

La-Ni-O계 화합물의 상전이 및 전기전도도에 관한 연구

변재동 · 김진관 · 김세호 · 송기영*

고려대학교 재료공학과

*한남대학교 물리학과

(1991년 4월 19일 접수)

Phase Transition and Electrical Conductivity of La-Ni-O System

Jae Dong Byun, Jin Kwan Kim, Sae Ho Kim and Ki Yong Song*

Department of Material Engineering, Korea University Seoul, 136-701

*Department of Physics, Han Nam University Dae Jeon, 300-791

(Received April 19, 1991)

요 약

La-Ni-O계 화합물의 homologous series LaNiO_3 , $\text{La}_2\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, La_2NiO_4 상을 Nitrate 분해반응을 이용하여 합성하였으며 각 상에 대한 온도에 따른 상전이 및 전기전도도를 조사하였다. LaNiO_3 화합물은 대기 분위기에서 약 1120 K까지 안정하였으며 이 온도 이상에서는 homologous series 상 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($1 \leq n < \infty$) 과 NiO 상으로 분해되었다. 단일상의 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 과 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 화합물을 합성하였으며 이들의 전기전도도를 측정할 결과 LaNiO_3 과 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 화합물은 30 K의 저온에서부터 상안정 온도까지의 영역에서 금속성 전도특성을 띄었다. 그러나, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 과 La_2NiO_4 화합물은 약 650 K에서 반도체 금속 전도특성 전이를 띄었다.

ABSTRACT

Phase transition and electrical conductivity of homologous series phases $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \dots, \infty$) have been investigated. These La-Ni-O chemical compounds were synthesized by solid state reaction. The compound LaNiO_3 was thermally stable in air only up to about 1120 K and above this temperature decomposed into homologous series phases $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$ and NiO.

1. 서 론

La-Ni-O계의 화합물은 조성비 및 소성조건에 따라 homologous series인 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \dots, \infty$)로 나타낼 수 있는 다양한 상을 가지게 된다^{1,2}. 또한 이때의 결정구조는 $n=\infty$ 일 때 LaNiO_3 의 rhombohedrally distorted perovskite로부터 $n=1$ (La_2NiO_4)의 tetragonal K_2NiF_4 등^{3,4} 상에 따라 그 모양을 달리하고 있으며 이때의 상안정 온도 및 전기전도특성은 서로 상이한 현상을 나타내는 것으로 알려져 있다¹. Perovskite 구조를 가지는 LaNiO_3 상은 Ni^{3+} 이온이 낮은 spin 상태 ($n=1/2$)에 있기 때문에 상자성을 띠고 상안정 온도까지 전도특성의 변화없이 금속성만을 보여준다⁵. 그러나 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 는 600 K 이상에서는 금속성 전기전도도를 보이나 500 K 미

만에서는 반도체의 특성을 나타낸다^{6,7}. 이것은 (001)면을 따라 형성되는 강한 Ni-O-Ni 상호관계로 인하여 σ bond를 하는 Ni이온의 3d 전자의 $\sigma^*x^2-y^2$ band 폭이 d^2 band의 간격보다 상대적으로 작기 때문이다. 한편, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 상의 경우는 이와는 달리 30 K의 저온에서부터 상안정 온도에 이르기까지의 전 온도 영역에서 금속성 전기전도도 특성을 가지고 있다^{8,9}. 이와같이 La-Ni-O계 화합물에서 상에 따라 나타나는 물리적 현상들이 서로 다른 모습을 보이고 있다. 이것은 결정구조와 Ni이온의 3d 전자의 스핀상태에 기인하기 때문으로 보여지며 이러한 이유로 La-Ni-O계 화합물이 일반적인 ABO계의 결정구조에 따른 전기전도 mechanism의 규명과 실용 가능성을 위하여 많은 관심의 대상이 되고 있다. 그러나, 상안정 온도가 상에 따라 다르게 나타나기 때문에 온도의 변화에

따라서 한 homologous series로부터 다른 homologous series로 상전이가 비교적 쉽게 일어나서 안정된 단일상을 얻기 힘든 문제점이 있다. 본 실험에서는 일련의 homologous series인 $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ 상을 합성하여 조성 및 소성온도에 따른 상전이 및 단일상에 대한 상안정성을 조사하고 저온(~ 30 K)에서 상안정 온도까지의 온도에서 따른 전기전도특성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

출발원료 [$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Junsei Chemical Co. Ltd. Gr grade) 와 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]를 조성별로 평량하여 증류수에 용해시켜 nickel 도가니에서 가열하여 수분을 증발시킨 후 973 K에서 가열하여 Nitrate를 분해시켰다. 이렇게 하여 얻은 혼합물을 1123~1553 K의 온도범위에서 20시간 이상 하소한 후 CuK α radiation(2θ ; 20~70 또는 80, Scan Speed 4° min^{-1})를 이용하여 분말 시료법으로 X-회절실험을 하였다.

하소한 시료를 사각형 ($10 \times 35 \times 2 \sim 3$ mm) 형태로 성형하여 여러 온도에서 소결한 후 시편에 백금 paste로 전극을 형성하여 standard 4-probe 방법으로 전기전도도를 측정하였다. 특히 저온(30 K)에서부터 상온까지의 온도측정은 Air product사의 Displex closed cycle refrigeration system(Model CSA-202)을 사용했고 각 온도에서 시료와의 온도 평형을 이루기 위하여 먼저 저온(30 K)으로 내린 다음 아주 느린 속도로(20 K/hr) 올리면서 각 온도에서 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

하소온도에 따른 상전이를 조사하여 각 상의 안정한 온도 범위를 결정하였다. 973 K에서 Nitrate를 분해시킨 조성비 La/Ni : 1인 시료를 1123 K~1573 K 사이의 온도에서 20시간 동안 하소한 시료의 XRD를 Fig. 1에 나타내었다.

1123 K에서 하소한 시료에서는 반응되지 않은 La_2O_3 와 NiO가 상당량 존재하였으나 homologous series상들 중 $LaNiO_3$ 상이 주로 관찰되었다. 미반응물로 남아있는 La_2O_3 와 NiO는 Fig. 2(A)에 나타낸 바와 같이 1103 K에서 150시간 이상으로 장시간 하소함으로써 X-ray로 검출할 수 없을 정도로 줄일 수 있었다. Fig. 1의 B에서 보면 위 온도보다 20 K 높은 1143 K에서는 미반응물이 다소 줄어들고 $La_4Ni_3O_{10}$ 상이 약간 나타났다. 이는 $LaNiO_3$ 상의 일부가 $La_4Ni_3O_{10}$ 으로 상전이 된 것으로 해석된다. 1273

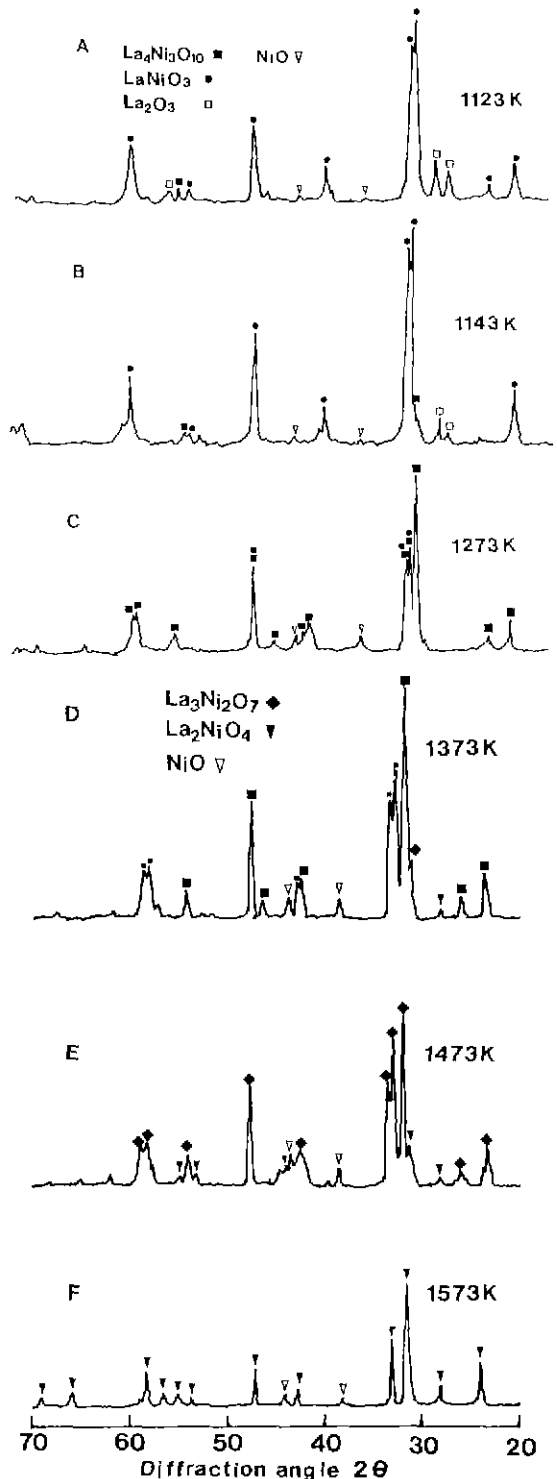


Fig. 1. XRD patterns of $La_2O_3 \cdot 2NiO$ heated at various temperature for 20 hrs.

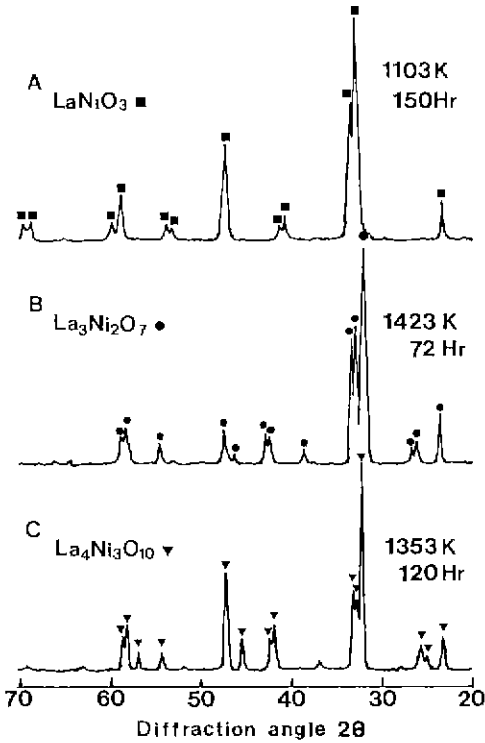


Fig. 2. XRD patterns of acquired samples. (A) La/Ni: 1, 1003 K 150 hr, (B) La/Ni: 3/2, 1423 K 72 hr, (C) La/Ni: 4/3, 1353 K 120 hr

K에서 하소한 시료에서는 보다 많은 $La_4Ni_3O_{10}$ 이 나타나기 시작하였으며 $LaNiO_3$ 상이 남아 있었고 La_2O_3 는 검출되지 않았다. 1373 K에서 하소한 시료는 대부분이 $La_4Ni_3O_{10}$ 상과 NiO 상이었고 $La_3Ni_2O_7$ 상이 조금 나타나기 시작했다. 이 결과로서 $La_4Ni_3O_{10}$ 상을 얻기 위한 하소온도는 1273 K 이상 1373 K 이하임을 알 수 있었다. 1473 K에서 하소한 시료는 대부분이 $La_3Ni_2O_7$ 상이었으며 약간의 La_2NiO_4 와 NiO 상이 관찰되었다. 이 결과로서 $La_3Ni_2O_7$ 을 얻기 위한 하소온도는 1373 K 이상 1473 K 이하이어야함을 알 수 있었다. 1573 K에서 하소한 시료에서는 La_2NiO_4 상과 NiO 상 이외에는 다른 상이 관찰되지 않았다.

이 실험결과로부터 다음과 같은 상전이에 대한 결론을 얻었다. $LaNiO_3$ 는 약 1123 K까지 안정하고 약 1130 K~1523 K 온도범위에서는 대체로 반응식

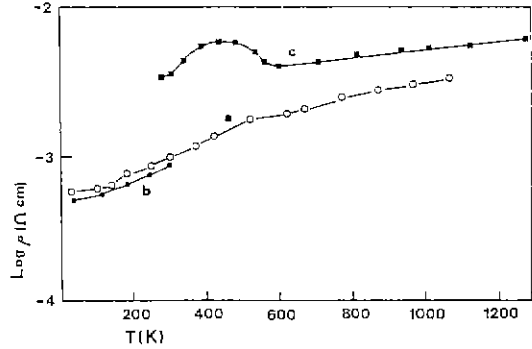
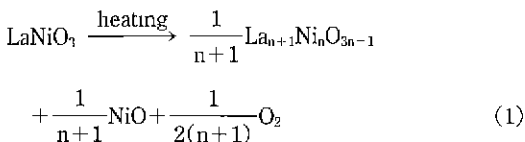


Fig. 3. Electrical resistivity of $LaNiO_3$ in air. (a) heat-pressed $LaNiO_3$ in O_2 at 900°C for 5 hours, (b) after Ram *et al.*¹⁾, (c) after Nigara *et al.*⁶⁾

에 따라 상전이가 일어나는 것으로 생각된다.

한편 $n=8$ 인 $La_9Ni_8O_{26}$ 인 상도 존재함이 HREM으로 Ram¹⁾에 의해 확인되었으나 $n=4$ 이상의 상은 XRD pattern이 $n=\infty$ 인 $LaNiO_3$ 상과 거의 같아 유무를 확인하기가 매우 어려웠기 때문에 $n=4$ 이상의 단일상을 얻으려 시도하지 않았다²⁾.

$La_4Ni_3O_{10}$ 상이 안정한 온도범위는 대체로 1143 K~1370 K이며 $La_3Ni_2O_7$ 인 경우에는 약 1373 K~1473 K인 것으로 생각된다.

따라서 위 실험결과로부터 얻은 조건을 토대로 $La_4Ni_3O_{10}$ 과 $La_3Ni_2O_7$ 상의 단일상을 제조하고자 한다.

3.1. $LaNiO_3$

$LaNiO_3$ 상은 homologous series상 중에서 가장 낮은 symmetry를 갖는 상으로서 온도에 따라 높은 symmetry의 상($La_4Ni_3O_{10}$ 과 $La_7Ni_6O_{21}$ 은 orthorhombic, La_2NiO_4 는 tetragonal)으로 전이하려는 성질이 있다.

그러므로 순수한 $LaNiO_3$ 상을 얻기 위해서는 저온이 유리하며(약 1123 K 이하) atomic ratio가 La/Ni: 1인 시료를 1103 K에서 70시간 동안 하소하여 소성하였으나 소성밀도가 이론밀도의 약 40%에 불과하였다. 소성밀도를 높이기 위해 Hot Pressing 방법으로 1123 K에서 200 kg/cm²로 가압소성한 시편은 XRD로 다른 상은 거의 검출할 수 없었으며 소성밀도는 이론밀도의 약 60%였다.

따라서 본 실험에서는 Hot Pressing 방법으로 전기전도도 측정 시편을 제조하였다.

Fig. 3은 $LaNiO_3$ 의 전기전도도 측정결과이며 Ram¹⁾, Obayashi¹⁰⁾와 Nigara⁶⁾의 것과 비교하였다. 그 결과는 상온에서 약 $10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 로 Ram과 Obayashi의 측정결과와 잘 일치하였으며 금속성 전도특성을 띠었다. La-

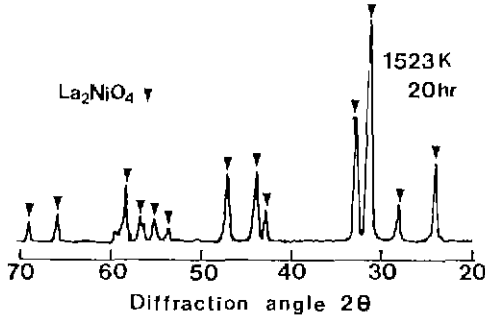


Fig. 4. X-ray powder patterns of single phase La_2NiO_4 .

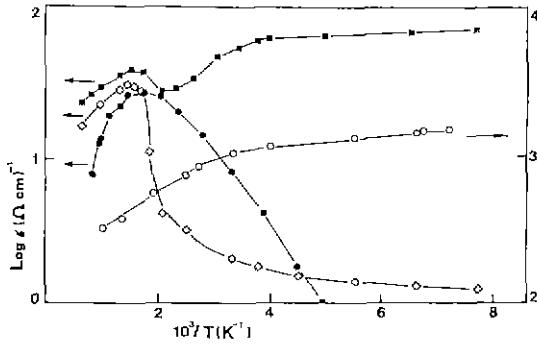


Fig. 5. Electrical resistivity of La_2NiO_4 in air.

NiO_3 의 금속성 전도특성은 Ni-O-Ni간의 강한 결합으로 low spin 상태의 $\text{Ni}^{3+}(t_{2g}^6 e_g^1)$ 과 $\text{O}^{2-}(2P\sigma, 2P\pi)$ 간 band overlap($3e_g-2p\sigma$ 또는 $3t_{2g}-2p\pi$)으로 일부분만이 전자로 채워진 itinerant $\sigma^*x^2-y^2$ band 형성에 기인하는 것으로 설명된다¹¹. Nigara의 결과(Fig. 3(c))는 본 실험결과와 일치하지 않았다. 그 이유는 Nigara의 측정 시편은 1373 K에서 소성 후 안정온도에서 소결하여 제조한 것으로 소성온도에서 LaNiO_3 보다 더 높은 symmetry의 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 등 다른 homologous 상으로 전이된 것이 소결을 통해 LaNiO_3 로 재합성되기가 어려워 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 등의 상이 그대로 남아있기 때문으로 추정된다.

3.2. La_2NiO_4

1523 K에서 20시간 동안 하소하여 합성한 La_2NiO_4 의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었고 이 결과는 Wold¹²의 실험결과와 잘 일치하였다. Fig. 5는 전기전도도 측정 결과로 약 600 K에서 반도체-금속 전도특성 전이가 일어났고 Rao⁷ 등의 결과와 일치하였으며 300~500 K 구간에서 구한 활성화에너지는 0.048 eV로 Gervais¹³ 등의 0.05 eV와 비슷하였다.

La_2NiO_4 상의 반도체-금속 전도특성 전이는 basal

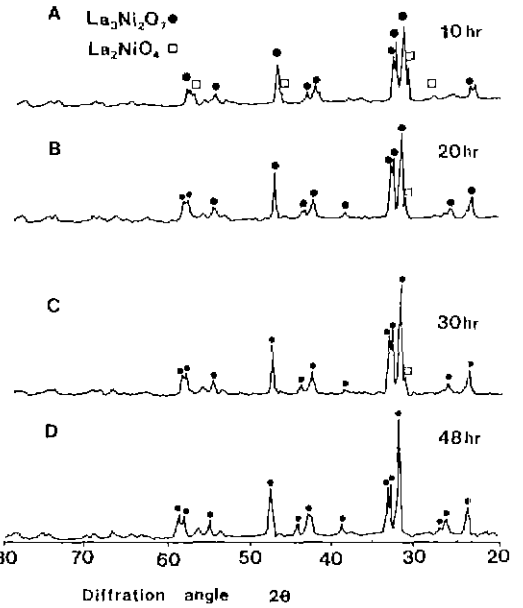


Fig. 6. Temperature dependence of electrical conductivity for $\text{La}_{n-1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \dots$) in air. ●; $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, ◇; $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, ■; $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, ○; LaNiO_3

plane의 특성으로, tetragonal field splitting으로 basal plane의 half-filled $\sigma^*x^2-y^2$ band가 분리되어 energy gap (E_g)이 존재하게 되고 그 결과 반도체 전도특성이 나타난다. 이때의 energy gap의 크기는 앞의 활성화에너지 결과로부터 약 0.048 eV인 것을 알 수 있었다. 그리고 Ni^{3+} 의 d_x^2 전자궤도의 극치화로 일어난 Ni^{2+} 의 octahedron의 tetragonal distortion($c/a > 1$)이 온도상승에 따라 증가하고 이에 따라 $\sigma^*x^2-y^2$ 의 전자가 비국지화되어 E_g 는 감소한다. 따라서 약 650 K에 이르면 E_g 값은 0이 되고 반도체-금속 전도특성 전이가 일어난다^{14,15}.

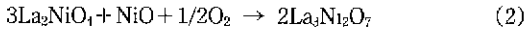
3.3. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

Atomic ratio가 La/Ni : 3/2인 시료를 1373~1523 K에서 열처리하였을 때 대부분이 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 으로 존재하였으나 La_2NiO_4 상도 함께 존재하였다. 이러한 원인은 homologous series상들이 intergrowth에 의해 형성되며 상 경계면이 서로 크기와 구조가 유사하여 값이 서로 다른 상들이 공존할 수 있기 때문이다¹⁶. 단일상 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 을 얻을 수 있는 실험조건을 결정하기 위해 atomic ratio La/Ni : 3/2인 시료를 1423 K에서 여러시간(10~72시간) 동안 열처리한 결과, 시간에 따라 La_2NiO_4 상이 감소하고 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 상의 양이 증가됨을 XRD로 확인하였다(Fig. 6).

Table 1. X-ray Powder Diffraction Indices of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ Sintered at 1432 K for 72 hours $\lambda = 1.5405$

Drennen <i>et al.</i> ²⁾				This work		
2 θ	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	h k l	I/I ₀	2 θ	$d_{\text{calc}}(\text{\AA})$	I/I ₀
23.559	3.773	1 1 1	16	23.593	3.7676	22
26.008	3.423	0 0 6	8	26.029	3.4203	11
26.602	3.348	1 1 3	4	26.616	3.3462	7
31.888	2.804	1 1 5	100	31.896	2.8033	100
32.813	2.727	0 2 0	47	32.843	2.7246	42
33.138	2.701	2 0 0	51	33.174	2.6982	36
38.590	2.331	1 1 7	8	38.620	2.3293	6
42.337	2.133	0 2 6	26	42.361	2.1318	12
42.609	2.120	2 0 6	23	42.647	2.1182	13
46.256	1.961	1 1 9	18	46.281	1.9600	4
47.329	1.919	2 2 0	30	47.368	1.9175	16
54.904	1.6708	3 1 3	3	54.649	1.6780	10
57.999	1.5888	1 3 5	30	58.007	1.5886	16
58.414	1.5785	3 1 5	15	58.462	1.5773	13

이러한 사실은 초기에 존재하던 La_2NiO_4 상과 NiO 상이 아래 반응식을 따라 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 상으로 합성되었음을 알 수 있다.



이에 따라 La/Ni : 3/2인 시료를 1423 K에서 72시간 동안 하소하여 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 단일상을 합성할 수 있었고 XRD 결과를 Fig. 2(B)에 나타내었다.

이 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 상의 d 값(단위로 격자상수 : $a = 5.395\text{\AA}$, $b = 5.449\text{\AA}$, $c = 20.556\text{\AA}$)을 Drennen²⁾ 등($a = 5.402\text{\AA}$, $b = 5.453\text{\AA}$, $c = 20.537\text{\AA}$)의 값과 비교하여 Table 1에 나타내었고 그 결과는 잘 일치하였다.

Atomic ratio La/Ni : 3/2인 시료를 1423 K에서 72시간 열처리하여 합성한 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 분말을 같은 온도에서 30시간 동안 소성하여 제조한 시편의 밀도는 이론밀도의 약 75% 정도이고 측정된 전기전도도 값을 Fig. 5에 나타내었다.

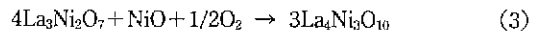
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 상은 약 650 K 이하에서는 반도체 전도특성을 띄며 이때 비저항은 La_2NiO_4 보다 온도에 따라 더 급속히 감소하였다. 650 K 이상에서 급속성 전도특성을 띄었고 Odier⁶⁾의 실험값과 다소 차이는 있으나 정성적으로 유사한 결과를 보였다. 그리고 Fig. 5로부터 구한 활성화 에너지는 $125\text{ K} < T < 250\text{ K}$ 에서 0.003 eV, $400\text{ K} < T < 550\text{ K}$ 에서는 0.268 eV이었다. 이와같이 활성화에너지가 온도영역에 따라서 큰 차이값을 나타내는 것은 각각의 경우에서 전기전도도 mechanism이 다름을 의미한다고

볼 수 있다. 400 K에서 550 K의 온도 영역에서의 전도 mechanism은 La_2NiO_4 상에서와 같이 해석될 수 있으나 $125\text{ K} \sim 250\text{ K}$ 범위에서의 낮은 활성화에너지에 대한 해석은 현재로서는 규명이 앞둔 상태이고 좀더 연구를 필요로 한다.

4.4. $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 상을 합성하기 위해 atomic ratio : 4/3의 시료를 1143 K~1370 K에서 20시간 동안 하소한 결과 약 1353 K에서 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 이 가장 많이 존재하였으나 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 상과 La_2NiO_4 상이 공존하였다. 이 원인은 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 상의 경우와 마찬가지로 homologous series상들의 상경계면이 서로 크기와 구조가 유사하기 때문이다.

단일상 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 상을 얻을 수 있는 실험조건을 결정하기 위해 atomic ratio : 4/3인 시료를 1353 K에서 여러시간(30~120시간) 동안 하소하였다. 그 결과 초기에 공존하였던 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 상과 La_2NiO_4 상이 시간에 따라 점차 감소하고 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 상의 양의 증가되었다. 이러한 사실은 초기에 공존하였던 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 및 La_2NiO_4 상이 아래의 반응식 (3) 또는 (2)→(3)의 반응 경로를 통해 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 상으로 합성되었음을 보여준다.



이러한 결과로 atomic ratio La/Ni : 4/3인 시료를 1353 K에서 120시간 동안 하소하여 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 단일상을 합

Table 2. X-ray Powder Diffraction Indices of $\text{La}_4\text{Ni}_5\text{O}_{10}$ Sintered at 1353 K for 120 hours

Seppanen <i>et al.</i> ²⁾				This work		
2θ	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	h k l	I/I ₀	2θ	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	I/I ₀
23.286	3.817	1 1 1	14	23.343	3.074	16
25.005	3.558	1 1 3	4	25.062	3.5500	5
25.426	3.500	0 0 8	8	25.492	3.4911	12
32.242	2.774	1 1 7	100	32.294	2.7697	100
32.702	2.736	0 2 0	31	32.770	2.7305	40
33.013	2.711	2 0 0	30	33.079	2.7057	43
41.905	2.154	0 2 8	15	41.958	2.1514	19
42.161	2.1415	2 0 8	9	42.175	2.1408	14
45.363	1.9975	2 0 1 0	5	45.4471	1.9930	13
47.193	1.9242	2 2 0	35	47.217	1.9233	43
54.382	1.6856	2 2 8	6	54.431	1.6842	8
57.089	1.6120	0 2 1 4	5	57.033	1.6134	8
58.127	1.5856	1 3 7	18	58.123	1.5857	20
		2 2 1 0				
58.548	1.5752	3 1 7	13	58.532	1.5756	15

성할 수 있었다. 이 시료의 XRD 결과를 Fig. 2(C)에 나타내었고, d 값(단위포 격자상수; $a=5.412\text{Å}$, $b=5.461\text{Å}$, $c=27.929\text{Å}$)을 Seppanen⁹⁾의 측정값($a=5.413\text{Å}$, $b=5.465\text{Å}$, $c=27.968\text{Å}$)과 비교하여 Table 2에 나타내었으며 그 값은 잘 일치하였다⁹⁾.

Fig. 5는 합성된 $\text{La}_4\text{Ni}_5\text{O}_{10}$ 시료를 1353 K에서 30시간 동안 하소하여 소성한 시편의 전기전도도 측정 그래프이다. 이 시편의 밀도는 이론밀도의 60% 정도였다.

전도특성은 30 K의 온도에서부터 상안정 온도까지의 전 온도구간에서 금속성 전도특성을 보였다. 특히 300 K에서 약 600 K 사이의 온도구간에서 비정상적 전도특성을 Nigara 등은 산소 이온의 손실로 인한 것으로 설명하였다. 따라서 본 실험에서는 이러한 실험을 방지하기 위하여 산소를 흘려 보내면서 같은 온도구간에서 전기전도도를 측정하였으나 결과는 대기 분위기에서의 전도특성과 동일하였고 아직까지 그 원인이 정확하게 밝혀지지 않고 있다.

Homologous series $\text{La}_{n-1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \dots, \infty$)상들의 전도특성은 650 K 이상의 온도에서(Fig. 5), n 값이 증가함에 따라 전기전도도가 증가함을 볼 수 있다. 그 원인은 n 값이 클수록 Ni^{2+} 이온수에 비해 상대적으로 Ni^{3+} 이온수가 증가하여 자유 전자수가 증가하기 때문인 것으로 볼 수도 있으나, Ram의 실험에 의하면 LaSrNiO_4 는 Ni 이온이 3+ 상태로 존재하지만 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 이나 $\text{La}_4\text{Ni}_5\text{O}_{10}$ 보다 높은 비저항을 보였다¹⁾. 이로 미루어 보아

n 값의 증가에 따른 전기전도도의 증가는 n 값의 증가에 따라 LaNiO_3 층의 수가 증가하게 되어 La_2NiO_4 의 2차원적 전도특성이 LaNiO_3 의 3차원적 전도특성으로 바뀌게 되어 전기전도도가 증가한다고 볼 수 있다

4. 결 론

Homologous series를 갖는 La-Ni-O계 화합물의 상전이 및 전기전도 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LaNiO_3 화합물은 약 1120 K까지 안정하며 이 온도 이상에서는 다른 homologous series($n < \infty$, n ; 자원수)상과 NiO로 상분해된다.
2. $\text{La}_4\text{Ni}_5\text{O}_{10}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 화합물은 각각 1350 K, 1420 K에서 그리고 La_2NiO_4 화합물은 1500 K 이상의 온도에서 상이 안정하다.
3. 저온(30 K)에서부터 각 상의 상안정 온도까지 범위에서 비저항 측정 결과 LaNiO_3 와 $\text{La}_4\text{Ni}_5\text{O}_{10}$ 화합물은 전 측정 온도구간에서 금속성 전도특성을 띄었고 특히 $\text{La}_4\text{Ni}_5\text{O}_{10}$ 은 300 K~600 K의 범위에서 비정상적인 비저항 변화 현상이 나타났다.
4. La_2NiO_4 와 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 화합물은 650 K 근처에서 반도체-금속 전도특성 전이가 일어나며 반도체 영역의 La_2NiO_4 의 활성화에너지는 본 실험결과 약 0.048 eV이었고 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 의 경우는 $125\text{ K} < T < 250\text{ K}$ 에서 0.003 eV, 400

$K < T < 550$ K에서는 0.286 eV의 값을 각각 나타내었으며 다같이 Ni^{2+} 의 d전자에 의한 결과이므로 n-type의 반도체로 볼 수 있다.

5. 온도에 따른 비저항의 결과로부터 homologous series $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ 에서 n가 커짐에 따라 전기전도도 증가한다는 사실을 발견했고 이로부터 전도 mechanism이 이제까지의 생각과는 달리 단순히 천이금속의 전자기에만 의존하는 것이 아니라 구조상의 $LaNiO_3$ 층의 수와도 관계가 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 88년도 문교부 신소재 분야 연구 지원(Ministry of Education Research Fund Advance & Material)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사를 드리는 바입니다.

REFERENCES

1. R.A. Moham Ram, L. Ganapathi, P. Ganguly and C.N. R. Rao, "Evolution of Three-Dimensional Character across the $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ Homologous Series with Increase in n," *J. Sol. Stat. Chem.*, **63**, 139-147 (1986).
2. J. Drennen, C.P. Tavares and B.C.H. Steele, "an Electron Microscope Investigation of Phases in the System La-Ni-O," *Mat. Res. Bull.*, **17**, 621-626 (1982).
3. P. Ganguly and C.N.R. Rao, "Electron Transport Properties of Transition Metal Oxide Systems with the K_2NiF_4 structure," *Mat. Res. Bull.*, **8**, 405 (1973).
4. K.K. Singh, P. Ganguly, and J.B. Good Enough, "Unusual Effects of Anisotropic Bonding in Cu(II) and Ni(II) Oxides with K_2NiF_4 Structure," *J. Solid State Chem.*, **52**, 254 (1984).
5. O.M. Parkash, "Electrical and Magnetic Properties of the System $LaNi_{1-x}F_xO_3$," *Proc. Indian Acad. Sci.*, **87A**, 331 (1978).
6. Y. Nigara, P. Odier and A.M. Anthony, *Science of Ceramics* 11, 551, Ed The Swedish Society of Ceramics Stockholm (1981).
7. P. Ganguly and C.N.R. Rao, "Electron Transport Properties of Transition Metal Oxides System with the K_2NiO_4 Structure." *Mat Res Bull.*, **8**, 405-412 (1973).
8. M. Seppanen, "Crystal Structure of $La_4Ni_3O_{16}$," *Scand. J. Metal.*, **8**, 191-192 (1979).
9. M. Seppanen and M.H. Tikkanen, "On the Compound $La_2Co_3O_{16}$," *Acta Chem. Scand.* **A30**, 389-390 (1976).
10. H. Obayashi and T. Kudo, Some Crystallographic, "Electric and Thermochemical Properties of the Perovskite-Type $La_{1-x}M_xNiO_3$ (M: Ca, Sr and Ba)," *Japan. J. Appl. Phys.*, **14**(3), 330-335 (1975).
11. J.B. Goodenough and P.M. Raccach, "Complex vs Band Formation in Perovskite Oxides," *J. Phys.*, **36**(3), 1031-1032 (1965).
12. A. Wold and R.J. Aronoff, "Preparation and Crystallographic Properties of the System $LaMn_{1-x}Ni_xO_{3n+1}$," *J. Phys. and Chem. Solids.* **9**(2), 176 (1959).
13. F. Gervais and P. Odier, "Plasmon Behavior at the Semiconductor-Metal Transition in La_2NiO_4 and $La_3Ni_2O_7$," *Sol. Stat. Commun.*, **56**(4), 371-374 (1985).
14. C.N.R. Rao *et al.*, "Crystal Structure and Semiconductor-Metal Transition of the Quasi-Two-Dimensional Transition Metal Oxide La_2NiO_4 ," *J. Sol. Stat. Chem.*, **51**, 266-269 (1984).
15. J.B. Goodenough and S. Ramassha, "Further Evidences for the Coexistence of Localized and Itinerant 3d Electrons in La_2NiO_4 ," *Mat. Res. Bull.*, **17**, 389-390 (1982).
16. J. Gopalakrishnan, A. Ramanan and C.N.R. Rao, "A Homologous Series of Recurrent Intergrowth Structures of the Type $Bi_4A_{m-n-2}B_{m+n}O_{3(m+n)+x}$ Formed by Oxides of Aurivillius Family," *J. Sol. Stat. Chem.*, **55**, 101-205 (1984).