

n = 3인 Ruddlesden-Popper형 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 Small polaron Hopping 전도 (II)

정우환[†] · 이준형* · 손정호**

호원대학교 전기전자정보공학부

*경북대학교 무기재료공학과

**가야대학교 보석신소재공학부

(2002년 8월 3일 접수; 2002년 9월 16일 승인)

Small Polaron Hopping Conduction of n = 3 Ruddlesden-Popper Compound $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ System (II)

Woo-Hwan Jung[†], Joon-Hyung Lee* and Jeong-Ho Sohn**

Division of Electrical, Electronic and Information Engineering, Howon University, Chunbuk 573-930, Korea

*Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

**School of Gem and New Materials Engineering, Kaya University, Kyungpook 717-800, Korea

(Received August 3, 2002; Accepted September 16, 2002)

초 록

Mn계 층상 perovskite 세라믹스 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 전기저항 및 열기전력의 온도의존성을 측정하였다. 실험결과 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 전기전도는 Emin-Holstein의 단일 small polaron model에 의하여 이루어지고 있었다. Curie 온도이상의 small polaron hopping 영역에서의 열기전력 측정결과는 이론적인 Mn^{4+} 가전자 관점에서 예측되었던 열기전력 측정 결과와 거의 동일하였다. 이 실험결과 역시 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전기전도가 small polaron에 의하여 이루어지고 있음을 의미한다.

ABSTRACT

Electrical resistivity and thermoelectric power measurements on Mn-based $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ with layered perovskite structure as functions of temperature are presented. The experimental results demonstrate that the electronic transport in $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ is well described by the Emin-Holstein adiabatic small polaron model. The thermoelectric power data in the small polaron regime above Curie temperature is nearly equal to that predicted by nominal Mn^{4+} valence arguments. This indicates that transport involves small polaron hopping.

Key words : Adiabatic, Non-adiabatic, Hikes formula, Small polaron, Thermoelectric power

1. 서 론

최근 차세대 메모리 소자를 개발하기 위하여 고속에서 읽기 및 쓰기가 가능한 DRAM과 같이 고 집적화 할 수 있는 새로운 비휘발성 메모리인 MRAM(Magnetic Random Access Memory)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁷⁾ 이러한 MRAM에 대한 연구는 재료에서 발생하는 거대자기저항효과에 근간을 두는 것으로, 최근에는 거대자기저항효과에 대한 연구는 실용화 문제 이외에 강상관전자계의 새로운 이해라는 학문적 흥미를 유발시키고 있다. 거

대자기저항효과가 발생하는 물질 중 정공 첨가형 Mn계 perovskite 산화물 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R: 3^+ La, Pr and Nd, A: 2^+ Sr, Ca and Pb)가 최근 주목 받고 있다.¹⁻³⁾ 정공 (A^{2+} 이온)이 첨가되어 있지 않은 반자성 절연체(antiferromagnetic insulator) RMnO_3 에서는 거대자기저항효과가 발생하지 않으나, R-site에 정공 즉 A^{2+} 이온의 치환에 의하여 발생하는 $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ 의 증가는 금속-절연체 전이(metal-insulator transition)을 동반한 강자성-상자성 전이(ferromagnetic-paramagnetic transition)을 발생시키며, 이 전이 온도부근에서 거대자기저항 효과가 발생한다.¹⁻⁷⁾ $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 계에서 발생하는 금속-비금속전이를 동반한 거대자기저항효과는 일반적으로 이중교환작용(double exchange interaction)으로 설명되어져 왔으나, 최근 Milles^{6,7)}에 의하면 Curie 온도이하에서의 급격한 저항의 감소는 이중교환작용으로

[†]Corresponding author : Woo-Hwan Jung

E-mail : phdjung@sunny.howon.ac.kr

Tel : +82-63-450-7515 Fax : +82-63-453-6171

만 설명하기 어려우며, Mn e_g 궤도의 분열에 따른 Jahn-Teller 효과에 의하여 생성한 electron-phonon interaction을 함께 고려 하여야 한다고 보고하였다.

최근의 Mn계 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ perovskite에 관한 연구는 $(\text{R,A})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$)형의 Ruddlesden-Popper 층상산화물이 주목을 받고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 이는 $(\text{R,A})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ 세라믹스에서 역시 거대자기저항효과가 관측되었기 때문이다. 일반적 조성식이 ABO_3 인 perovskite에 비하여 Ruddlesden-Popper형 층상 perovskite는 $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n [= \text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ ($n=1, 2, 3$ 그리고 ∞)으로 표시 할 수 있으며, 여기서 $n=\infty$ 인 경우는 일반적 perovskite인 ABO_3 가 되며, $n=1$ 인 경우 K_2NiF_4 형 화합물이 된다. 이 구조는 ABO_3 층과 AO 층이 한층 걸러 한 층씩 쌓아 올라간 것이다. n 이 증가할수록 ABO_3 층이 n 수 만큼 겹쳐진 ABO_3 층과 단일 AO 층이 쌓아 올라가게 된다.^{15,16)} $n=1$ 인 소위 K_2NiF_4 형의 단층 세라믹스는 $n=\infty$ 인 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 세라믹스와 달리 금속성 또는 강자성을 나타내지 않는다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 반면 n 이 증가함에 따라 Mn계 세라믹스의 전기적 물성은 $n=\infty$ 의 ABO_3 형에 접근한다고 보고되고 있으며, $n=2$ 인 조성에서 최근 거대자기저항효과가 관측되었다.⁸⁻¹⁴⁾ 더욱이 $n=2$ 인 조성은 $n=\infty$ 인 조성에 비하여 작은 자장의 인가에도 불구하고 자기 저항비(MR ratio= $\Delta\rho=(\rho_{\text{applied}}-\rho_0)/\rho_0$) 여기서 ρ_{applied} 는 자장인가시의 저항 ρ_0 는 자장 비인가시의 저항을 나타낸다)가 매우 크다. 이는 Mn계 층상세라믹스가 제작상 어려움에도 불구하고 실용화에 청신호를 나타내는 것이다. 층상세라믹스는 이러한 실용화에 대한 기대 이외에도, 이방적 전도현상, 자기왜곡 그리고 이차원적 강자성배열등 학문적으로 매우 흥미 있는 현상을 내포하고 있다고 알려져 있다.⁸⁻¹⁴⁾

본 연구에서 보고하고자 하는 $n=3$ 인 조성 역시 $n=2$ 인 조성과 비슷한 효과를 나타낼 것으로 예측되나 체계적인 연구는 진행되어 있지 않다. $n=2$ 인 조성의 전도기구 역시 다수의 연구자들에 의하면 이중교환작용만으로는 설명이 불가능하며 강한 electron-phonon 작용을 고려하여야 한다고 보고하고 있다.^{8,9,12,13)} 이러한 시나리오를 긍정적으로 받아 드린다면 $n=2$ 또는 3인 조성의 Curie 온도이상의 전도기구는 열적으로 활성화(thermally activated)된 small polaron의 hopping¹⁷⁻¹⁹⁾ 가능성이 매우 높다. 본 연구에서는 Mn계 층상 perovskite 산화물 중 소외시 되어 왔던 $n=3$ 의 조성에 초점을 두고, $n=3$ 인 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ($\text{La}_{3-3x}\text{Sr}_{1+3x}\text{Mn}_n\text{O}_{10}$, $x=0.3$) 세라믹스를 제작, 전기전도 및 열기전력특성에 측정하여 $n=3$ 의 Mn계 층상세라믹스의 전도기구에 대하여 보고자 한다. 실제 $n=3$ 인 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전기전도는 열적으로 활성화된 small polaron이 전도를 지배하고 있는 것으로 본 연구진이 보고한바 있다.²⁰⁾ 그러나 이전의 연구결과에는 small polaron의 전도를 증명할 중요한 물리적 보조 변수들이 보고되어 있

지 않았다. 실제 전도 carrier의 이동도가 매우 작은 재료의 경우, 저항률 및 열기전력측정 결과로부터 얻어지는 물리적 보조 변수들은 전도 carrier의 실체를 판정하는데 매우 중요한 요소로 작용하게 된다. 따라서 본 연구에서는 이전 연구결과에서 보고되지 않았던 열기전력 및 저항률의 온도의존성으로부터 얻어지는 각종 data를 이용하여 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 전도 carrier가 small polaron임을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

$\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 출발물질로는 La_2O_3 , SrCO_3 그리고 MnCO_3 를 사용하여, 일반적인 고상 반응법으로 제작하였다. 혼합된 분말은 공기 중에서 1373 K, 24시간 하소하였으며, 하소된 분말은 재분쇄 후 1473 K, 24시간 재 하소하였다. 최종적으로 분쇄된 분말은 성형 후 공기 중에서 1673 K, 100시간 소결하였다. 분말의 x-선 측정결과 LSM는 체심정방정($I4/mmm$)구조를 나타내었으며, 실온에서의 격자상수는 $a=b=3.893$ 그리고 $c=28.177 \text{ \AA}$ 이었다. Mn^{4+} 의 양을 조사하기 위하여 potentiometric titration 방법을 이용하여 Mn^{4+} 의 양을 조사한 결과 LSM의 Mn^{4+} 양은 37% 정도였다.

열기전력측정은 액체질소 온도인 77 K에서부터 373 K 이하의 온도영역에서 일반적인 방법을 이용하였다. 직류 저항은 Keithley 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multimeter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류 4 단자 법으로 측정하였다. 또한 직류저항의 자장의 의존성을 측정하기 위하여 0.85 T의 자장을 인가하여 직류저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

이전 연구결과에서²⁰⁾ 보고한 것과 같이 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스는 120 K 부근에서 금속 절연체 전이를 나타내었으며, 음의 자기저항특성을 나타내었다. 120 K에서의 자기 저항비는 약 120%였다.

일반적으로 전도기구의 해석은 전도 carrier의 이동도에 따라서 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 carrier-phonon 작용이 존재하는 $0.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이하의 이동도를 나타내는 재료의 경우 전도기구는 다음과 같이 설명할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 만약에 재료내부에 강한 carrier-phonon interaction이 생성될 경우, 열 평형 상태에 존재하던 자유전자 또는 정공은 carrier-phonon interaction에 의하여 발생한 원자의 변위에 의하여 생성된 전위장벽에 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 경우를 small polaron이라 부른다. Small polaron에 의한 전기 전도는 고온영역에서는 열적 활성화된 hopping 전도에 의하여 이루어지나 저온에서는 금속적 거동을 나타내는 것으로 알려져 있다. Small polaron의 hopping기구는 크게 단열(adiabatic)과 비단열(non-adiabatic) hopping으로 대별할 수 있다.²¹⁻²³⁾

Emin과 Holstein에 의하면 단열 hopping의 경우 전도 carrier는 격자의 움직임보다 빨리 움직일 뿐 아니라, 주변 site간의 에너지가 동일하기 때문에 근접 site간의 hopping에 의하여 전도가 이루어진다. 이러한 경우 저항률의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²³⁻³⁰⁾

$$\frac{\rho}{T} = \frac{1}{ne\mu} \propto \frac{k_B}{ne^2 a^2 v_0} \exp\left(\frac{W_p}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

여기서 n 은 polaron의 밀도, e 는 전하량, μ 는 polaron의 이동도, a 는 hopping 거리(\approx polaron의 반경), k_B 는 Boltzmann 상수이다. 또한 식(1)에서 v_0 는 광학적 phonon 주파수이며, W_p 는 polaron의 결합 에너지이다. 전도 carrier가 격자의 움직임보다 빠르기 때문에 격자의 이완(lattice relaxation)이 발생하기 이전에 site 간의 수 차례의 전후 hopping이 발생하게 되며, 이때 전도 carrier의 운동에너지는 한 개의 rigid lattice의 band 폭의 절반에 해당하게 된다. 따라서 polaron의 hopping 에너지는 $W_H \approx W_p/2$ 로 표현할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 저항률의 온도의존성은 $\ln(\rho/T)$ 와 $1000/T$ 의 관계로 표현할 수 있다.

반면 비단열 hopping의 경우 저항률의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²³⁻³⁰⁾

$$\frac{\rho}{T^{3/2}} \approx \frac{k_B}{ne^2 a^2 J^2} \left(\frac{2\pi}{W_p k_B}\right)^{-1/2} \exp\left(\frac{W_p}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

여기서 h 는 Planck 상수이며, J 는 polaron band폭이다. 비단열 hopping의 경우 단열 hopping과 달리 저항률의 온도의존성은 $\ln(\rho/T^{3/2})$ 와 $1000/T$ 의 관계로 나타낼 수 있다. 비단열 hopping의 경우 전도 carrier의 움직임은 격자의 이완보다 느리기 때문에 단열상태에 비하여 polaron의 hopping 에너지가 크다.

Fig. 1에는 단열 hopping(a)과 비단열 hopping(b)시의 저항률의 온도의존성을 나타내었다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 200 K 이상의 온도영역에서 두 model에 의한 저항률의 온도의존성은 매우 직선적으로 fitting되고 있음을 알 수 있다. 그러나 직선 Arrhenius fitting시 얻어지는 선형상관계수(linear correlation coefficient) R^2 은 단열의 경우 0.9996, 그리고 비단열의 경우는 0.9974로 나타났으며, 선형상관계수 만을 고려할 경우 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전기전도는 단열 small polaron의 hopping이 전도를 지

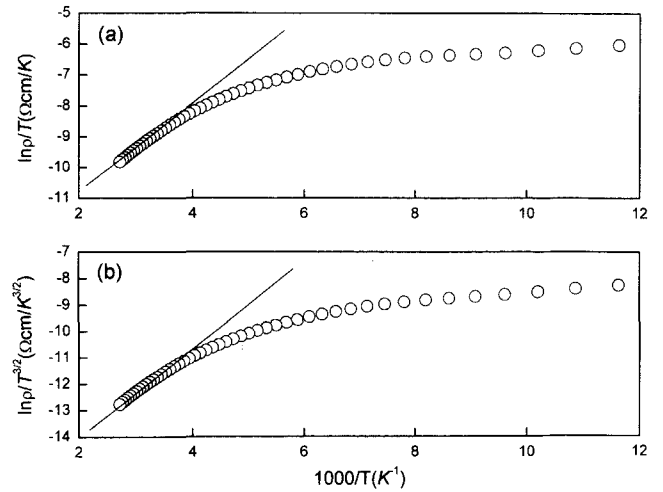


Fig. 1. Fits to high temperature resistivity measurements using both the adiabatic (a) and non-adiabatic (b) small polaron models. The solid lines represent the Arrhenius relation between resistivity and temperature.

배한다고 할 수 있다. 그러나 명확한 전도기구를 규명하기 위하여는 식(1)과 (2)에 표현된 각종 물리적 변수를 조사하는 것이 바람직 하리라 사료된다. Fig. 1(a)에서 표현된 단열 hopping 조건으로부터 얻어진 small polaron의 hopping energy $W_H=0.1$ eV였으나, Fig. 1(b)에서 표현된 비단열 조건으로부터 얻어진 small polaron의 hopping energy는 0.12 eV로 이전 설명한 것과 같이 비단열 hopping에 필요한 에너지가 큰 것으로 나타났다.

$\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 전기전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있음을 증명하는 좋은 방법은 격자정수의 크기와 small polaron의 hopping 거리를 비교하는 것이다. 식(1)에서 표현된 것과 같이 저항률의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor $\rho_{ex}=k_B/ne^2 a^2 v_0$ 는 $2.63 \times 10^{-6} \Omega\text{cm/K}$ 였다. 이전 보고²⁰⁾에는 $\rho_{ex}=3.8 \times 10^5 \Omega\text{cm/K}$ 으로 보고하였으나 이는 잘못된 표기로 본 연구에서 시정한다. $n=3$ 인 Mn계 perovskite 산화물의 v_0 는 정해져 있지 않으나, $n=\infty$ 인 Mn계 perovskite 산화물의 v_0 에 해당하는 Mn-O의 기본적 진동 mode가 1.7×10^{13} Hz로 보고되어 있기 때문에²¹⁾ $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 v_0 역시 10^{13} Hz 정도로 사료된다. 이론적인 polaron의 농도 n 은 La^{3+} 의 위치에 Sr^{2+} 의 치환에 의하여 생성된 정공의 농도로 가정하면 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 이론적 (nominal) polaron의 농도는 $7.02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 저항률의 온도의존성 식(1)으로부터 얻어진 pre-exponential factor, v_0 그리고 n 을 이용하여 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 small polaron의 hopping 거리를 계산한 결과, small polaron의 hopping 거리 a 는 7.1 Å 정도로 이는 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 a-b축의 거리 3.8 Å보다 크지만 c축의 거리 28 Å 보다는 작은 값이다. 실제

small polaron의 hopping은 최근접 사이트간에서 발생하기 때문에 small polaron의 hopping 거리는 a-b면간 거리 3.89 Å을 넘을 수 가 없을 것으로 사료된다. 만약에 이 가정이 본 연구에서도 적용된다면 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀의 전기 전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어 진다는 기본 조건을 만족하지 못하게 된다.

그러나 본 실험에서 사용한 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀가 단결정 이거나 단결정 박막인 경우는 시편전체에 이방성이 존재하기 때문에 a-b축 또는 c축의 전기전도가 다르게 나타난다. c축으로는 상호 작용력이 작게 작용하기 때문에 carrier의 이동이 어렵고, 따라서 전도는 a-b축으로 발생할 가능성이 높다. 그러나 본 연구에서 사용한 다결정의 경우 전도 hole은 Mn 3d-O 2p간의 혼합상태에 존재할 확률이 높기 때문에 실제 전도 격자간의 거리는 Mn 이온간의 거리 즉 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀의 평균격자거리의 $\sqrt{2}$ 배정도 즉 16 Å정도가 될 것으로 사료된다. 따라서 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀의 전도 carrier의 hopping 거리가 평균 격자간의 거리보다 작기 때문에 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀의 전기전도는 small polaron의 단일 hopping에 의하여 이루어 진다고 할 수 있다.

그러나 polaron의 전도기구를 단지 저항의 온도의존성으로만 판정한다는 것 자체가 어려우며, 실제 비단열 hopping이 발생하기 위하여서는 근접 hopping site간의 전자 전달요소(electron transfer integral)에 대한 몇 가지의 제한 요소가 만족 하여야 한다. 만약에 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀의 전기 전도가 비단열 small polaron에 의하여 이루어진다면 전자 전달요소 J(=polaron bandwidth)는 다음과 같은 조건을 만족하지않으면 안 된다.^{21,22)}

$$J \ll \phi = (2k_B T W_H / \pi)^{1/4} (h\nu / \pi)^{1/2} \quad (3)$$

Polaron bandwidth J는 식(2)에서 구할 수 있다. 반면 비단열 hopping의 저항률의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor $\rho_0 = (k_B / ne^2 a^2) (h / \pi J^2) (2\pi / W_{pk_B})^{-1/2} = 5.10 \times 10^{-8} \Omega \text{cm} / \text{K}^{1.5}$ 로 나타났으며, 이때 얻어진 polaron bandwidth J ≈ 0.085 eV였다. 그러나 식(3)의 우변의 ϕ 는 온도의 변화에 따라서 $\phi(300 \text{ K})$ 의 경우 0.024 eV, $\phi(1000 \text{ K})$ 의 경우 0.036 eV 정도로 전체온도범위에서 비단열 hopping 조건을 만족하지 못함으로 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀의 전기전도는 단일 small polaron의 hopping이 전도를 지배하고 있다고 사료된다.

지금까지 얻어진 단일 small polaron의 hopping 전도의 타당성을 조사하기 위하여 고온영역(T > T_C)에서의 열기전력 data를 정량적으로 해석하여 볼 필요가 있다. 재료가 다결정체인 경우 직류전도율은 입계 및 재료내부의 spin의 무질서등에 영향을 받게 될 가능성이 있으나, 열기전력은 직류전도에 비하여 이러한 요소에 민감하지 못하다. Small polaron에 의하여 전도가 이루어 질 경우 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{22,32,33)}

$$\alpha = \left(\frac{k_B}{e} \right) \left(\frac{E_\alpha}{k_B T} + \alpha_0 \right) \quad (4)$$

여기서 E_α는 열기전력의 활성화에너지이며 α₀는 전자 또는 정공의 운동에너지와 열 전달 과의 비례상수로 α₀ < 1인 경우는 small polaron의 전도가 발생하며, α₀ > 2인 경우는 일반적인 광범위 band 전도가 발생하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 광범위 band를 가지는 결정질세라믹스의 열기전력의 온도의존성 역시 식(4)으로 표현할 수 있다. 간단히 설명하면, 열기전력의 측정은 전하의 이동과 관계 있는 열의 흐름을 나타내는 것임으로, 일반적인 절연체에서의 열기전력의 측정으로 얻어지는 활성화에너지는 전도간극(energy gap)을 넘어가는 에너지이다. 따라서 광범위 band를 가지는 재료에서 관측되는 열기전력의 활성화 에너지는 직류전도에 필요한 에너지의 양과 동일하다. 그러나 small polaron의 hopping과 같이 narrow band 전도의 경우, 열기전력의 활성화에너지는 격자왜곡이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우에 생기는 에너지로 취급되기 때문에 에너지로 취급되기 때문에 직류전도에 필요한 활성화에너지에 비하여 매우 작다. Fig. 2에는 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 고온영역에서 직선관계가 이루어지고 있으며 이 직선으로부터 얻어진 E_α는 0.01 eV로 직류전도에서 얻어진 W_H에 비하여 매우 작음을 알 수 있다. 이와 같은 현상으로 볼 때 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀ 세라믹스의 전기전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있다고 사료된다.

열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 분리하여 해석할 수 있다. La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀ 세라믹스에서 관측된 열기전력은 spin에 의하여 지배 받는 요소 α_s와 전도 carrier에 의하여 지배 받는 α_c의 합으로 나타낼 수 있다. 자기적 질서가 존재하지 않는 경우, α_s는 온도에 의존하지 않는 상수로 존재하며, spin σ₁과 σ₀ 사이에 존재하는 carrier의 배열 entropy에 의하여 결정되어진다. 따라서

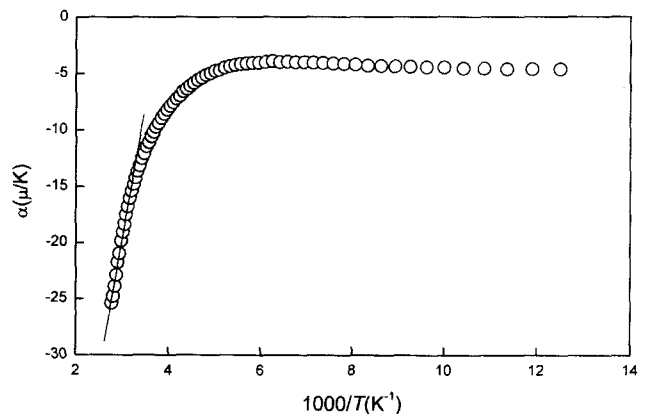


Fig. 2. Thermoelectric power as a function of temperature. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot.

spin에 의하여 지배 받는 요소 α_s 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.²¹⁾

$$\alpha_s = \left(\frac{k_B}{e}\right) \ln\left(\frac{2\sigma_1 + 1}{2\sigma_0 + 1}\right) \quad (5)$$

Mn계 세라믹스에서는 Mn site의 t_{2g} 전자와 e_g 전자간에는 강한 Hund 결합이 존재하게 되며 따라서 최근접 Mn site 간의 정공의 hopping은 $\sigma_1=3/2(\text{Mn}^{4+})$ 와 $\sigma_0=2(\text{Mn}^{3+})$ 에 서 발생함으로 $\alpha_s=-19.2 \mu\text{V/K}$ 이다.

반면 열기전력이 전도 carrier에 의하여 지배를 받는 경우 α_c 는 온도에 따라서 다음과 같이 나타낼 수 있다. 만약에 $(k_B T < E_\omega)$ 인 경우^{32,33)}

$$\alpha_c = \left(\frac{k_B}{e}\right) \left(\frac{E_e}{k_B T} + \alpha_0\right) \quad (6)$$

그리고 $(k_B T > E_\omega)$ 인 경우 열기전력은 Heikes에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$\alpha_{c,\infty} = \left(\frac{k_B}{e}\right) \ln\left(\frac{1-c_h}{c_h}\right) \quad (7)$$

여기서 c_h 는 정공의 농도 비이다. 따라서 열기전력 α 는, $\alpha(T) = \alpha_s T + \alpha_{c,\infty}$ 의 형태로 나타낼 수 있다. 열기전력을 고온까지 ($T \rightarrow \infty$) 외삽 하였을 경우 얻어지는 α_s 와 $\alpha_{c,\infty}$ 을 이용하여 전도기구를 추정 할 수 있다. Curie 온도영역에서 열기전력 data를 외삽법에 의하여 고온까지 fitting 얻어진 $\alpha_{c,\infty}$ 는 $-72 \mu\text{V/K}$ 이다. 그러나 spin-entropy에 의한 요소 $-19.2 \mu\text{V/K}$ 를 고려할 경우 실제 $\alpha_{c,\infty}$ 는 $-52 \mu\text{V/K}$ 정도이다. 정공의 치환량 즉 Sr^{2+} 의 치환량을 정공의 양으로 취급할 경우 계산적인 $\alpha_{c,\infty}$ 는 $-73 \mu\text{V/K}$ 로 실험치와 거의 정확히 일치하고 있다. 이는 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전기전도가 small polaron에 의하여 이루어 지고 있음을 증명하여주는 중요한 결과라 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전도기구를 규명하기 위하여 직류전도와 열기전력의 온도의존성을 조사하였으며, 실험결과를 기존에 제시된 small polaron hopping 이론과 비교 검토 하였다. 저항률의 온도의존성을 비단열 상태 및 단열 상태로 구분하여 비교 검토하였다. 외관적인 저항률의 온도의존성으로부터 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전도는 단열 및 비단열 상태 모두 적용되는 것으로 나타났으나, 저항률의 pre-exponential factor를 조사한 결과 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전도는 단열 small polaron hopping에 의하여 이루어 지고 있음을 알 수 있었다. 또한 열기전력의 온도의존성으로부터 관측된 활성화에너지가 저항률로부터 측정된 활성화 에너지에 비하여 상당히

작은 값을 나타내는 것 역시 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전도 carrier가 small polaron임을 증명하여 주는 주요인자라 사료된다. 열기전력 data를 정량적으로 분석한 결과 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 열기전력 data는 실험치와 이론치가 잘 일치 하고있음을 알 수 있었다. 이와 같은 실험결과는 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전도가 small polaron에 의하여 이루어 지고 있음을 의미한다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 한국 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2001-002-D00116).

REFERENCES

1. G. J. Snyder, C. H. Booth, F. Bridges, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley and T. H. Geballe, "Local Structure, Transport and Rare-earth Magnetism in the Ferrimagnetic Perovskite $\text{Gd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. B*, **55** 6453-59 (1998) and references therein.
2. J. W. Park, M. S. Kim, J. G. Park, I. P. Swainson, H. C. Ri, H. J. Lee, K. H. Kim, T. W. Noh, S. W. Cheong and C. H. Lee, "Study of Low-temperature Magnetic Properties of $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$," *J. Kor. Phys. Soc.*, **36** 412-16 (2000).
3. J. G. Park, M. S. Kim, H. C. Ri, K. H. Kim, T. W. Noh and S. W. Cheong, "Magnetic Properties of $\text{Pr}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ and $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Single Crystal," *Phys. Rev. B*, **60** 14804-08 (1999).
4. W. H. Jung, J. H. Sohn, J. H. Lee, J. H. Sohn, M. S. Park and S. H. Cho, "Alternating-current Electrical Properties of CaMnO_3 below Néel Temperature," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 797-801 (2000).
5. Y. D. Li, J. H. Zhang, C. S. Xiong and H. W. Liao, "Ferromagnetism and Magnetoresistance in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_{0.07}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 980-82 (2000).
6. A. I. Mills, "Cooperative Jahn-Teller Effect and Electron-Phonon Coupling in Stoichiometry and Electronic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. B*, **53** 8434-41 (1996).
7. A. I. Mills, "Orbital Ordering and Superexchange in Manganites Oxides," *Phys. Rev. B*, **55** 6405-08 (1997).
8. J. S. Zhou, J. B. Goodenough and J. F. Mitchell, "Unusual Thermoelectric Power of Single Crystal $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$," *Phys. Rev. B*, **58** R579-82 (1997).
9. C. D. Potter, M. Swiat, S. D. Bader, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, D. J. Miller, D. G. Hinks and J. D. Jorgensen, "Two-dimensional Intrinsic and Extrinsic Ferromagnetic Behavior of Layered $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Single Crystal," *Phys. Rev. B*, **57** 72-5 (1998).
10. H. Asano, J. Hayakawa and M. Matsui, "Preparation and Properties of Triple Perovskite $\text{La}_{3-3x}\text{Ca}_{1+3x}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ Ferromagnetic Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **71** 844-46 (1997).
11. H. Asano, J. Hayakawa and M. Matsui, "Magnetotransport in Perovskite Series $\text{La}_{n-nx}\text{Ca}_{1+nx}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ Ferromagnets," *Phys. Rev. B*, **57** 1052-56 (1998).

12. W. H. Jung, "Electrical Transport Properties of $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{1,4}\text{Mn}_2\text{O}_{7,07}$ System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [8] 843-47 (1999).
13. D. A. Argyriou, J. F. Mitchell, C. D. Potter, S. D. Bader, R. Lieb and J. D. Jorgensen, "Unconventional Magnetostriction in Layered $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_7$: Evidence for Spin-lattice Coupling above T_C ," *Phys. Rev. B*, **55** R11965-968 (1997).
14. M. Tokunaga, N. Miura, Y. Moritomo and Y. Tokura, "High-Field Magnetization and Magnetoresistance of $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_4$," *Phys. Rev. B*, **59** 11151-58 (1996).
15. J. H. Sohn, Y. Inaguma, M. Itoh and T. Nakamura, "Cooperative Dielectric Interaction of the Perovskite-related Layered Solid Solution System $\text{Sr}_{n+1}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2$ and ∞)," *Ferroelectrics*, **166** 149-58 (1995).
16. J. H. Sohn, Y. Inaguma, M. Itoh and T. Nakamura, "Cooperative Interaction of Oxygen Octahedra for Dielectric Properties in the Perovskite-related Layered Compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$, $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ and $\text{Sr}_{n+1}(\text{Sn}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$ and ∞)," *Mat. Sci. Eng.*, **B41** 50-4 (1996).
17. M. Jaims, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz and D. B. Chrisey, "High-temperature Thermopower in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ Films: Evidence for Polaronic Transport," *Phys. Rev. B*, **54** 11914-17 (1996).
18. S. Pal, A. Banerjee, E. Rozenberg and B. K. Chaudhuri, "Polaron Hopping Conduction and Thermoelectric Power in $\text{LaMnO}_{3+\delta}$," *J. Appl. Phys.*, **89** 4955-61 (2001).
19. G. Jakob, W. Westerburg, F. Martin and H. Adrian, "Small-Polaron Transport in $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. B*, **58** 14966-70 (1998).
20. W. H. Jung, "Small Polaron Hopping Conduction of $n=3$ Ruddlesden-popper Compound $\text{La}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 294-98 (2002).
21. E. Quenneville, M. Meunier, A. Yelon and F. Morin, "Electrical Transport by Small Polaron in $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$," *J. of Appl. Phys.*, **90** [4] 1891-97 (2001).
22. M. F. Hundley and J. J. Neumeier, "Thermoelectric Power of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: Inadequacy of the Nominal Mn^{3+/4+} Valence Approach," *Phys. Rev. B*, **55** [17] 11511-15 (1997).
23. Y. Sun, X. Xu and Y. Zhang, "Variable Range Hopping of Small Polaron in Mixed Valence Manganites," *J. Phys. Condense Matter*, **12** 10475-80 (2000).
24. A. Seeger, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, A. A. Mukhin, V. Yu Ivanov, A. M. Balbasov and A. Loid, "Charge Carrier Localization in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Investigated by ac Conductivity Measurements," *J. Phys. Condens. Matter*, **11** 3273-90 (1999).
25. W. H. Jung, "Evaluation of Motts Parameters for Hopping Conduction in $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ above T_C ," *J. Matre. Sci. Lett.*, **17** 1317-19 (1998).
26. W. H. Jung, "Electrical Transport Properties of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ (in Kor.)," *J. KIEEME.*, **14** [16] 376-82 (2001).
27. W. H. Jung, "Electrical Transport Properties and Magnetic Properties in $(\text{LaMn})_{1-\lambda}\text{O}_3$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 885-89 (1998).
28. W. H. Jung, "Magnetic and Transport Properties of $\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_{2,981}$," *J. Phys. Condens. Matter.*, **10** 8553-58 (1998).
29. W. J. Weber, C. W. Griffin and J. L. Bates, "Effects of Cation Substitution on Electrical and Thermal Transport Properties of YCrO_3 and LaCrO_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** 265-70 (1987).
30. P. Brahma, S. Banerjee, S. Chakraborty and D. Chakravorty, "Small Polaron and Bipolaron Transport in Antimony Oxide doped Barium Hexaferrites," *J. Appl. Phys.*, **88** 6526-28 (2000).
31. S. Wang, K. Li, Z. Chen and Y. Zhang, "Small-polaron Transport in the Zn-doped Colossal Magnetoresistance Materials $\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$," *Phys. Rev. B*, **61** 575-79 (2000).
32. T. T. M. Palsta, A. P. Ramirez, S. W. Cheong, B. R. Zegarski, P. Schiffer and J. Zaanen, "Transport Mechanisms in doped LaMnO_3 : Evidence for Polaron Formation," *Phys. Rev. B*, **56** 5140-07 (1997).
33. V. H. Crespi, L. Lu, Y. X. Jia, K. Khazeni, A. Zettle and M. L. Cohen, "Thermopower of Single-crystal $\text{Nd}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Pb})_x\text{MnO}_{3-\delta}$," *Phys. Rev. B*, **53** 14303-08 (1996).