

La_{0.5}Sr_{0.5}CrO₃ 세라믹스의 전기전도특성

정우환[†]

호원 대학교 전기공학부

Electrical Transport Properties of La_{0.5}Sr_{0.5}CrO₃ Ceramics

Woo-Hwan Jung[†]

Division of Electrical Engineering, Howon University, Gunsan, Junbuk 54058, Korea

(Received July 30, 2015 : Revised November 17, 2015 : Accepted December 22, 2015)

Abstract The electrical transport properties of La_{0.5}Sr_{0.5}CrO₃ below room temperatures were investigated by dielectric, *dc* resistivity, magnetic properties and thermoelectric power. Below T_C , La_{0.5}Sr_{0.5}CrO₃ contains a dielectric relaxation process in the tangent loss and electric modulus. The La_{0.5}Sr_{0.5}CrO₃ involves the transition from high temperature thermal activated conduction process to low temperature one. The transition temperature corresponds well to the Curie point. The relaxation mechanism has been discussed in the frame of electric modulus spectra. The scaling behavior of the modulus suggests that the relaxation mechanism describes the same mechanism at various temperatures. The low temperature conduction and relaxation takes place in the ferromagnetic phase. The ferromagnetic state in La_{0.5}Sr_{0.5}CrO₃ indicates that the electron - magnon interaction occurs, and drives the carriers towards localization in tandem with the electron - lattice interaction even at temperature above the Curie temperature.

Key words dielectric relaxation, electron - magnon interaction, electron-phonon interaction, small polaron, spin polaron.

1. 서 론

천이금속 산화물 La_{1-x}Sr_xMO₃(M: 3*d* 천이금속)의 전기 전도특성에 관한 연구는 오랜 기간 많은 관심을 받아왔다.¹⁻⁴⁾ 3*d* 천이 금속 산화물이 많은 연구자들에게 관심을 받는 이유는 강 자성, 강 유전성, 초전도, 금속-절연체 전이 그리고 거대 자기저항 효과등 학문적이며 기술적인 면에서 매우 흥미로운 현상을 나타내기 때문이다. 대다수의 RMO₃(R: lanthanide ion)와 같은 3*d* 천이금속 산화물은 강한 상관관계(strong correlated) 물질로 잘 알려져 있으며, LaMO₃의 La³⁺의 위치에 Sr²⁺와 같은 2+ 이온의 치환은 천이금속 M의 전자 가를 3+에서 4+로 변화시키며, 특히 Mn 과 Co계 세라믹스는 강자성 전이(ferromagnetic transition)을 동반한 금속-절연체 전이(metal - insulator transition, MIT)와 같은 매우 흥미로운 현상을 나타낸다고 알려져 있다.⁵⁻⁷⁾ 그 중에서도 LaCoO₃의

경우 La - site에 2+이온의 치환이 없음에도 불구하고, Co 이온의 spin 상태에 따라서 spin 상태 천이 및 금속-절연체 전이를 나타내는 것으로 알려져 있다.^{8,9)} 더욱이 Co 및 Mn를 포함한 복합 산화물 계는 산화물 고체연료전지의 전극재료로서 주목 받고 있어 Co 및 Mn계 산화물의 전자가 분포상태와 전도기구구명에 대한연구는 매우 활발하게 이루어 지고 있는 실정이다.¹⁰⁻¹⁵⁾ 그러나 Mn 이나 Co계와 동일한 전하 이동형(charge transfer type insulator)절연체로 구분되고 있는 La_{1-x}Sr_xCrO₃계는 다량의 Sr²⁺의 치환에도 불구하고 금속-절연체 전이가 발생하지 않는다고 알려져 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 이처럼 동일한 전하 이동형 절연체임에도 불구하고 금속-절연체 전이가 Cr계에서는 발생하지 않은 것은 매우 흥미로운 현상이다. 따라서 Cr계 세라믹스의 전도기구 해석은 타 천이금속 산화물의 전도기구 해석에 중요한 정보를 제공할 것으로 사료된다. 또한 La_{1-x}Sr_xCrO₃계는 고체연료전지(SOFC)의

[†]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.

상호연결재료로서 각광을 받고 있다.¹⁹⁾

전하(charge), 스핀(spin) 그리고 궤도(orbital)의 질서-무질서 전이(ordering - disordering transition) 현상이 천이 금속 산화물의 금속-절연체 전이 기구해석기구에 중요한 수단으로 인식되고 있으며,²⁰⁻²³⁾ 그 중 전하의 질서-무질서 전이(charge ordering - disordering transition)가 가장 주목 받고 있다. $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 에서 전하의 질서-무질서 전이 현상이 관측되었으며,²⁰⁻²¹⁾ 이와 같은 전하의 질서-무질서 전이 현상이 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계에서 다량의 Sr^{2+} 의 치환에도 불구하고 금속-절연체 전이가 발생하지 않는 원인으로 부각되고 있다.^{20,21)} $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 0.5$) (R : La, Nd, and Pr) 조성에서는 전하질서(charge ordering, CO)라 알려진 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 전하의 실공간 전하질서(real space charge ordering) 현상이 발생하며, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 의 경우 Curie 온도 이상의 온도 영역에서 전하 속박화(charge localization, CL) 현상이 관측 되었다.^{15,22)} 이 상태는 격자의 열팽창에 의하여 생성된 격자 왜곡의 결과로서 전자-격자 상호결합(electron - lattice interaction)에 의하여 전하는 small polaron 상태로 존재 하게 된다.²³⁾ $\text{Pr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ 의 경우 불안정한 CO 상태와 CL 상태가 공존 하는 것으로 알려져 있다.²²⁾ $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 계는 200K 이하의 온도영역에서 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 가 2:1의 비율로 존재 하며, 능방정 z 방향 또는 의사 입방정 페로브스카이트 [111] 방향으로 $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}$ 형의 배열을 하고 있음을 자기중성산란(magnetic neutron scattering)측정에 의하여 밝혀졌다.²⁰⁾

다수의 연구자에 의한 연구결과에 따르면 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 의 경우 Sr^{2+} 의 다량치환에도 불구하고 Co와 Mn계와 달리 금속-절연체 전이가 발생하지 않으며, 또한 Fe계와 같이 전하질서 배열 역시 발생 하지 않는다고 보고 하고 있다.^{16-19,23)} 기존의 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 세라믹스의 전기전도도특성에 관한 연구는 고온(500K 이상)에서 이루어 지고 있으며, 고온영역에서의 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 의 전기전도특성은 열 적으로 활성화된 small polaron의 hopping으로 설명되어 지고 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 의 모 물질인 LaCrO_3 는 전하 이동형 절연체로 강한 on - site coulomb 반발력을 인하여 생성된 2eV이상의 전하 갭(charge gap)을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다.²³⁾ 또 Sr^{2+} 의 치환에 따라 전하 갭이 감소하며, 결정구조의 변화에 따라서 발생 하는 Cr - O - Cr의 결합각의 변화에 따라서 전기적 특성 및 자기적 특성이 변화 하는 것으로 보고 되고 있다.¹⁴⁾ 대다수의 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 의 전기전도특성에 관한 연구는 반 강자성 절연체(antiferromagnetic insulator)영역 즉 고온 영역에서 이루어 지고 있으며 저온영역에서의 전도기구는 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다.

이전에 설명한 것과 같이 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 세라믹스의 고

온영역에서의 기구는 일반적으로 열 적으로 활성화된 단 열/비 단열(adiabatic/non-adiabatic) small polaron의 hopping으로 설명되고 있으나,¹⁶⁻¹⁹⁾ 이는 이론적 계산 또는 광범위한 band 구조의 변화를 대상으로 하는 광학적 실험 결과로²³⁾ 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.²⁴⁻²⁸⁾ 자기 포획된(self - trapping) 전하들과 이들 전하들이 전위우물(potential well)에서 탈출하는 hopping 전도 과정에서 유전 이완 현상을 수반하기 때문이다. 천이 금속 산화물의 전자 수송 현상은 저 전자가 상태에서 고 전자가 상태로 (혹은 역으로)의 hopping에 의한 것으로 알려져 있다.²⁴⁻²⁸⁾ 전도 carrier가 강하게 속박(localization)상태로 존재하여 전도 carrier의 이동도가 매우 작은 재료의 경우 전자 또는 정공의 첨가에 따른 고체내의 전자가 상태의 변화는 격자주변의 분극 율의 변화를 발생 시킨다.²⁴⁻²⁸⁾ 교류 전계의 인가에 따른 전도 carrier의 hopping에 의하여 유전이완현상은 인가주파수의 증가와 더불어 고온 쪽으로 이동하는 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.²⁴⁻²⁸⁾

본 연구에서는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 의 저온에서의 전기전도 특성을 조사하기 위하여 $x = 0.5$ 로 선택하였다. 실제 LaCrO_3 계는 실온 이하에서 매우 높은 저항률을 나타내어 직류 전도율 및 열기전력 특성을 측정하기가 매우 어려우며, 또한 2+이온의 치환이 $x = 0.5$ 이상이 되어야 이전에 타 천이금속 산화물에서 발생한 CO 및 CL 상태에 따른 전도 특성의 변화들 관측할 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ (이하 LSC)의 전기전도 특성을 조사하기 위하여 유전특성, 직류전도, 자기 및 열기전력 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ (이하 LSC로 칭함)의 출발 물질로는 La_2O_3 , SrCO_3 그리고 Cr_2O_3 를 사용하여 일반적인 고상반응법을 이용하여 제작하였다. 혼합된 분말은 1223K에서 공기 중에서 하루 동안 하소하였으며, 하소 된 분말은 재 분쇄 하였다. 재 분쇄 된 분말은 성형 후 1573K에서 공기 중에서 24시간 열처리 하였다. X-선 분석결과 능방정 결정 구조를 가지고 있었다. Fig. 1에는 LSC의 x-선 회절 패턴을 나타내었다.

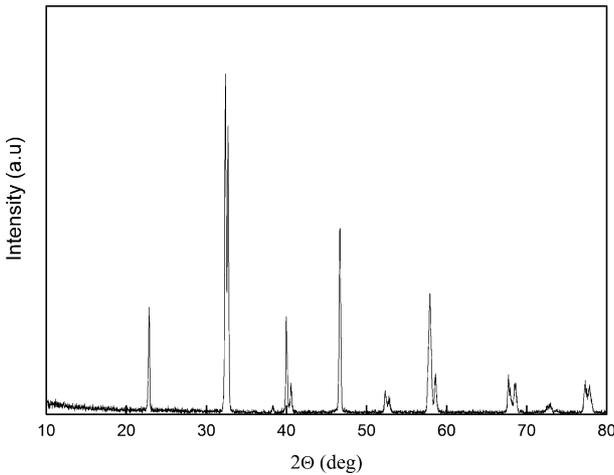


Fig. 1. The X- ray diffraction patterns of the LSC.

열기전력의 측정을 위하여 시편은 3 × 3 × 12 mm³의 직사각형 bar를 제작 후 액체질소 온도인 77K에서 300K의 온도영역에서 2개의 13%Rh/Pt -Pt 열전대를 사용하여 일반적인 방법으로 측정하였다. 직류저항은 Keithley 619 Resistance Bridge, Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류 4단자법을 이용하여 77K에서 300K의 온도 범위에서 측정하였다. 유전 특성은 교류 4단자법을 이용하여 측정하였다. In - Ga 7:3의 합금을 전극으로 사용하였으며 10K에서 300K의 온도 범위에서 20Hz에서 1MHz의 주파수 범위에서 HP4284A LCR meter를 사용하여 유전용량을 측정하였다. 자기적 특성은 Quantum Design사의 MPMS SQUID를 사용하여 300K에서 4.2K까지 냉각 후(zero field cooling, ZFC) 0.1T의 자장을 인가 후 측정하였으며, 또한 0.5T의 자장을 인가하면서 4.2K까지 냉각 후(field cooling, FC) 동일한 시편에 0.1T의 자장을 인가 후 자기적 특성을 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 LSC세라믹스의 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 열기전력은 감소하였으며, 실험 전체온도 범위에서 음(-)의 값을 나타내었다. 열기전력의 값이 음(-)을 나타내었다고 하여 LSC의 전도 carrier가 전자임을 나타내는 것은 아니다. Marsh등¹⁸⁾의 연구결과에 따르면 La_{1-x}Sr_xCrO₃의 열기전력은 Sr²⁺의 치환양의 증가에 따라서 양(+)에서 음(-)에서 변화하고 있으며, 이것은 Sr²⁺의 치환양의 증가에 따라서 발생하는 weak magnetic coupling 현상의 증가 때문이다.¹⁸⁾ 그러나 온도의 증가에 따라서 weak magnetic coupling 현상이 감소 하기 때문에 열기전력은 (-)에서 (+)로 변화 하게 된다.

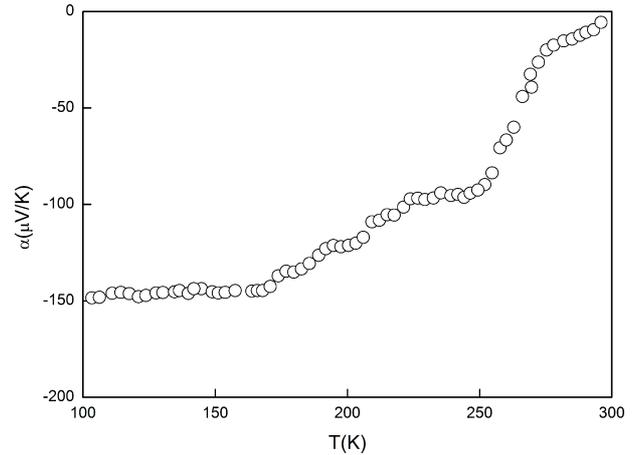


Fig. 2. Thermoelectric power α as a function of temperature.

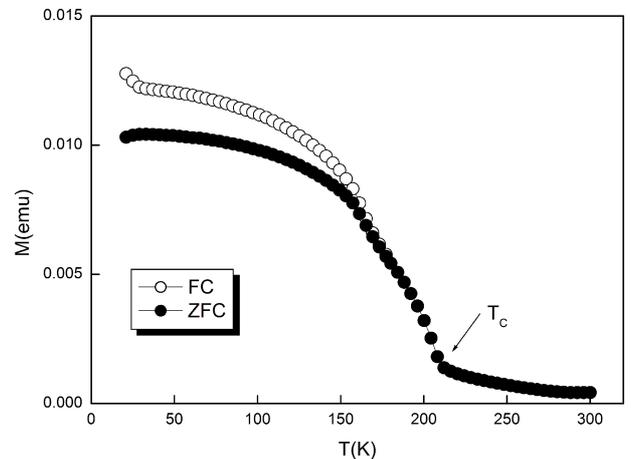


Fig. 3. The temperature dependence of magnetic moment for LSC measured in a magnetic field of 0.5T after cooling the sample down to 4.2K in a field of 0.1T (FC) and in zero field (ZFC).

Fig. 3에는 자기모멘트의 온도 의존성을 나타내었다. Fig. 3에서 관측되었듯이 LSC의 자기모멘트의 온도의존성은 냉각 이력의 차이 즉 ZFC와 FC에 따라서 150K 부근에서 현격한 차이가 발생하였다. 150K 부근영역에서 ZFC와 FC의 자기모멘트의 현격한 차이는 150K이하의 영역에서 spin - glass 상태가 존재하고 있음을 의미하며, 이러한 현상은 다수의 천이금속 산화물에서도 관측되고 있다.¹⁴⁾ LSC의 모 물질인 LaCrO₃는 반 강자성 절연체(antiferromagnetic insulator)로 알려져 있으며, Sr²⁺의 치환에 의하여 발생한 Cr⁴⁺이온 (3d²)에 의하여 강자성 - 반 강자성 상호작용(ferro - antiferromagnetic interaction)의 불균형에 따른 자기질서의 변화를 동반한 장거리 반 강자성 정렬(long - range antiferromagnetic ordering)의 감소에 의하여 자기질서 변화 온도가 감소한다고 알려져 있다.¹⁴⁾ Fig. 3에서 관측 된 것처럼 210K 부근에서

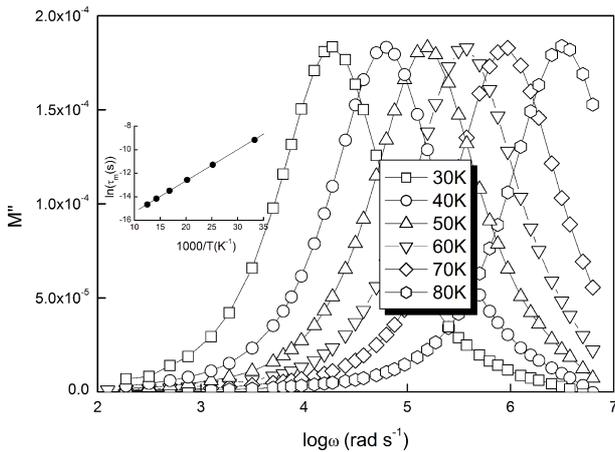


Fig. 4. The frequency dependence of the imaginary part (M'') of the electric modulus at various temperatures for LSC. The temperature dependence of the most probable relaxation time (τ_m) obtained from the frequency dependent plot of M'' is shown in the inset where the symbols are the experimental data and the solid line is the least-squares straight line fit.

자기모멘트의 급격한 감소는 LSC가 210K 부근에서 반강자성 절연체상태(antiferromagnetic insulator)로 변화하고 있음을 의미한다. 즉 LSC의 자기 spin 구조는 210K 부근이상의 온도에서는 반 강자성 그리고 150K이하의 온도영역에서는 미세하게 기울어진 spin(canted spin)구조를 가지고 있는 것으로 사료된다. 본 실험에서는 150K 이하의 온도영역에서 자기력(hysteresis) 곡선을 측정하였으나, 자기모멘트는 자장의 세기에 크게 의존하지 않았다. 따라서 150K 이하의 영역에서의 자기 구조는 약 강자성(weak ferromagnetic)을 나타내는 것으로 사료된다.

서론 부에서 나타난 것처럼 유전이완 현상의 온도, 주파수의존성에 대한 연구는 전도 carrier의 특성을 규명하는 유용한 방법이다. Fig. 4에는 LSC의 electric modulus(허수 부분 M'')의 온도 변화에 따른 주파수 의존성을 나타내었다. 온도가 증가 함에 따라 M'' 의 peak 최고치가 고 주파수 쪽으로 이동하였다. 이것은 온도의 증가에 따라서 이완속도(relaxation rate)가 증가 함을 의미한다.^{28,29)} 피크 최고치 이하의 주파수영역에서는 전도 carrier는 장거리(long distance) 이동하며 반면 피크 최고치 이하의 주파수 영역에서는 전도carrier는 전위장벽에 속박되어 짧은 거리(short distance)만 이동 하게 된다.^{30,31)} Electric modulus의 관측은 다결정체에서 발생할 수 있는 입계 전도효과 또는 전극 분극에 의한 이완 현상을 확실히 구분 할 수 있기 때문에 실제 다결정체 세라믹스의 유전이완 현상의 규명에는 electric modulus의 주파수 변화 관측이 매우 유용하게 사용되고 있다.^{32,33)} 복합 electric modulus $M^* = M' + jM''$ 는 다음과 같이 표현 할 수 있다.³³⁻³⁶⁾

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

여기서 M' 와 M'' 는 복합 electric modulus의 실 수와 허수 부, ω 는 각 주파수, M_∞ ($1/\epsilon_\infty$)는 $M'(\omega)$ 의 점진적인 증가분 그리고 $\Phi(t)$ 는 재료내부의 전계의 시간변화로 $\Phi(t) = \exp[-(t/\tau_M)^\beta]$ 으로 표시 할 수 있다. 이때 β 는 $0 < \beta < 1$ 사이에 있으며, τ_M 은 electric modulus의 유전 이완 시간이다. 복합 electric modulus M^* 의 표현식은 재료의 전도 현상 규명에 많이 응용되고 있다. 특히 허수 부 M'' 의 온도 변화에 따른 주파수 의존성은 재료의 전도 현상 규명에 많이 응용되고 있다.²⁸⁻³³⁾ Fig. 4에 나타난 것처럼 고정된 온도에서 주파수 변화에 따라서 M'' 의 공진 peak가 발생한다는 것은 LSC에 전도율 이완현상이 발생 한다는 것을 의미한다. Fig. 4에 나타난 것처럼 80K이상의 온도영역에서는 본 실험에서 사용한 주파수 한계 내에서는 공진 peak가 관측되지 않았다. Fig. 4에 관측되었듯이 일정 온도 T 에서 electric modulus(허수 부분 M'')는 각각의 공진 주파수에서 최고치를 나타내고 있었다. 이때 어떤 주어진 온도에서 있어서 유전 이완 시상수 τ_M 는 $\tau_M \omega_M = 1$ 의 관계가 성립하며 이때 ω_M 는 M'' 가 최고치일 각 주파수(angular frequency)를 나타낸다. 또한 주어진 온도영역에 있어서 유전이완 상수와 온도의 관계는 $\tau_M = \tau_0 \exp(E/k_B T)$ 로 표현 할 수 있으며,²⁸⁻³³⁾ 여기서 E 는 이완에 필요한 활성화 에너지(activation energy)이다. Fig. 4의 삽입그림에 온도($1/T$)와 유전이완 시상수(τ_M)과의 Arrhenius관계를 나타내었다. 그림의 직선으로부터 얻어진 활성화 에너지 E 는 $\sim 0.019\text{eV}$ 정도였다.

Fig. 5에는 온도 변화에 따른 electric modulus(허수 부분 M'')의 정규화(scaling) 분석결과를 나타내었다. 유전이완 현상은 온도, 구조 또는 carrier의 농도에 민감하게 반응하기 때문에 정규화 분석결과는 유전이완 현상규명에 많은 정보를 제공하게 된다.^{29,30)} 만약 본 실험에서 발생한 유전 이완현상이 재료내부의 진성 carrier에 의하여 발생한 것이 아니라 외인성 인자에 의하여 발생하게 된다면 각 온도 변화에 따른 electric modulus peak는 동일 선상에 나타나지 않게 된다.³⁴⁻³⁸⁾ Fig. 5에는 온도가 60K일 경우 electric modulus의 정규화 곡선을 나타내었다. Electric modulus의 곡선은 저 주파수 및 고 주파수 영역 모든 곳에서 동일 선상에 나타남을 알 수 있었다. 이는 M'' 가 입계전도효과(grain boundary conduction effect) 및 전극분극에 영향을 받지 않기 때문에 주파수의 변화에 관계없이 거의 동일한 곡선으로 나타난 것으로 사료되며 이 실험 결과로부터 LSC에서 관측된 유전이완 현상은 외인성 인자가 아닌 진성 carrier에 의하여

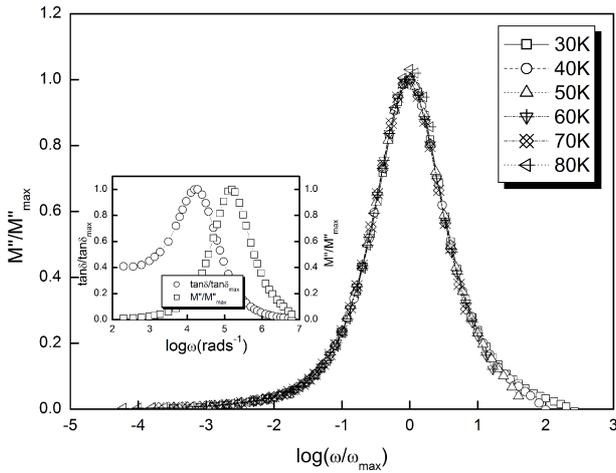


Fig. 5. The scaling behavior of M'' at various temperatures for LSC. Inset: Logarithmic angular frequency dependence of normalized peaks, $\tan\delta/\tan\delta_{\max}$, and M''/M''_{\max} for LSC at 60K.

발생함을 알 수 있었다. 일반적인 electric modulus의 정규화 매개변수(M''/M''_{\max})와 유전손실($\tan\delta$)의 정규화 매개변수($\tan\delta/\tan\delta_{\max}$)의 각 주파수 의존성을 관측하게 되면 재료내부의 전도 carrier의 속박화(localization)상태를 알 수 있다.^{34,35} 일정온도에서 매개 변수(M''/M''_{\max})와 ($\tan\delta/\tan\delta_{\max}$)의 곡선이 중첩될 경우 재료의 전도carrier의 상태는 비 속박화(delocalization) 되어 있을 가능성이 높으며 반면, 곡선이 중첩되지 않을 경우 전도 carrier는 속박화되어 있을 가능성이 매우 높다. Fig. 5의 삽입 그림에 나타내었듯이 LSC는 두 매개 변수(M''/M''_{\max})와 ($\tan\delta/\tan\delta_{\max}$)의 두 곡선이 중첩되어 있지 않음을 알 수 있으며, 이는 LSC의 전도 carrier가 속박화 상태에 있음을 의미 하는 것 이다.

유전이완 현상의 관측 결과는 LSC의 저온에서의 전도 carrier가 polaron일 가능성이 매우 높음을 시사하고 있다.³³⁻³⁸ Sarma²³)등의 soft - XAS(x-ray absorption spectroscopy)을 이용한 La_{1-x}Sr_xCrO₃의 Sr²⁺ 치환 량의 변화, 즉 x의 변화에 따른 Cr이온의 전자구조의 변화에 관한 연구 결과에 따르면 Sr²⁺가 치환 되지 않은 LaCrO₃의 경우 부분적으로 채워진 좁은 t_{2g}^3 전자구조를 가지는 Cr³⁺ 이온에 의하여 절연체적 거동을 나타낸다고 보고 하고 있다. 순수 LaCrO₃는 사방정(orthorhombic, $Pnma$)구조를 가지나 Sr²⁺ 치환에 따라서 능방정(rhombohedral, $R3c$) 구조로 변화하게 된다.¹⁴ ABO₃구조의 페로브스카이트인 LaCrO₃의 La³⁺의 위치에 Sr²⁺의 치환 량 증가는 A - site의 이온반경 증가를 그리고 Sr²⁺치환에 따라 발생하는 Cr⁴⁺는 Cr³⁺에 비하여 이온 반경이 작기 때문에 B - site 이온 반경의 감소를 발생하게 된다. 그 결과 내성 인자(tolerance factor) t_f 가 증가하게 되며 그 결과 격자 구조가 사방정에서 능방정으로 변화하게 된다. Sr²⁺의 치

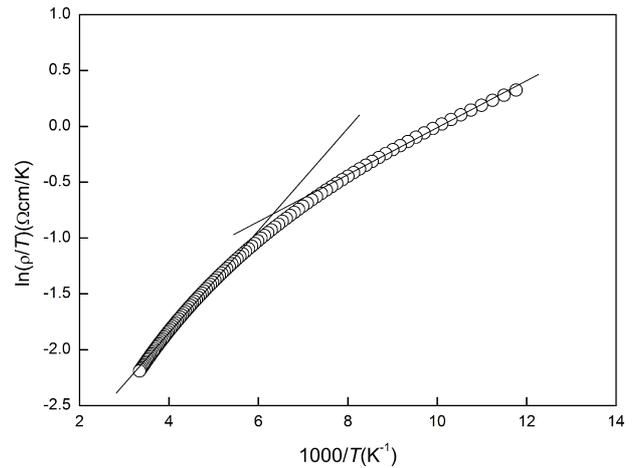


Fig. 6. The Arrhenius relation between $\ln\rho/T$ and $1000/T$ for LSC. The straight lines represent the linear portions in Arrhenius plots.

환에 따라 발생한 정공 (Cr⁴⁺이온)은 Cr이온 주변에 속박화 되어 있으며, 이러한 속박화된 Cr⁴⁺이온에 의하여 국소 격자 축소가 발생하며, 이러한 국소격자 축소 현상이 polaron을 형성하게 된다.²³ 만약에 LSC에서 발생한 유전이완 현상이 polaron의 hopping에 의하여 발생하였다면 직류 전도율의 온도의존성은 $\rho/T = \rho_0 \exp(W_H/k_B T)$ 로 나타낼 수 있다.³⁹ 여기서 W_H 는 polaron의 hopping에 필요한 활성화 에너지, k_B 는 Boltzmann상수이다.

Fig. 6에는 LSC의 직류 저항률의 온도의존성을 나타내었다. 온도의 증가와 더불어 저항률은 감소하는 전형적인 절연체 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. R_{0.5}-Sr_{0.5}MnO₃²²)나 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃²⁰)와 같은 금속-절연체 전이 (metal - insulator transition)나, 전하 질서 전이(charge ordering transition)는 발생하지 않았다. 그러나 Fig. 6에서 관측되었듯이 LSC의 직류저항률의 온도의존성은 200K 이상과 130K이하의 온도영역에서 확연히 구분되는 열 적 활성화 과정(thermal activated process)을 나타내고 있음을 알 수 있다. 200K이상의 온도영역에서 얻어진 polaron의 활성화 에너지는 $\sim 0.041\text{eV}$ 였으며 130K이하의 온도 영역에서 발생한 polaron의 활성화 에너지는 $\sim 0.017\text{eV}$ 였다. 이는 저온 영역에서 불순물 전도(impurity conduction) 또는 최 근접 전도가 발생하기 때문이다.

재료내부에 강한 전자-격자상호작용이 발생할 경우, 열 평형 상태에 존재하던 자유전자 또는 정공은 전자-격자 상호작용과 함께 발생한 원자변위에 의해 생성된 전위 장벽에 포획된다. 이때 전도 carrier와 격자왜곡(lattice distortion)에 의하여 생성된 준 입자(quasi - particle)을 polaron이라 부르며, 이때 생성된 polaron이 격자간의 최소 unit cell속에서 속박화(localization)되어 있을 경우 small polaron 이라 부른다.⁴⁰⁻⁴² Sr²⁺의 다량 첨가에 따라서 A - site와 B - site의 이온반경의 증가 와 감소에 따라 LSC

내부에는 매우 큰 원자 변위가 발생하였을 가능성이 높으며, 이때 발생한 전자-격자 상호작용에 의하여 Cr^{4+} 는 small polaron의 형태로 존재할 가능성이 매우 높다. Fig. 4에서 관측된 유전 이완현상부터 관측된 활성화 에너지와 Fig. 6의 직류전도율의 온도의존성($T < 130\text{K}$)으로부터 관측된 활성화 에너지가 거의 동일한 것이 LSC의 전도가 small polaron에 의하여 이루어지고 있다는 것을 증명해주는 결과라 사료된다. 그러나 210K(상 자성 영역) 이상의 온도영역과 130K(약 강 자성영역)이하의 온도영역에서의 전도 carrier의 특성은 차이가 있을 것으로 사료된다.

일반적으로 small polaron hopping에 의하여 전도가 지배 받는 재료의 경우 전도 carrier의 이동도가 매우 낮으며($0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이하) 상자성 절연체에서 polaron 전도가 이루어진다고 보고 되고 있다.⁴⁰⁻⁴²⁾ 그러나 Fig. 3에서 알 수 있듯이 LSC의 저온 영역 즉 130K이하의 온도 영역에서는 약 강자성 절연체(weak ferromagnetic insulator)거동을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 이 영역에서 전도에 영향을 미치는 전도 carrier의 특성과 상자성 영역에서 전도에 미치는 전도 carrier의 특성은 다를 것으로 예상된다. Fig. 3에서 관측된 것처럼, LSC의 자기 모멘트의 온도 및 자장의 세기의존성 측정 결과 LSC의 Curie 온도는 $\sim 210\text{K}$ 부근으로 관측되었다. 따라서 Fig. 4에서 관측된 유전 이완현상은 강자성영역에서 발생한 것이다. 그러나 Curie 온도이하의 영역에서 자기이력곡선(hysteresis)곡선이 관측되지 않는 것으로 보아 $\sim 210\text{K}$ 이하의 온도영역에서의 LSC의 자기적 구조는 강자성이라기 보다는 약 강자성구조(weak ferromagnetism, canted spin structure)를 가지고 있는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 2에서 관측되었듯이 LSC의 저온에서의 열기전력특성은 Sr^{2+} 의 치환에 의하여 생성된 Cr^{4+} (hole)가 전기전도가 지배되고 있음에도 불구하고 음(-)의 부호를 나타내는 것은 LSC에 존재하는 weak magnetic coupling 현상 때문이다.¹⁸⁾

130K 이하의 온도영역에서의 전도 carrier는 spin polaron의 hopping에 의하여 전도가 발생할 확률이 매우 높다고 사료된다. Emin등³⁹⁾ 연구결과에 따르면 polaron hopping이 발생하는 강자성 절연체에서의 전기전도는 근거리 전자-격자 상호작용과 더불어 electron-magnon 상호작용에 의한 내부 원자 상호 작용에 의하여 자기속박화(self-localized)된 spin polaron(magnetic polaron)이 전도를 지배한다고 보고 하고 있다. Spin polaron에 의한 직류전도율의 온도의존성에 관한 이론 식은 아직 정립되어 있지 않으나 LSC 경우 저온 역시 강한 전자-격자 상호작용이 존재하기 때문에 기존의 이론 식을 사용하

여 hopping에너지를 구하여도 문제가 없을 것으로 사료된다. Tezuka¹⁴⁾등의 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 계의 Sr^{2+} 치환 량의 변화에 따른 중성자 산란실험 결과에 따르면, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 계는 $x=0.16$ 의 경우 온도가 저하 함에 따라 160K 부근에서 결정구조가 사방정 구조에서 능방정 구조로 변화하며, x 의 증가에 따라 결정구조 변화 온도가 저하하지만 $x=0.25$ 이상인 경우는 결정구조 변화가 발생하지 않는다고 보고 하고 있다. LSC의 경우 $x=0.5$ 이므로 유전이완 현상이 발생한 130K이하의 온도 영역에서는 여전히 실온상태의 능방정 결정 구조를 가지고 있으며, 강한 전자-격자 상호작용이 존재 할 것으로 사료된다. 따라서 Fig. 4 과 6에서 관측된 유전 이완 및 직류전도율의 온도의존성 결과로 볼 때 LSC의 저온영역($T < 130\text{K}$)에서의 전기전도는 spin polaron 과 small polaron의 공존에 의하여 이루어지고 있으며, 고온 영역($T > 210\text{K}$)에서는 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ 세라믹스의 전도기구를 조사하기 위하여 실온 이하의 온도영역에서 유전이완, 직류전도, 열기전력 및 자기적 특성을 조사하였다. 자기적 특성 조사 결과 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ 의 Curie온도는 $\sim 210\text{K}$ 정도였으며 Curie온도 이하의 온도영역에서의 자기구조는 약 강자성자기 구조를 가지고 있는 것으로 사료된다. 전 온도 영역에서 Sr^{2+} 정공을 첨가 했음에도 불구하고 열기전력은 음(-)를 나타내고 있으며, 이는 Sr^{2+} 치환에 의하여 weak ferromagnetic coupling 현상이 증가했기 때문이라 사료된다. 130K이하의 온도영역에서 유전이완 현상이 발생하였으며, 관측된 유전 이완현상은 외인성 인자가 아닌 진성 carrier에 의하여 발생한 것으로 유전이완현상으로부터 얻어진 활성화 에너지는 $\sim 0.019\text{eV}$ 였다. 직류전도율의 온도의존성으로부터 얻어진 저온 부분($T < 130\text{K}$)에서의 polaron의 hopping에너지는 $\sim 0.017\text{eV}$ 였다. 저온영역에서 유전이완 현상과 직류전도율의 온도의존성으로부터 얻어진 활성화 에너지가 거의 비슷한 것으로 보아 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CrO}_3$ 의 전기전도는 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있는 것으로 사료된다. 그러나 저온영역 즉 약 강자성 영역에서 유전이완 현상이 발생한 것은 전자-격자 상호작용에 의하여 생성된 small polaron 과 electron-magnon 상호작용에 의하여 생성된 spin polaron(magnetic polaron)이 동시에 작용하고 있는 것을 의미 한다고 사료된다.

Acknowledgement

This work was supported by the Research Grant of Howon University in 2015.

References

1. A. Fujimori, I. Hase, M. Namatame, Y. Fujishima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **46**, 9841 (1992).
2. D. A. Crandles, T. Timusk, J. D. Garrett and J. E. Greedan, *Phys. Rev. B*, **49**, 16207 (1994).
3. Y. Okada, T. Arima, Y. Tokura, C. Murayama and N. Mori, *Phys. Rev. B*, **48**, 9667 (1993).
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. T. Katsufuji, Y. Taguchi and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **56**, 10145 (1997).
8. O. Akaki, A. Chaninani, T. Yokoya, H. Fujisiwa, T. Takahashi and M. Onoda, *Phys. Rev. B*, **56**, 12050 (1998).
9. N. Shanthi and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B*, **57**, 2153 (1998).
10. S. Yamaguchi, Y. Okimoto and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **54**, R11022 (1996).
11. E. Iguchi, K. Ueda and W. H. Jung, *Phys. Rev. B*, **54**, 17431 (1996).
12. M. Abbate, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, A. Fujimori, O. Strebel, F. Lopez, M. Domke, G. Kaindl, G. A. Sawatzky, M. Takano, Y. Takeda, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. B*, **46**, 4511 (1992).
13. M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. B*, **47**, 16124 (1992).
14. K. Tezuka, Y. Hinatsu, A. Nakamura, T. Inami, Y. Shimojo and Y. Morii, *J. Solid State Chem.*, **141**, 404 (1998).
15. T. A. Tyson, J. M. de Leon, S. D. Conradson, A. R. Bishop, J. J. Neumeier, H. Roder and J. Zang, *Phys. Rev. B*, **53**, 13958 (1996).
16. D. P. Karim and A. T. Aldred, *Phys. Rev. B*, **20**, 2255 (1979).
17. W. J. Weber, C. W. Griffin and J. L. Bates, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 265 (1987).
18. D. B. Marsh and P. E. Parris, *Phys. Rev. B*, **54**, 7720 (1996).
19. P. S. Devi and M. S. Rao, *J. Solid State Chem.*, **98**, 237 (1992).
20. S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura, J. Q. Li and Y. Matsui, *Phys. Rev. B*, **60**, 10788 (1999).
21. T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsufuji, T. Arima and Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, **58**, R133326 (2000).
22. Y. P. Lee, V. G. Prokhorov, J. Y. Rhee, K. W. Kim, G. G. Kaminsky and V. S. Fils, *J. Phys. Condens. Matter.*, **12**, L133 (2000).
23. D. D. Sarma, K. Maiti, E. Vescovo, C. Carbone, W. Eberhardt, O. Rader and W. Gudat, *Phys. Rev. B*, **20**, 13369 (1996).
24. K. P. Bansal, S. Kumari, B. K. Das and G. C. Jain, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2095 (1983).
25. A. Mansingh, J. M. Reyes and M. Sayer, *J. Non - Cryst. Solids*, **7**, 12 (1972).
26. A. Seeger, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, A. A. Mukhin, V. Yu Ivanov, A. M. Balbasov and A. Loid, *J. Phys. Condens. Matter.*, **11**, 3273 (1999).
27. H. Jhnas, D. Kim, R. J. Rasmussen and J. M. Honig, *Phys. Rev. B*, **54**, 11224 (1996).
28. P. K. Bajpai and K. N. Singh, *Physica B*, **406**, 1226 (2001).
29. P. Kumar, B. P. Singh, T. P. Sinha and N. K. Singh, *Physica B*, **406**, 139 (2001).
30. F. S. Howell, R. A. Bose, P. B. Macedo and C. T. Moynihan, *J. Phys. Chem.*, **78**, 639 (1974).
31. H. Mahamoud, B. Louati, F. Hlel and K. Guidara, *J. Alloy Comp.*, **509**, 6083 (2011).
32. X. Q. Liu, W. Z. Yang, C. L. Song and X. M. Chen, *Appl. Phys. A*, **100**, 1131 (2010).
33. D. K. Mahato, A. Dutta and T. P. Sinha, *J. Mater. Sci.*, **45**, 6757 (2010).
34. S. Saha and T. P. Sinha, *Phys. Rev. B*, **65**, 134102 (2002).
35. M. Idrees, M. Nadeem and M. M. Hassan, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **43**, 155401 (2010).
36. A. Dutta and T. P. Sinha, *Physica B*, **405**, 1475 (2010).
37. W. H. Jung, *J. Appl. Phys.*, **90**, 2455 (2001).
38. A. Levstik, C. Filipic, V. Bobnar, S. Drnovsek, J. Holc and M. Kosec, *Physica B*, **405**, 4271 (2010).
39. D. Emin and T. Holstein, *Ann. Phys.*, **53**, 439 (1969).
40. W. Archibald, J. S. Zhou and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B*, **53**, 14445 (1996).
41. M. Culter and N. F. Mott, *Phys. Rev.*, **181**, 1336 (1969).
42. I. G. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **18**, 41 (1969).