 입径이 약 0.05 μm)을 본디 계면에 조금 뿌려 놓고 가열 접합하였으며, 접합된 원통형 시편을 저속 톱을 이용하여 직육면체로 만든 후에 모든 끝면을 6 μm 다이아몬드 페이스트로 연마하

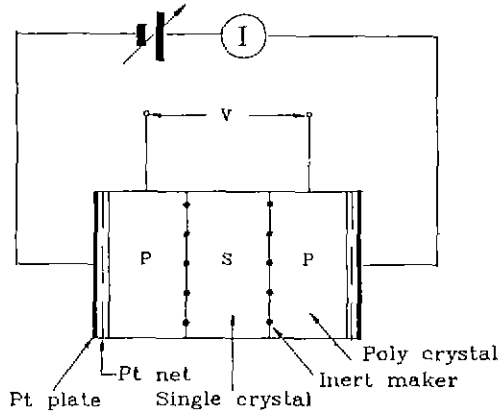


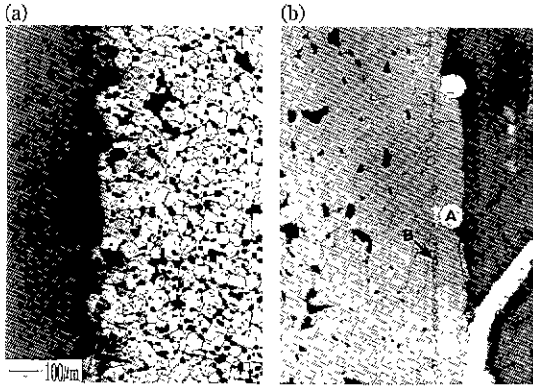
Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up; two pieces of polycrystalline CoO (denoted by P) are sandwiched with a slab of single crystalline CoO (denoted by S) in between. The embedded inert markers are Pt powders of submicron size.

였다.

전극 부분에서는 산소의 들고 남이 억제되지 않도록 시편의 양 끝면에 백금 페이스트(Degussa사 제품)를 얇게 바르고 백금망(두께 약 0.01 mm)을 붙인 뒤에 전류를 흘리기 위한 백금선(0.2 mm 굵기의 선 5가닥)을 붙인 백금판을 다시 붙였다. 전극과 시편의 전기적 접촉을 좋게 하기 위하여 알루미늄 봉을 매개로 시편 양단에 약한 스프링 압력을 가하였다. 또, 시편에 걸리는 전압을 측정하기 위해 시편의 소결체 부분의 모서리에 V자 홈을 조그맣게 내고 0.2 mm 굵기의 백금선을 감아 내부 전극(potential probes)으로 사용하였다.

Jaissle사(Waiblingen, Germany)의 정전위차기(Potentiostat model 10000 T-b)와 Yokogawa사(Musashi-shi, Tokyo, Japan)의 슬라이드 저항기를 이용하여 일정한 전류를 흘림으로써 시편에 전기장을 가하였는데, 1100~1210°C 의 온도 범위에서 48~120시간 동안 15~25 A/cm<sup>2</sup> 범위의 일정한 전류를 흘렸다. 이때 내부 전극의 전압은 X-Y 기록기로 측정하였다.

내부 전압 강하는 일찌기 Yoo 등<sup>5)</sup>이 관찰했던 대로 시간에 따라 바뀌었다. 전류를 흘리기 시작한 후, 처음에는 전압 강하의 변화가 거의 없다가 약 25분 후부터는 평균값의 약 10% 내에서 흔들리기 시작하는 것을 볼 수 있었다. 이 흔들림은 어떤 주기를 가지고 있는 듯이 보였는데, 처음에는 주기가 약 2분이었다가 점점 커지더니, 6시간 후부터는 주기가 약 15분으로 일정하여졌



**Fig. 2.** Cross sections in the vicinity of the anode (a) and the cathode (b) after a current of 25 A/cm<sup>2</sup> was passed for 48 hours at 1210°C in air. A new layer of CoO has outgrown the cathode of Pt-net and -paste (denoted by A and B, respectively), which locates the original surface of the polycrystalline CoO, and the two microstructures turned surprisingly different.

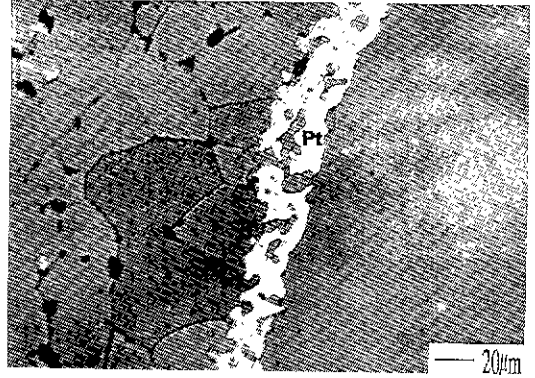
으며, 다시 시간이 흐를수록 전압 강하의 흔들림은 점점 불규칙하게 되었다. 한편, 전압 강하의 평균값으로부터 결정된 시편의 전기전도도는 1210°C에서 약 19 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>로서 보고된 값(16.4 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>[1])과 비교적 잘 일치하고 있다. 이것은 단결정/소결체 계면의 물리적, 전기적 접합이 양호함을 의미한다.

양극에서부터 음극까지의 미세구조를 관찰하기 위해 시편을 전류 방향으로 자른 후 드러난 면을 1 µm 다이아몬드 페이스트로 연마하고, 10 v/o NHO<sub>3</sub>-20 v/o HCl-70 v/o glycerol 용액으로 상온에서 약 4분 동안 부식(etching)시켜 입계가 드러나게 한 후, 흐르는 물에서 약 1시간 동안 세척하였다. 전극 부분의 미세구조, 단결정과 소결체 계면, 소결체 부분의 기공률 변화 등은 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1. 전극 부분의 미세구조 변화

Fig. 2는 1210°C에서 48시간 동안 25 A/cm<sup>2</sup>의 전류를 흘린 시편의 전극 부분의 단면이다. (a)는 양극 부분의 모습인데 전극은 손쉽게 분리되었으며 표면 상태는 푸석푸석할 정도로 훼손이 되어 있었고 요철이 심했다. 또한 음극 부분과는 달리 기공률이 더 커진 듯한 미세구조를 보이고 있다. (b)는 음극 부분으로, 시편과 전극 간의 전기적 접촉을 좋게 하기 위해 표면에 발라 두었던



**Fig. 3.** Enlarged view of the cathode region, Fig. 2(b), the microstructure is almost pore-free and of larger grain size in contrast with that of the anode region, Fig. 2(a).

백금 페이스트가 일직선으로 보이며, 본디 음극 표면의 위치를 가리킨다. 백금 페이스트 오른쪽 부분에 표면이 매우 편평한 CoO층이 새로 생성되어 전극으로 사용했던 백금 망의 일부가 묻혀 있는 것이 보인다(이로 인하여 음극을 시편으로부터 분리할 수 없었다). 새로 생긴 부분은 기공률이 거의 0이며, 백금 페이스트 왼쪽의 소결체 부분 또한 매우 치밀화되어 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 음극 부분에 새로 생긴 결정입자를 좀더 자세히 보여준다. 소결체 부분(백금 페이스트의 왼쪽)에 비해 새로 생긴 부분(백금 페이스트의 오른쪽)은 매우 치밀하고(기공률 0) 입자도 커 수백 µm에 이르고 있다. 그리고 소결체 부분도 입자가 본디의 것보다 더 커졌으며 동시에 기공률도 팔묵할 정도로 작아졌다. 전기장으로 인한 기공률의 변화를 보면 다음과 같다.

#### 3.2. 소결체 부분의 기공률 변화

Fig. 4는 1100°C에서 120시간 동안 15 A/cm<sup>2</sup>의 전류를 흘린 시편의 음극에서 양극까지의 미세구조이다. (a)는 Fig. 1의 시편 구성에서 단결정에서 음극까지의 소결체 부분이고, (b)는 양극에서 단결정까지의 소결체 부분이다. 주목할 사실은 전류 방향으로 본디 균일하였던 기공의 분포에 변화가 생겼다는 것이다. Fig. 5에 소결체 각 위치에서의 기공률 변화를 나타내었다. 점선은 같은 온도에서 열처리만 한 시편의 기공률로서 소결 직후의 것과 거의 같다(약 18%). 음극에서는 기공률이 0에 가깝고, 음극으로부터 단결정쪽으로 갈수록 기공률이 대체로 증가하고 있다. 또 단결정을 사이에 두고 단결정/음극쪽 소결체 계면 부분의 기공률은 열처리만 한 시편의 기공

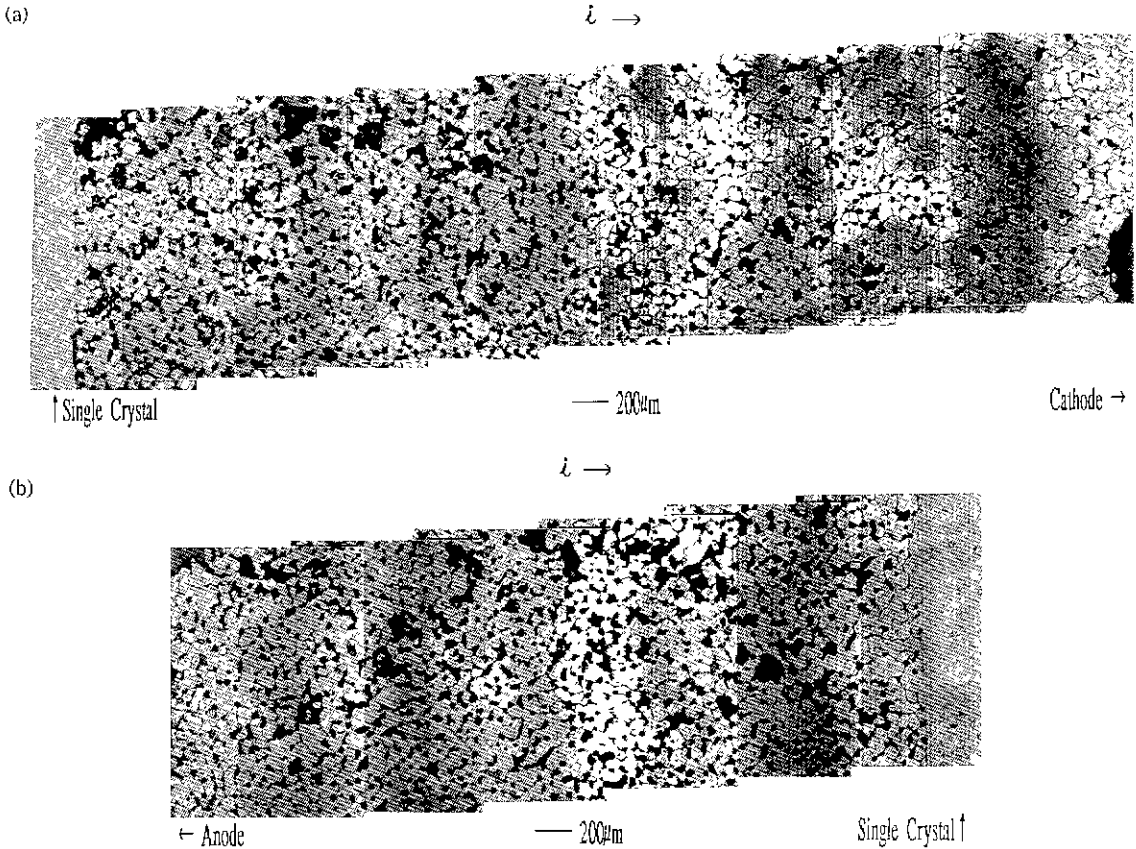


Fig. 4. Microstructure across the two polycrystals in Fig. 1, after a current of 15 A/cm<sup>2</sup> was passed for 120 hours at 1100°C in air: (a) for the polycrystal to the right (the cathode side) and (b) for one to the left (the anode side) of the single crystal slab, respectively

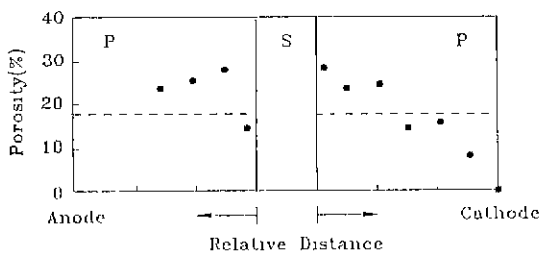


Fig. 5. Porosity distribution in Fig. 4. Dashed line indicates the porosity of the polycrystalline CoO which was heat-treated in the same condition, but with no current passed.

를보다 증가하였고, 반대쪽 계면 부분은 기공률이 감소하였다.

### 3.3. 입계 이동

Fig. 6의 (a)는 1100°C, 공기중에서 전류를 흘리지 않고 120시간 동안 놓아 둔 CoO 시편의 단결정과 소결체의 경계면이고, (b)와 (c)는 같은 조건에서 15 A/cm<sup>2</sup>의 전류를 흘려 보낸 시편의 단결정 양쪽의 경계면을 각각 보여준다. 전류의 방향은 (b)의 경우 소결체에서 단결정 쪽으로 이고, (c)의 경우 단결정에서 소결체 쪽으로이다. 일치시킨 경우인 (a)와 전류가 단결정에서 소결체 방향인 (c)의 경우에는 본디 계면의 위치를 가리키는 백금 표식(Pt marker)의 위치(점선으로 표시된 곳)로 보아 계면 이동은 거의 일어나지 않았다. 그러나 전류의 방향이 소결체에서 단결정쪽인 (b)의 경우에는 계면이 백금 표식으로부터 약 20 µm나 이동하였음을 볼 수 있다. 이 계면의 이동을 더욱 극명하게 보여주는 예가 Fig. 7이다. 이 시편은 1210°C에서 48시간 동안 25 A/cm<sup>2</sup>의 전류를 흘린 것인데, 입계 이동이 매우 활발히 일어나, 큰 기공을 뒤에 남겨둔 채 입계가 220 µm나 양극쪽으로 이동하였

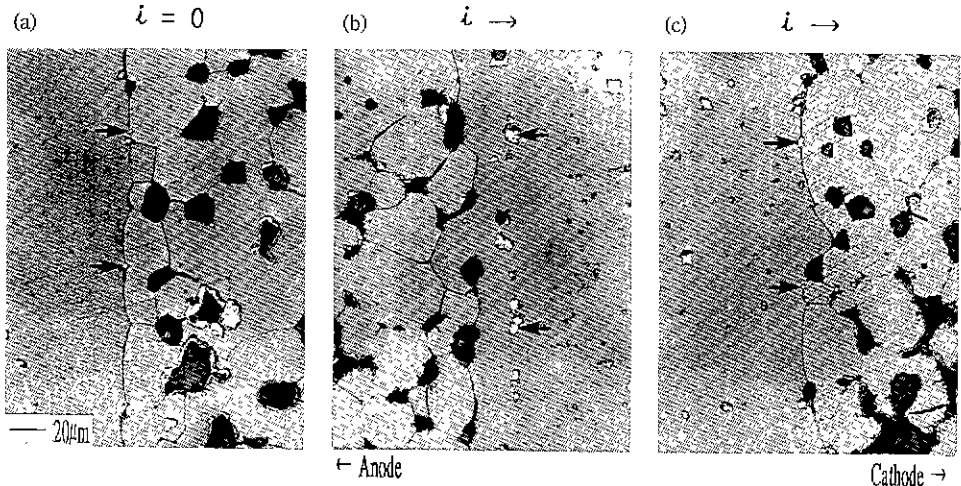


Fig. 6. Position of the boundaries between the single crystal and the polycrystals of Fig. 1, after a duration of 120 hours at 1100°C in air: (a), with no current passed; (b) and (c), with a current of 15 A/cm<sup>2</sup> passed to the right. The Pt-markers (indicated by the arrows) locate the initial position of the boundaries. Migration of the boundaries was enhanced in (b) and retarded in (c) by the current passed.

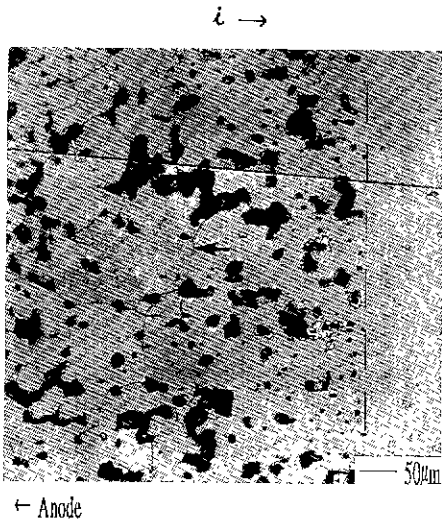


Fig. 7. An example of the dramatic enhancement of single crystal/polycrystal boundary migration by an electric current; 25 A/cm<sup>2</sup> for 48 hours at 1210°C in air. The arrow and the dashed line indicate, respectively, the migrated boundary and the original location of the boundary.

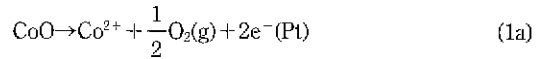
다.

#### 4. 고 찰

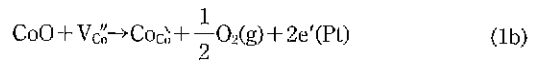
##### 4.1. 전극 부분의 미세구조 변화

혼합 전도체에 전류를 흘리면 이온의 나름수(transference number)에 해당하는 만큼의 전하가 이온에 의해 전달된다. 따라서 양쪽의 전극 부분에서 질량 변화가 생기게 된다. 이러한 현상은 일찌기 Tubandt에 의하여 이온결합 화합물의 부분이온전도도를 측정하는데 이용되기도 하였다<sup>6)</sup>.

CoO의 경우 1000°C 부근에서 양이온의 나름수가 10<sup>-5</sup> 정도이므로<sup>7)</sup>, 1 A/cm<sup>2</sup>의 전류가 흐르면 10<sup>-10</sup> mol/cm<sup>2</sup> sec만큼의 양이온이 양극에서 음극으로 흐른다(산소 음이온의 움직임은 양이온에 비하여 무시할 수 있을 정도로 작으므로 실질적으로 움직이지 않는 것과 같다). 따라서 양극에서는 다음과 같은 반응이 일어난다:



또는,



식 (1a)는 빌절미(building unit)로 나타낸 것이며 식 (1b)는 열개거리(structure element)로 표현한 것인데, 양극에서는 CoO 격자 분자가 분리, 소멸되면서 Co<sup>2+</sup> 이온(Co<sup>2+</sup> ≡ Co<sub>Co</sub> - V<sub>Co</sub>'')은 CoO 바대(matrix) 안으로 들어가고 산소이온은 산화하여 기체산소로 발생하게 되는 것이다. 한편 음극에서는 식 (1)의 역반응이 일어난다. 즉, 전장에 의하여 움직여 온 Co<sup>2+</sup> 이온이 주위의 산소와 다시 반응하여 새로운 CoO 격자를 형성하게 되는 것

이다. 이것이 Fig. 4와 같은 전극 부분의 미세구조 발달의 소이다.

양극쪽 시편 표면의 불규칙한 형상은 산소 이탈로 생긴 것이다. 이러한 현상은 산소 분압의 물매(gradient)하에서도 일어난다<sup>7)</sup>. 산소 분압이 낮은 쪽에서는 (1)의 반응이, 산소 분압이 높은 데에서는 (1)의 역반응이 일어나는데, 이때 (1)의 반응이 일어나는 쪽의 미세구조를 보면 Fig. 2(a)와 유사하다.

음극쪽에 새로 생성된 CoO 층은 매우 치밀하고 그 표면이 편평한 것이 Co 금속이 산화된 것을 방불케 한다. 음극 부분의 새로운 격자 생성 반응 즉, 반응 (1)의 역반응은, 전극으로 사용한 백금 레이스트와 망이 Fig. 2(b)에서 보듯이 새로운 산화층과 본디 소결체 사이에 위치하고 있는 것으로 보아, 산화층 표면에서 일어나고 있다. 전기적 구동력은 양극에서부터 새로운 산화층에 묻힌 백금 음극까지만 작용하고 산화층에서는 더이상 작용하지 않음은 Fig. 1의 회로 구성으로 보아 자명하다. 따라서 산화층의 생성은 Co 금속이 산화될 때처럼  $Co^{2+}$  이온과 정공( $h^+$ )의 ambipolar diffusion 또는 화학 확산에 의한 것으로 판단된다. 이때의 구동력인 중성 Co 금속의 화학 준위 물매 또는 Co의 농도 물매는, 전기장에 의하여  $Co^{2+}$  이온이 음극으로 이동해 오므로, 새로운 산화층  $Co_{1-x}O$  안쪽(백금 음극 부분)의 금속 결손( $\delta$ )이 공기에 노출된 산화층 표면의 그것에 비하여 작아졌기 때문에 생겨난 것으로 보인다.

#### 4.2. 소결체 부분의 기공률 변화

양이온 빈자리(cation vacancy)에 의한 물질이동이 일어나는 이온 결합 화합물에서 기공은 일반적으로 양이온의 흐름과 같은 방향으로 움직인다<sup>8,9)</sup>. 그러나 기공크기의 분포가 대체로 균일한 경우라면(우리의 소결체 시편처럼), 단순히 기공의 이동에 의해 양이온 흐름 방향으로 기공률의 변화가 크게 일어나지는 않을 것이다. 따라서 음극쪽의 기공률 감소는 양이온 흐름이 원인이 된 기공 메움 효과(pore-filling effect)로 이해될 수밖에 없다. 즉, 기공의 표면이 점결함(이 경우 양이온 빈자리)이 생겨나는 곳(source)이나 소멸되는 곳(sink)으로 작용하므로, 음극 부근의 기공 표면에서는 전극 부분으로부터의 확산이 쉽게 일어날 수 있는 경로(high diffusivity path, 예를들면 입계)를 따라 공급되는 산소와 전장에 의해 흘러 온 양이온이 새로운 CoO 격자를 형성함으로써 기공 소멸 효과가 생기고, 반대로 양극쪽은 양이온 빈자리가 소멸되는 곳이기 때문에 그 기공률이 점점 커진 것으로 예측된다.

단결정과 소결체 경계면 부근에서의 기공률이 변화하는 것은 양이온 흐름 밀도가 단결정과 소결체에서 서로 다르기 때문에 생기는 현상이라고 이해할 수 있다. 소결체에는 입계나 기공의 표면과 같이 이온이 쉽게 움직일 수 있는 길이 많다. 구동력이 같을 때 소결체에서의 흐름 밀도가 단결정에서의 그것보다 더 크기 때문에(따라서 단결정/소결체 경계면에서 이온 흐름 밀도의 다이버전스는 0이 아니다), 단결정/양극쪽 소결체 계면에서는 양이온이 쌓여 기공 메움에 의해 기공률이 작아지고, 단결정/음극쪽 소결체 계면에서는 반대의 현상이 일어나 기공률이 커지게 된다. 알루미늄 박막에서 전기장에 의한 간섭 효과로 물질 이동(electromigration)이 일어날 때, 입자크기가 달라지는 곳에서 언덕(hillock)이나 허방(void)이 생기는 현상이 보고되어 있는데<sup>10)</sup>, 우리의 실험 결과와 비슷하다.

이 기공 메움의 기구(pore-filling mechanism)에 대해서는 더 많은 연구가 필요하다.

#### 4.3. 입계 이동

입계에 곡률이 있으면 물질은 곡면의 안쪽으로부터 바깥쪽으로 움직이게 되고, 따라서 그 반대 방향 즉, 곡면의 중심을 향해 입계가 이동한다는 것은 잘 확립된 개념이다<sup>11)</sup>. 곡률이 있는 입계의 안쪽과 바깥쪽의 화학 준위 차이,  $\Delta\mu^{(B)}$

$$\Delta\mu^{(B)} = \frac{2\gamma}{r} V_m \quad (2)$$

이다. 여기서  $\gamma$ 는 입계 에너지,  $r$ 은 입계가 이루는 곡면의 반지름,  $V_m$ 은 몰당 부피를 나타낸다. 이 화학 준위 차이에 의해 물질이 곡률이 있는 입계의 안쪽에서 바깥쪽으로 이동하며, 이 물질 이동이 결국 입계를 그 반대 방향으로 움직이게 한다는 것이다.

입계의 곡률에 의한 화학 준위 차이에 전기적 준위 차이,  $\Delta\phi^{(B)}$ 가 더해지면, 입계 이동의 구동력은 다음과 같이 전기화학준위(electrochemical potential) 차이,  $\Delta\eta^{(B)}$ 로 주어질 것이다.

$$\Delta\eta^{(B)} = \Delta\mu^{(B)} + zF\Delta\phi^{(B)} \quad (3)$$

이때,  $z$ 는 주로 움직이는 이온(우리의 계에서는  $Co^{2+}$ )의 전하수,  $F$ 는 파라데이 상수를 가리킨다. 따라서 입계의 이동속도는  $\nabla\mu$ 와  $\nabla\phi$ 이 같은 방향이면 촉진될 것이고 반대 방향이면 억제될 것이다. 후자의 경우  $|\nabla\mu| > |\nabla\phi|$ 이면 입계는 오히려 곡률의 중심으로부터 바깥쪽으로 이동할 것이다. 본 실험의 시편에서 양극쪽 계면은 곡

를에 의한 물질 이동 방향( $-\nabla\mu$ )과 전기장에 의한 물질 이동 방향( $-\nabla\phi$ )이 서로 일치하는 곳이므로 계면 이동이 촉진되었고, 음극쪽 계면은 곡률에 의한 물질 이동 방향과 전기장에 의한 물질 이동 방향이 반대인 곳이므로 곡률에 의한 입계 이동이 억제되었다.

산화물의 입계 에너지가 약  $10^{-4}$  J/cm<sup>2</sup>이고<sup>12)</sup> CoO의 몰당 부피가 12.2 cm<sup>3</sup>이므로, 입계의 곡률 반경이 약  $10^{-3}$  cm일 때 곡률에 의한 구동력의 크기가 입계의 두께를 수원자층( $10^{-7}\sim 10^{-6}$  cm)으로 보면 약  $10^6\sim 10^7$  N이 된다. 파라데이 상수가 96500 C/mol이므로 전기장의 세기가 약 1 V/cm 정도만 되어도 이들 두 구동력의 크기는 서로 견줄만해진다. 본 실험에서 시편에 걸어진 전기장의 세기는 1100°C, 15 A/cm<sup>2</sup>일 때 약 1.0 V/cm, 1210°C, 25 A/cm<sup>2</sup>일 때 약 1.3 V/cm이었다.

## 5. 결 론

산화물 반도체인 Co<sub>1-x</sub>O가 전기장하에 놓이면 정공과 함께 Co<sup>2+</sup> 이온이 이동하는데, 이미 알려진 바와 같이, 양극에서는 양이온이 음극쪽으로 이동하고 산소 이온은 기체로 빠져나가면서 격자가 없어지고, 음극에서는 이동해온 양이온이 주위의 산소와 반응하여 새로운 격자가 생긴다. 이때, 음극에 새로 생긴 CoO 바대는 매우 치밀하고 입자도 크며 표면도 편평하여 마치 Co 금속이 산화될 때의 미세구조와 비슷하며, 양극에서는 격자가 없어지면서 시편의 표면이 거칠어지는데 CoO가 산소 분압 물매하에 있을 때 산소 분압이 낮은 곳의 표면과 유사하였다.

새로운 격자가 생기는 것은 음극에서만 일어나는 것이 아니고, 음극에 가까운 소결체 기공의 표면이나 단결정/소결체의 계면과 같이 양이온 흐름 밀도의 다이버전스가 0이 되지 않는 곳에서도 일어나기 때문에(기공 메움 효과), 소결체 부분의 기공률이 음극쪽으로 갈수록 작아졌다.

입계 움직임은 전기장에 의해 촉진되거나 억제된다. 양극쪽 단결정/소결체 계면의 이동은 전기장에 의해 촉진된 반면 음극쪽 단결정/소결체 계면의 이동은 억제되었는데, 곡률에 의한 화학 준위 물매와 밖에서 가해진 전기장의 벡터합이 입계 이동의 구동력이라고 해석하였다.

## 감사의 말씀

이 연구는 한국과학재단에서 지원하는 한·독 공동연구 “혼합전도체 화합물에서의 이온흐름과 전자흐름간

의 간섭효과”의 일환으로 이루어졌으며, 서울대학교의 신소재 박막 및 단결정 성장센터(RETCAM)로부터도 일부 지원되었다. 독일 하노버대학교(Univ. Hannover)의 Martin 박사와의 많은 논의가 기공메움효과를 이해하는데 큰 도움이 되었다.

## REFERENCES

1. R. Dieckmann, "Cobaltous Oxide Point Defect Structure and Non-Stoichiometry, Electrical Conductivity, Cobalt Tracer Diffusion," *J. Phys. Chem. NF*, **107**, 189-210 (1977).
2. (a) J. Nowotny and M. Rekas, "Defect Structure of Cobalt Monoxide: I. The Ideal Defect Model," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1199-1207 (1989); (b) J. Nowotny and M. Rekas, "Defect Structure of Cobalt Monoxide: II. The Debye-Hückel Model," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1207-1214 (1989); (c) J. Nowotny and M. Rekas, "Defect Structure of Cobalt Monoxide: III. The Cluster Model," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1214-1220 (1989).
3. F. Morin, "Electrotransport in Cobalt Monoxide," *J. Electrochem Soc.*, **126**(5), 760-765 (1979).
4. H.-I. Yoo and M. Martin, "A Chemla Electromigration Experiment in a Semiconducting Oxide," *Ceram. Trans.*, **24**, 103-111 (1991).
5. H.-I. Yoo and M. Martin, Private communication.
6. Quoted from A.B. Lidiard, "Ionic conductivity," in *Encyclopedia of Physics*, Vol. 20, pp. 247-349, Springer-Verlag, Berlin, 1957.
7. M. Martin and H. Schmalzried, "Cobaltous Oxide in Oxygen Potential Gradient: Morphological Stability of the Phase Boundaries," *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **89**, 124-130 (1985).
8. G.J. Yurek and H. Schmalzried, "Deviations from Local Thermodynamic Equilibrium During Interdiffusion of CoO-MgO and CoO-NiO," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **79**, 255-262 (1975).
9. Ya. E. Geguzin, N.N. Ovcharenko and S.S. Simeonov, "Movement of Gas-Filled Cavities in Alkali-Halide Crystals Produced by External Force Fields," *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 2059-2068 (1973).
10. M.J. Attardo and R. Rosenberg, "Electromigration Damage in Aluminum Film Conductors," *J. Appl. Phys.*, **41**(6), 2381-2386 (1970).
11. L.E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, pp. 322-325, Addison-Wesley Publishing Co., London, 1975.
12. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, p. 183, John Wiley & Sons Inc., New York, 1976.