

저온에서 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.13$) 세라믹스의 전자전도 특성

정우환[†]

호원 대학교 전기 공학부

Low-Temperature Electron Transport Properties of $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.13$)

Woo -Hwan Jung[†]

Division of Electrical Engineering, Howon University, 64, Howondae 3gil, Impi, Gunsan, Junbuk 573-930, Korea

(2014년 8월 29일 접수: 2014년 10월 6일 최종수정: 2014년 10월 7일 채택)

Abstract The thermoelectric power and dc conductivity of $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.13$) were investigated. The thermoelectric power was negative between 80K and 300K. The measured thermoelectric power of $x = 0.13$ increased linearly with increased temperatures and was represented by $S_0 + BT$. The $x = 0$ sample exhibited insulating behavior, while the $x = 0.13$ sample showed metallic behavior. The electric resistivity of $x = 0.13$ had a linear temperature dependence at high temperatures and a $T^3/2$ dependence below about 100K. On the other hand, the electric resistivity of $x = 0$ has a linear relation between $\ln\rho/T$ and $1/T$ in the range of 200 to 300K, and the activation energy for small polaron hopping was 0.23 eV. The temperature dependence of thermoelectric power and the resistivity of $x = 0$ suggests that the charge carriers responsible for conduction are strongly localized. This temperature dependence indicates that the charge carrier ($x = 0$) is an adiabatic small polaron. These experimental results are interpreted in terms of spin ($x = 0.13$) and small polaron ($x = 0$) hopping of almost localized Ti 3d electrons.

Key words electron-phonon interaction, hopping, small-polaron, spin-polaron, thermoelectric power.

1. 서 론

페로브스카이트계 3d 전이금속 산화물의 전기전도 특성에 관한 연구는 오랜 기간 많은 관심을 받아 왔다.¹⁻⁹⁾ 부분적으로 채워진 3d 밴드구조를 가지는 3d 전이금속 산화물이 많은 연구자들에게 관심을 받는 이유는 강자성, 강유전성, 초전도, 거대자기저항 효과 그리고 금속-절연체 전이 등 학문적이며 기술적인 면에서 매우 흥미로운 현상을 나타내기 때문이다.¹⁻⁹⁾ 3d 밴드구조를 가지는 전이금속 중 가장 간단한 전자구조를 가지고 있는 Ti을 기초로 하는 BaTiO_3 (Ti^{4+})는 강유전체로, Curie온도 부근에서 유전현상이 변화하는 것으로 잘 알려져 있다. 하지만 대부분의 Ti을 기초로 하는 페로브스카이트 산화물의 전기전도 특성은 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 혼합가전자가 가지는 세라믹스가 많은 관심을 받고 있으며 그 대표적인 예가

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 이다.⁴⁻⁹⁾ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 의 모 물질인 LaTiO_3 ($x = 1$)는 300 K 이하의 온도에서 절연체적 거동을 나타내며, 금속-절연체 전이부근에서 전자상호작용의 증가에 따라 유효질량의 증가가 관측된다고 보고 되고 있다.⁸⁾

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 처럼 La^{3+} 이온에 Sr^{2+} 이온을 치환함에 따라 발생하는 3d 밴드 내의 정공의 발생량에 의하여 발생하는 금속-절연체 전이 이외에도, 비 화학양론적 산소량의 변화에 따라서 금속-절연체 전이가 발생하는 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 와 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 같은 페로브스카이트형 산화물도 보고되고 있다.^{2,3)} 화학양론적 SrTiO_3 및 CaTiO_3 는 전 온도영역에서 절연체적 거동을 나타낸다.^{9,10)} 반면 극소량의 비 화학양론적 산소 결핍에 의하여 생성된 전자를 포함하고 있는 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ⁹⁾ 및 $\text{CaTiO}_{3-\delta}$ ¹⁰⁾는 금속적 거동을 나타내며 특히 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 는 0.3 K이하의 온도에서 초전도 현상을 나타내는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾

[†]Corresponding author

E-Mail : jungwoohwan@gmail.com (W.-H. Jung, Howon Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

$\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ⁹ 및 $\text{CaTiO}_{3-\delta}$ ¹⁰가 극소량의 비 화학양론적 산소 결핍에 의하여 발생한 전자에 의하여 금속-절연체 전이가 발생함에도 불구하고 동일한 전자구조를 가지는 $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_{3-\delta}$ (Ln : La, Pr, Nd and Ce)은 $\delta \sim 0.16$ 까지 감소하여도 금속적 거동을 나타내지 않는 것으로 보고 되고 있다.¹¹⁻¹³ $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_{3-\delta}$ 가 산소 결핍에 의하여 발생한 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 의 혼합 전자 가를 가지고 있음에도 불구하고, $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ⁹ 및 $\text{CaTiO}_{3-\delta}$ ¹⁰와 달리 금속-절연체 전이가 발생하지 않는 것은 Ti계 페로브스카이트 전이금속 산화물에서 발생하는 금속-절연체전이의 주요인자는 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 의 혼합 전자 가의 비, 즉 전도 carrier(이 경우 전자)의 양 뿐만 아니라 다른 인자가 금속-절연체전이기구에 영향을 미치고 있음을 의미 하는 것이다.

$\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_{3-\delta}$ 의 전자배열구조는 전자가 doping된 $\text{SrTiO}_{3-\delta}$,⁹ $\text{CaTiO}_{3-\delta}$ ¹⁰와 매우 유사한 것으로 보고되고 있다.¹¹⁻¹³ 본 연구에서 채택한 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-\delta}$ 세라믹스는 Abe등¹⁴에 의하여 처음 합성되었으며, 실험 조건에 따라서 산소결핍의 양, 즉 δ 의 양이 증가 함에 따라 결정구조가 의사 2차원적(quasi-two dimensional) 사방정, 정방정 그리고 단순 입방정으로 변화한다고 보고 되고 있다. Kim등¹⁵에 따르면 소량의 전자가 doping된 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($\text{Ti}^{3+} < 33\%$)는 절연체적 거동을 나타내나 다량의 전자가 doping 된 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($\text{Ti}^{3+} > 33\%$)는 금속적 거동을 나타낸다고 보고 하고 있다. Jung등의^{11,12} 보고에 의하면 $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($\text{Ti}^{3+} < 33\%$)역시 절연체적거동을 나타내면 전기전도에 기여하는 전도 carrier는 small polaron이라고 보고하고 있다. 실제 산소 결핍 량의 변화에 따른 Ti^{3+} 양의 증가는 매우 미미하며, 따라서 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 세라믹스의 전기전도 기구를 결정하는 전도 carrier의 특성은 A-site La의 결손 양에 강하게 의존하며, La-site의 결함의 양이 증가 함에 따라 발생하는 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 혼합 가 전자 상태에 따라 발생한 전자의 Ti^{3+} 와 Ti^{4+} 간의 hopping 상태에 따라서 금속 또는 절연체적 거동을 나타내는 것으로 사료된다. 또한 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 세라믹스에서 발생하는 전기전도 기구는 양이온결손에 따른 결정구조의 변화에 의하여 발생한 격자 왜곡 및 전도대역의 변화에 따른 one-electron band의 폭의 감소가 주된 원인으로 예상된다.

$\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 세라믹스의 전기전도에 대한연구는 다수 진행되어 왔으나 대다수의 연구가 양이온 또는 산소 결함에 따른 결정구조의 변화에 따른 전도기구의 규명에 초점을 맞추고 있는 결과,^{11-13,15} 실제 전도를 지배 하고 있는 전도 carrier의 특성에 관한 연구는 많이 이루어져 있지 않은 실정이다. 산소 결손양의 증가와 더불어 발생하는 결정구조의 변화에 따른 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x = 0$) 세라믹스의 전기전도 carrier는 Jung 등^{11,12}에 의하여 small polaron에 의하여 전도기구가 지배하고 있다고 보고되고 있으

나, 전도기구를 명확하게 규명해줄 물리적 정수 등 아직 명확한 결과는 제시되어 있지 않다. 또는 양이온결손의 양이 증가함에 따라 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x > 0$)의 전기전도는 금속적 거동을 나타내는 것으로 보고¹⁵ 되고 있으나 명확한 전도기구 및 전도 carrier의 특성은 보고되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 양이온 결손 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 의 ($x = 0, 0.13$) 양이온 결손 량의 변화에 따른 전기전도현상 및 전도기구를 조사하기 위하여, 전도기구를 지배하는 전도 carrier의 특성을 조사 보고하고자 한다. 전도 carrier의 특성을 규명하기 위하여 넓은 온도범위에서 전기저항 및 열기전력의 온도의존성을 측정하였으며, 그 결과를 이용하여 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 의 ($x = 0, 0.13$) 전도 carrier의 특성을 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

시편은 일반적인 고상반응법을 이용하여 제작하였다. $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 세라믹스는 A-site 이온의 1/3이상의 결손에 의한 의사 2차원적 결정구조를 가지기 때문에 정량적인 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_3$ 제작은 불가능하다. 출발원료는 La_2O_3 와 TiO_2 (5N)을 사용하였으며, La_2O_3 는 1373 K 에서 12시간 열처리 후 사용하였다. 혼합된 분말들은 1423 K에서 12시간 H_2 분위기 속에서 열처리 후 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 성형 후 1723 K에서 12시간 H_2 분위기 속에서 열처리하였다. 소결체의 산소 결손 양 및 양이온 결손량은 idometric titration, TGA 분석 및 EPMA를 사용하여 결정하였다. 산소결핍량은 두 조성 모두 동일한 조건에서 제작하였기 때문에 산소 결손량은 거의 ~ 0.06 정도로 동일 하였으며, 시편 제작 중에 발생한 양이온 결손은 거의 발생하지 않은 것으로 나타났다. 열처리된 시편은 분쇄 후 분말 x-선 측정결과 두 조성은 단일상이었으며 결정구조는 사방정($Pnma$)구조를 나타내었다.

열기전력 측정을 위하여 시편은 $3 \times 3 \times 18 \text{ mm}^3$ 의 직사각형 bar를 제작 후 액체질소온도인 77 K에서 300 K의 온도 영역에서 2개의 13 %Rh/Pt-Pt열전대를 이용하여 일반적인 방법으로 측정하였다.¹⁶ 저항은 Keithley 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multimeter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류4단자 법을 이용하여 12 K - 300 K의 온도범위에서 측정하였다. 이때 사용한 전극은 In-Ga 7:3 합금을 전극으로 사용하였으며, 전극에 종류에 의하여 발생하는 이상현상을 관측하기 위하여 순금을 사용하여 동일 온도 범위에서 저항을 측정하였으며 전극의 변화에 따른 이상현상은 관측되지 않았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스의 전기저항률의 온도의존성을 나타내었다. Fig. 1의 삽입그림에서 알 수 있듯이 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스는 측정온도 범위에서 절연체적 거동을 나타내었다. 액체질소온도 이하의 온도영역에서는 고저항으로 인하여 저항 값을 얻을 수 없었다.

일반적인 전도기구 해석은 전도 carrier의 이동도에 의하여 달라지게 된다. 예를 들어 이동도가 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이상인 경우 전도기구는 일반적인 광범위 band 이론(broad band theory)으로 설명하나, 강한 electron-phonon 작용이 존재하는 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이하의 이동도를 나타내는 재료의 경우 전도기구는 small polaron hopping으로 설명할 수 있다.^{17,18)} 만약에 재료내부에 강한 electron-phonon interaction이 생성될 경우, 열 평형 상태에 존재하던 자유전자 또는 정공은 electron-phonon interaction에 의하여 발생한 원자 변위에 의하여 생성된 전위 장벽에 포획된다. 이때 carrier와 격자왜곡(lattice distortion)에 의하여 생성된 준 입자(quasi-particle)를 polaron이라 부른다. 이때 생성된 polaron이 격자간의 최소 unit cell 속에서 속박화(localization) 되어 있는 경우 small polaron이라 부른다.¹⁹⁻²¹⁾

Kim 등¹⁵⁾에 의하여 보고된 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 은 $\text{La}_{2/3+x}\text{Ti}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ 의 형태로 나타낼 수 있으며, y 의 값이 0.33 정도 금속-절연체 전이가 발생한다고 보고하고 있다. 즉 y 의 값이 0.33이하의 경우 절연체적거동을 0.33이상의 경우 금속적 거동을 나타낸다. 또한 $y \approx 0.33$ 이하의 영역에서 전자의 이동도가 $0.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 정도로 보고하고 있다.¹⁵⁾ 본 실험에서 $x=0$ 인 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 y 의 값이 0.114 정도인 것 감안하면 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전도 carrier는 small

polaron일 가능성이 매우 높다. 또한 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 와 같이 의사 2차원적 구조를 가지는 재료의 경우 세라믹스 내부에 존재하는 아주 큰 c/a 결정축의 비대칭에 의하여 발생하는 원자 변위에 의하여 생성된 강한 electron-phonon 상호작용에 의하여 자유전자 또는 정공이 전위 장벽에 포획되어 있을 가능성이 매우 높기 때문에 이전에 언급한 것과 같이 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전도 carrier는 small polaron일 것으로 사료된다. Small polaron이 단일 hopping 하는 경우 전도 carrier는 격자의 움직임보다 빨리 움직일 뿐 아니라, 주변 site 간의 hopping에 의하여 전도가 이루어진다. 이 경우 저항률의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{19,20,22-26)}

$$\frac{\rho}{T} \propto \frac{k_B}{ne^2 a_p^2 v_0} \exp\left(\frac{W_H}{k_B T}\right) \quad (1)$$

여기서 k_B 는 Boltzmann 상수, W_H 는 small polaron의 hopping에 필요한 활성화 에너지 n 은 polaron의 밀도, e 는 전하량, a_p 는 hopping 거리(\approx polaron 반경) 그리고, v_0 는 광학적 phonon 주파수이다.

앞서 설명한 것처럼 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전기전도가 small polaron의 단일 hopping에 의하여 이루어질 경우 저항률의 온도의존성은 Eq. (1)에 직선적으로 fitting 하게 될 것으로 사료된다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 200 K 이상의 온도 영역에서 저항률의 온도의존성은 Eq. (1)에 직선적으로 fitting 되고 있음을 알 수 있다. Fig. 1의 직선으로부터 얻어진 small polaron의 hopping 에너지 W_H 는 0.23 eV였으며, Eq. (1)에서 표현된 것과 같이 저항률의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor $\rho_0 = k_B / ne^2 a_p^2 v_0 = 0.041 \text{ } \Omega\text{cm/K}$ 였다. 직선 Arrhenius fitting 시 얻어지는 선형상관계수(linear correlation coefficient) R^2 은 0.9996으로, 선형상관계수 만을 고려 하였을 경우 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전기전도는 단일 small polaron의 hopping이 전도를 지배한다고 볼 수 있다. 그러나 명확한 전도 기구를 규명하기 위하여 Eq. (1)에 나타난 각종 물리적 변수를 조사하는 것이 바람직하다고 사료된다. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있음을 증명하는 좋은 방법은 격자정수의 크기와 small polaron의 hopping 거리를 비교하는 것이다.^{19,20)} Eq. (1)에서 표현된 것과 같이 저항률의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor $\rho_0 = k_B / ne^2 a_p^2 v_0 = 0.041 \text{ } \Omega\text{cm/K}$ 였다. 여기서 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 v_0 는 정해져 있지 않지만 페로브스카이트 산화물의 v_0 가 $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 인 것을 감안하면²²⁻²⁶⁾ $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 v_0 역시 $\sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 인 것으로 사료된다. 이론적인 polaron 농도 n 은 Ti^{3+} 의 양으로 $9.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 정도로 사료된다. 저항률의 온도의존성 Eq. (1)로부터 얻어진 pre-exponential factor, v_0 그리고 n

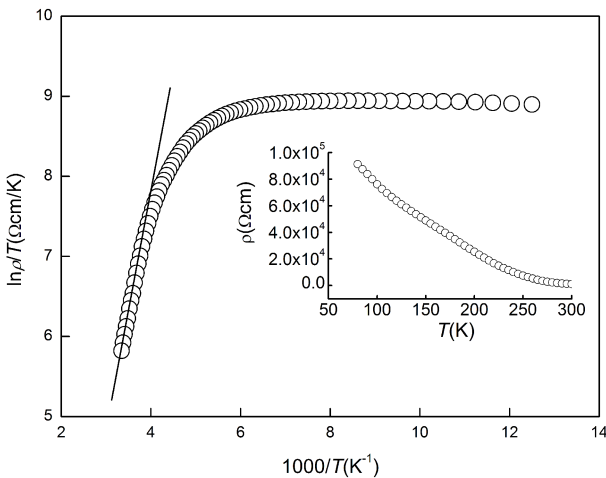


Fig. 1. The Arrhenius relation between $\ln\rho/T$ and $1000/T$ for $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot. The inset shows the temperature dependence of resistivity.

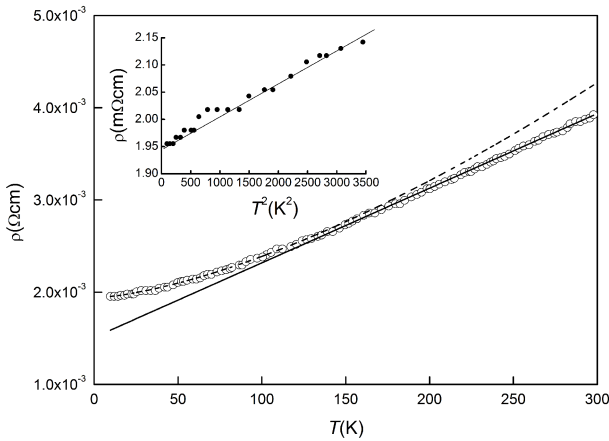


Fig. 2. The resistivity of $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ and the fits to the $\rho = \rho_0 + AT$ law (solid line) and the $\rho = \rho_m + BT^{3/2}$ law (dot line). The inset shows the resistivity vs. T^2 .

을 이용하여 얻어진 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 small polaron hopping 거리 a_p 는 $\approx 0.12 \text{ \AA}$ 이었다. 이는 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 세라믹스의 평균 Ti-Ti거리 $\approx 3.8 \text{ \AA}$ 보다^{11,14)} 매우 작은 값이다. 실제 small polaron의 hopping은 최근접 사이트간에 발생하기 small polaron의 hopping 거리는 3.8 \AA 을 넘을 수 없다. 만약에 이 가정이 본 실험에도 적용된다면 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전기전도는 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있다고 사료된다.

반면 Fig. 2에 나타난 것처럼 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스의 저항률의 온도의존성은 실험 전 온도 범위에서 금속적 거동을 나타내었다. 대략 $\sim 150 \text{ K}$ 이상의 온도영역에서 저항률은 온도의 증가와 더불어 선형적으로 증가하였으며, 이때 저항률의 온도의존성은 $\rho = \rho_0 + AT$ 로 나타낼 수 있다. $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스의 경우 $\rho_0 \sim 1.5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 그리고 $A \sim 8.1 \mu\Omega\text{cm/K}^2$ 이었다. 150 K 이상의 온도 영역에서의 관측된 저항의 금속적 거동은 LaNiO_3 및 관련 $3d$ 페로브스카이트 산화물에서도 보고되고 있으며,²⁷⁻²⁹⁾ 이와 같은 온도의존성은 spin polaron의 형성 및 spin polaron의 확산운동으로 설명되고 있다.³⁰⁾ Spin polaron의 확산은 $\rho = T/ne^2D$ 와 같이 Einstein 공식으로 표현되며,³¹⁾ 확산계수 D 는 온도에 독립적이며 저항은 온도에 비례한다.

Fig. 2에 나타난 것처럼 저온영역($T < 150 \text{ K}$)에서의 저항률의 온도의존성은 $\rho = \rho_m + BT^{3/2}$ 로^{28,29)} 나타낼 수 있다. 이 직선으로부터 얻어진 $\rho_m = 1.94 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 이며, $B = 0.45 \mu\Omega\text{cmK}^{-3/2}$ 였다. 150 K 를 기준으로 저온과 고온에서의 저항률의 온도의존성이 명확히 구분되는 것은 저온과 고온에서 발생하는 전도기구에 기여하는 전도 carrier의 특성이 다름을 의미하는 것이다. 저온영역에서 관측된 저항률의 온도의존성, 즉 $T^{3/2}$ 의존성은 LaNiO_3 에서도 관측되고 있으며, 이와 같은 온도의존성은 광자의 산란 때문으로 설명되고 있다.^{28,29)} 매우 낮은 온도영역에서 electron-

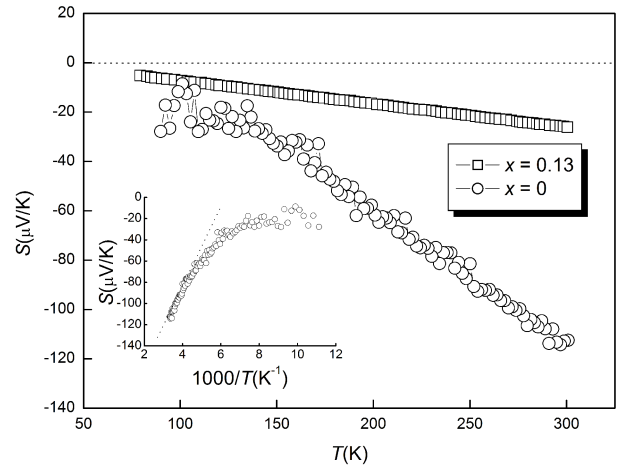


Fig. 3. The temperature dependences of thermoelectric power in $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{2.94}$. Insert figure shows temperature dependence of thermoelectric power for $x = 0$. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot.

phonon 상호 작용이 저항률의 온도의존성에 매우 중요한 영향을 미칠 수 있을 가능성도 존재한다.³²⁾ 이 경우 저항률의 온도의존성은 T^2 에 의존한다고 보고 되어 있다. Fig. 2의 삽입 그림에는 50 K 이하 온도영역에서 저항률의 온도의존성을 표시하였으며, 그림에서 알 수 있듯이 명확히 T^2 에 비례한다고 할 수는 없다. 다수의 연구자들에 저항률의 $T^{3/2}$ 의존성은 속박화된 spin 유동(fluctuation)에 의하여 발생한 spin polaron에 의한 것이며,^{33,34)} 대표적인 산화물이 $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ 이다.³⁵⁾ $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ 에서는 산소결핍에 의하여 발생한 Ni^{2+} 로 인하여 발생한 속박모멘트(localized moments) 형성이 spin 유동의 주요 원인이며, 이러한 spin 유동에 의하여 생성된 spin polaron의 hopping이 주요전도 기구로 알려져 있다.

$\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 의 세라믹스에서 관측된 저항률의 $T^{3/2}$ 의존성은 La 및 산소 결핍에 의하여 발생한 $\text{Ti}^{3+} 3d^1$ 전자 때문으로 사료된다. 다량의 La 결핍에 의하여 발생한 격자 결함은 전도전자를 속박하여 궁극적으로 polaron을 형성하게 된다.³⁶⁾ 따라서 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스에서 관측된 전기전도는 spin polaron의 hopping이 전도를 지배하고 있다고 사료된다. $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ 세라믹스의 자화율의 온도의존성 보고에 따르면, 300 K 이하의 온도영역에서 자기적 질서변화와 같은 이방적 효과는 발생하지 않았으며, 일반적인 상자성체적 자기적 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.^{11,15)} 또한 50 K 이하의 온도영역에서 속박된 전자 중심(localized electron center)이 존재 하는 것으로 보고하고 있다. 따라서 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스는 상자성 절연체 그리고 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 은 상자성 금속으로 사료된다. 거의 동일한 산소 결핍량 임에도 불구하고 La의 결핍량에 따라서 절연체에서 금속으로 변화함을 알 수 있다.

지금까지 얻어진 저항률의 온도의존성에 의한 전도기구의 타당성을 조사하기 위하여 열기전력의 온도의존성을 정량적으로 해석해 볼 필요가 있다고 사료된다. 재료가 다결정체인 경우 직류저항률은 입계 및 재료내부의 spin의 무질서 등에 영향을 받게 될 가능성이 있으나 열기전력은 직류전도에 비하여 이러한 요소에 민감하지 못한 것으로 알려져 있다.^{37,38)} Fig. 3 에는 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 과 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 의 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. 두 조성 모두 음(-)의 열기전력을 나타내고 있었으며, 이는 전자가 전도에 기여하고 있음을 의미하는 것이다. 저항률의 온도의존성에서 나타났듯이 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전기전도는 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지는 것으로 사료되며, small polaron의 hopping에 의하여 전도가 이루어질 경우 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{22-26,37,38)}

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

여기서 E_s 는 열기전력의 활성화 에너지이며, α 는 전자 또는 정공의 운동에너지와 열 전달과의 비례상수로 $\alpha < 1$ 인 경우 small polaron의 전도가 발생하며 $\alpha > 2$ 인 경우 일반적인 광범위 band 전도가 발생하는 것으로 알려져 있다.^{37,38)} 열기전력의 측정은 전하의 이동과 관계있는 열의 흐름을 나타내는 것으로, 일반적으로 절연체에서의 열기전력 측정으로 얻어지는 활성화 에너지는 전도간극을 넘어가는 에너지이다. 따라서 광범위 band를 가지는 재료에서 관측되는 열기전력의 활성화 에너지는 직류전도에 필요한 활성화 에너지와 동일한 양을 가진다. 그러나 small polaron의 hopping과 같이 narrow band 전도의 경우, 열기전력의 활성화 에너지는 격자왜곡이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우에 생기는 에너지로 취급되기 때문에 직류전도에 필요한 활성화 에너지에 비하여 매우 작다.

Fig. 3의 삽입 그림에는 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 200 K 이상의 온도영역에서 직선 관계가 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이 직선으로부터 얻어진 활성화 에너지 $E_s \approx 0.03$ eV 였으며, α 는 0.8정도였다. 이 현상으로 볼 때 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전기전도는 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있음을 알 수 있다. 반면 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 의 열기전력의 온도의존성은 $S(T) = S_0 + BT$ 의 형태로 나타낼 수 있다. 이와 같은 열기전력의 직선적인 온도의존성을 Emin등은 polaron의 형성에 의한 것으로 설명하고 있다.³⁶⁾ $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스에서 관측된 열기전력을 직류전도와 함께 고려하여 볼 때, 관측된 열기전력은 spin에 의하여 지배 받는 요소(α_s)와 전도 carrier에 의하

여 지배받는 α_c 의 합으로 나타나는 것으로 사료된다. 그러나 이전에 설명한 것처럼 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 은 상자성 금속이므로 각 spin 사이에 존재하는 carrier의 배열 entropy에 의하여 결정되는 α_s 의 양은 매우 미미 할 것으로 사료된다.

따라서 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 에서 관측된 열기전력은 전도 carrier에 의하여 발생하는 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 에 존재하는 다량의 산소 결핍과 양이온 결손에 의하여 발생한 격자 결함 때문에 재료내부에 강한 임의 전위 유동(random potential fluctuation) 때문이며,^{12,13,19)} 이 현상이 전도 carrier를 속박화 시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 에서 관측된 열기전력의 및 저항률의 온도의존성을 종합해본 결과, $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전기전도는 spin polaron의 hopping에 의하여 전도가 이루어지는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-8}$ 세라믹스의 ($x = 0, 0.13$) 전도기구를 규명하기 위하여 직류저항 과 열기전력의 온도의존성을 조사하였으며, 실험결과를 기존에 제시된 polaron hopping 이론과 비교 검토하였다. 열기전력의 측정결과 두 조성 모두 음(-)의 특성을 나타내었다. 저항률의 온도의존성으로부터 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스의 전도는 단일 small polaron hopping에 의하여 이루어지고 있음을 알 수 있었다. 또한 열기전력의 온도의존성으로부터 관측된 활성화 에너지가 저항률의 온도의존성으로부터 관측된 활성화 에너지에 비하여 매우 작은 값을 나타내는 것 역시 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스의 전기전도 carrier가 small polaron임을 증명해주는 주요인자라 사료된다. $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 의 전기전도 측정결과, $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.94}$ 과 달리 금속적 거동을 나타내었으며, 열기전력의 온도의존성 측정결과 열기전력은 $S(T) = S_0 + BT$ 의 형태로 온도의 증가에 일직선적으로 증가 하였다. $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스의 전기전도기구는 저항률 및 열기전력의 온도의존성을 함께 고려해본 결과, spin polaron이 $\text{La}_{4/5}\text{TiO}_{2.94}$ 세라믹스의 전도기구를 지배하고 있는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 호원 대학교 교내학술 연구비지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. A. Fujimori, I. Hase, M. Namatame, Y. Fujishima and

1. Y. Tokura, Phys. Rev. B., **46**, 9841 (1992).
2. B. O. Wekks, R. J. Birgeneau, F. C. Chou, Y. Endoh, D. C. Johnston, M. A. Kastner, Y. S. Lee, G. Shirane, J. M. Tranquada and K. Yamada, Z. Phys. B., **100**, 536 (1996).
3. H. Jhans, D. Kim, R. J. Rasmussen and J. M. Honig, Phys. Rev. B., **54**, 11224 (1996).
4. H. L. Ju, C. Eylem, J. L. Peng, B. W. Eichhorn and R. L. Greene, Phys. Rev. B., **49**, 13335 (1994).
5. M. Onoda and M. Yasumoto, J. Phys.: Condens Matter., **9**, 3861 (1997).
6. M. Onoda and M. Yasumoto, J. Phys.: Condens Matter., **9**, 5623 (1997).
7. D. A. Crandles, T. Timusk, J. D. Garrette and J. E. Greedan, Physica. C., **201**, 407 (1992).
8. Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai and Y. Iye, Phys. Rev. Lett., **70**, 2126 (1993).
9. N. Shanthi and D. D. Sarma, Phys. Rev. B., **57**, 2153 (1998).
10. I. S. Kim, M. Itoh and T. Nakamura, J. Solid State Chem., **101**, 77 (1992).
11. W. H. Jung, H. Wakai, H. Nakatsugawa, and E. Iguchi, J. Appl. Phys., **88**, 2560 (2000).
12. W. H. Jung, J. Phys.: Condens Matter., **10**, 8553 (1998).
13. K. Yoshii, J. Solid State. Chem., **149**, 354 (2000).
14. M. Abe and K. Uchino, Mat. Res. Bull., **9**, 147 (1974).
15. I. S. Kim, T. Nakamura, Y. Inagama and M. Itoh, J. Solid State Chem., **113**, 281 (1994).
16. M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi and H. Arai, J. Mater. Chem., **4**, 653 (1994).
17. S. Pal, A. Banerjee, E. Rozenberg and B. K. Chauduri, J. Appl. Phys., **89**, 4599 (2001).
18. G. Jakob, W. Westerburg, F. Martin and H. Adrian, Phys. Rev. B., **58**, 14966 (1998).
19. T. Holstein, Ann. Phys., **8**, 343 (1969).
20. D. Emin and T. Holstein, Ann. Phys., **53**, 439 (1969).
21. I. G. Austin and N.F. Mott, Adv. Phys., **18**, 41 (1969).
22. W. H. Jung, Kor. J. Mater. Res., **18**(1), 26 (2008) (in Korean).
23. W. H. Jung, Kor. J. Mater. Res., **18**(4), 175 (2008) (in Korean).
24. W. H. Jung, Kor. J. Mater. Res., **19**(4), 186 (2009) (in Korean).
25. W. H. Jung, Kor. J. Mater. Res., **20**(3), 161 (2010) (in Korean).
26. W. H. Jung, Kor. J. Mater. Res., **21**(7), 377 (2011) (in Korean).
27. G. Amow, N. P. Raju, and J. E. Greeden, J. Solid State. Chem., **155**, 177 (2000).
28. J. Blasco and J. García, J. Phys.: Condens. Matter., **6**, 10759 (1994).
29. J. Blasco and J. García, J. Phys.: Condens. Matter., **6**, 5875 (1994).
30. N. F. Mott, Adv Phys., **39**, 55 (1990).
31. N. F. Mott, J. Phys.: Condensed Matter., **5**, 3487 (1993).
32. K. Sreedhar J. M. Honig, M. Darwin, M. McElfresh, P. M. Shand, J. Xu, B. C. Crooker and J. Spalek, Phys. Rev. B., **46**, 6382 (1992).
33. N. River and K. Adkins, J. Phys F: Met Phys., **5**, 1745 (1975).
34. P. J. Ford and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B., **14**, 2057 (1976).
35. N. Gayathri, A. K. Raychaudhuri, X Q XU, J. L. Peng and R. L. Greene, J. Phys.: Condens. Matter., **10**, 1323 (1998).
36. C. Wood and D. Emin, Phys. Rev. B., **29**, 4582 (1984).
37. M. F. Hundley and J. J. Neumeier, Phys. Rev. B., **55**, 11511 (1997).
38. J. M. D. Coey, M. Viret and S. Von Molnar, Adv. Phys., **48**, 167 (1999).