

## DyCoO<sub>3</sub> 세라믹스의 교류전도특성

정우환<sup>†</sup>

호원대학교 전기공학부

## Alternating-Current Electrical Conduction Properties of DyCoO<sub>3</sub> Ceramics

Woo-Hwan Jung<sup>†</sup>

Division of Electrical Engineering, Howon University, 727, Wolha-Ri, Impi, Kunsan Chunbuk 573-718 Korea

(2010년 2월 4일 접수 : 2010년 3월 17일 최종수정 : 2010년 3월 17일 채택)

**Abstract** The *ac*, *dc* conductivity and dielectric properties of DyCoO<sub>3</sub> were reported in the temperature range of 77 - 300K and in the frequency range of 20 Hz - 100 kHz. It was observed that at low temperature, *ac* conductivity is much higher than *dc* conductivity and the hopping carrier between localized states near the Fermi level was the dominant loss mechanism. A comparison of the measured *ac* conductivity  $\sigma(\omega)$  was made with some of the models of hopping conductivity of the proposed earlier in the literature. It was observed that in DyCoO<sub>3</sub>, the measured *ac* conductivity, over the entire frequency and temperature region, can be explained reasonably well by assuming two contributions  $\sigma_1(\omega)$  and  $\sigma_2(\omega)$  to the measured  $\sigma(\omega)$ . The first,  $\sigma_1(\omega)$ , which dominates at low temperature, may be due to impurity conduction in a small polaron; the second,  $\sigma_2(\omega)$ , which dominates at higher temperatures, depending on the frequency of measurements, may be due to the hopping of a small polaron and is reasonable for the dielectric relaxation peak.

**Key words** *ac* conductivity, dielectric relaxation, small polaron.

### 1. 서 론

페로브스카이트계 3d 천이 금속 산화물의 전기전도특성에 관한 연구는 최근 십 수년간 많은 관심을 받아 왔다.<sup>1-4)</sup> 3d 천이 금속 산화물이 많은 연구자들에게 관심을 받는 이유는 강자성, 강유전성, 초전도, 금속-절연체 전이 그리고 거대자기저항효과 등 학문적이며 기술적인 면에서 매우 흥미로운 현상을 나타내기 때문이다. 일반적으로 ABO<sub>3</sub>로 표현되는 페로브스카이트계 3d 천이 금속산화물은 A-site 이온이 Sr, Ca 그리고 Ba과 같은 2+ 이온일 경우 4+ 전자 가를 가진다. 반면 A-site 이온이 La, Pr과 같은 3+이온일 경우 3+ 전자 가를 가진다. 일반적으로 B-site의 전자가 3+일 경우 대부분의 ABO<sub>3</sub> 페로브스카이트계 산화물은 절연체적 거동을 나타낸다고 알려져 있다.<sup>5-7)</sup>

그러나 RMO<sub>3</sub>는(R: lanthanide ion, M: Ti, V, Cr, Co, Mn, Fe, Ni)와 같은 3d 천이금속 산화물은 강한 상관관계 물질로 잘 알려져 있으며, 그 중에서도 LaCoO<sub>3</sub>의 경우 La-site에 2+이온의 치환이 없음에도 불구하고, Co이

온의 spin 상태에 따라서 spin 상태 천이 및 금속-절연체 전이를 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>8-11)</sup> 더욱이 Co를 포함한 복합 산화물계는 고체 산화물 연료전지의 전극재료로서 주목 받고 있어 Co계 산화물의 전자가 분포상태와 전도 기구 규명에 대한 연구는 매우 활발하게 이루어 지고 있는 실정이다.<sup>8-11)</sup> 실온 이상의 온도 영역에서의 LaCoO<sub>3</sub>의 전기 전도 특성은 열적으로 활성화된 small polaron의 hopping으로 설명되고 있다.<sup>8-10)</sup> 그러나 400K이상의 온도영역에서의 전기전도율은 매우 크게 증가하고 (~1000/Ωcm) 있으며 1000K이상의 온도 영역에서는 금속적 거동을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>9,10)</sup> 이러한 금속-절연체 전이는 t<sub>2g</sub> 궤도의 π\* band에 속박된 전자가 e<sub>g</sub> 궤도의 σ\* band로 열적 활성화, 자유화 되었기 때문이라 보고되고 있다.

따라서 이러한 LaCoO<sub>3</sub> 및 RCoO<sub>3</sub> 세라믹스의 전기전도 특성은 전자 상관관계에 따라서 영향을 받게 되어 있다. 1990년대에 행해진 광학실험 및 상태밀도 계산결과에 따르면 RMO<sub>3</sub>의 금속-절연체 전이는 전도 밴드 폭의 변화에 따라서 발생한다고 보고 되고 있다.<sup>9,10)</sup> 따라서 이 재료들의 금속 및 절연체적 거동은 전도 밴드 폭을 구성하는 O 2p와 Co 3d의 결합 각 즉 Co-O-Co결합 각에 따라서 달라진다고 할 수 있다. LaCoO<sub>3</sub>는 Co-O-Co의

<sup>†</sup>Corresponding author

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

결합 각이  $164^\circ$ 에 가까워 매우 높은 전도성을 나타내나 반면  $R$ 원소의 이온 반경이 작아짐에 따라  $\text{Co-O-Co}$ 의 결합 각이 작아져 ( $\text{Dy}$ 의 경우  $150^\circ$ ) 전도 밴드 폭이 감소하기 때문에 절연체적 거동을 나타내는 것으로 보고되고 있다.

이전에 설명한 것과 같이  $R\text{CoO}_3$  세라믹스의 전기 전도 기구는 일반적으로 열적으로 활성화된 단일/비단열 (adiabatic/non-adiabatic) small polaron의 hopping으로 설명되고 있으나,<sup>8-10)</sup> 이는 이론적 계산 또는 광범위한 band 구조의 변화를 대상으로 하는 광학적 실험 결과로 실제 Fermi 준위 부근에서 속박된 상태로 존재하는 polaron의 거동을 조사하는 데는 매우 미흡하다. 속박된 전도 carrier의 전도 기구를 조사하는 방법은 직류전도, 열기전력 측정 등 여러 가지 방법이 있으나, 유전 이완 현상을 측정하는 것 역시 매우 유용한 방법으로 알려져 있다.<sup>12-14)</sup> 자기 포획된 (self-trapping) 전하들과 이들 전하들이 전위우물(potential well)에서 탈출하는 hopping 전도 과정에서 유전 이완 현상을 수반하기 때문이다.

유전 이완 현상과 더불어 발생하는 교류전도율의 온도, 주파수 의존성 역시 재료의 전도 기구 해석에 매우 유용한 정보를 제공한다.<sup>15-18)</sup> 많은 비결정질 재료에서 관찰되고 있는 것과 같이 천이 금속을 포함하고 있는 페로브스카이트계 산화물에서 교류 전도율의 온도, 주파수 의존성 및 유전 이완 현상은 그 물질의 전기전도 현상 규명에 많은 정보를 제공하는 것으로 알려져 있다.<sup>19-23)</sup> 천이 금속 산화물의 전자 수송 현상은 저 전자가 상태에서 고 전자가 상태로 (혹은 역으로)의 hopping에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 전도 carrier가 강하게 속박 (localization) 상태로 존재하여 전도 carrier의 이동도가 매우 작은 재료의 경우 전자 또는 정공의 첨가에 따른 고체내의 전자가 상태의 변화는 격자주변의 분극율의 변화를 발생시킨다.<sup>24)</sup> 교류 전계의 인가에 따른 전도 carrier의 hopping에 의하여 교류전도율은 인가 주파수의 증가와 더불어 전도율이 증가하는 주파수 의존성을 나타낸다. 이것은 재료내부의 전위 장벽의 높이와 점프거리의 분포에 따른 이완 시간의 변화에 의한 것으로 이것을 측정하게 되면 전하 carrier의 특징을 결정하는 중요한 정보를 얻을 수 있게 된다.<sup>12-14)</sup>

본 연구에서는  $R\text{CoO}_3$ 의 교류전도 특성을 조사하기 위하여  $R=\text{Dy}$ 으로 선택하였다. 이전에 설명한 것처럼  $R$ 이온의 이온반경이 감소할 경우 절연체 성분이 증가하게 되고, 강한 절연성분이 존재하는 재료는 저주파수 영역에서의 유전 현상 측정이 용이 하게 되기 때문이다. 따라서 본 연구에서는  $\text{DyCoO}_3$ 의 전기전도 특성을 조사하기 위하여 유전율의 온도, 주파수 의존성, 직류전도, 그리고 교류전도율의 주파수 및 온도의존성에 대하여 조사 하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{DyCoO}_3$ 는 일반적인 고상반응법으로 제작하였으며 출발 물질로는  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , 그리고  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (5N)을 이용하여 제작하였다. 혼합된 분말은  $1200\text{K}$ , 공기 중에서 하루 동안 하소하였으며, 하소 된 분말은 재 분쇄하였다. 재 분쇄 된 분말은 성형 후  $1373\text{K}$ , 순수 산소 분위기 속에서 24시간 열처리 하였다. X-선 분석결과  $pbnm$ 계의 사방정 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

교류 전도 및 유전 특성은 교류 4단자 법을 이용하여 측정하였다. In-Ga 7:3의 합금을 전극으로 사용하였으며  $77\text{K}$ 에서  $300\text{K}$ 의 온도 범위에서  $20\text{Hz}$ 에서  $1\text{MHz}$ 의 주파수 범위에서 HP4284A LCR meter를 사용하여 유전 용량과 교류저항을 측정하였다. 또한  $77\text{K}$ 에서  $300\text{K}$ 의 온도 범위에서 4단자 법을 이용하여 직류저항을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는  $\text{DyCoO}_3$ 의 교류 전도율의 주파수를 함수로 한 온도 의존성을 나타내었으며 비교를 위하여 직류전도율의 온도의존성 역시 함께 나타내었다. Fig. 1에 나타난 실험 결과는 다수의 비정질 및 페로브스카이트 산화물에서 동일한 실험결과가 보고되고 있다.<sup>19-23,25,26)</sup> 일반적으로 측정된 전체전도율은  $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + \sigma_{dc}$ 로 표현할 수 있으며 여기서  $\sigma_1(\omega)$ 는 교류 전도율의 실수부이며,  $\sigma_{dc}$ 는 직류 전도율이다. 이 식은 전도에 기여하는 직류 및 교류 성분이 완전히 다른 전도기구에 의하여 이루어 지는 것을 의미하며 만약에  $\omega \rightarrow 0$ 인 경우 전체전도에 기여하는 교류 및 직류 전도기구는 동일하다. 어떤 온도에서 주파수 변화에 따른 교류전도율  $\sigma_1(\omega)$ 의 변화는 전체전도율  $\sigma(\omega)$ 에서 직류 성분인  $\sigma_{dc}$ 를 제외함으로 써

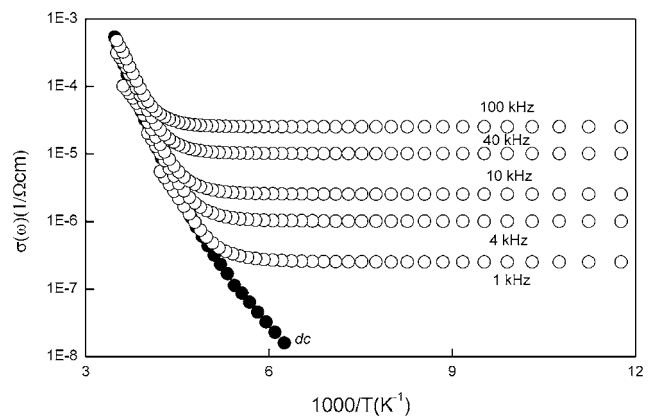
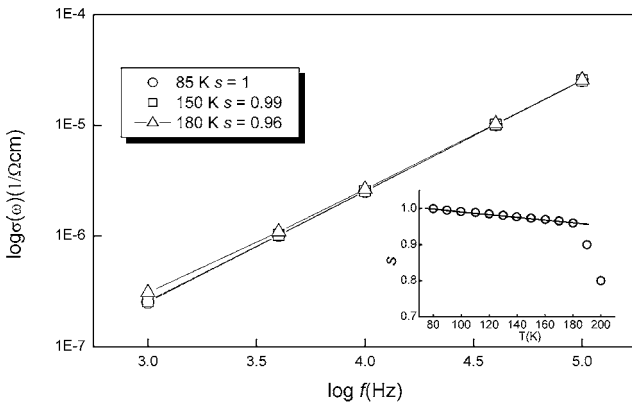


Fig. 1. Measured  $ac$  conductivity plotted as a function of inverse temperature for various fixed frequencies with a result of  $dc$  conductivity.



**Fig. 2.** The relation between the frequency-dependent *ac* conductivity and applied frequency. Inset: Plots of *s* as a function of temperature. The full line represents the linear part in which *s* is proportional to *T*.

알 수 있다.

Austin 과 Mott는 교류전도율의 주파수의존성을  $\sigma_1(\omega) \propto \omega^s$ 의 지수법칙으로 표현하였다.<sup>24)</sup> 이때 주파수 지수 *s*는  $s \equiv d \ln \sigma_1 / d \ln \omega$ 로 정의 되며,  $s = 1 - 4 \ln(v_{ph}/\omega)$ 로 나타낼 수 있다. 여기서  $v_{ph}$ 는 광학적 phonon 주파수  $10^{13} \sim 10^{14}$  Hz이다. 따라서 주파수 지수 *s*는 주파수  $\omega$ 에 의존하게 되며 이러한 의존성은 저주파수 영역에서 직류로의 변화 단계에서는 매우 크게되나, 고주파수 영역에서는 매우 작게 된다. 실제 주파수 지수 *s*의 온도의존성은 교류전도율 측정에 의한 재료의 전도 carrier의 특성을 조사하는데 매우 중요한 정보를 제공한다.<sup>18-26)</sup> 그러나 고온 영역에서의 (유전 이완 현상이 발생한 온도 이상의 온도, Fig. 4 참조) 교류 전도율의 주파수 의존성은 직류와 동일하게 주파수에 의존하지 않기 때문에 직류 전도현상과 동일한 전도기구에 해석 하는 것이 타당하다.

Fig. 2에는 교류 전도율의 주파수 의존성을 온도를 함수로 나타내었다. 주파수 지수 *s*는 Fig. 2에 나타난 직선의 기울기로부터 구할 수 있으며, 주파수 지수 *s*는 온도의 증가와 더불어 감소 하고 있음을 알 수 있다. 주파수 지수 *s*의 변화는 여러 가지 물리적 의미를 내포하고 있으며, 본 실험에서 관측된 *s*의 변화는 기존에 보고된 전도 carrier가 small polaron인 천이금속 산화물의 교류전도 특성과 매우 흡사한 결과이다.<sup>14,19)</sup> 만약에 DyCoO<sub>3</sub>의 전기전도가 small polaron에 의하여 이루어 진다면 교류 전도율의 온도의존성은 다음과 같은 두 가지 모델에 의하여 일반적으로 설명되고 있다. 첫째는 Austin-Mott에 의하여 제안된 QMT (quantum mechanical tunneling) 모델<sup>24)</sup> 과 Elliot등에 의하여 제안된 HOB (hopping of barrier) 모델<sup>27,28)</sup>이다. QMT모델은 비정질 또는 반도체 유리의 교류 전도율의 온도의존성을 설명하기 위하여 널리 이용되고 있으며, 직류 전도가 variable range hopping으로

이루어질 경우 잘 설명되는 모델이다. 그러나 QMT 모델의 경우 주파수 지수 *s*는 온도에 의존하지 않는다. 반면, Elliot등이 제안한 HOB<sup>27,28)</sup>의 경우, 주파수 지수 *s*는 온도에 의존하게 된다. 그림에는 나타내지 않았지만 DyCoO<sub>3</sub>의 주파수 지수 *s*의 온도의존성은 저온영역 ( $T < 180$  K)에서는 온도에 거의 의존하지 않았지만 ( $s \approx 1$ ) 그 이상의 온도 영역에서는 온도에 의존하였다 ( $s < 1$ ). 이러한 실험결과는 DyCoO<sub>3</sub>의 교류전도기구를 QMT 또는 HOB로 분리하여 설명할 수 없음을 의미한다.

이러한 모순점을 해결하기 위하여 Butcher 와 Morys는 다음과 같은 실험식을 제안하였다.<sup>29)</sup>

$$\omega \epsilon_0 [\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty] = [C \log(\omega \tau_0)^{-1}] \sigma(\omega) \quad (1)$$

여기서  $\tau_0$ 는  $v_{ph}$ 의 역수이며,  $\epsilon_\infty$ 와  $\epsilon_0$ 는 고주파수와 저주파수에서의 유전 상수이다. Butcher 와 Morys에 의하면 상수 *C*는 전도기구에 따라서 달라지며, QMT의 경우  $C \sim 0.3$ , 그리고 HOB의 경우는  $C \sim 1.5$ 라고 보고하고 있다. 실제 Eq(1)는  $\epsilon_\infty$ 를 포함하고 있기 때문에 측정결과에 따라서 *C*의 값이 많이 달라지게 된다. 이러한 실험적 오차를 없애기 위하여 Mansingh<sup>등</sup><sup>21)</sup>은  $\epsilon(\omega)$ 와  $\sigma(\omega)$ 이외에 다른 요소들은 온도에 독립적이라 가정하고 다음과 같은 관계식을 제안하였다.

$$\omega \epsilon_0 \frac{\partial \epsilon'(\omega)_T}{\partial T} / \frac{\partial \sigma(\omega)_T}{\partial T} = C \log(\omega \tau_0)^{-1} \quad (2)$$

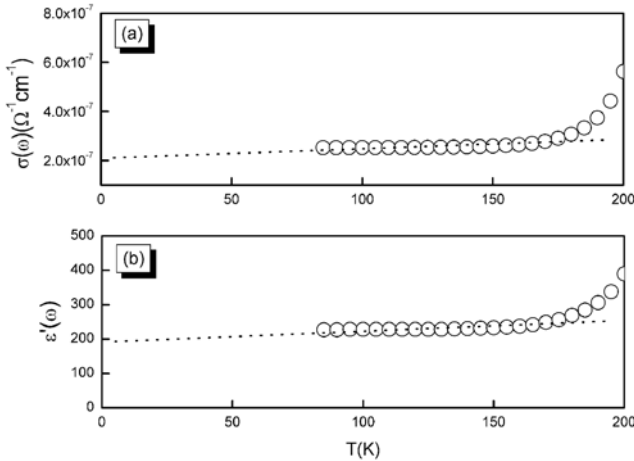
여기서  $\epsilon'(\omega)_T$ 와  $\sigma(\omega)_T$ 는 주어진 주파수에서  $\epsilon'(\omega)$ 와  $\sigma(\omega)$ 의 온도 의존성을 나타낸다. 이 경우 저온에서의  $\epsilon'(\omega)_T$ 와  $\sigma(\omega)_T$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\epsilon'(\omega)_T = \epsilon'(\omega)_0 + \left( \frac{\partial \epsilon(\omega)}{\partial T} \right) T \quad (3)$$

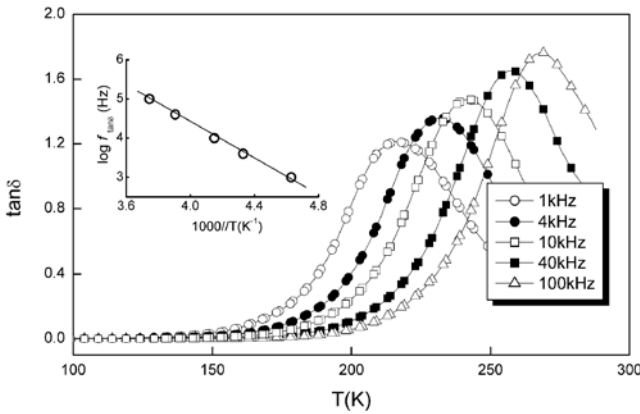
$$\sigma(\omega)_T = \sigma(\omega)_0 + \left( \frac{\partial \sigma(\omega)}{\partial T} \right) T \quad (4)$$

Mansingh<sup>등</sup><sup>21)</sup>에 의하여 제안된 식(3), (4)에서의 각 변수를 결정하기 위하여 Fig. 3에는 150K이하의 온도 영역에서 인가 주파수가 1kHz경우의  $\epsilon'(\omega)$ 와  $\sigma(\omega)$ 의 온도 의존성을 나타내었다. Fig. 3에서 관측된 것과 같이 직선의 기울기로부터 측정된  $\partial \sigma(\omega) / \partial T$ 와  $\partial \epsilon'(\omega) / \partial T$ 의 측정치는  $\sim 3.19 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{-1}$  그리고  $\sim 1.8 \times 10^{-2} \text{K}^{-1}$ 로 나타났다. 저온에서 1Hz의 주파수 영역에서 측정된  $\epsilon_0$ 의 측정치를 대입하여 Eq(2)에서 계산된 *C*는  $\sim 1.3$ 였다. 이것은 저온에서 DyCoO<sub>3</sub>의 교류전도의 전도기구가 HOB로 이루어지고 있음을 의미 하는 것이다.

그러나 주파수 지수 *s*는 온도의 증가와 더불어 감소하고 있으며 그림에는 나타내지 않았지만 유전 이완 현상 (Fig. 4 참조)이 발생하는 온도 부근에서 최소값을 나



**Fig. 3.** (a) *ac* conductivity  $\sigma(\omega)$  and (b) dielectric constant  $\epsilon'(\omega)$  plotted as a function of temperature at a frequency of 1 kHz. The dot lines are linear parts where  $\sigma(\omega)$  and  $\epsilon'(\omega)$  are plotted to  $T$  below 180K.



**Fig. 4.** Temperature dependences of the dielectric loss tangent ( $\tan\delta$ ). Inset: Arrhenius relations between  $\log f_{\max}$  and  $1000/T$ .

타내었다. 이와 같이 유전이완 현상과 더불어 주파수 지수가 최소값을 나타내는 것은 유전이완 시간의 변화 때문이다. Elliott등<sup>25)</sup>에 의하여 제안된 HOB모델에서 주파수 지수  $s$ 는

$$s = 1 - \left[ \frac{6k_B T}{W_M - k_B T \ln(1/\omega\tau_0)} \right] \quad (5)$$

로 표현 할 수 있으며, 여기서  $W_M$ 는 기저상태와 이온화 상태의 전위차이다. Fig. 2의 삽입 그림에서 나타난 것처럼 주파수 지수  $s$ 의 온도변화로로부터 유추된  $W_M$ 는  $\sim 0.40\text{eV}$  정도 였다. 식(5)로부터 예상되듯이 저온에서는 주파수 지수는 1로 접근하게 되나 온도가 증가함에 따라서 주파수 지수의 온도 의존성은 무시된다. 이것은 HOB 모델은 저주파수에서만 유효하며 고온영역에서는 전도 carrier의 장거리 움직임과 관계 있는 직류 및 유전이완 현상으로인하여 식(5)는 유효하지 않다.

만약에  $\text{DyCoO}_3$ 의 저온에서의 전도기구가 small polaron의 HOB모델에 의하여 이루어진다면 이전에 설명한 것과 같이 유전이완 현상의 측정은  $\text{DyCoO}_3$ 의 전도기구를 명확히 규명하는데 매우 도움이 될 것으로 사료된다. Fig. 4에는  $\text{DyCoO}_3$ 의 유전손실 ( $\tan\delta$ )의 주파수 변화에 따른 온도 의존성을 나타내었다. Fig. 4에 나타난  $\text{DyCoO}_3$ 의 유전 이완 거동은 Debye이론에 의하여 설명 가능하다고 사료된다.<sup>24,25)</sup> 어떤 온도  $T$ 에서 유전손실  $\tan\delta$ 는 각각의 공진 주파수  $f_{\tan\delta}$ 에서 최대치를 가진다. 즉  $f_{\tan\delta} = (\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2} / 2\pi\tau$ 일 경우  $(\tan\delta)_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) / 2(\epsilon_0 + \epsilon_\infty)^{1/2}$ 로 표현 할 수 있다. 여기서  $\epsilon_0$ 와  $\epsilon_\infty$  정적 및 고주파수에서의 유전상수이며,  $\tau$ 는  $\tau = \tau_0 \exp(Q/k_B T)$ 의 형태로 나타낼 수 있는 유전완화 시간이다. 여기서  $Q$ 는 유전이완에 필요한 활성화에너지를 말한다. 전도 carrier가 small polaron인 경우 유전이완에 필요한 활성화에너지는 hopping에 필요한 에너지 ( $W_H$ )와 거의 동일 하다.<sup>24,25)</sup> 유전 손실이 최고로 되는 온도, 즉  $T_m$ 에서의 유전손실의 공진 주파수는  $f_{\tan\delta} \propto 1/(2\pi\tau)$ 이며 이때 공진 조건은  $f \propto f_0 \exp(-Q/k_B T)$ 로 주어진다. Fig. 4의 삽입 그림에는 200K 이상의 온도영역에서의 주파수 ( $\log f_{\tan\delta}$ )와 온도( $1000/T$ )의 Arrhenius관계를 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 주파수와 온도 사이에서 직선관계가 성립하였으며, 이 직선으로 관측된 활성화 에너지  $Q = 0.19\text{eV}$ 였다.

지금까지의 유전이완 및 교류전도 실험결과에 따르면  $\text{DyCoO}_3$ 의 전기전도 현상은 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있음을 시사하고 있다. 동종의  $\text{LaCoO}_3$ 의 전기전도 및 광학적 특성에 관한 연구결과에 따르면 120K와 270K 사이의 온도 영역에서의  $\text{LaCoO}_3$ 의 전기전도는 열적으로 활성화된 small polaron에 의하여 전기전도가 지배받고 있으며 이때 필요한 활성화 에너지는  $0.16\text{eV}$  정도라고 보고 하고 있다.<sup>29)</sup> 이전에 설명하였듯이  $\text{RCO}_3$ 의 전기전도특성은  $R$  이온의 이온반경에 의존하게 되며,  $R$ -site이온반경의 감소에 따라서 격자왜곡이 증가하게 되며 전도에 필요한 활성화 에너지 역시 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서  $\text{DyCoO}_3$ 의 활성화에너지가  $\text{LaCoO}_3$ 의 활성화 에너지보다 큰 것도 이러한 이유 때문이라 사료된다. Goodenough의  $\text{LaCoO}_3$ 의 전자구조 및 전기전도에 관한 연구보고<sup>8)</sup>에 따르면 110K와 350K영역에서의  $\text{LaCoO}_3$ 의 전기전도는 low-spin Co(III)의 좁은  $\pi^*$  band에 형성된 정공형 small polaron에 의하여 hopping이 이루어지고 있다고 보고하였다. 이러한 정공은  $\pi^*$  band에서 high-spin Co ion로 전자여기에 의하여 생성된다.

만약에  $\text{DyCoO}_3$ 의 전기전도 역시 Goodenough<sup>8)</sup>의 가설에 의해서 전도가 이루어 진다면  $\text{DyCoO}_3$ 의 직류전도율의 온도 의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>24)</sup>

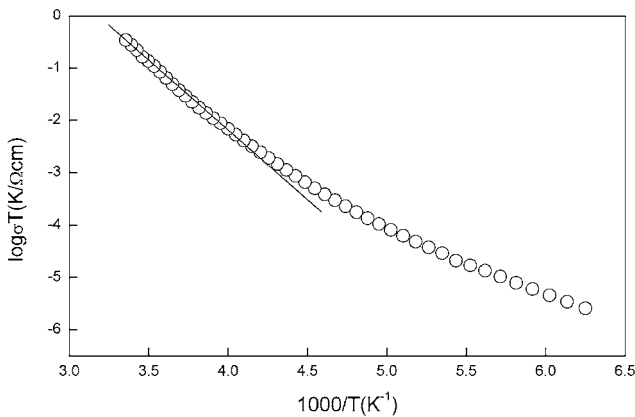


Fig. 5. Arrhenius relations between *dc* conductivity and  $1000/T$ .

$$\sigma T^\alpha = \sigma_0 \exp(-W_H/k_B T) \quad (6)$$

여기서  $W_H$ 는 small polaron의 hopping 에너지이며,  $\alpha = 1$ 인 경우, Emin-Holstein에 따르면 small polaron의 단일 hopping을 의미 한다.

Fig. 5에는 DyCoO<sub>3</sub>의 직류 전도율의 온도 의존성을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 210K 이상의 온도 영역에서 열활성화 영역이 존재하고 있으며 이 직선으로부터 얻어진 활성화 에너지는 0.20eV였다. 이와 같은 실험 결과는 DyCoO<sub>3</sub>의 전기전도가 small polaron에 의하여 이루어 지고 있음을 잘 증명하는 결과라 하겠다.

지금까지의 실험결과로부터 DyCoO<sub>3</sub>의 전기전도특성은 전체 온도영역에서 2가지의 전기전도기구로 설명할 수 있으며 우선 교류 전도 특성은  $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + \sigma_2(\omega)$ 의 형태로 나타낼 수 있다고 사료된다. 이전에 언급한 것과 같이 DyCoO<sub>3</sub>에 존재하는 정공은 좁은  $\pi^*$  band에 형성되어 있다. 이 정공은 저온영역에서는 O 2*p* band에 강하게 속박되어 있으므로 저온에서 발생한 전도는 속박된 정공에 의한 불순물 전도 (impurity conduction)가 주요 전도 기구이며,<sup>30)</sup> 이때 발생한 교류전도를  $\sigma_1(\omega)$ 으로 표현 할 수 있다. 그러나 온도가 상승함에 따라 속박되어 있던 정공은 좁은  $\pi^*$  band에서 이탈하기 시작한다. 따라서 고온영역에서 발생한 온도의존성 및 활성화된 유전손실에 의하여 발생한 교류전도는  $\sigma_2(\omega)$ 로 표현 가능하며 정공형 small polaron의 hopping이 주요 전도기구라 사료된다. 온도가 증가함에 따라 지수 1-s는  $6k_B T/W_M$ 로부터 벗어나게 되며 이러한 현상을 Pike 등은 small polaron이 큰 에너지 장벽을 넘어 갈 때 나타나는 현상이라 설명하고 있다.<sup>30)</sup>

Austin과 Mott<sup>24)</sup> 따르면 small polaron 결합에너지  $W_P$ 는 polaron의 hopping 에너지  $W_H$ 의 약 2배 정도이며 ( $W_P \approx 2W_H$ ),  $W_P$ 는  $W_M$ 과 거의 비슷한 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 1-s가  $6k_B T/W_M$ 에 직선적으로 비례하는

저온 영역에서의 정공은 O 2*p* band에 속박되어 있으며 온도가 증가함에 따라 활성화 에너지  $W_H$ 와 함께 정공은 hopping하게 된다. 만약에 이 가정이 사실이라면 고온영역에서 직류 전기 전도율의 온도의존성은  $\sigma T^\alpha = \sigma_0 \exp(-W_H/k_B T)$ 의 형태로 나타나게 된다. Fig. 5의 고온 부분에서 잘 나타나듯이 직류전도율의 온도의존성은 식(6)에 잘 fitting되고 있으며 이 직선으로부터 얻어진 hopping 에너지는 0.2eV였다. 고온영역에서 얻어진 small polaron의 hopping 에너지는 저온에서 얻어진  $W_M$ 의 절반에 해당됨을 알 수 있다. 이 사실은 저온에서 형성된 정공이 small polaron의 형태로 존재하며, HOB model에 의하여 저온에서 교류전도가 이루어 지고 있음을 의미한다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 20Hz-100kHz 와 77K-300K의 주파수와 온도범위에서의 DyCoO<sub>3</sub>의 교류전도 및 직류전도특성에 대하여 조사하였다. 저온영역에서의 교류전도율은 근본적으로 직류전도율보다 매우 높은 것으로 관측되었으나, 온도가 증감함에 따라 직류전도율은 교류 전도율에 접근 하고 있음을 알 수 있었다. 고정된 주파수에서의 교류전도율  $\sigma(\omega)$ 와 비유전율  $\epsilon'(\omega)$ 의 온도의존성을 조사한 결과 180K 이하의 온도 영역에서 비유전율과 교류전도율의 온도의존성은  $A+BT$ 의 형태로 나타낼 수 있었다. 저온영역에서의 교류전도율의 주파수 의존성은  $\sigma(\omega) \propto \omega^s$ 로 나타낼 수 있었다. 주파수 지수 *s*는 온도가 증가함에 따라 점점 감소하였다. 측정된 *A*와 *B* 그리고 주파수 지수의 온도의존성으로부터 관측된 DyCoO<sub>3</sub>의 교류 전기전도 특성은 HOB 모델로 설명할 수 있었으며, 관측된 저온에서의  $W_M$ 과 고온영역에서의 직류전도율의 온도의존성으로 관측된 hopping에너지  $W_H$ 의 관계는  $W_M \approx 2W_H$ 로 나타났으며 이는 DyCoO<sub>3</sub>의 전기전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어 지고 있음을 의미 하는 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 2009년도 호원대학교 교내 학술 연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. G. Chern, W. K. Hsieh, M. F. Tai and K. S. Hsung, Phys. Rev. B., **58**, 1252 (1998).
2. K. S. Roh, K.H. Ryu and C. H. Yo, J. Solid. State. Chem., **142**, 288 (1999).

3. J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, Y. Takeda, S. Kawasaki and M. Takano, *Phys. Rev. B.*, **60**, 4605 (1999).
4. Y. D. Li, J. H. Zhang, C. S. Xiong and H. W. Liao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 980 (2000).
5. S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura, J. Q. Li and Y. Matsui, *Phys. Rev. B.*, **60**, 10788 (1999).
6. T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsufuji, T. Arima and Y. Tokura, *Phys. Rev. B.*, **58**, R13326 (2000).
7. C. H. Kim, Y. R. Uhm and J. C. Sur, *J. Kor. Phys. Soc.*, **37**, 447 (2000).
8. M. A. S. Rodriguez and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **116**, 224 (1995).
9. S. Yamaguchi, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Phys. Rev. B.*, **54**, R11022 (1996).
10. S. R. Sehlin, H. U. Anderson and D. M. Sparlin, *Phys. Rev. B.*, **52**, 11681 (1995).
11. M. Abbate, R. Potze, G. A. Sawatzky and A. Fujimori, *Phys. Rev. B.*, **49**, 7210 (1994).
12. N. Ikeda, K. Kohn, H. Kito, J. Akimitsu and K. Siratori, *J. Phys. Soc. Jap.*, **63**, 4556 (1994).
13. A. Seeger, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, A. A. Mukhin, V. Yu Ivanov, A. M. Balbasov and A. Loidl, *J. Phys.:Condens. Matter.*, **11**, 3273 (1999).
14. H. Jhnas, D. Kim, R. J. Rasmussen and J. M. Honig, *Phys. Rev. B.*, **54**, 11224 (1996).
15. W. H. Jung, J. H. Sohn, J. H. Lee, J. H. Sohn, M. S. Park and S. H. Cho, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 797 (2000).
16. C. Ang, Z. Yu, Z. Jing, P. Lunkenheimer and A. Loidl, *Phys. Rev. B.*, **61**, 3922 (2000).
17. J. C. Dyre and T. B. Schroder, *Rev. Mode. Phy.*, **72**, 873 (2000).
18. J. C. Badot, V. Bianchi, N. Baffer and N. Belhadj-Tahar, *J. Phys.:Condens Matter.*, **14**, 6917 (2002).
19. A. Mansingh, J. K. Vaid and R. P. Tandon, *J. Phys.: Condens Matter.*, **8**, 1023 (1975).
20. S. Sen and A. Ghosh, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **13**, 1979 (2001).
21. A. Mansingh, A. K. Sinha, P. N. Dheer and M. Sayer, *Phil. Mag B.*, **50**, 621 (1984).
22. L. Murawski, *Phil. Mag B.*, **50**, L69 (1984).
23. S. Chakraborty, M. Sadhukhan, D. K. Modak, K. K. Som, H. S. Maiti and B. K. Chaudhuri, *Phil. Mag B.*, **71**, 1125 (1995).
24. L. G Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **18**, 41 (1969).
25. S. R. Elliott, *Adv. Phys.*, **36**, 135 (1987).
26. A. R. Long, *Adv. Phys.*, **31**, 553 (1982).
27. M. Pollak, *Phil. Mag.*, **23**, 519 (1971).
28. M. Pollak and T. N. Gebell, *Phys. Rev.*, **122**, 1742 (1961).
29. P. N. Butcher and P. L. Morys, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 2147 (1973).
30. G. E. Pike, *Phys. Rev. B.*, **6**, 1592 (1972).