

# 복소 임피던스법에 의한 전자세라믹스의 입계 분석

윤석현 · 이종훈  
서울대학교 재료공학부  
maniacaa@gong.snu.ac.kr

## 1. 서 론

일반적으로 세라믹스 재료의 전기전도도는 입내, 입계, 그리고 전극과 시편 계면에서의 전기전도 특성의 조합에 의해 결정된다. 전극이 부착된 이러한 시편에 직류 전압을 가하고 전류를 측정하면 시편의 전체적인 저항 및 전기전도도를 알 수 있게 된다. 그런데 재료 내부에 일어나는 현상을 정확하게 이해하기 위해서는 각각의 성분들의 전기전도 특성에 대한 정보를 알아내는 것이 반드시 필요하며, 교류 전압을 이용하면 이러한 분석이 가능하다. 복소 임피던스 방법은 이와 같이 인가되는 교류 전압의 주파수를 바꾸어 가며 임피던스와 위상차를 측정하는 방법으로, 재료의 입내, 입계, electrode polarization에 대한 이완 시정수(relaxation time constant)값들의 차이가 클 경우, 각 성분을 효과적으로 분리해서 해석할 수 있다. 따라서 이 방법은 재료 내에서 입계전도가 전체 전기전도에서 미치는 영향, 다결정계의 전기전도 기구해석, electrode polarization이 재료의 신뢰성에 미치는 영향 등을 연구할 수 있게 하는 기반이 되고 있다.

1969년에 Bauerle에<sup>1)</sup> 의해  $Y_2O_3$  - 안정화 지르코니아 고체 전해질의 전기전도를 해석하는데 복소 어드미턴스가 적용된 것이, 복소 임피던스 방법이 전자 세라믹스에 처음으로 적용된 사례이며, 이후 입계의 특성을 이용하는 PTC thermistor,<sup>2-5)</sup> ZnO varistor의 연구<sup>6)</sup>와 고체 전해질의 입계전도,<sup>7-9)</sup> 고체산화물 연료전지(SOFC)의 고체 전해질/전극간의 계면<sup>10)</sup> 등을 이해하는 데 활용되고 있다. 이후 MLCC의 신뢰,<sup>11)</sup> 압전체의 전기기계 결합 계수 측정,<sup>12)</sup> cement의 수화반응<sup>13)</sup> 등에 적용되면서 그

영역이 점차 넓어지고 있다.

임피던스는 보통 교류 2단자법에 의해 측정되는데, 이때 측정되는 임피던스는 시편전체의 평균값을 나타낸다. 그런데 재료에 dc 전기장이 인가된 경우나 시편 표면에서 내부로 화학적 조성이 다른 경우는 시편의 위치에 따라서 전기적인 특성의 변화가 발생할 수 있으며, 이러한 현상을 규명하기 위해서는 시편내 특정위치 혹은 입계 하나가 전도에 미치는 영향을 파악할 필요가 있다. 최근에는 이와같이 시편의 위치에 따른 전기적 특성 분포를 조사하기 위해 여러 가지 방법의 미소 영역 임피던스 방법이 시도되고 있다.

본 고에서는 이와 같이 입계 특성 분석에 매우 유용한 복소 임피던스 분석법의 기본이론에 대해 간단히 설명하고, 실제 전자 세라믹스에 적용된 사례 및 미소영역 임피던스 방법등에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 기본이론

복소 임피던스 데이터는 impedance  $Z^*$ , (electrical) modulus  $M^*$ , admittance  $A^*$ (혹은  $Y^*$ ) 그리고 permittivity  $\epsilon^*$ 의 네가지 가능한 형식으로 표현되며, 이들은 서로 다음과 같은 관계가 있다.<sup>3,14)</sup>

$$M^* = i\omega C_0 Z^* \quad (1)$$

$$\epsilon^* = (M^*)^{-1} \quad (2)$$

$$A^* = (Z^*)^{-1} \quad (3)$$

$$A^* = i\omega C_0 \epsilon^* \quad (4)$$

여기서  $\omega$ 는 각주파수 (angular frequency)  $2\pi f$ ,  $C_0$ 는 진공에서의 정전용량( $C_0 = \epsilon_0 \times (A/l)$ ,  $A$ 는 시편의 면적,  $l$

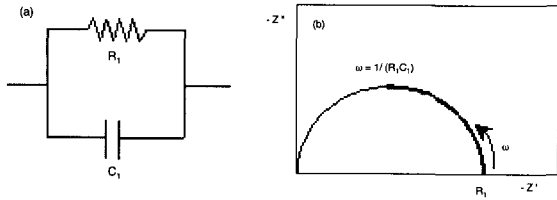


Fig. 1. (a) 하나의 병렬 RC 성분의 등가회로, (b) 복소 임피던스 평면도.

은 시편의 두께,  $\epsilon_0=8.854 \cdot 10^{-14}$  F/cm)을 나타낸다.

실험 데이터를 분석하고 해석하기 위해서는, 시편의 전기적 특성을 묘사하는 등가회로 모델을 만드는 것이 필수적이다. 이것은 다음의 항목에 근거하여 행해진다. (i) 시편내에서 어떤 종류의 임피던스들이 있을 것이라고 예상되며, 이들이 직렬 혹은 병렬로 연결되어 있는가를 결정한다. (ii) 시편의 교류 응답 특성인 실험 데이터가 제한된 등가회로와 일치하는가를 결정한다. (iii) 저항 값과 정전용량 값을 구하고 이들 값과 이 값들의 온도의존성이 합당한지를 확인한다.

실제로, 주어진 실험데이터에 대해서 두 가지 이상의 등가회로를 찾는 것이 가능하지만, 이들 중에서 한 종류의 등가회로만이 시편의 전기적 구성성분을 가장 실제 상황에 맞게 사실적으로 묘사한다고 볼 수 있다. 다결정 세라믹스에서 결정립과 입계의 임피던스들이 존재하며, 입계상의 저항이 입내상보다 클 경우에는 입계 및 입내 RC 병렬 성분의 직렬조합으로 등가회로를 구성한다. 이상적인 병렬 RC 성분 ( $R_1C_1$ )이 하나만 존재할 경우 (Fig. 1(a)) 주파수에 따른 임피던스 의존성은 다음의 식으로 나타난다( $A^*$  : admittance).

$$Z^* = \frac{1}{A^*} = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + i\omega C_1} = \frac{R_1}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} - i \frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} = Z' - iZ'' \quad (5)$$

$$i \frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + \omega^2 R_1^2 C_1^2} = Z' - iZ''$$

$Z'$ 와  $Z''$ 는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$(Z' - \frac{R_1}{2})^2 + Z''^2 = (\frac{R_1}{2})^2 \quad (6)$$

식(6)의 자취를 복소 임피던스 평면도( $Z'$ - $Z''$ )에서 그

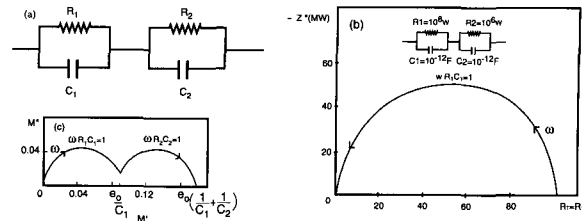


Fig. 2. (a) 결정립과 입계효과를 나타내기 위한 두 개의 병렬 RC 성분의 등가회로, (b) 복소 임피던스 평면도, (c) 복소 모듈러스 평면도.

려보면 원점에서  $Z'$  축으로  $R_{1/2}$  만큼 떨어진 지점을 중심으로 반지름이  $R_{1/2}$ 인 반원을 이룬다(Fig. 1(b)). 그림에서 반원의 정점은 ( $R_{1/2}$ ,  $R_{1/2}$ )로 식(5)의 실수부와 허수부가 각각  $R_{1/2}$ 을 만족하기 위해서는  $R_1C_1=1$  이라는 조건을 만족해야 한다. 따라서 이 반원의 지름과 반원 정점에서의 주파수로부터  $R_1$ 과  $C_1$ 의 값을 구할 수 있게 된다.

다결정 세라믹 재료에서 시편과 전극사이의 계면에 의한 임피던스가 없는 경우에 결정립과 입계의 조합에 의한 전기 전도 현상은 위와 같은 병렬 RC 성분이 두 개인 등가회로( $(R_1C_1)(R_2C_2)$ )로 묘사된다. 이 경우 각각의 병렬 RC 성분을 분리하고 R 값과 C 값을 구하는 것은 임피던스와 모듈러스 형식을 이용하여 가능하다. 각각의 RC 병렬성분은 복소 평면(complex plane:  $Z'$  vs  $Z''$ , 혹은  $M'$  vs  $M''$ )에서 반원을 야기시키며, 허수부를 주파수에 따라 그리면(spectroscopic plot:  $Z''$ ,  $M''$  vs logf) Debye 피크를 야기시킨다. 이 두 병렬 RC성분으로 이루어진 등가회로에 대한 임피던스 식은 다음과 같이 표현된다.

$$Z = \frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} = (\frac{1}{R_1} + i\omega C_1)^{-1} + (\frac{1}{R_2} + i\omega C_2)^{-1} = Z' - iZ'' \quad (7)$$

여기서

$$Z' = \frac{R_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \quad (8)$$

$$Z'' = R_1 \left( \frac{\omega R_1 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \right) + R_2 \left( \frac{\omega R_2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right) \quad (9)$$

이다. 이에 상응하는  $M'$ 와  $M''$ 의 식은 (8)과 (9)를 식(1)에 대입하면 다음과 같이 구해질 수 있다.

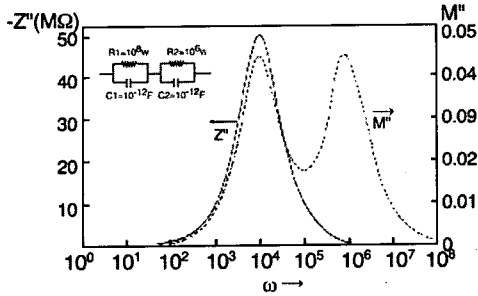


Fig. 3. 주파수에 따른 임피던스  $Z''$ 와 모듈러스  $M''$ 의 spectroscopic plot.

$$M'' = \frac{C_0}{C_1} \left( \frac{(\omega R_1 C_1)^2}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \right) + \frac{C_0}{C_2} \left( \frac{(\omega R_2 C_2)^2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right) \quad (10)$$

$$M'' = \frac{C_0}{C_1} \left( \frac{\omega R_1 C_1}{1 + (\omega R_1 C_1)^2} \right) + \frac{C_0}{C_2} \left( \frac{\omega R_2 C_2}{1 + (\omega R_2 C_2)^2} \right) \quad (11)$$

Fig. 2(a)의 등가회로에서  $R_1=10^8\Omega$ ,  $C_1=10^{-12}F$ ,  $R_2=10^6\Omega$ ,  $C_2=10^{-12}F$  일 때,  $Z''-Z''$ 와  $M''-M''$ 의 자취를 나타내는 두 종류의 복소평면도 (complex plane plot)에서 등가회로의 응답이 Fig. 2(b)와 (c)에 나와 있다. 등가회로에서 두 종류의 RC 성분들이 있지만 복소 임피던스 평면에서는 하나의 반원처럼 보인다. 이는  $R_2$  성분이  $R_1$ 에 비해 너무 작아서 임피던스평면에서 구별하기 어렵게 된 결과이다. 반면에, 모듈러스 평면에서는 동일한 크기의 두 개의 반원이 보이는데, 모듈러스 응답이 커패시턴스를 기본으로 하기 때문에 같은 크기의 용량( $C_1$ ,  $C_2$ )을 구별할 수 있게 된 것이다. Spectroscopic plot에서도 이와 같은 효과를 보이는데 (Fig. 3),  $Z''$ 피크는 하나인데  $M''$  피크는 두 개가 나타난다. 이와 같이  $R_1C_1$  및  $R_2C_2$  성분의 이완시정수가 100 배정도 차이가 나는 경우에도 R의 크기가 비슷한 경우와 C의 크기가 비슷한 경우에 적용해야 하는 plot의 종류는 다르다. Table 1은 R, C값의 변화에 따른 효과적인 등가회로의 설정을 위해 사용되어야 하는 복소 plot의 종류를 보여 준다.

임피던스와 모듈러스에 관계없이 특정한 RC성분으로

Table 1. R, C 값에 따라 사용되어야 하는 복소 Plot

	Serial	Parallel
$R_1-R_2, C_1 \times C_2$	Z*-plot (impedance)	Y*-plot (Admittance)
$R_1 \times R_2, C_1-C_2$	M*-plot(modulus)	$\epsilon^*$ -plot(Permittivity)

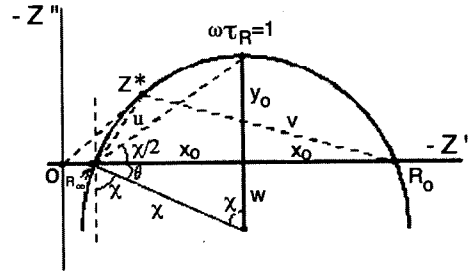


Fig. 4. 가라앉은 반원을 나타내는 복소 임피던스 평면도.<sup>14)</sup>

부터 발생하는  $Z''$  피크와  $M''$  피크는 주파수상에서 서로 일치하며 다음 관계로 주어진다.

$$2\pi fRC=1 \quad (12)$$

실제 실험적으로 구한 임피던스 데이터들을 분석해 보면, 대부분의 경우 임피던스 데이터들이 복소 임피던스 평면도에서 완벽한 반원을 이루는 것이 아니라 약간 가라앉은 (depressed) 형태를 보이며 중심점이 실수축 아래로 치우쳐 위치하게 된다. Fig. 4에 그 예를 나타내었다.<sup>14)</sup> 이러한 데이터는 경험적으로 얻어진 CPE (constant phase element: Q)의 개념을 도입하여 저항과 CPE의 병렬 조합으로써 완벽하게 묘사될 수 있다. CPE의 어드미턴스는 다음과 같이 표현된다.

$$A_{CPE} = Z_{CPE}^{-1} = A_0(i\omega)^n \quad (13)$$

여기서  $A_0$ 와  $n$ (relaxational distribution parameter)은 상수이다.  $n$ 이 1인 경우 CPE는 용량(capacitance)의 거동과 동일하며, 일반적으로  $0 < n < 1$  사이의 값을 가짐으로서 임피던스 평면도에서 실수축과  $(n\pi)/2$ 의 각을 갖는 직선의 자취를 갖게 된다.

저항과 CPE의 병렬회로가 나타내는 임피던스는 다음과 같이 표현된다.

$$Z = \frac{R_R}{1 + R_R A_0 (i\omega)^n} = \frac{R_R}{1 + (i\omega\tau_R)^n} \quad (14)$$

이 식으로 Fig. 4의 임피던스 데이터를 완전하게 표현

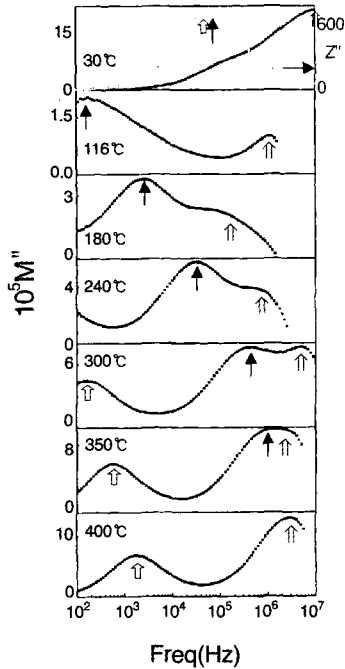


Fig. 5. 도너의 입계 물림이 일어난 시편의 복소 모듈러스 spectroscopic plot의 예.<sup>5)</sup>

할 수 있게 된다. 여기서  $R_R = R_0 - R_\infty$ ,  $\tau_R$ 은  $\omega\tau = 1$ 이 되는, 즉 Fig. 4의 가라앉은 반원의 최고점에서의 주파수 R의 역수이다. Fig. 4에서 실수축 아래로 떨어진 각  $\theta$ 는  $n$ 과 기하학적으로 다음과 같은 관계가 있다.

$$\theta = (\pi / 2)(1 - n) \quad (15)$$

이러한 가라앉은 반원의 임피던스는 이상적인 RC 회로에 있어서 시상수  $\tau$ 가 하나가 아니라 고체계의 불균일성이나 무질서로 인해 시상수의 분포가 있기 때문이라고 설명된다. 주파수가 비슷한 임피던스들이 여러개 존재할 경우 이들이 따로 구별되지 않고 서로 겹치면서 비슷한 효과가 나타나므로 이런 임피던스 성분들을 일반적으로 DE(Distributed Element)라고도 한다.

$n$ 의 값이 1로부터 떨어진다는 것은 입계의 물성이 하나의 시상수가 아닌 시상수의 분포를 가진다는 것을 뜻하며 이것은 곧 입계 물성의 균일성이 감소한다는 것이다. 그리고 이것이 복소 임피던스 평면도에서 반원의 가라앉음을 야기한다. 지금까지 CPE가 구체적으로 어떤

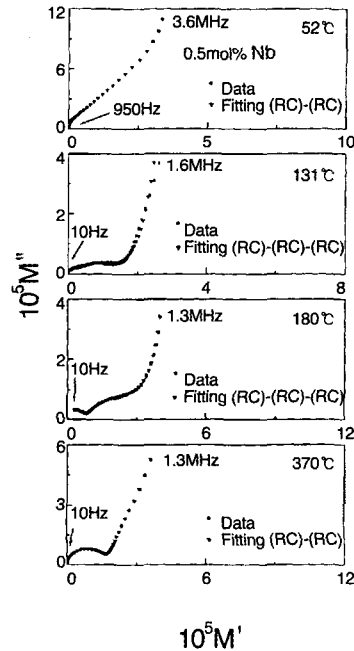


Fig. 6. 입계의 저항(R)과 용량(C)값을 추정하기 위한 임피던스 데이터 및 NLLS fitting 결과의 예.<sup>20)</sup>

인자의 지배를 받고 그 기구가 무엇인지는 확실하지 않으며, 물질간의 상대적인 비교를 통해 RC 성분의 균일성 정도를 유추할 수 있는 수단으로 이용된다. 그 예로써, 다결정에서 임피던스를 특정하면 대부분의 경우 입계의 반원이 입내보다 가라앉은 정도가 크게 나타나는데, 이는 일반적으로 입계가 입내보다 전기적으로 불균일하기 때문이다.

임피던스 데이터를 보다 더 정확하게 분석하는 방법으로 비선형 최소자승법 근사(nonlinear least squares (NLLS) fitting) 프로그램을 이용하는 방법이 있다.<sup>15)</sup> 적절히 가정된 등가회로에 대해 실험적으로 측정된 교류 데이터를 NLLS fitting을 하면 각 RC 성분의 값 혹은 각 RQ 성분과  $n$ (relaxational distributional parameter)을 정확하게 구할 수 있다.

### 3. 복소 임피던스법을 이용한 입계 현상 분석

#### 3-1. Dopant Segregation 현상 고찰

Desu 등은 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 도너의 입계 물림

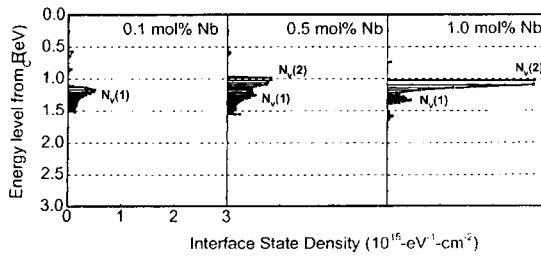


Fig. 7. BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 도너의 농도가 입계의 계면상태 밀도와 분포에 미치는 영향을 복소임피던스법을 이용하여 측정 한 예.<sup>20)</sup>

(segregation)이 일어나게 되면 입계에서 도너의 고용이 전자보상에서 양이온 공공에 의한 전하보상으로 바뀌게 되어서 저항이 높은 층이 형성되며, 시편의 전체저항은 결정립의 저항, 입계의 전위 장벽에 의한 저항과 도너의 입계 몰림에 의해 야기되는 절연층(segregation-induced insulating layer)의 저항의 합으로 표현된다고 하였다.<sup>16)</sup> 그런데 BaTiO<sub>3</sub> PTCR의 경우와 같이 도핑 농도가 매우 소량인 경우에는 도너의 입계몰림 현상을 실험적으로 발견하기가 상당히 어렵다. 그러나 위 모델에 근거하면, 도너의 입계 몰림에 의해 야기되는 절연층은 일반적인 PTCR 증가회로 성분인 결정립과 입계의 성분과는 다른 R(Resistance) C(Capacitance) 성분으로 작용한다고 가정할 수 있으며, 이러한 제 3의 RC 성분이 발견되면, 이는 도너의 입계 몰림 현상과 이에 의한 절연층의 형성에 관한 간접적 증거로 확인될 수 있다. Fig. 5는 그 예로써 도너 segregation이 일어난 시편에 대한 몇몇 온도에서의 모듈러스 spectroscopic plot을 나타낸다.<sup>5)</sup>

가장 낮은 주파수에서의 M'' 피크(Fig. 5에서 화살표 ↓로 표시)는 입계의 RC 성분에 의한 것이고 가장 높은 주파수에서의 M'' 피크(Fig. 5에서 화살표 ↑로 표시)는 가장 작은 RC 값을 가지는 성분과 연관이 있으므로 결정립의 RC 성분에 의한 것이다. 중간 주파수에서의 M'' 피크(Fig. 5에서 화살표 ↑로 표시)는 도너의 입계 몰림층과 관련된 것인데, 온도가 350°C를 넘어서게 되면, 도너의 입계 몰림층과 결정립의 두 RC 성분은 구분이 되지 않게 된다. 이는 도너의 입계 몰림층에서의 V<sub>Ti'''</sub> trap 들이 완전히 depopulate(전자를 포획하지 않는 V<sub>Ti'''</sub> 상태로 존재)되어, 입계 표면에서의 다른 유형의 trap들만 남게 되기 때문이다.

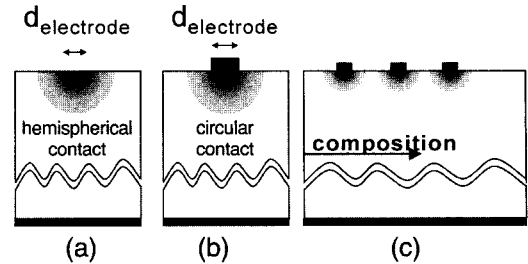


Fig. 8. 마이크로접촉 임피던스 분광법.

### 3-2. 계면 상태밀도 분포 측정

복소 임피던스법으로 입계의 저항과 용량, 입내의 저항을 측정하고, double depletion layer / thermal emission of majority carrier transport의 모델을 이용하여 입계의 포텐셜 장벽(V<sub>bi</sub>), 유전율, 포획 전하 밀도(Q<sub>T</sub>), 공핍층의 두께(W), 입계의 상태밀도(N<sub>v</sub>) 및 에너지 준위, 자발분극에 의한 polarization screening factor(α)등을 구할수 있고, 온도변화에 따른 이러한 양들을 측정하여 입계의 온도에 따른 전기적 특성의 거동을 보다 명확하게 이해할 수 있다. 입계의 저항과 용량 값은 실험적으로 임피던스 데이터와 NLLS curve fitting으로부터 구해질 수 있으며, 이들 값들은 시편의 형상 인자(면적(A), 두께(L), 평균 결정립 크기)에 대해 보정되어야 한다. 보다 자세한 방법 및 원리는 Wang 등의 보고 문헌에 자세히 기술되어 있다.<sup>17-19)</sup> Fig. 6은 계면 상태밀도 및 분포 계산을 위한 측정된 임피던스 데이터 및 NLLS fitting 결과의 예를 보여 준다.<sup>20)</sup> 이러한 결과로부터 각 온도에서 입계의 저항(R)과 용량(C)값들을 추정할 수 있고 이를 이용하여 계면 상태밀도 및 분포를 측정 한 예가 Fig. 7에 나와 있다.<sup>20)</sup>

### 3-3. 미소영역 복소 임피던스 방법에 의한 전자 재료 분석

대부분의 임피던스 해석에 있어서 일정한 두께를 가지는 입계상이 정육면체로 이루어진 동일한 입자들을 싸고 있다고 가정하는 Brick Layer Model이 사용된다. 이 모델은 입자의 크기 분포가 없으며, 입내와 입계는 시편의 위치에 관계없이 전기적으로 균일함을 전제조건으로 한다. 실제의 세라믹스는 입경의 분포를 가지고 있

고, 기공이 있으며, 입계를 통한 산화조건의 차이가 있으므로 입자 및 입계의 이완시정수는 각각 일정한 분포를 나타내게 되고, 이는 임피던스 반원(semicircle)의 가라앉음(Depression)으로 나타난다. 대부분의 경우, 평균값을 기준으로 이완시정수가 gaussian 분포를 하므로 시편전체의 입내 및 입계가 균일하다고 가정하는 것은 비교적 합리적인 근사법이다.

그러나, 시편에 전기장을 인가하는 경우나 기능성 경사재료의 경우는 시편의 위치에 따라 입내 및 입계의 성분이 달라지게 된다. 이런 조건에서는 국부적인 전기적 특성을 해석하기 위해 새로운 평가방법이 필요하다. Fleig와 Maier는 micrometer 크기의 전극배열을 이용하여 시편의 위치에 따른 임피던스를 측정하는 방법을 제시하였다. 이 방법은 입계 및 입내전도의 차이를 직접적으로 구별하는 데에도 사용되고 있다.

한편, 입계특성의 불균일성은 액상의 재분포에서도 일어날 수 있다. 전자세라믹스의 소결을 촉진하기 위해 도입되거나 불순물에 의해 생성되는 입계액상은 소결 후 입계전도에 큰 영향을 미친다. 액상은 소결초기 과정에서 계면에너지 최소화하기 위해 시편내부로 응집되거나 치밀화가 진행되면서 시편 외부로 이동하는 등, 소결의 진행에 따라 역동적으로 위치를 변화한다. 본 연구자는 밀리미터 단위의 전극배열을 사용해 시편의 고저항 입계액상 분포를 측정하는 밀리접촉 임피던스 분광법을 제시한 바 있다. 이와 같이 입계 및 입내의 특성을 보다 직접적이고 정확하게 측정할 수 있는 미소영역 임피던스 방법들의 측정원리 및 방법에 대해 소개하면 다음과 같다.

### 3-3-1. 마이크로접촉 임피던스 분광법

Max Plank 연구소의 Fleig와 Maier등은 반도체에서 사용되어온 micro-contact 방법을 전자세라믹의 임피던스를 측정하는 데 처음으로 적용했다.<sup>21)</sup> 마이크로접촉 임피던스 방법으로 명명된 이 방법은 Fig. 8(a), (b)와 같이 재료의 한쪽에 반구형(hemispherical) 또는 원형(circular)의 미소전극을 위치시키고 다른 쪽에 큰 반대 전극을 위치시킨 후 임피던스를 측정한다. 시편의 크기가 전극의 직경( $d_{electrode}$ )보다 매우 크다는 가정이 성립하

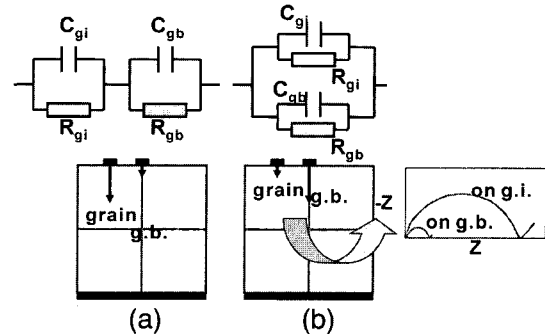


Fig. 9. 마이크로접촉 임피던스 방법에 의한 개별 입계의 전도도 측정 (a) 입계상의 저항이 입내상에 비해 클 경우 (b) 입계상의 저항이 입내상에 비해 작을 경우.

면, 반구형 접촉(hemispherical contact)의 미소 전극과 반대전극 사이의 저항  $R_o$ 는 다음과 같이 표현될 수 있다.<sup>21)</sup>

$$R_o = \frac{1}{\pi \sigma_B d_{electrode}} \quad (16)$$

전체 저항감소의 75%가 반구형 전극 아래에 전극직경의 2배를 반지름으로 하는 반구부분에서 일어난다는 사실로부터, 전극 부근의 표면 전기전도도( $\sigma_B$ )를 계산하게 된다. 원형접촉인 경우에는 식(16)의  $\pi$ 대신에 2을 대입하면 표면 전기전도도를 계산할 수 있다.

Fig. 8(c)와 같이 전극의 array를 시편에 적용하면, 시편의 위치에 따라 표면전도도를 측정할 수 있다. 이 방법은 시편에 고전압을 인가하거나,<sup>22,23)</sup> 화학조성이 시편의 위치에 따라서 다를 경우<sup>21)</sup> 불균일한 전기전도도 분포를 평가하는데 효과적으로 사용될 수 있다. 이상의 방법은 주로 단결정에 적용된다.

입계가 존재하는 다결정체의 경우에는 입계의 전기적 특성이 입내와는 현저히 다르므로 미소전극의 위치가 입계 위인가, 입내 위인가에 따라 크게 의존된다. 따라서, 입자 크기가 전극의 간격보다 클 경우, 마이크로접촉 임피던스 방법으로 입계전도와 입내전도의 차이를 직접적으로 확인할 수 있다.<sup>24)</sup> Fig. 9(a)는 입계상이 입내상에 비해 저항이 매우 큰 경우를 나타낸다. 입내와 입계 RC 병렬회로의 직렬 연결로 등가회로를 구성할 수 있다. 따라서 입계에 위치한 전극의 경우 입내에 위치한

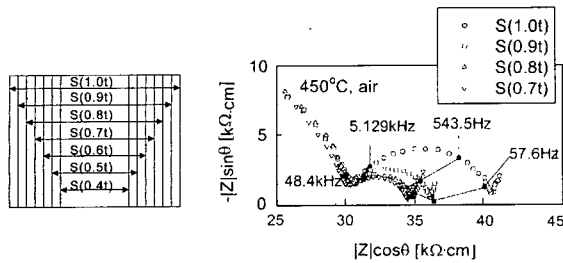


Fig. 10. 연마 및 전극형성의 연속적 반복을 통한 시편의 두께 변화에 따른 임피던스 측정예.

경우에 비해 임피던스가 현저히 크게 나타난다. Fig. 9(b)는 입계상이 입내상보다 전도도가 큰 경우로 전도에 기여하는 입계상의 단면적이 작더라도 많은 전기전도가 일어나므로, 등가회로는 두 개의 RC 병렬회로가 다시 병렬로 조합되는 형태가 된다. 이 경우는 그림에서 보인 바와 같이 입계에 위치한 전극의 임피던스가 작게 나타날 것이다. 이 방법을 사용하여 입계전도도가 입내전도도보다 우수할 것으로 해석되는 AgCl의 입계전도에 대한 전도기구가 증명되었다.<sup>24,25)</sup>

이외에 표면의 미세전극 2개 사이의 임피던스를 측정하는 방법도 사용된다.<sup>24)</sup> 이는 전극 2개가 모두 한 개의 입내에 위치한 경우와 2개의 전극이 입계를 사이에 두고 있는 경우의 결과를 비교해서 입계전도의 영향을 직접적으로 알아보는 방법이다. 어떤 경우이건 마이크로 접촉 임피던스 방법에서는 전극의 면적이 작아지면서 저항범위가 급격하게 증가된다. 따라서, 고저항의 측정을 위해 Impedance Analyzer에 Dielectric Interface를 부가적으로 설치하는 경우가 대부분이다.

### 3-3-2. 시편 깊이에 따른 임피던스 측정

세라믹 재료의 입계전도에 영향을 주는 주요 인자로 입계의 존재형태, 입계주위의 공간전하층, 입계편석 및 입계액상 등을 고려할 수 있다. 안정화 지르코니아는 임피던스에서 입계의 반원이 입내에 필적하는 크기로 나타나는 대표적인 물질이다. 대부분의 지르코니아 소결체의 입자 크기는 마이크로미터 이상의 크기이고 입계의 두께를 수 nm 수준으로 가정할 수 있으므로, 형상인자(shape factor)를 고려한 실제의 입계 비저항은 입

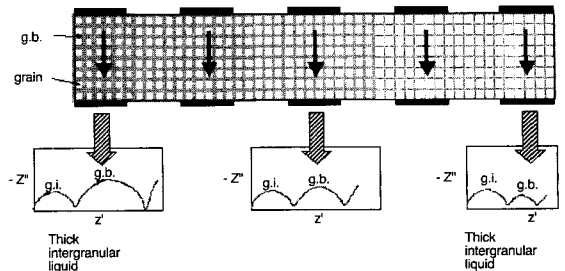


Fig. 11. 밀리접촉 임피던스 방법의 모식도(입계액상의 두께가 위치에 따라서 변하는 경우).

내에 비해 100-10,000배 정도 큼을 유추할 수 있다. 이런, 고저항의 원인으로 입계 부근에 산소공공 공핍층(oxygen-vacancy depletion region)이 있어서 전도가 어려워진다는 공간 전하층과 입계에 존재하는 고저항의 Si-함유 입계상이 주로 제시되고 있다. Si 불순물에 의한 입계저항 증가는 수백 ppm 정도의 편석(segregation)에 의한 것과 입계액상에 의한 것으로 나눌 수 있다.

고온의 소결로에서 장시간 소결할 경우 로벽면에서 시편의 표면에 Si 오염이 일어날 수 있으며, 액상소결의 경우에도 액상이 시편내부에 불균일하게 분포할 수 있다. 이는 입내뿐만 아니라 입계도 시편의 위치에 따라 불균일한 특성을 나타낼 수 있음을 시사한다. 실제로 액상소결이론에서, 소결 초기에는 액상의 계면에너지를 최소화하기 위해 액상이 시편의 중앙으로 응집되고 치밀화가 진행되면서 액상의 균일 재분포가 일어난다고 받아들여지고 있다.<sup>26)</sup> 불균일한 입계액상의 예로서, 안정화 지르코니아의 일부에서 시편의 표면에 액상이 몰리는 현상이 보고된 바 있다.<sup>27)</sup>

본 연구자는 1 mol%의 알루미늄이 첨가된 15 mol% CaO 안정화 지르코니아를 1550°C 이상의 고온에서 소결할 경우, 입계 액상이 표면에 몰리는 것을 미소 영역 임피던스 방법으로 관찰한 바 있다.<sup>28)</sup> Fig. 10(a)에서 나타난 바와 같이 시편에 전극을 형성하여 임피던스를 측정하는 다음, 시편의 양쪽으로부터 각각 시편 두께의 1/20을 연마한 다음, 다시 전극을 입히고 임피던스를 측정하는 과정을 반복하였다. 이로부터 임피던스를 시편 내부로부터 시편 외부로 누적해 나가면서 측정하는 것과 같은 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 10(b)는 1600°C에서 소

결한 시편의 임피던스에서 입계저항 부분을 분리한 후, 시편의 위치에 따라 plot 한 결과이다. 그림에서 입계 저항성분이 연마를 진행할수록 감소하는 것을 관찰 할 수 있다. 이는 시편 표면의 입계 저항이 시편 내부에 비해 큼을 분명히 보여준다. 본 방법은 미소 전극 및 dielectric interface 없이 시편의 깊이에 따른 전기전도도의 차이를 측정할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 시편 중심부로부터의 임피던스 값이 누적되므로, 임피던스의 변화가 단조적인 변화를 보이지 않거나, 변화의 폭이 크지 않을 경우 측정이 어려워진다는 제약이 있다.

### 3-3-3 밀리접촉 임피던스 방법

마이크로접촉 임피던스는 단결정의 시편 위치에 따른 전기전도도 변화와 입계 및 입내전도의 차이를 효과적으로 검사할 수 있지만, 기본적으로 전극 주위의 표면정보에 의존하기 때문에 시편 전체에 대한 입계 및 입내의 불균일성을 관찰하기 어렵다는 제약이 있다. 시편 전체의 입계 및 입내의 임피던스 변화를 개괄하기 위해서는 일정 체적의 단위요소에 대한 임피던스를 공간적으로 측정하는 방법이 바람직하다. 전술한 시편두께 감소에 따른 임피던스 측정법도 이에 해당된다. 그러나, 이 경우 누적의 방법이므로 시편위치에 따른 임피던스의 변화가 크지 않을 경우 측정이 어려워진다. 따라서, 본 연구자는 밀리미터 크기의 전극을 시편의 양쪽에 동일하게 배열한 다음, 시편 일부분의 임피던스를 측정하는 밀리접촉 임피던스 방법을 제시하였다.(Fig. 11 참조)<sup>29,30)</sup>

그림에서 보인 바와 같이 서로 마주 보고 있는 두 전극 사이의 임피던스를 측정하면, 주로 두 전극을 밀면과 윗면으로 하는 직육면체에 대한 값을 얻는다. 인가된 전기장은 두 전극 끝 사이에 포물선을 그리면서도 인가되므로, 엄밀하게는 직육면체 주위의 정보도 포함되게 된다. 그러나, 고저항의 입계가 많이 존재하는 경우는 전류가 직육면체 주위로 작게 흐르기 때문에 시편의 위치에 따른 임피던스 측정이 효과적이다.

그림에서는 시편의 왼쪽에서부터 오른쪽으로 갈수록 입계액상의 두께가 얇아지는 경우를 예로서 나타내었다. 액상의 두께가 두꺼우면 임피던스에서 입계저항 반원이

커질 것이므로, 임피던스의 공간적인 측정으로 액상의 분포를 역으로 추정할 수 있다. 이런 해석에서 유의해야 할 것은 액상의 두께이외에 액상의 wetting, 입계의 공간적인 분포, 액상의 조성 균일성도 같이 고려해야 한다는 것이다.

이 방법을 사용하여 1 mol%의 알루미늄이 첨가된 15 mol% CaO 안정화 지르코니아를 1650°C에서 소결한 시편의 위치에 따른 임피던스를 측정해 본 결과, 시편 외부의 입계가 시편 내부에 비해 약 15배 정도 저항이 크게 나타남을 관찰했다.<sup>29)</sup> SEM 관찰 결과 시편 표면과 중심의 입자크기 차이가 거의 없었으므로, 15배의 입계 저항차이는 입계 액상의 다소와 존재형태에 의해 결정되는 것으로 해석되었다. 이 시편의 경우는 액상량이 많지 않아, 액상의 분포를 SEM으로 알아보기가 매우 어려웠다. 따라서, 밀리접촉 임피던스 방법이 입계액상의 분포를 알아보는 데 매우 효과적인 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

복소임피던스 방법은 재료의 전기적 성질을 입내, 입계, electrode polarization 등으로 나누어 측정할 수 있는 유용한 도구이며, 특히 실험적으로 확인하기 어려운 여러 입계 현상들을 효과적으로 해석할 수 있게 한다. 대부분의 경우 입내 및 입계가 전기적으로 균일하지만, 재료에 전기장을 인가하거나, 위치별 조성의 차이가 있을 때, 액상소결의 경우에는 입내 또는 입계의 전기적 특성이 불균일해 질 수 있다. 이런 경우, 미소영역을 구별하여 임피던스를 측정하는 방법이 효과적이다. 마이크로접촉 임피던스법의 경우는 개별 입계에 대한 분석과 표면 전도도 분포를 측정하는데 유리한 반면, 시편중의 액상분포를 측정하는 데에는 밀리접촉 임피던스 방법이 효과적이다.

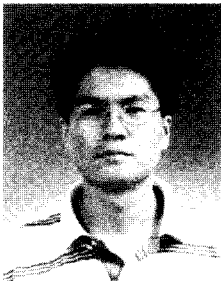
## 참고 문헌

1. J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657-69 (1969).



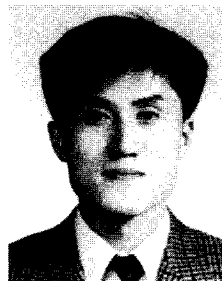
2. D. Makovec., N. Ule and M. Drofenik, "Positive Temperature Coefficient of Resistivity Effect in Highly Donor-Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(6), 1273-80 (2001).
3. D. C. Sinclair and A. R. West, "Impedance and Modulus Spectroscopy of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Showing Positive Temperature Coefficient of Resistance," *J. Appl. Phys.*, **66**(8) 3850-56 (1989).
4. S. H. Yoon and H. Kim, "Investigation of the Dopant Segregation Phenomenon in Nb-doped BaTiO<sub>3</sub> Positive-Temperature-Coefficient-Resistor by Impedance Analysis," *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **38**(8) 4824-31 (1999).
5. S. H. Yoon, K. H. Lee and H. Kim, "Effect of Acceptors on the Segregation of Donor in Nb-doped Barium Titanate Positive Temperature Coefficient Resistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(10) 2463-72 (2000).
6. Z. Brankovic, G. Brankovic, D. Poleti and J. A. Varela, "Structural and Electrical Properties of ZnO Varistors Containing Different Spinel Phases," *Ceramic International*, **27**(1) 115-22 (2001).
7. J. H. Lee, T. Mori, J. G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu and H. Haneda, "Improvement of Grain-Boundary Conductivity of 8 mol % Ytria-Stabilized Zirconia by Precursor Scavenging of Siliceous Phase," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(7) 2822-29 (2000).
8. J. H. Lee, T. Mori, J. G. Li, T. Ikegami, M. Komatsu and H. Haneda, "Imaging Secondary-Ion Mass Spectroscopy Observation of the Scavenging of Siliceous Film from 8-mol%-Ytria-Stabilized Zirconia by the Addition of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(5) 1273-75 (2000).
9. J. H. Lee, T. Mori, J. G. Li, T. Ikegami, J. Drennan and D. Y. Kim, "Precursor Scavenging of Resistive Grain-Boundary Phase in 8 mol% Ytterbia-Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(3) J35-40 (2002).
10. M. J. Jorgensen, S. Primdahl and M. Mogensen, "Characterisation of Composite SOFC Cathodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Electrochimica Acta*, **44**(24) 4195-4201 (1999).
11. H. Chazono and H. Kishi, "dc-Electrical Degradation of the BT-Based Material for Multilayer Ceramic Capacitor with Ni internal Electrode: Impedance Analysis and Microstructure," *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **40**(9B) 5624-29 (2001).
12. C. R. Bowen, M. Lopez-Prieto, S. Mahon and F. Lowrie, "Impedance Spectroscopy of Piezoelectric Actuators," *Scripta Materialia*, **42**(8) 813-18 (2000).
13. B. J. Christensen, T. O. Mason, H. M. Jennings, "Influence of Silica Fume on the Early Hydration of Portland Cements Using Impedance Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(4) 939-45 (1992).
14. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy," New York: John Wiley & Sons, p1-20 (1987).
15. B. A. Boukamp, "A Nonlinear Least-Squares Fit Procedure for Analysis of Immittance Data of Electrochemical Systems," *Solid State Ionics*, **20**(1) 31-44 (1986).
16. (a) S. B. Desu and D. A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: III, Microstructure and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11) 3407-3415 (1990); (b) S. B. Desu and D. A. Payne, "Interfacial Segregation in Perovskites: IV, Internal Boundary Layer Devices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [11] 3416-3421 (1990).
17. D. Y. Wang and K. Umeya, "Electrical Properties of PTCR Barium Titanite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 669-77 (1990).
18. D. Y. Wang and K. Umeya, "Depletion-Layer Dielectric Properties of Positive Temperature Coefficient of Resistance Barium Titanite", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1574-81 (1990).
19. D. Y. Wang and K. Umeya, "Spontaneous Polarization Screening Effect and Trap-State Density at Grain Boundaries of Semiconducting Barium Titanite Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(2), 280-86 (1991).
20. S. H. Yoon and H. Kim, "Effect of Donor (Nb) Doping Concentration on the Grain Boundary Electrical Properties of Nb-doped BaTiO<sub>3</sub>," *J. Mater. Res.*, (submitted).
21. J. Fleig and J. Maier, "Local Conductivity Measurements on AgCl Surfaces Using Microelectrode," *Solid State Ionics*, **85**, 9-15 (1996).
22. S. Rodewald, J. Fleig and J. Maier, "Resistance Degradation of Iron-Doped Strontium Titanate Investigated by Spatially Resolved Conductivity Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1969-1976 (2000).
23. S. Rodewald, J. Fleig and J. Maier, "Measurement of Conductivity Profiles in Acceptor-doped Strontium Titanate," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 797-801 (1999).
24. J. Fleig, S. Rodewald and J. Maier, "Spatially Resolved Measurements of Highly Conductive and Highly Resistive Grain Boundaries Using Microcontact Impedance Spectroscopy," *Solid State Ionics*, **136-137**, 905-911 (2000).

25. A. S. Scapin, J. Jamnik and S. Pojovnik, "Grain Boundary Conductance in AgCl by Micro-contact Impedance Spectroscopy," *Solid State Ionics*, **133**, 129-38 (2000).
26. O. J. Kwon and D. N. Yoon, "The Liquid Phase Sintering of W-Ni," in *Sintering and Related Phenomena*, edited by G. C. Kuczynski, Plenum, pp.203-218 (1980).
27. R. Chaim, D. G. Brandon and A. Heuer, "A Diffusional Phase Transformation in  $ZrO_2$ -4 wt%  $Y_2O_3$  Induced by Surface Segregation," *Acta Metall.*, **34**, 1933-39 (1986).
28. J. H. Lee, T. Mori, J. G. Li and T. Ikegami, "Impedance Spectroscopic Estimation of Inter-granular Phase Distribution in 15 mol% Calcia-stabilized Zirconia," S. Takenouchi, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 13-17 (2001).
29. J. H. Lee, J. H. Lee and D. Y. Kim, "Inhomogeneity of Grain-Boundary Resistivity in Calcia-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**(6) 1622-24 (2002).
30. Y. S. Jung, J. H. Lee, J. H. Lee and D. Y. Kim, "Liquid Phase Redistribution During Sintering of 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia," *J. Euro. Ceram. Soc.* In press.



**윤석현**

- 1995년 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 1997년 서울대학교 무기재료공학과 석사
- 2001년 서울대학교 무기재료공학과 박사
- 2001년 서울대학교 신소재공동연구소 특별연구원
- 현재



**이종흔**

- 1987년 서울대학교 무기재료공학과 공학사
- 1989년 서울대학교 무기재료공학과 공학석사
- 1993년 서울대학교 무기재료공학과 공학박사
- 1999년 삼성종합기술원 전기화학 Lab. 선임연구원
- 2000년 일본 과학기술청 무기재료연구소 STA fellow
- 2000년 서울대학교 공과대학 재료공학부 BK 계약교수
- 현재