

## La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 세라믹스의 유전이완 및 전기전도특성

정우환<sup>†</sup>

호원대학교 전기공학과

## Dielectric Relaxation and Electrical Conduction Properties of La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> Ceramics

Woo-Hwan Jung<sup>†</sup>

Department of Electrical Engineering, Howon University, 727, Impi, Wolha-ri, Kunsan Chunbuk 573-930 Korea

(2011년 5월 18일 접수 : 2011년 6월 7일 최종수정 : 2011년 6월 7일 채택)

**Abstract** Thermoelectric power, *dc* conductivity, and the dielectric relaxation properties of La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub> are reported in the temperature range of 77 K - 300 K and in a frequency range of 20 Hz - 1 MHz. Thermoelectric power was positive below 300K. The measured thermoelectric power of La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub> decreased linearly with temperature. The *dc* conductivity showed a temperature variation consistent with the variable range hopping mechanism at low temperatures and the adiabatic polaron hopping mechanism at high temperatures. The low temperature *dc* conductivity mechanism in La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub> was analyzed using Mott's approach. The temperature dependence of thermoelectric power and *dc* conductivity suggests that the charge carriers responsible for conduction are strongly localized. The relaxation mechanism has been discussed in the frame of the electric modulus and loss spectra. The scaling behavior of the modulus and loss tangent suggests that the relaxation describes the same mechanism at various temperatures. The logarithmic angular frequency dependence of the loss peak is found to obey the Arrhenius law with activation energy of ~ 0.106eV. At low temperature, variable range hopping and large dielectric relaxation behavior for La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub> are consistent with the polaronic nature of the charge carriers.

**Key words** dielectric relaxation, electric modulus, polaron, variable range hopping, thermoelectric power.

### 1. 서 론

La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>에서 고온 초 전도체가 발견된 이래 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>형 산화물의 구조, 전기전도, 자기적 특성에 관한 연구는 많은 관심을 받아왔다.<sup>1-3)</sup> 특히 3d전이금속 산화물이 많은 연구자들에게 관심을 받는 이유는 강자성, 강 유전성, 초 전도, 금속 - 절연체 전이 그리고 거대 자기 저항효과 등 학문적이며 기술적인 면에서 매우 흥미로운 현상을 나타내기 때문이다.<sup>4-6)</sup> K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>형 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>는 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub>의 모 물질로 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub>는 고온 초전도체인 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>와 동일한 전하전형 절연체로 구분되기 때문에 많은 연구자들의 연구대상이 되어왔다.<sup>7)</sup>

La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>의 전기 전도특성에 관한 연구는 오래 전부터 다수의 연구자들에 의하여 이루어져 왔다.<sup>8-13)</sup> La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>의 저항률의 온도의존성은 반도체적 거동을 나타내며, 전도에 필요한 활성화 에너지는 0.05 - 0.1 eV로 알려져 있다. 또

한 600 - 650 K 부근에서 금속 - 절연체 전이가 발생한다고 보고 되어 있다. 실제 저온영역의 절연체영역에서의 전도기구는 다수의 연구자들에 의하면 열 적으로 활성화된 전도 carrier의 hopping 또는 variable range hopping 기구 등으로 보고 되고 있다.<sup>8-13)</sup> 그러나 저온영역에서의 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>의 전도기구를 지배하고 있는 전도 carrier의 정확한 특성, 즉 다시 말하면 전도 carrier가 편력화(itinerant) 혹은 속박화(localized) 상태에 존재하는지는 자세히 알려져 있지 않다. 전도 carrier가 편력화 상태에 존재하던 속박화 상태에 존재하던 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>의 전도기구를 지배하는 전도 carrier는 large 또는 small polaron상태상 존재하는 하는 것으로 사료된다.

만약에 La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>의 전도 carrier가 polaron의 상태로 존재한다면 전도 carrier의 hopping시, 자기포획과 관련이 있는 전위 벽을 carrier가 탈출 할 때 유전이완 현상이 발생하기<sup>14-20)</sup> 때문에 유전현상의 측정은 전도 carrier의 특성을 규명에 매우 유익한 정보를 제공 하게 된다. 천이 금속 산화물의 전자수송현상은 저 전자가 상태에서 고 전자가 상태로의 hopping 에 의한 것으로 알려져 있다. 전

<sup>†</sup>Corresponding author

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

도 carrier가 속박상태에 있을 경우 전자 떠는 정공의 첨가에 따른 고체내의 전자상태의 변화는 격자주변의 분극률의 변화가 발생하게 된다.

본 연구에서는  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 의 전도 carrier의 특성을 조사하기 위하여 77K - 300K의 온도범위에서 20Hz - 1MHz범위의 주파수 사용하여, 유전손실, electric modulus등의 유전 특성을 측정하였다. 또한 유전특성과 비교하기 위하여 직류전도, 그리고 열기전력을 측정하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{La}_2\text{NiO}_4$ 세라믹스는 일반적인 고상 반응법을 이용하여 제작하였다. 화학양론적으로 평량 된  $\text{La}_2\text{O}_3$  (> 99.99% purity) 그리고 NiO (> 99.9% purity)을 에탄올로 혼합 혼합된 분말을 1273K에서 24시간열처리 하였다. 열처리된 분말은 분쇄 후 성형하였다. 성형 후 1473K의 온도에서 공기 중에서 48시간 열처리 하였다. 시편은 단일상이 얻어질 때까지 수 차례 분쇄 및 성형을 반복하여 열처리 하였다. 대다수의 3d전이 금속 산화물은 고온에서 열처리 되는 관계로 산소 결핍 (또는 과잉)현상이 발생하게 되어 시편의 화학조성이 변화 하게 된다. 그러나 본 실험의 주요연구대상인  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 세라믹스는 과잉 산소가 존재 하는 것으로 알려져 있으며, 과잉산소의 양에 따라서 전기전도 특성이 급격하게 변화 하는 것으로 알려져 있다.<sup>8-13)</sup> 따라서 본 실험에서 사용한 시편의 화학적 조성은  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  나타내는 것이 타당하다.

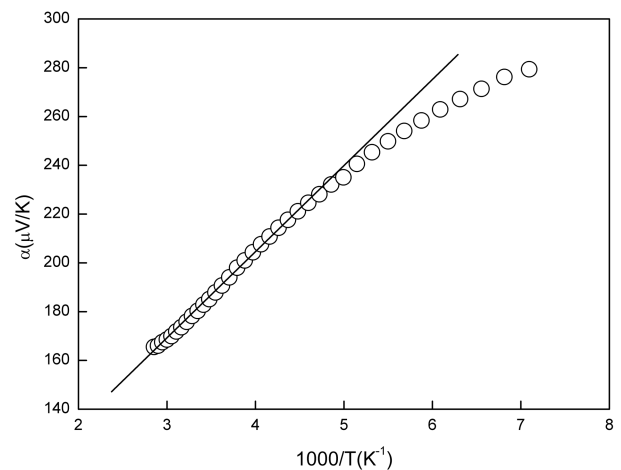
$\text{La}_2\text{NiO}_4$ 세라믹스는 변화된 산소의 양( $\delta$ )을 조사하기 위하여 idometric titration을 실시하였다. 처음 공기 중에서 열처리 시편의 과잉산소량  $\delta$ 는 0.15정도였다. 그러나 본 실험에서는 가능한 화학양론적 산소량을 얻기 위하여 공기 중에서 제작된 시편을 Ar분위기 속에서 재 열처리하였다. 이때 얻어진 과잉산소량  $\delta$ 는 0.03정도였다. 시편의 색깔은 전부 검정색 이었으며 분말 x-선 회절 결과 정방정 구조를 나타남을 알 수 있었다. 결정격자 정수는 최소 자승 법을 이용하여 계산 하였다. 고 순도의 Si(5N) 분말을 내부기준재료로 사용하여 회절 각  $2\theta$ 가  $80^\circ - 120^\circ$  사이의 x-선 회절결과를 이용하였다. 실온에서의 격자상수는  $a = 3.8615$ ,  $c = 12.6484\text{\AA}$ 였다. ICP분석결과 [La]/[Ni]의 비는  $\sim 2/1$ 정도로 양이온결손에 따른 화학적 결함은 거의 없는 것으로 밝혀졌다. 유전특성은 교류 4단자 망을 이용하여 측정하였으며 In-Ga 7:3합금을 전극으로 사용하였다. 77K - 300K의 온도범위에서 20Hz와 1MHz의 주파수 범위에서 HP 4284A LCR meter를 사용하여 유전용량을 측정하였다. 전극과 시료 표면의 계면효과에 따라 발생할 수 있는 유전이상과 시료표면의 재료의 비 균질성에 따라서 발생할 수 있는 유전이상을 조사하기 위하여

금을 전극으로 사용하여 동일한 주파수와 온도범위에서 정전용량을 측정하였으며, 또한 시편의 두께를 변화하면서 동일 조건에서 유전용량을 측정한 결과 계면효과와 재료의 비 균질성에 의 하여 발생하는 유전이상은 발견 할 수 없었다.

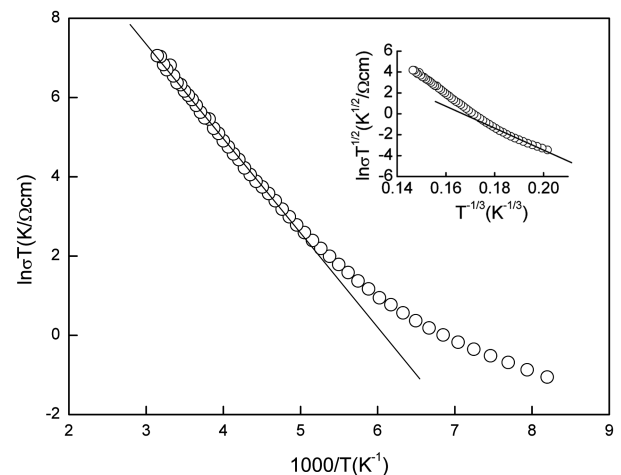
열기전력측정 및 직류 전기저항을 측정하기 위하여 시편은  $3 \times 3 \times 18 \text{ mm}^3$ 의 직사각형 bar를 제작 후 77K에서 300K의 온도 영역에서 2개의 13%Ph/Pt - Pt 열전대를 이용하여 일반적인 방법을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$  세라믹스의 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 열기전력은 감소



**Fig. 1.** Thermoelectric power  $\alpha$  as a function of temperature. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot.



**Fig. 2.** Fit to high temperature conductivity measurements using the adiabatic small polaron model. Inset: Temperature ( $1/T^{1/3}$ ) dependence of the conductivity. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot.

하였으며 전체 온도 범위에서 양 (+) 의 값을 나타내었다. 이는 과잉산소의 증가에 따라 발생한 Ni<sup>3+</sup>에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 2에는 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub> 세라믹스의 직류전도율의 온도의존성을 나타내었다. Sayer et al<sup>9)</sup>과 Bassate et al<sup>13)</sup>과 같은 연구자들에 의하면 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.0</sub>의 전도는 가 전자 대역의 꼬리(valence band tail) 부분의 이동도 모서리(mobility edge)에서의 속박된 carrier의 hopping에 의하여 전도가 이루어 진다고 보고 하고 있다. 이러한 현상은 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.0</sub>의 전도 carrier가 polaron으로 존재할 가능성이 높음을 시사하는 것이다. 또한 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.0</sub>와 같은 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>구조의 세라믹스의 경우 내부에 존재하는 아주 큰 *c/a* 결정축의 비대칭에 의하여 발생하는 원자 변위에 의하여 생성된 강한 electron-phonon 상호 작용에 의하여 자유전자 또는 정공이 전위 장벽에 포획되어있을 가능성이 매우 높다. 이때 carrier와 격자 왜곡에 의하여 생성된 준 입자(quasi-particle)을 polaron이라 부른다.<sup>21,22)</sup> 이 생성된 polaron이 격자간의 단위 셀 속에 속박화(localization)되어 있는 경우를 small polaron이라 부른다. 단열 hopping의 경우 전도 carrier는 격자의 움직임 보다 빨리 움직일 뿐 아니라, 주변site간의 에너지가 동일 하기 때문에 근접 site간의 hopping에 의하여 전도가 이루어 진다. 이 경우 전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>23-27)</sup>

$$\sigma T \propto \left( \frac{ne^2 a^2 v}{k_B} \right) \exp\left( -\frac{W_H}{k_B T} \right) \quad (1)$$

여기서 n: polaron의 밀도, e: 전하 양, a: hopping 거리 ( $\approx$  polaron의 반경),  $k_B$ : Boltzmann상수, v: 광학적 phonon 주파수 그리고  $W_H$ 는 polaron의 hopping 에너지이다. Fig. 2에는 단열 polaron hopping의 경우 전도율의 온도 의존성을 나타내었다. 200K 이상의 온도영역에서 전도율의 온도 의존성은 매우 직선적으로 fitting 되고 있음을 알 수 있다. 직선 Arrhenius fitting 시 얻어지는 선형상관계수(linear correlation coefficient)  $R^2$ 는 0.9994로 거의 직선임을 알 수 있다. Fig. 2에서 표시된 단열 hopping 조건에 의하여 얻어진 small polaron의 hopping energy  $W_H$ 는  $\sim 0.18$ eV였다.

선형관계만을 고려할 때 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 전도는 small polaron의 hopping이 전도를 지배한다고 할 수 있다. 그러나 명확한 전도기구를 규명하기 위하여서는 Eq(1)에 표현된 각종 물리적 변수를 조사하는 것이 바람직하리라 사료된다. La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 전도가 small polaron에 의하여 이루어지고 있음을 증명하는 좋은 방법은 격자정수의 크기와 small polaron의 hopping거리를 비교 하는 것이다. Eq (1)에서 표현된 것과 같이 전도율의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor  $\sigma_0 = ne^2 a^2 v/k_B$ 는  $2.08 \times 10^6 \text{K}/\Omega\text{cm}$ 였다.<sup>25-27)</sup> La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 v는 정해져 있지 않지만

페로브스카이트 천이금속산화물의 v가  $\sim 10^{13} \text{Hz}$ <sup>25-26)</sup> 인 것 감안하면 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 v역시  $\sim 10^{13} \text{Hz}$ 부근 인 것으로 사료된다. 이론적인 polaron의 농도 n은 Ni<sup>3+</sup>의 양으로 ( $\sim 6\%$ )  $3.18 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  이다. 전도율의 온도의존성 Eq(1)으로 부터 얻어진 pre-exponential factor, v 그리고 n을 이용하여 얻어진 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 small polaron hopping 거리를 계산한 결과 small polaron의 hopping 거리는  $\sim 6\text{\AA}$ 였다. 이는 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>세라믹스의 *a-b* 축의 거리  $\sim 3.86\text{\AA}$  보다 크지만 *c* 축의 거리  $\sim 12.6\text{\AA}$  보다는 작은 값이다. 실제 small polaron의 hopping 은 최 근접 사이트간에서 발생하기 때문에 small polaron의 hopping 거리는  $\sim 3.86\text{\AA}$ 을 넘을 수가 없다. 만약에 이 가정이 본 연구에도 적용된다면 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 전기전도가 small polaron의 hopping 에 의하여 이루어 진다는 기본 조건을 만족하지 못한다.

그러나 본 실험에서 사용한 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>가 단결정인 경우 시편전체에 이방성이 존재하기 때문에 *a-b* 또는 *c*축의 전기전도가 다르게 나타난다. *c*축으로는 상호 작용력이 작게 작용하기 때문에 carrier의 이동이 어렵고, 따라서 *a-b* 축으로 전도가 발생할 확률이 높다. 그러나 본 연구에서 사용한 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>는 다결정이며 전도에 기인하는 Ni<sup>3+</sup>는 정공은 Ni 3*d*-O2*p*간의 혼합상태에 존재할 확률이 높기 때문에 실제 전도격자간의 거리는 Ni이온간의 거리 즉 평균격자거리의  $\sqrt{2}$  배정도 즉  $\sim 12\text{\AA}$ 정도가 될 것으로 사료가 되며 이 평균격자거리는 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 전도 carrier의 hopping거리보다 충분히 크기 때문에 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 전도 carrier는 small polaron의 hopping 에 의하여 이루어진다고 말할 수 있다.

지금까지 얻어진 단열 small polaron의 hopping전도의 타당성을 조사하기 위하여 열기전력의 온도의존성을 정량적으로 해석 하여볼 필요가 있다. 재료가 다결정체인 경우 직류 전도율은 입계 및 재료내부의 spin의 무질서 등에 영향을 받게 될 가능성이 있으나, 열기전력은 직류전도에 비하여 이러한 요소에 민감하지 않다. Small polaron에 의하여 전도가 이루어질 경우 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>28-31)</sup>

$$\alpha = \left( \frac{k_B}{e} \right) \left( \frac{E_\alpha}{k_B T} + \alpha_0 \right) \quad (2)$$

여기서  $E_\alpha$ 는 열기전력의 활성화 에너지이며,  $\alpha_0$ 는 전자 또는 정공의 운동에너지와 열 전달과의 비례상수로  $\alpha_0 < 1$ 인 경우 small polaron의 전도가 발생하며  $\alpha_0 > 2$ 인 경우는 일반적인 광범위 band 전도가 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>28-31)</sup> 열기전력의 측정은 전하의 이동과 관계 있는 열의 흐름을 나타내는 것으로, 일반적인 절연체에서의 열기전력측정으로 얻어지는 활성화 에너지는 전도간극을 넘어가는 에너지이다. 따라서 광범위 band를 가지는 재료

에서 관측되는 열기전력의 활성화 에너지는 직류전도에 필요한 활성화 에너지와 동일 한 양을 가진다. 그러나 small polaron의 hopping과 같이 narrow band전도일 경우, 열기전력의 활성화 에너지는 격자왜곡이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우에 생기는 에너지로 취급되기 때문에 직류전도에 필요한 에너지에 비하여 매우 작다고 보고 되고 있다.<sup>28-31)</sup> Fig. 1에는 열기전력의 온도 의존성을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 200K이상의 온도영역에서 직선관계가 이루어 지고 있음을 알 수 있다. 이 Arrhenius 직선으로부터 얻어진  $E\alpha$ 는  $\sim 0.036\text{eV}$  그리고  $\alpha_0$ 는  $\sim 0.7$  정도였다. 이 같은 현상으로 볼 때  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$  세라믹스의 전기전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 직류전도의 온도 의존성은 200K이하의 온도영역에서는 직선에서 벗어남을 알 수 있다. 이는 small polaron hopping전도기구에서 일반적으로 발생하는 저온영역에서의 전도기구의 변화 때문이다. 대부분의 절연성을 나타내는 천이금속 산화물의 저온에서의 전도기구는 variable range hopping [VRH]으로 설명되고 있다.<sup>32-34)</sup> VRH는 매우 낮은 활성화 에너지를 가지기 때문에 실온 이하의 온도영역에서 발생하게 된다. 또한 일반적으로 Fermi 면 부근의 좁은 온도영역 ( $\sim k_B T$ )에서 전도가 발생하기 때문에 상태밀도가 일정하다. Fig. 2의 삽입그림에서 나타내었듯이 저온영역에서의 전기전도는 VRH에 의하여 지배 받고 있는 것으로 사료된다. 만약에 저온에서의 전도가 VRH에 의하여 지배 받을 경우 2차원에서의 VRH의 전도율의 온도의존성은 다음과 같이 표현 할 수 있다.<sup>35,36)</sup>

$$\sigma T^{1/2} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/3} \quad (3)$$

여기서  $T_0$ 는 특정온도로 Fermi level에서의 상태밀도 및 전도입자의 속박거리와 깊은 관계가 있다. 또한  $T_0$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>35,36)</sup>

$$T_0 = 16\xi^2/k_B N(E_F) \quad (4)$$

여기서  $N(E_F)$ 는 Fermi면에서의 상태밀도,  $\xi$ 는 속박상태와 관련이 있는 파동함수 감쇄의 역수이다. Fig. 2의 삽입 그림에서 나타난 것 처럼 저온에서의 직류 전도율의 온도의존성은 저온부근에서  $T^{1/3}$ 에 의존하고 있으며, 이 직선으로부터 얻어진  $T_0$ 는  $6.1 \times 10^5 \text{K}$ 였다. 저온에서 VRH가 일어날 경우 polaron의 반경( $r_p$ )은  $r_p = (r/2)(\pi/6)^{1/3}$ 으로 주어지며 ( $r =$  근접 격자간 거리) 이때  $\xi r_p < 1$ 의 조건을 만족해야 한다.<sup>32-34)</sup> 실험결과로 얻어진  $\xi$ 와  $r_p$ 는  $\sim 0.65 \text{\AA}^{-1}$  그리고  $\sim 1.53 \text{\AA}$ 이었다. 또한 Eq(4)에서 계산된  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ 의 상태밀도  $N(E_F)$ 는  $7.6 \times 10^{16} \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 이었다. 이와 같은 결과는 기존에 보고 되어 있는 2차원 계Ni계 산화물에서 얻어진 실험결과에 매우 유사한 결과이다.<sup>13)</sup>

서론 부에서 나타낸 것처럼 유전이완 현상의 온도, 주파수의존성의 규명은 전도 carrier의 특성을 규명하는 유용한 방법이다.<sup>14-16)</sup> Fig. 3에는  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ 의 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electric modulus (허수 부분  $M''$ )의 온도 변화에 따른 주파수 의존성을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라  $\tan\delta$  및  $M''$ 의 피크 치가 고 주파수 쪽으로 이동하는 일반적인 Debye형 유전이완현상이 관측되었다. 일반적으로 다결정세라믹스의 유전이완 현상을 관측하기 위하여서는 electric modulus의 주파수 변화를 관측한다. 이는 관측된 electric modulus가 다결정체에서 발생할 수 있는 입계 전도 효과 또는 전극 분극에 의한 이완현상과 확실히 구별될 수 있기 때문이다.<sup>37)</sup> 따라서 실제 다결정세라믹스의 유전이완 현상의 규명에는 electric modulus의 관측이 매우 유용하다. 복합 electric modulus  $M^* = M' + jM''$  다음과 같이 표현 할 수 있다.<sup>38)</sup>

$$M^* = M_\infty \left[ 1 - \int_0^\infty \left( \frac{-d\Phi(t)}{dt} \right) \exp(-j\omega t) dt \right] \quad (5)$$

여기서  $M'$ 와  $M''$ 는 복합 electric modulus의 실수와 허수부,  $\omega$ 는 각 주파수,  $M_\infty (= 1/\epsilon_\infty)$ 는  $M'(\omega)$ 의 점진적 증가분 그리고  $\Phi(t)$ 는 재료 내부 전계의 시간변화로  $\Phi(t) =$

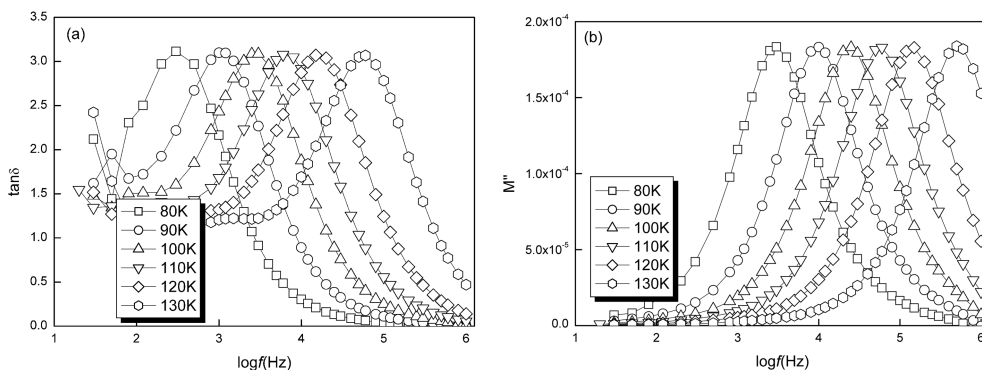


Fig. 3. (a) Frequency dependence of loss tangent,  $\tan\delta$  and (b) electrical modulus (imaginary part),  $M''$ , at several temperatures.

$\exp[-(t/\tau_M)^\beta]$ 로 표현 할 수 있다. 이때  $\beta$ 는  $0 < \beta < 1$  사이에 있으며,  $\tau_M$ 은 electric modulus의 유전이완 시간이다. 복합 electric modulus  $M^*$ 의 표현 식은 재료의 전도현상 연구에 많이 응용되고 있으며, 특히 허수 부  $M''$  온도변화에 따른 주파수 의존성은 재료의 전도 현상에 많이 이용되고 있다.<sup>39-41</sup> Fig. 3(a)에 나타난 것처럼 고정된 온도에서 주파수 변화에 따라서  $M''$  공진 peak가 발생 한다는 것은 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>에 전도율 이완 현상이 발생한다는 것을 의미한다. Fig. 3(a)와 (b)에 나타난 것처럼 130K 이상의 온도영역에서는 공진 peak가 관측되지 않았다. 이것은 고온 부근에서 공진 peak가 나타나지 않거나 고온 부근에서는 좀더 높은 주파수를 사용하여야만이 공진 peak가 나타날 수 있다는 것을 의미 하는 것이다. 이전에 설명한 것처럼 본 실험에서 나타난 유전이완 현상은 Debye 유전 이완현상으로 설명할 수 있으며 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electric modulus (허수 부분  $M''$ )는 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>42-44</sup>

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau_0}{\epsilon_0^2 + \epsilon_\infty^2(\omega\tau_0)^2} \quad (6)$$

$$M'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau_0}{\epsilon_0^2 + \epsilon_\infty^2(\omega\tau_0)^2} \quad (7)$$

Fig. 3(a)와 (b)에서 관측되었듯이 어떤 온도 T에서 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electric modulus (허수 부분  $M''$ )는 각각의 공진 주파수 ( $f_{\tan\delta}$  및  $f_{M''}$ )에서 최대치를 나타내고 있다. 이때 각각의 공진 주파수와 peak치는 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>42-44</sup>  $f_{\tan\delta} = \sqrt{\epsilon_0/\epsilon_\infty}/2\pi$ 인 경우  $(\tan\delta)_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2\sqrt{\epsilon_0/\epsilon_\infty}$  그리고  $f_{M''} = (\epsilon_0\epsilon_\infty)/2\pi\tau$ 인 경우  $M''_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2(\epsilon_0\epsilon_\infty)$ 로 표현 가능하다. 여기서  $\epsilon_0$ 와  $\epsilon_\infty$  정적 및 고 주파수에서의 유전상수이다. 주어진 온도 T에 있어서 유전이완 시간수  $\tau$ 는  $\tau = \tau_0 \exp(Q/k_B T)$ 로 표현 할 수 있으며 여기서 Q는 활성화 에너지이다. 전도 carrier가 polaron인 경우 전도이론에 따르면 유전이완에 필요한 활성화 에

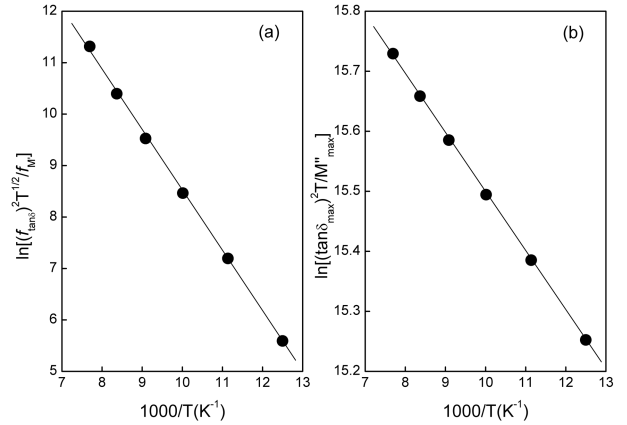


Fig. 4. (a) Arrhenius relations between  $(f_{\tan\delta})^2 T^{1/2}/f_{M''}$  and  $1/T$  and (b)  $(\tan\delta)_{\max}^2 T/M''_{\max}(\tan\delta)$  and  $1/T$ .

너지와 직류전도에 필요한 활성화 에너지의 크기는 거의 동일하다. 위에서 나타난 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electric modulus (허수 부분  $M''$ )의 최대치를 나타내는 공진주파수를 이용하여  $(f_{\tan\delta})^2 T^{1/2}/f_{M''} \propto \exp(-Q/k_B T)$ 와,  $T(\tan\delta)_{\max}/M''_{\max} \propto \exp(-W_0/2k_B T)$  같은 관계식을 유도할 수 있다.<sup>42-44</sup>  $W_0$ 는 La<sub>2</sub>NiO<sub>4.03</sub>의 음이온 과잉에 의한 양이온 결손에 의하여 발생한 trap에 속박된 carrier와 이동 carrier사이에서 발생하는 에너지차이로 간주된다. Fig. 4(a)에는  $(f_{\tan\delta})^2 T^{1/2}/f_{M''}$ 와  $1/T$ 의 Arrhenius 관계를, (b)에는  $T(\tan\delta)_{\max}^2/M''_{\max}$ 와  $1/T$ 의 Arrhenius 관계를 나타내었다. 직선으로부터 얻어진 활성화 에너지  $Q = 0.101\text{eV}$ ,  $W_0 = 8.52 \times 10^{-3}\text{eV}$ 였다.

열 적으로 활성화 된 carrier에 의하여 유전 이완 현상이 발생할 경우,  $W_H = Q + W_0/2$ 의 관계가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>42-44</sup> 그러나 Fig. 4(a)과 (b)에서 관측된  $Q + W_0/2 = 0.106\text{eV}$ 는 Fig. 2의 직류전도도의 온도의존성으로부터 관측된 활성화 에너지  $W_H = 0.18\text{eV}$ 보다  $\sim 0.08\text{eV}$  정도 작은 것으로 나타났다. 이는 직류전도도의 온도의존성으로부터 관측된 활성화 에너지의 측정 온도 범위가 유전 이완현상 측정범위보다 높기 때문에 발생하는 것으로

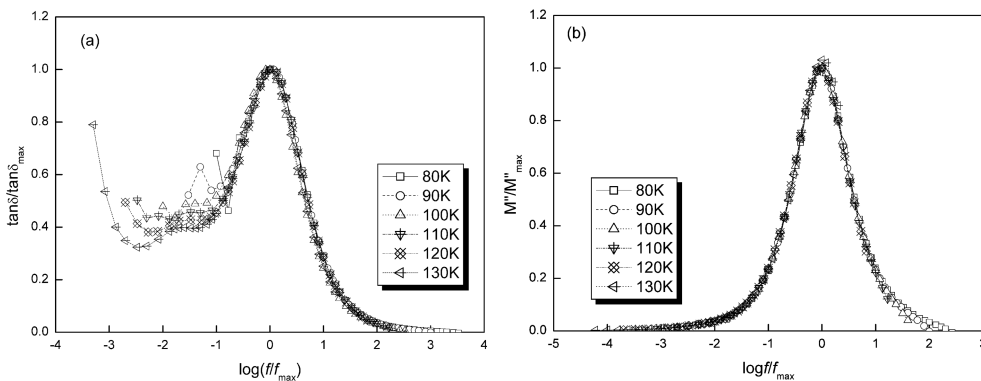


Fig. 5. Logarithmic angular frequency dependence of normalized peaks, (a)  $\tan\delta$  and (b) electrical modulus ( $M''$ ).

~0.08eV 정도의 차이는 오차 범위이거나 유전이완현상 측정 주파수가 증가 하였을 경우에는 충분히 직류전도에 필요한 활성화 에너지에 접근 하였을 것으로 사료된다.

유전손실( $\tan\delta$ ) 및 electric modulus의 정규화 분석 (scaling) 역시 유전이완 현상규명에 많은 정보를 제공하는 것으로 알려져 있다.<sup>39,41)</sup> 실제 유전이완현상은 온도, 구조 또는 carrier의 농도에 매우 민감하게 반응하게 된다. Fig. 5(a) 와 (b)에는 온도의 변화에 따른 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electric modulus의 정규화 분석 결과를 나타내었다. 만약에 본 실험에서 발생한 유전이완 현상이 재료내부의 진성 carrier에 의하여 발생한 것이 아니라 외인성 인자에 의하여 발생하게 된다면 각 온도 변화에 따른 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electric modulus의 peak는 동일 선상에 나타나지 않게 된다. 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 의 척도분석 결과 저 주파수영역에서 곡선들이 동일 선상에 나타나지 않으나, 고 주파수에서는 동일 선상에 나타남을 알 수 있었다. 반면 electric modulus의 곡선은 저 주파수 및 고 주파수 영역 모든 곳에서 동일 선상에 나타남을 알 수 있었다.  $\tan\delta$ 는 저 주파수에서 전극 또는 입계 면에 미약하나마 영향을 받는 것 같다. 그러나 이전에 설명하였듯이  $M''$  입계 전도 효과 또는 전극 분극에 영향을 받지 않기 때문에 온도 변화에 관계없이 결과가 거의 동일한 곡선으로 나타난 것으로 사료된다. 이 실험 결과로부터  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ 에서 관측된 유전이완 현상은 외인성인자가 아닌 진성carrier에 의하여 발생함을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 페로브스카이트  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ 세라믹스의 유전특성, 열기전력, 및 직류전도율의 온도의존성을 77K - 300K 범위에서 측정하였다. 열기전력의 측정결과 전체온도영역에서 양 (+)특성을 나타내었다. 200K이상의 온도영역에서 직류전도율의 온도의존성으로부터  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.0}$ 세라믹스의 전도 carrier는 열 적으로 활성화된 small polaron의 hopping에 의하여 전도가 이루어 지며 저온영역에서의 전기전도는 variable range hopping으로 이루어 지고 있음을 알 수 있었다. 저온영역에서 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electrical modulus 측정결과 유전이완 현상이 관측되었으며, 유전이완 공진 공진주파수로 측정된 유전이완에 필요한 활성화 에너지는 직류전도에 필요한 활성화 에너지에 근접하였다. 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electrical modulus의 정규화 분석결과 모든 온도에서의 유전손실 ( $\tan\delta$ ) 및 electrical modulus 곡선이 동일 선상에 나타나는 것으로 보아  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.03}$ 세라믹스에서 관측된 유전이완현상은 진성 carrier에 의하여 발생 한 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2010년도 호원 대학교 교내학술 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. -C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J. -P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J. B. Goodenough and J. S. Zhou, Phys. C Supercond., **202**, 209 (1992).
2. D. E. Rice and D. J. Buttrey, J. Solid State Chem., **105**, 197 (1993).
3. H. Tamura, A. Hayashi and Y. Ueda, Phys. C Supercond., **216**, 83 (1993).
4. E. Iguchi, H. Satoh, H. Nakatsugawa and F. Munakata, Phys. B Condens. Matter, **270**, 332 (1999).
5. A. Demourgues, P. Dordor, J. P. Doumerc, J. C. Grenier, E. Marquestaut, M. Pouchard, A. Villesuzanne and A. Wattiaux, J. Solid State Chem., **124**, 199 (1996).
6. C. N. R. Rao, D. J. Buttrey, N. Otsuka, P. Ganguly, H. R. Harrison, C. J. Sandberg and J. M. Honig, J. Solid State Chem., **51**, 266 (1984).
7. J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett., **55**, 418 (1985).
8. K. K. Singh, P. Ganguly and J. B. Goodenough, J. Solid State Chem., **52**, 254 (1984).
9. M. Sayer and P. Odier, J. Solid State Chem., **67**, 26 (1987).
10. D. C. Johnston, J. P. Stokes, D. P. Goshorn and J. T. Lewandowski, Phys. Rev. B, **36**, 4007 (1987).
11. Th. Strangfeld, K. Westerholt and H. Bach, Phys. C Supercond., **183**, 1 (1991).
12. T. Katsufuji, T. Tanabe, T. Ishikawa, Y. Fukuda, T. Arima and Y. Tokura, Phys. Rev. B, **54**, R14230 (1996).
13. J. M. Bassat, J. P. Loup and P. Odier, J. Phys. Condens. Matter, **6**, 8285 (1994).
14. M. Sayer, R. Gehlig and E. Salje, Phil. Mag. B, **47**, 229 (1983).
15. A. Mansingh, J. M. Reyes and M. Sayer, J. Non - Cryst. Solids, **7**, 12 (1972).
16. H. A. A. Sidek, I. T. Collier, R. N. Hampton, G. A. Saunders and B. Bridge, Phil. Mag. B., **59**, 221 (1989).
17. 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).
18. H. Jhans, D. Kim, R. J. Rasmussen and J. M. Honig, Phys. Rev. B, **54**, 11224 (1996).
19. 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).
20. C. Ang, Z. Yu, Z. Jing, P. Lunkenheimer and A. Loidl, Phys. Rev. B Condens. Matter, **61**, 3922 (2000).
21. A. I. Millis, Phys. Rev. B, **53**, 8434 (1996).
22. A. I. Millis, Phys. Rev. B, **55**, 6405 (1997).
23. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz and D. B. Chrisey, Phys. Rev. B, **54**, 11914

- (1996).
24. S. Pal, A. Banerjee, E. Rozenberg and B. K. Chaudhuri, *J. Appl. Phys.*, **89**, 4955 (2001).
  25. G. Jakob, W. Westerburg, F. Martin and H. Adrian, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **58**, 14966 (1998).
  26. E. Quenneville, M. Meunier, A. Yelon and F. Morin, *J. Appl. Phys.*, **90**(4), 1891 (2001).
  27. W. H. Jung, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(4), 175 (2008) (in Korean).
  28. M. F. Hundley and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. B.*, **55**(17), 11511 (1997).
  29. T. T. M. Palstra., A. P. Ramirez, S. W. Cheong, B. R. Zegarski, P. Schiffer and J. Zaanen, *Phys. Rev. B.*, **56**, 5104 (1997).
  30. J. M. D. Coey, M. Viret and S. Von Molnar, *Adv. Phys.*, **48**, 167 (1999).
  31. P. Mandal, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **61**, 14675 (2000).
  32. N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **39**, 55 (1990).
  33. N. F. Mott, *J. Phys. Condens. Matter*, **5**, 3487 (1993).
  34. W. H. Jung, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**(4), 186 (2009) (in Korean).
  35. W. H. Jung, *Mater. Lett.*, **61**, 2274 (2007).
  36. G. N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 427 (1973).
  37. A. Karmakar, S. Majumdar and S. Giri, *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **79**, 94406 (2009).
  38. P. B. Macedo, C. T. Moynihan and R. Bose, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 171 (1972).
  39. A. Dutta and T. P. Sinha, *J. Alloy. Comp.*, **509**, 1705 (2011).
  40. P. K. Bajpai and K. N. Singh, *Phys. B Condens. Matter*, **406**, 1226 (2011).
  41. J. Liu, Ch-G. Duan, W. G. Yin, W. N. Mei, R. W. Smith and J. R. Hardy, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2812 (2003).
  42. W. H. Jung, *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, 6691 (2006).
  43. E. Iguchi, K. Ueda and W. H. Jung, *Phys. Rev. B*, **54**, 17431 (1996).
  44. W. H. Jung H. Nakatsugawa and E. Iguchi, *J. Solid State Chem.*, **133**, 466 (1997).