

이중 층 $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ 세라믹스의 저온에서의 Small Polaron Hopping 전도

정우환†

호원 대학교 전자공학과

Low-Temperature Small Polaron Hopping Conduction in Bilayer $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ Ceramics

Woo-Hwan Jung†

Department of Electronics, HoWon University, 727, Wolha-Ri, Impi, GunSan, ChonBuk KOREA

(2007년 11월 23일 접수 : 2007년 12월 18일 채택)

Abstract The dc resistivity and thermoelectric power of bilayered perovskite $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ were measured as a function of the temperature. In the ferromagnetic phase, $\rho(T)$ was accurately predicted by $a_0 + a_2T^2 + a_{4.5}T^{4.5}$ with and without an applied field. At high temperatures, a significant difference between the activation energy deduced from the electrical resistivity and thermoelectric power, a characteristic of small polarons, was observed. All of the experimental data can be feasibly explained on the basis of the small polaron.

Key words electron-phonon interaction, hopping, jahn-teller effect, localization, small polaron.

1. 서 론

Cu를 포함하고있는 페로브스카이트형 산화물에서 고온 초전도체가 발견된 이후, 최근 복합 전자가 가진 Mn 계 산화물이 주목을 받고 있다. 그 중 정공 첨가형 Mn 계 산화물 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (R : La, Pr and Nd, A : Sr, Ca and Pb)는 거대 자기 저항효과(colossal magneto-resistance, CMR)의 실용화 가능성 때문에 가장 많은 주목을 받고 있다.¹⁻⁵⁾ 더욱이 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ 계는 일정량 이상의 정공이 첨가되었을 경우, CMR 효과를 나타내는 것과 동시에 강자성-상자성 전이를 동반한 금속-절연체 전이(Metal and Insulator Transition, MIT)를 발생하는 것으로 알려져 있어 학문적으로 더욱 많은 관심의 대상이 되고 있다.¹⁻⁵⁾ $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ 계의 전도 및 자성은 일반적으로 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 이온간의 전자이동, 즉 Zener에 의하여 제안된 이중교환작용(double exchange interaction)으로 설명되어왔으나⁶⁾ 최근의 연구에 따르면, $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ 계에서 관측되는 CMR의 이해에는 이중교환작용 이외에도 MnO_6 팔면체의 정적 또는 동적 격자왜곡(static or dynamic lattice distortion)을 추가로 고려하여야 함을 보고하고 있다.^{7,8)}

최근의 Mn계 perovskite재료에 관한 연구는 $(R,A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \infty$)형의 Ruddlesden-Popper 층상산

화물이 주목을 받고 있다.⁹⁻²¹⁾ 이는 $(R,A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ 층상 세라믹스에서 역시 거대자기저항효과가 관측되었기 때문이다. 특히 $(\text{La,Sr,Ca})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 층상 세라믹스는 2차원적 구조적 특징을 가지고 있기 때문에 Mn계 세라믹스에서 구조적 특징에 의하여 발생하는 이방적 자기 및 전기적 특성을 이해하는 많은 기회를 주고있다.^{19,20,21)} 더욱이 $n = 2$ 인 조성은 $n = \infty$ 인 조성에 비하여 작은 자장의 인가에도 불구하고 자기 저항비[MR ratio = $\Delta r = (\rho_{\text{applied}} - \rho_0) / \rho_0$] 여기서 ρ_{applied} 는 자장인가시의 저항, ρ_0 는 자장 비 인가시의 저항을 나타낸다]가 매우 크다. 이러한 이유로 Mn 계 층상 세라믹스는 제작상의 어려움에도 불구하고 다수의 연구자들에 의하여 광범위하게 연구되고 있다.¹⁵⁻²¹⁾

Mn계 층상세라믹스의 전기전도는 일반적으로 정공의 첨가에 따른 Curie온도의 변화 및 CMR의 변화등에 집중되어 있어 실제 전도에 기여하는 전도 carrier의 특성에 대한 연구는 미진한 형편이다. 이전에 설명한 것 과 같이 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ 계 세라믹스에서 격자왜곡에 따른 electron-phonon interaction이 전도에 중요한 역할을 하게 된다면^{7,8)} $n = 2$ 인 이중 층 세라믹스에서 역시 격자왜곡에 따른 electron-phonon interaction이 매우 중요한 요소로 작용하게 될 것 이며 이중 층 Mn계 세라믹스의 전도 carrier는 강하게 속박되어 있는 small polaron에 의하여 지배 받을 것으로 예상된다. 실제 다수의 연구자들이¹⁵⁻²¹⁾ 이중 층 Mn계 세라믹스의 전기전도가 polaron에 의하여 전도가 지배 받고 있다고 보고하고 있으나 실제 전도

†Corresponding author

E-Mail : phdjung@howon.ac.kr (W. H. Jung)

carrier의 특성, 그리고 명확한 전도기구에 대한 해석은 보고되어 있지 않은 실정이다. 또한 Curie온도이하, 즉 강자성영역에서의 전도기구해석은 매우 미진한 상태이다. 따라서 본 연구는 이중 층 Mn계 세라믹스의 전도기구 및 전도 carrier의 특성을 규명하기 위하여 $n = 2$ 인 $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ (이하 LCM)을 선택하고 광범위한 온도 영역에서의 자성, 열기전력 및 전기저항(자기저항)을 측정하였다. 특히 80K이하의 강자성영역에서의 전기전도율의 온도의존성에 대하여 조사 하고자 한다.

2. 실험 방법

다 결정체 세라믹스 LCM은 고 순도 (5N) La_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 그리고 MnCO_3 를 사용하여 일반적인 고상 반응법을 이용하여 제작하였다. 혼합된 분말은 공기 중에서 1273 K, 48시간 하소하였다. 하소 된 분말은 재 분쇄 후 1473 K에서 24시간 재 열처리하였다. 최종적으로 분쇄된 분말을 성형 후 공기 중에서 1673 K, 120시간 열처리하였다. 분말 x-선 측정결과 LCM은 단일 상으로 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 형의 페로브스카이트로 존재함을 확인하였으며, 결정구조는 tetragonal ($I4/mmm$) 구조를 가지고 있었다. 또한 결정격자 정수는 최소 자성 법을 이용 하여 계산하였다. 고 순도(5N)의 Si 분말을 내부기준재료로 사용하여 회절 각 2θ 가 80° - 120° 사이의 X-선 회절data를 수집하여 최소 자성 법을 이용하여 격자정수를 계산한 결과 $a = b = 3.876\text{\AA}$ 그리고 $c = 19.256\text{\AA}$ 이었다.

자성은 Quantum Design사의 MPMS SQUID를 사용하여 10 mT의 자계를 인가 하면서 측정 하였다. 직류전도율의 온도 의존성은 Keithely 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multi-meter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류 4 단자 법을 이용하여 12K-373K의 온도범위에서 측정하였다. 자기저항은 0.85 T의 자계를 인가하면서 측정하였다. 열기전력은 정밀 digital multi-meter를 사용하여 일반적인 방법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

자기모멘트의 온도의존성을 조사한 결과 LCM의 자기전이온도는 약 255K 정도로 나타났으며 이 와 같은 전이 온도는 기존의 (Sr,Ca)첨가 이중 층 Mn계 세라믹스의 전이온도와 매우 유사한 값을 나타냄을 알 수 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾

Fig. 1에는 저항률 (ρ)의 자계 및 온도 의존성을 나타내었다. 120 K (T_ρ^{max})에서 MIT가 관측되었으며, 자계의 증가에 따라 자기저항이 감소하는 negative MR효과가 관측되었다. 이전에 설명한 것과 같이 LCM계의 T_C 가 255 K정도 인 것을 고려 하면 Fig. 1에서 관측된 MIT온도,

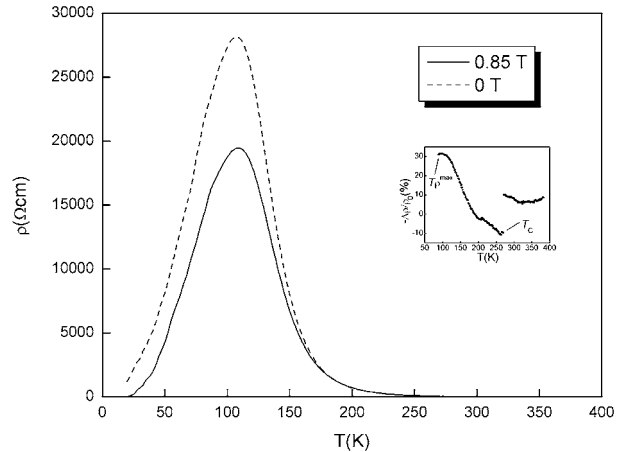


Fig. 1. Electrical resistivity of $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ as a function of temperature in the zero field and in a magnetic field of 0.85 T. The insert shows the temperature dependence of the MR ratio $-\Delta\rho/\rho_0$ of $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$. Arrows indicates the cusp temperatures in resistivity and magnetic transition temperature. The MR ratio was measured at an applied field of 0.85 T.

즉 T_ρ^{max} 는 T_C 보다 135 K정도 낮은 온도에서 관측되었다. 이것은 일반적으로 $n = \infty$ 의 경우 $T_C = T_\rho^{max}$ 인 것을 고려하면,^{1,2)} a -축과 c -축 방향으로 작용하고 있는 상호교환작용 및 이방적 전자전달 때문으로 사료된다.¹⁶⁻¹⁸⁾ Fig. 1의 삽입그림에는 LCM의 MR ($-\Delta\rho/\rho_0$)의 온도의존성을 나타내었다. 그림의 화살표에서 나타난 것과 같이, T_C 부근 T_ρ^{max} 및 에서 MR의 확연한 변화가 관측되었다. MR비는 T_ρ^{max} 에서 최고치를 나타내었으며, T_C 부근에서 한번의 급격한 변화가 발생 하였다.

일반적으로 층상세라믹스의 전기전도(정공의 이동)는 a - b 축 과 c 축의 이방적 상호교환 작용에 의하여 발생한다고 생각하고 있다.^{14,16,17-19)} 이러한 이방적 상호교환 작용이 자기질서변화를 위한 2개의 천이 온도를 나타내는 원인 이 된다. 임계자기온도는 상호교환작용의 세기에 비례 하기 때문이다. Asano등에^{16,18)} 의하면 a - b 축의 상호교환작용이 c -축보다 매우 크기 때문에 전자(혹은 정공)의 hopping이 c -축 방향 보다 a - b 축 방향이 용이 하다고 보고 하고 있다. 따라서 저온 (120 K)에서 발생한 T_ρ^{max} 는 c 축 방향의 약한 상호교환작용에 의하여 발생한 것 이며, 반면 고온 (255 K)에서 발생한 T_C 는 a - b 축 방향에서 발생한 상호교환작용 때문이라 사료된다. 따라서 260 K이상의 온도에서 발생한 hopping 전도는 a - b 축 방향에서 발생한 상호교환 작용에 의하여 발생 한 것으로 사료된다.

Zener⁶⁾가 제안한 Mn계에서 자성은 산소 O^{2-} 를 통한 $\text{Mn}^{4+}(d^3, t_{2g}^2, S = 3/2)$ - O - $\text{Mn}^{3+}(d^3, t_{2g}^2, S = 2)$ 간의 d 정공의 hopping에 의한 이중교환작용에 의하여 이루어지며, Mn^{4+} - O - Mn^{3+} 이중교환작용은 강자성을 유발시키나, Mn^{4+} - O -

Mn^{4+} , Mn^{3+} -O- Mn^{3+} 의 초 교환작용은 반 강자성을 유발시킨다.⁶⁾ 또한 강한 격자상호작용을 포함하고 있기 때문에 금속-절연체전이가 발생이후에는 강한 electron-phonon 상호 작용이 존재하며 이러한 electron-phonon 상호 작용은 polaron 이라는 준 입자를 생성하게 된다.²²⁻²⁴⁾ 더욱이 LCM과 같이 층상세라믹스의 경우 La(Sr,Ca)O층이 상호 중첩되어 있으며 *c*-축의 Mn-O-Mn결합이 La(Sr,Ca)O층에 의하여 분리되어 있기 때문에 전자 밴드 폭이 이방적으로 감소하며, 이러한 이방적 감소는 결과적으로 polaron밴드를 형성하게 된다.^{16,18)}

따라서 고온 영역 ($T_\rho^{max} < T$)에서 관측된 전도율의 온도의존성은 강한 electron-phonon상호작용을 기초로 하는 polaron hopping 전도로 설명할 수 있을 것으로 사료된다. 고온 영역 ($T_\rho^{max} < T$)에서 열적으로 활성화된 carrier의 hopping에 의한 전도가 발생한다면 LCM의 전도는 다음과 같은 2가지의 전도기구에 의하여 이루어 질 것으로 사료된다. 첫째로 열적으로 활성화 된 단일 small polaron hopping에 의하여 전도가 이루어 지며 이때 저항률의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{23,24)}

$$\rho(T) = \frac{k_B}{ne^2 a_p v_0} \exp[(W_H + \varepsilon_0 + J)/k_B T] \quad (1)$$

여기서 W_H 는 hopping에 필요한 에너지, ε_0 는 정공이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 개별격자 왜곡에 의한 에너지차, J 는 전달인자이다. n 은 polaron density, e 는 전하, a_p 는 polaron의 hopping 거리, v_0 는 광학적 phonon 주파수이다.

그리고 Mott에 의하여 제안된 Variable range hopping으로 이 경우 저항률의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{23,24)}

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/3} \quad (2)$$

여기서 $T_0 \approx 21/[k_B N(E_F) \xi^3]$ 로 $N(E_F)$ 는 Fermi면에서 속박 상태의 밀도, ξ 는 속박상태길이의 역수를 나타낸다. Fig. 2(a)와 (b)에는 저항의 온도의존성을 나타내었다. 그림의 실 선들은 Eq(1)과 Eq(2)로 표현된 2가지 모델의 이론적 곡선을 나타내었다. Fig. 2(a)과(b)에서 나타난 것처럼 고온영역에서 저항률의 온도의존성은 열적으로 활성화된 단일 small polaron hopping모델과 variable range hopping 모델에 잘 적용되고 있는 것으로 나타났다. Fig 2(a)과(b)에 나타난 직선으로부터 관측된 선형상관계수 R^2 는 small polaron hopping기구의 경우 0.9980, variable range hopping의 경우 0.99789로 나타났다. 각 직선으로부터 계산된 에너지 $W_H + \varepsilon_0 + J = 0.27\text{eV}$ 그리고 $T_0 = 7.6 \times 10^6\text{K}$ 로 나타났다.

일반적으로 small polaron의 생성은 격자의 크기와 매우 밀접한 관계가 있다. Holstein에 의하면 polaron의 속

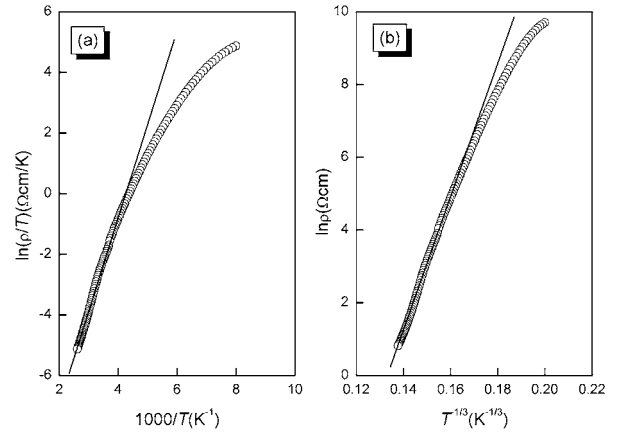


Fig. 2. Fits to high temperature conductivity measurements of $La_{1.4}(Sr_{0.2}Ca_{1.4})Mn_2O_7$ using an (a) adiabatic small polaron model and (b) the variable range hopping model. The straight line represents the linear portion in the Arrhenius plot.

박화 반경의 크기가 격자상수 보다 작을 경우 small polaron의 생성이 가능하며, polaron의 속박화 반경이 격자상수보다 클 경우 전도는 broad band 전도가 발생한다고 생각 하였다.^{23,34)} LCM의 polaron 반경은 Eq(1)의 pre-exponential factor = $(k_B/ne^2 a_p^2 v_0)$ 로 부터 구 할 수 있다. 본 실험에서 얻어진 pre-exponential factor = $(k_B/ne^2 a_p^2 v_0)$ 는 $8.18 \times 10^{-6} \Omega\text{cm/K}$ 였다. LCM의 광학적 phonon 주파수는 실험적으로 결정되어 있지 않지만 기본적인 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 의 Mn-O결합의 진동수가 554cm^{-1} ($1.66 \times 10^{13}\text{Hz}$)인 것을 고려 할 때²⁴⁾ LCM의 광학적 phonon 주파수는 10^{13}Hz 정도 일 것으로 사료된다. (Sr,Ca)²⁺의 첨가량을 이상적 polaron의 농도 ($7.06 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$)라 가정 하였을 경우 실험에서 얻어진 pre-exponential factor로부터 얻어진 polaron 반경 a_p 는 9.6\AA 으로 이는 LCM계의 *a-b* plane의 Mn-O-Mn격자 간격 ($\sim 3.87\text{\AA}$) 보다 크나 *c*-plane의 Mn-O-Mn격자 간격 ($\sim 19.2\text{\AA}$)보다 작음을 알 수 있다. 그러나 이전에 설명한 것과 같이 LCM에서 정공의 hopping은 *c*-plane 보다 *a-b* plane으로 하기가 쉽고 이는 자기적 특성 측정에서도 잘 나타나 있다. 따라서 LCM의 고온에서의 전기전도는 단일 small polaron의 hopping에 의하여 전도가 이루어 지고 있음을 알 수 있다.

그러나 Reddy 등에²⁵⁾ 의하면 이 중층 $La_{1.2}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.8}Mn_2O_7$ 세라믹스의 Curie온도이상의 온도 영역에서의 전기전도는 Mott의 Variable range hopping에 의하여 전기 전도가 이루어 지고 있다고 보고 하고 있다. 본 실험에서 관측된 $T_0 = 7.6 \times 10^6\text{K}$ 는 Reddy등이 보고한 $La_{1.2}(Sr_{1-x}Ca_x)_{1.8}Mn_2O_7$ 세라믹스의 T_0 와 매우 유사한 값을 나타내고 있다. 만약에 LCM 역시 Curie온도이상의 온도 영역에서 variable range hopping이 일어난다면 polaron의 반경 즉 준 입자의 속박화 거리는 $r_p = (r/2)(\pi/6)^{1/3}$ 으로 표현 할

수 있다.^{23,24)} 여기서 r 은 평균 격자간의 거리이다. 이전에 설명한 것과 같이 LCM에서의 전기전도는 c -plane 보다 a - b plane으로 하기가 쉽기 때문에 LCM의 r 은 $\sim 3.8\text{\AA}$ 정도가 될 것으로 사료된다. 따라서 LCM의 속박화 거리는 $\sim 1.5\text{\AA}$ 이며 ξ 는 $\sim 0.67\text{\AA}^{-1}$ 이 될 것이다. 이 정수 및 Fig 2(b)에서 관측된 T_0 를 이용하여 $N(E_F)$ 즉 Fermi 면에서 속박 상태의 밀도를 계산한 결과 $1.03 \times 10^{22} \text{ev}^{-1}\text{cm}^{-3}$ 로 나타났다. 이는 일반적인 Mn계 페로브스카이트에서 관측되는 $N(E_F)$ 보다 10^2 정도 큰 값이다.^{26,27)} 그러나 Fig. 3(a)과(b)에 나타난 것처럼 저항률의 온도의존성만으로 LCM의 전도기구를 판별하는 것은 매우 어렵다고 사료된다. 따라서 본 실험에서는 열기전력의 온도의존성을 조사하여 LCM의 전도기구를 규명하고 자한다.

Small polaron hopping모델에 따른 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{21-23,28-30)}

$$\alpha(T) = \left(\frac{k_B}{e}\right) \left(\frac{\varepsilon_0}{k_B T} + \alpha_0\right) \quad (3)$$

여기서 α_0 는 전자 또는 정공의 열 전달 과 운동에너지사이의 비례상수로 $\alpha_0 < 1$ 인 경우 small polaron hopping에 의하여 전도가 지배 받으며, $\alpha_0 > 2$ 인 경우 전도는 일반적인 band전도가 발생한다고 알려져 있다. 그리고 variable range hopping이 발생할 경우 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁸⁻³⁰⁾

$$\alpha(T) \propto \left(\frac{T_s}{T}\right)^{1/3} \quad (4)$$

여기서 T_s 는 특정 온도로 Eq(2)에서 관측된 T_0 와 비슷한 특성을 가진다. Fig 3(a)와 (b)에는 이전에 언급한 두 모델을 시험하기 위하여 열기전력의 온도의존성 즉 열기전력과 $1000/T$ 그리고 열기전력과 $T^{1/3}$ 의 관계를 표시하

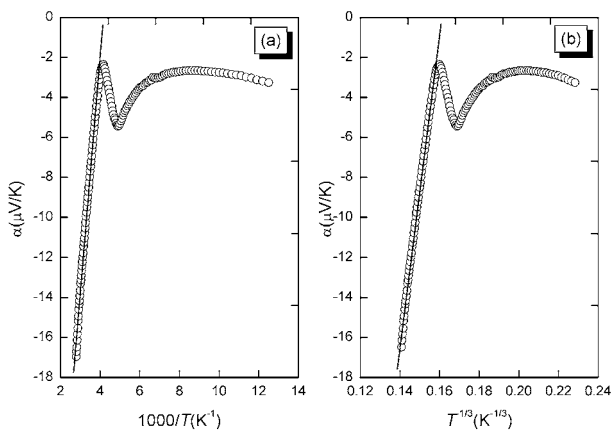


Fig. 3. Fits to high temperature thermoelectric power measurements of $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ using an (a) adiabatic small polaron model and (b) the variable range hopping model. The straight line represents the linear portion in Arrhenius plot.

였다. 고온영역에서 관측된 직선으로부터 얻어진 선형상관계수 R^2 는 small polaron hopping기구의 경우 0.99915, variable range hopping의 경우 0.9977로 나타났다. 또한 이 직선으로부터 얻어진 ε_0 는 0.01eV정도였으며, T_s 는 794K였다. 관측된 선형상관계수가 small polaron hopping 전도기구에서 더욱 직선에 가깝기 때문에 LCM의 고온영역에서 발생하는 전기전도는 열적으로 활성화된 단일 small polaron의 hopping에 의하여 전도가 지배되고 있음을 알 수 있다. 또한 Eq(3)에서 관측된 α_0 는 0.51정도로 이 역시 LCM에서의 전도가 small polaron의 hopping에 의하여 지배 받고 있음을 증명해주는 것이다. 열기전력의 측정은 전하의 이동과 관계 있는 열의 흐름을 측정하는 것 임으로, 일반적인 반도체에서는 열기전력의 측정으로 얻어지는 활성화에너지는 전도 간극을 넘어가는 에너지이다.²⁵⁻²⁷⁾ 따라서 일반적인 광범위 전도대역을 가지는 반도체의 경우 ε_0 는 hopping에너지와 동일 하기 때문에 $\varepsilon_0 \approx W_H$ 이다. 그러나 small polaron이 전도를 지배하고 있는 경우 전체 에너지 구도는 $\varepsilon_0 \ll W_H$ 의 형태로 나타나게 된다. Fig. 2(a)와 Fig. 3(a)에서 관측된 직선에서 관측된 W_H 와 ε_0 의 관계가 $\varepsilon_0 \ll W_H$ 인 것으로 볼 때 LCM에서의 전기전도는 열적으로 활성화된 단일 small polaron의 hopping에 의하여 전기전도가 지배 받고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에는 저온영역에서의 저항의 온도의존성을 나타내었다. 저온에서의 저항의 온도의존성은 온도의 증가와 더불어 저항이 증가하는 금속적 전도를 나타내고 있었다. 일반적으로 금속적 전도에서의 저항의 온도의존성은 $\rho(T) \propto T^2$ 로 표현 할 수 있으며, 이는 전자-전자산란에 의한 것으로 알려져 있다.^{31,32)} Fig. 4에는 90K이하의 온도영역에서 저항의 온도의존성을 조사하기 위하여 $\rho(T) = \rho_0 +$

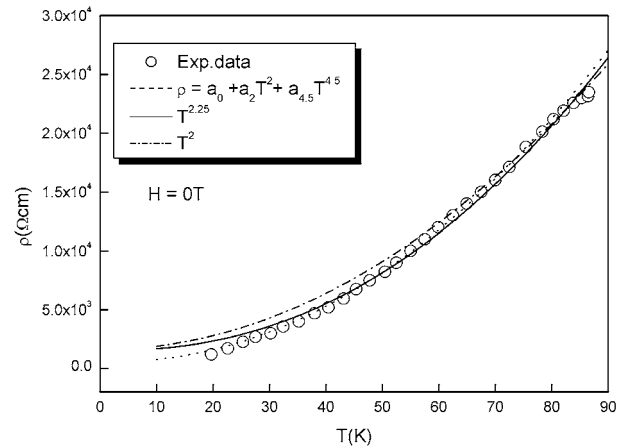


Fig. 4. The fitting results of the resistivity of $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$. The dashed-dotted, solid and dashed lines are the curves for the best T^2 , power law T^c and $a_0 + a_2T^2 + a_{4.5}T^{4.5}$ fits to the data below 90K, respectively.

FT^c 거듭제곱 법칙을 이용하였다. Fig. 4에서 나타났듯이 50 K 이상의 온도영역의 저항률은 두 가지의 거듭제곱 법칙에 매우 잘 fitting되고 있으며 특히 c 가 2인 경우보다 2.25인 경우가 더욱더 잘 fitting되었음을 알 수 있다. 그러나 c 가 2.25인 경우에도 50 K 이하의 온도영역에서는 저항률은 거듭제곱 법칙에 fitting되고 있지 않음을 알 수 있다.

Synder 등은³⁾ $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 의 저온영역(금속)에서의 저항률의 온도의존성을 $\rho(T) = a_0 + a_2T^2 + a_{4.5}T^{4.5}$ 형태의 거듭제곱법칙으로 설명하였다. 여기서 온도 비의존 항 a_0 는 입계, 불순물, 결함 그리고 domain벽 등의 산란등에 의한 항, 단순입자의 spin 반전(flip)에 의해 발생하는 항, 그리고 $a_{4.5}$ 는 이중교환 작용에 의한 electron-magnon 산란에 기인하는 항이다.³⁾ Fig. 4에 나타난 것처럼 90 K 이하의 온도영역에서 저항률은 $r(T) = a_0 + a_2T^2 + a_{4.5}T^n$ 형태의 거듭제곱법칙에 매우 잘 fitting되고 있으며, 이때 얻어진 각 변수는 $a_0 = 0.4\Omega\text{cm}$, $a_2 = 3.15\Omega\text{cm K}^{-2}$ 그리고 $a_{4.5} = 1.345 \times 10^{-6}\Omega\text{cm K}^{-4.5}$ 였다. 이러한 저온에서의 저항률의 온도의존성은 spin fluctuation에 의한 전도 carrier의 산란에 의한 것으로 사료 된다. Synder 등에³⁾ 따르면 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 의 a_2 경우 자계의 변화에 거의 반응하지 않으며, $a_{4.5}$ 의 경우는 자계의 증가에 따라서 감소한다고 보고 하였다. 그러나 본 실험에서는 자계의 증가에 따라 a_2 및 $a_{4.5}$ 모두가 감소 하였으며, 이러한 자계의 증가에 따른 a_2 및 $a_{4.5}$ 의 감소가 Fig. 1의 삽입그림에 나타난 부(-)의 MR의 주요원인인 것으로 사료된다. 이러한 실험 결과들은 LCM의 저온영역 즉 강자성 금속영역에서 electron-magnon 상호작용에 의하여 속박된 전도 carrier에 의하여 이루어지고 있는 것으로 사료 된다.

4. 결 론

본 실험에서는 $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ 세라믹스의 전기 전도, 자성 그리고 열기전력의 온도의존성을 광범위한 온도 영역에서 측정하였다. 강자성 금속영역에서는 자계의 인가와 비 인가 시에도 저항률은 $\rho(T) = a_0 + a_2T^2 + a_{4.5}T^n$ 형태의 거듭제곱법칙에 매우 잘 fitting되고 있으며, 이는 spin fluctuation에 따른 전도 carrier의 산란 때문이다.

고온영역 즉 절연체 영역에서의 저항률의 온도의존성으로부터 유도된 활성화에너지와 열기전력의 온도의존성으로부터 유도된 활성화 에너지의 차가 매우 큰 것 나타났으며, 이는 고온에서의 전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있음을 의미 하는 것이다. 저온과 고온영역에서 관측된 실험결과로부터 $\text{La}_{1.4}(\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{1.4})\text{Mn}_2\text{O}_7$ 세라믹스의 전기전도는 Jahn-Teller형 electron - phonon 상호작용과 더불어 electron-magnon 상호작용에 의하여 속박된 전도 carrier에 의하여 이루어지고 있는 것으로 사료 된다.

감사의 글

이 논문은 호원 대학교 2007년도 교내 학술연구비 지원에 의하여 연구 되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, *Science*, **264**, 413 (1994)
2. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey, *Phys. Rev. B*, **54**, 11914 (1996).
3. G. J. Synder, R. Hikes, S. DiCarolis, M. R. Beasley and T. H. Geballe, *Phys. Rev. B*, **53**, 14434 (1996).
4. G. B. Chon, H. S. Im, C. G. Lee, B. H. Koo, S. M. Lee, M. H. Jung and Y. H. Jo, *Kor. J. Mater. Res.*, **17**, 203 (2007)
5. G. B. Chon, B. H. Koo and C. G. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **16**, 44 (2006)
6. C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
7. A. J. Millis, *Phys. Rev. B*, **53**, 8434 (1996).
8. A. J. Millis, *Phys. Rev. B*, **55**, 6405 (1997).
9. T. Y. Tyson, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, A. R. Bishop, J. J. Neumeier, H. Roder and J. Zang, *Phys. Rev. B*, **53**, 13958 (1996).
10. M. Jaime, H. T. Hardner, M. B. Salamon, M. Rubinstein, P. Dorsey and D. Emin, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 951 (1997).
11. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz and D. B. Chrisey, *Phys. Rev. B*, **54**, 11914 (1996).
12. C. D. Potter, M. Swiat, S. D. Bader, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, D. J. Miller, D. G. Hinks and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B*, **57**, 72 (1998).
13. Y. Sun, X. Xu and Y. Zhang, *J. Phys. Condensed. Matter*, **11**, 10475 (2000).
14. Y. Moritomo, A. Asasitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, *Nature*, **380**, 142 (1996).
15. T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura and Y. Tokura, *Science*, **274**, 1698 (1996).
16. H. Asano, J. Hayakawa, and M. Matsui, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 844 (1997).
17. D. A. Argyriou, J. F. Mitchell, C. D. Potter, S. D. Bader, R. Kleb and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B*, **55**, R11965 (1997).
18. H. Asano, J. Hayakawa and M. Matsui, *Phys. Rev. B*, **56**, 5395 (1997).
19. A. K. Gupta, V. Kumar, G. L. Bhalla and N. Khare, *J. Alloy and Comp.*, **438**, 56 (2007).
20. R. Mahesh, R. Wang and M. Itoh, *Phys. Rev. B*, **57**, 104 (1998).
21. J. S. Zhou, J. B. Goodenough and J. F. Mitchell, *Phys. Rev. B*, **58**, R579 (1998).
22. V. H. Crespi, L. Lu, Y. X. Jia, K. Khazeni, A. Zettle and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **53**, 14303 (1996).
23. N. F. Mott and I. G. Austin, *Adv. Phys.*, **18**, 41 (1969).
24. J. M. D. Coey, M. Viret and S. Von Molnar, *Adv. Phys.*, **48**, 167 (1999).

25. Y. S. Reddy, V. Prashanth, E. Nagabhushanam, P. Kistaiah and C. V. Reddy, *J. Alloy and Comp.*, **440**, 6 (2007).
26. J. Blasco, M. Castro and J. Garcia, *J. Phys. Condens. Matter.*, **6**, 5875 (1994).
27. J. Blasco and J. Garcia, *J. Phys. Condens. Matter.*, **6**, 10759 (1994).
28. S. Wang, K. Li, Z. Chen and Y. Zhang, *Phys. Rev. B*, **61**, 575 (2000).
29. S. Bhattacharya, A. Banerjee, S. Pal, R. K. Mukherjee and B. K. Chaudhuri, *J. Appl. Phys.*, **93**, 356 (2003)
30. P. Mandal, *Phys. Rev. B*, **61**, 14675 (2000).
31. S. M. Jaime, P. Lin, M. B. Salamon and P. D. Han, *Phys. Rev. B*, **58**, 1R5901 (1998).
32. F. J. Blatt, D. J. Flood, W. Rowe and P. A. Schroeder, *Phys. Rev. Lett.*, **18**, 395 (1967).