

La_{2/3}TiO_{2.84} 세라믹스의 전기전도특성

정우환[†]

호원대학교 조명인테리어학과
(2004년 9월 7일 접수; 2004년 10월 5일 승인)

Electrical Transport Properties of La_{2/3}TiO_{2.84} Ceramic

Woo-Hwan Jung[†]

Department of Lighting Interior, Howon University, Chunbuk 573-930, Korea
(Received September 7, 2004; Accepted October 5, 2004)

초 록

본 연구는 입방정 La_{2/3}TiO_{2.84} 세라믹스의 전기전도율, 열기전력 그리고 자기적 특성에 대하여 조사하였다. 350 K 이하의 온도영역에서의 입방정 La_{2/3}TiO_{2.84} 세라믹스의 열기전력은 음으로 나타났다. 열기전력은 온도의 증가와 더불어 선형적으로 증가하여 $A+BT$ 의 형태로 표현가능 하였으며, Emin과 Wood가 제안한 모델과 잘 일치하였다. 이와 같은 열기전력의 온도의존성은 La_{2/3}TiO_{2.84} 세라믹스의 전도 carrier가 small polaron임을 의미한다. La_{2/3}TiO_{2.84} 세라믹스는 실온 이하의 특정온도에서 variable range hopping에서 small polaron hopping으로 변화하였다. 저온영역에서는 직류전도 기구해석은 Mott의 접근방식을 이용하였다. Mott의 보조변수 해석결과 Fermi면에서의 상태밀도 $[N(E_F)]$ 는 $3.18 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ 이었으며, 무질서에너지 W_d 는 0.93로 고온에서의 활성화 에너지 보다 매우 크다. 200 K와 300 K 온도 범위에서 $\log(\sigma T)$ 와 $1/T$ 의 직선 관계가 존재 하였으며, small polaron의 hopping energy는 0.15 eV였다.

ABSTRACT

The thermoelectric power, *dc* conductivity and magnetic properties of the cubic La_{2/3}TiO_{2.84} were investigated. The thermoelectric power was negative below 350 K. The measured thermoelectric power of La_{2/3}TiO_{2.84} increased linearly with temperature, in agreement with model proposed by Emin and Wood, and was represented by $A+BT$. Temperature dependence indicates that the charge carrier in this material is a small polaron. La_{2/3}TiO_{2.84} exhibited a cross over from variable range hopping to small polaron hopping conduction at a characteristic temperature well below room temperature. The low temperature *dc* conduction mechanism in La_{2/3}TiO_{2.84} was analyzed using Mott's approach. Mott parameter analysis gave values for the density of state at Fermi level $[N(E_F)] \approx 3.18 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$. The disorder energy (W_d) was found to be 0.93 eV. However, it was noted that the value of the disorder energy was much higher than the high temperature activation energy. The exist linear relation between $\log(\sigma T)$ and $1/T$ in the range of 200 to 300 K, the activation energy for small polaron hopping was 0.15 eV.

Key words : *dc* conductivity, Mott's parameter, Small polaron, Variable-range hopping

1. 서 론

Cu계 perovskite 산화물에서 고온초전도 현상이 발견된 이후, 천이금속(transition metal)을 포함하는 perovskite형 혼합가(mixed valence) 산화물의 전기전도, 자성 및 전자구조의 변화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 3d 천이금속 산화물의 광범위한 연구에도 불구하고, 아직까지 많은 의문점이 대두되고 있으면 있다.¹⁻⁵⁾ 그 중에서 3d band의 부분적 충전에 따른 금속-절연체 전이(Metal-Insulator Transition, MIT)의 발견은 기존의 연구되

었던 천이금속 산화물의 전자상태의 재 고려라는 기회를 제공하게 되었다. 이러한 3d천이금속에서의 금속-절연체 전이의 발생은 기존에 전도기구조로 제시되었던 단순 one-electron band model에서의 전도대역 band폭의 변화 이외에도 전자간의 상관관계(electron correlation)라는 새로운 개념을 도입하는 계기가 되었다.

3d 천이금속 산화물 중 가장 간단한 전자구조를 가진 Ti을 기초로 하는 산화물이 오래 전부터 주목받고 있다. R_{1-x}A_xTiO₃⁶⁻¹¹⁾ (R: trivalent rare earth, A: divalent alkaline earth)는 Ti⁴⁺/Ti³⁺ 혼합 전자가 산화물로 대표적인 3차원 전자 상관관계(three dimensional electron correlation system) 재료이다. 이 계의 중요한 특징은 A 이온의 치환에 의하여 band 충전도 및 폭이 동시에 변화하는 것이다. R_{1-x}A_xTiO₃의 모 물질인 RTiO₃는 R 이온의 종류에 관계없이 절

[†]Corresponding author : Woo-Hwan Jung
E-mail : phdjung@mail.howon.ac.kr
Tel : +82-63-450-7515 Fax : +82-63-450-7115

연체적 특성을 나타내며,¹¹⁾ R 이온의 반경이 감소함에 따라 격자구조의 왜곡이 증가하여 Ti-O-Ti 결합각이 180°에서 멀어지게 된다. R_{1-x}A_xTiO₃의 전도대역은 Ti3d (t_{2g})와 O 2p 궤도로 구성되어 있기 때문에 Ti-O-Ti 결합각의 감소는 전도대역의 one-electron band폭의 감소를 가져오게 된다. 만약에 R³⁺ 이온에 A²⁺의 이온을 치환은 Ti⁴⁺의 증가를 (Ti³⁺의 감소) 초래하게 되며 이로 인하여 금속성을 나타내기도 한다.⁶⁻¹¹⁾

Ti⁴⁺/Ti³⁺ 혼합 전자 가를 가진 R_{1-x}A_xTiO₃ 이외에도 SrTiO_{3.8} 및 CaTiO_{3.8} 등 산소 결손에 의한 전자 doping 효과가 있는 단순 3d 산화물의 물성의 변화에 대한연구가 주목받고 있다. 화학 양론적인 SrTiO₃는 대표적인 강유전체로 높은 유전율과 37 K 부근에서 quantum paraelectric 전이를 나타낸다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 이러한 전이는 polaron과 bipolaron이 깊은 관계가 있을 것으로 보고되고 있다. 그러나 소수의 산소의 결손이 발생한 SrTiO_{3.8}의 경우 초전도 현상이 발생하며, CaTiO_{3.8}의 경우 금속-절연체 전이가 발생하기도 한다. 화학 양론적인 SrTiO₃ 및 CaTiO₃가 높은 전기저항을 가진 절연체 임에도 불구하고 극소량의 산소 결손 SrTiO_{3.8} 및 CaTiO_{3.8} 등에도 초전도현상 및 금속-절연체 전이가 발생하는 것은 소량의 전자 doping에 의하여 electron band 구조의 변화 및 전자상관 관계가 동시에 변화하는 것을 의미한다.

본 연구에서는 SrTiO_{3.8} 및 CaTiO_{3.8} 등과 동일한 Ti⁴⁺/Ti³⁺ 혼합 전자 가를 가진 La_{2/3}TiO_{3.8}의 전기적특성 및 자성에 대하여 보고하고자 한다. 화학 양론적 La_{2/3}TiO₃의 전기적 특성은 La_{2/3}TiO₃-SrTiO₃ 또는 La_{2/3}TiO₃-CaTiO₃ 고용체의 유전이완 특성 및 마이크로파 유전특성이 보고되어 있다.¹⁵⁾ 최근 Park 등¹⁶⁾은 La_{2/3}TiO₃에 Pr³⁺, Al³⁺ 등을 치환에 의한 발광특성에 대하여 보고한적은 있으나, La_{2/3}TiO₃ 단독의 전기적 특성에 대하여서는 보고되어 있지 않다. Park¹⁶⁾ 등에 따르면 pyrochlore 구조의 La₂Ti₂O₇와 perovskite 구조의 La_{2/3}TiO₃의 경우 주로 가시광선영역에서 발생하는 광전류는 La³⁺ 혹은 Ti⁴⁺ 사이의 charge 전도에 관여하며, 이로 인한 유전성으로 인하여 La₂Ti₂O₇:Pr과 La_{2/3}TiO₃:Pr의 저전압 구동 황색 형광체로 응용가능하다고 보고하고 있다.

La_{2/3}TiO₃는 결정학적으로 A-site 이온의 1/3 결손에 의한 의사 2차원적 (quasi-two-dimensional)구조를 가지는 것으로 알려져 있기 때문에 정량적 La_{2/3}TiO₃의 제작은 불가능한 것으로 알려져 있다. Abe 등¹⁷⁾에 의하며 처음 보고된 La_{2/3}TiO_{3.8}는 환원분위기에서 제작시 발생하는 산소 결손 양에 따라 결정구조가 의사 2차원적 사방정, 정방정 그리고 입방정으로 변화한다고 알려져 있다. 만약에 La_{2/3}TiO_{3.8}가 SrTiO_{3.8} 및 CaTiO_{3.8} 등과 같이 동일한 Ti⁴⁺/Ti³⁺ 혼합 전자 가를 가짐에도 불구하고 SrTiO_{3.8} 및 CaTiO_{3.8} 등과 다른 전기적 물성을 나타낸다면 단순히 전도 carrier

의 doping만이 금속-절연체 전이 또는 초전도 현상을 야기시키는 것이 아님을 나타내는 중요한 증거라고 사료된다. 따라서 La_{2/3}TiO_{3.8}는 Ti를 기본으로 하는 3d 전이금속 산화물의 전기전도 해석에 매우 유용한 정보를 제공할 것으로 사료 된다. 따라서 본 연구는 입방정 La_{2/3}TiO_{3.8}을 제작, 전기전도도, 열기전력 및 자기적 특성을 측정하고, 그 결과를 각종 이론 식과 비교 분석하여 입방정 La_{2/3}TiO_{3.8}의 전도 carrier의 특성을 조사 보고하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

시편은 일반적인 고상반응법을 이용하여 제작하였다. 출발원료는 La₂O₃ 및 TiO₂ (5 N)를 사용하였으며, La₂O₃는 1373 K에서 12시간 열처리 후 사용하였다. 혼합된 분말은 1373 K에서 24시간 공기 중에서 열처리 후 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 성형 후 1623 K에서 24시간 수소가스 중에서 열처리 하였다. 소결체의 산소 결손 양 및 양이온 결손양은 TGA분석 및 EPMA를 사용하여 결정하였다. 산소결손양은 δ≈0.16으로 나타났으며 양이온 결손은 거의 발견되지 않았다. 따라서 본 실험에서 사용한 시편의 조성식은 La_{2/3}TiO_{2.84}로 나타낼 수 있다.

열기전력의 측정은 액체질소 온도인 77 K에서 373 K 이하의 온도영역에서 일반적인 방법으로 측정하였다. 직류 저항은 Keithley 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multi-meter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류 4단자 법으로 측정하였다. 자기모멘트는 Quantum Design사의 MPMS SQUID를 사용하여 300 K부터 4.2 K까지 냉각 후 (zero field cooling) 1T의 자장을 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분말 X-선 측정결과 La_{2/3}TiO_{2.84}의 결정구조는 입방정이었으며, 실온에서의 격자상수는 a=3.899 Å이었다. Fig.

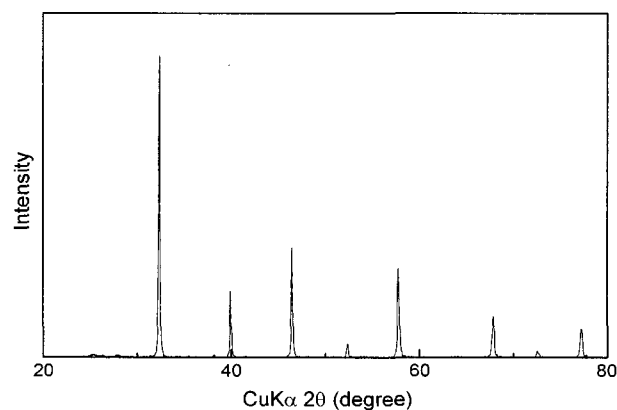


Fig. 1. XRD pattern for La_{2/3}TiO_{2.84}.

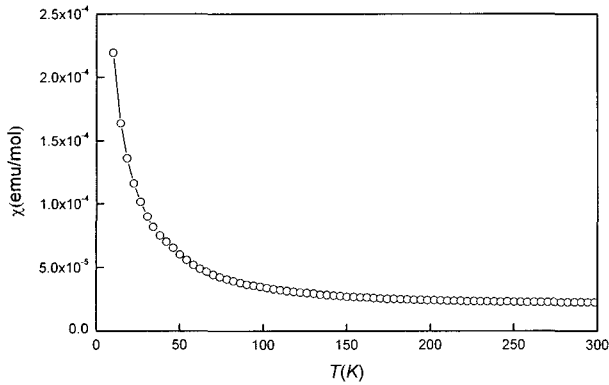


Fig. 2. Magnetic susceptibility vs. temperature for $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$.

1에는 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 X-선 회절 결과를 나타내었다.

Fig. 2에는 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 직류 자화율의 (χ)의 온도의존성을 나타내었다. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 직류 자화율의 온도의존성은 측정온도 범위(4 K–300 K)에서 자기적 질서 변화와 같이 이방적 효과는 발생하지 않았으며 일반적인 상자성체로 나타났다. 단지 50 K 이하의 온도 영역에서 자화율의 급상승은 속박된 전자중심(localized electron center)가 존재하기 때문이다.⁸⁾ 이와 같은 단순한 자화율의 상자성적 온도특성은 $\text{SrTiO}_{3.8}$ 및 $\text{CaTiO}_{3.8}$ 등에서도 관측되고 있다.⁹⁾

Fig. 3에는 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 열기전력(α)의 온도의존성을 나타내었다. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 열기전력(S)는 측정온도 범위 내에서 음(negative)로 나타났으며, 온도의 증가와 더불어 열기전력은 증가 하였다. Wood와 Emin에 의하면 속박된 전자를 가진 계(system)에서의 열기전력의 온도의존성을 다음과 같이 나타내었다.¹⁸⁾

$$S = A + BT \quad (1)$$

여기서 A 는 열기전력에 기인하는 일상적인 entropy, B

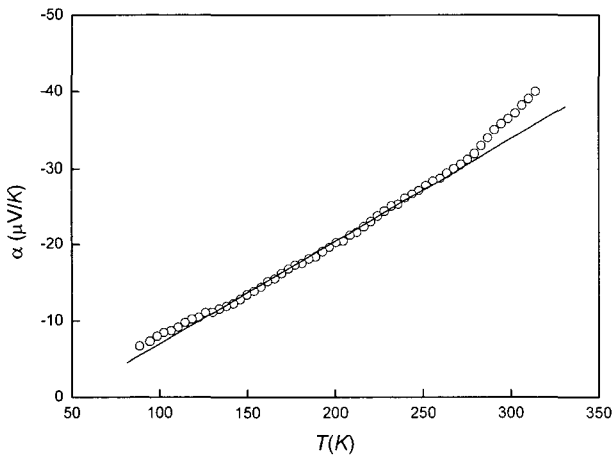


Fig. 3. Thermoelectric powers for $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ as a function of temperatures. The straight lines are the Wood and Emin relation fitted to data between 150 K and 300 K.

는 비등가(inequivalent) site간의 hopping에 의존하는 항이다. 전도 carrier가 small polaron일 경우 B 항의 역할이 매우 중요하다. Fig. 3에 나타난 직선으로 얻어진 B 값은 $0.139 \mu\text{V}/\text{K}^2$ 이었다. Wood와 Emin¹⁸⁾의 보고에 따르면 $B = (k_B z J^2)/(2qE_b^3)$ 으로 나타낼 수 있다. 여기서 z 는 최근접이온수, J 는 절단인자(polaron band 폭), q 는 전하량, k_B 는 Boltzmann상수, 그리고 E_b 는 small polaron 결합 에너지이다. 실험결과로부터 얻어진 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 E_b^3 는 $2.29 \times 10^{13} \text{ erg}^{-1}$ 으로 나타났으며, 열기전력의 온도의존성으로부터 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 전도 carrier가 small polaron임을 간접적으로 알 수 있다.

만약에 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 전도 carrier가 small polaron인 경우 직류전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다. Small polaron hopping기구는 크게 단열(adiabatic)과 비단열(non-adiabatic)으로 대별 할 수 있다. Emin과 Holstein에 의하면 단열 hopping의 경우 직류전도율의 온도의존성은¹⁹⁻²³⁾

$$\sigma = \frac{1}{ne\mu} \propto \frac{ne^2 a_p^2 v_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{E_b}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

반면 비단열의 경우 직류전도율의 온도의존성은¹⁹⁻²³⁾

$$\sigma = \frac{ne^2 a_p \pi J^2}{k_B h} \left(\frac{2\pi}{W_p k_B}\right)^{1/2} \frac{1}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_b}{2k_B T}\right) \quad (3)$$

으로 나타낼 수 있다. 여기서 n 은 polaron의 밀도, e 는 전하량, a_p 는 hopping거리(\approx polaron의 반경), h 는 Plank상수 그리고 v_0 는 광학적 phonon 주파수이다. 전도 carrier가 격자의 움직임보다 빠르기 때문에 격자의 이완(lattice relaxation)이 발생하기 이전에 site 간에 수 차례의 전후 hopping이 발생하게 되며, 이때 전도 carrier의 hopping 에너지는 한 개의 rigid lattice의 band 폭의 절반에 해당되게 된다. 따라서 polaron의 hopping 에너지는 $2W_H \approx E_b$ 로 표현할 수 있다. 비단열의 경우 전도 carrier의 움직임은 격자의 이완보다 느리기 때문에 단열 상태에 비하여 polaron의 hopping 에너지가 크다.

Fig. 3에는 단열 hopping (a)과 비 단열 hopping (b)시의 직류전도율의 온도의존성을 나타내었다. 측정온도범위에서 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 는 $\text{SrTiO}_{3.8}$ 및 $\text{CaTiO}_{3.8}$ 등과 달리 금속-절연체전이, 초전도현상 등은 관측되지 않았다. Fig. 3에서 관측된 것과 같이 200 K 이상의 온도영역에서 두 model에 의한 전도율의 온도의존성은 매우 직선적으로 fitting되고 있음을 알 수 있다. 그러나 명확한전도 기구를 규명하기 위하여 식(2)와 (3)에 포함된 각종물리변수를 조사하는 것이 바람직하리라 사료된다. Fig. 3(a)에서 표현된 단열 hopping 조건으로부터 얻어진 small polaron의 hopping energy W_H 는 0.15 eV였다. 반면 비 단열 조건에서 얻어진 hopping 에너지는 0.152 eV였다.

La_{2/3}TiO_{2.84}의 전도 carrier가 small polaron임을 증명하는 좋은 방법 중에 하나가 격자정수의 크기와 small polaron의 hopping 거리를 비교하는 것이다.^{19,20} 재료 내부에 강한 electron-phonon 상호작용이 발생할 경우, 열 평형 상태에 존재하던 자유전자 또는 정공은 electron-phonon 상호작용에 의하여 발생한 원자의 변위에 의하여 생성된 전위장벽에 포획된다. 이때 carrier와 격자왜곡(lattice distortion)에 의하여 생성된 준 입자(quasi-particle)가 polaron이다. 이때 생성된 polaron이 격자간의 최소 unit cell에 속박화 되어 있는 경우를 small polaron이라 부른다. 따라서 격자정수와 carrier의 hopping 거리를 비교하는 것은 carrier의 특성을 평가하는데 매우 중요한 척도로 사용된다. 식 (2)에서 표현된 것과 같이 전도율의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor $\sigma_{ex} = k_B/n e^2 a_p^2 v_0 = 5.1 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$ 였다 Ti계 산화물의 v_0 가 $\approx 10^{13} \text{Hz}$ 정도로 보고되어 있으며¹⁸⁾ 이론적인 polaron의 농도 n 을 산소결손에 의하여 생성된 Ti³⁺ 이온의 농도로 생각하면 La_{2/3}TiO_{2.84}의 이론적 polaron의 농도는 $n = 2.7 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 이다. 식 (2)로부터 얻어진 pre-exponential factor, v_0 그리고 n 을 이용하여 La_{2/3}TiO_{2.84}의 hopping 거리를 계산한 결과 a_p 는 3.19 Å으로 격자정수보다 작음을 알 수 있다. 전도 carrier의 hopping 거리가 격자상수보다 작다는 것은 기본적으로 La_{2/3}TiO_{2.84}의 전도기구는 광범위 band를 가지는 결정체가 아닌 narrow band를 가진 결정체로 사료된다.^{20,21)}

Small polaron hopping 기구에서 비 단열 hopping이 발생하기 위하여서는 근접 hopping 사이트간의 전자전달요소(electron transfer integral)에 대한 몇 가지 제한적 요소를 만족하여야 한다. 만약에 La_{2/3}TiO_{2.84}의 전기전도가 비 단열 small polaron의 hopping에 의하여 이루어진다면 다음과 같은 조건을 만족하여야 한다.^{20,21)}

$$J < 4W_H$$

$$J \ll \phi = (2k_B T W_H / \pi)^{1/4} (h v_0 / \pi)^{1/2} \quad (4)$$

Polaron band폭 J 는 식(3)에서 구할 수 있다. 비 단열 hopping의 저항율의 온도의존성으로부터 얻어진 pre-exponential factor $\sigma_{ex} = (n e^2 a_p^2 / k_B) (\pi J^2 / h) (2\pi / W_p k_B)^{1/2} = 1.09 \times 10^9 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{3/2}$ 로 나타났으며 pre-exponential factor로부터 구해진 J 는 0.75 eV였다. 이 값은 열기전력의 온도의존성 식 (1)의 B 항으로 계산된 J 의 2배정도 값이다. 직류 전도율은 재료의 입계 등의 결함에 크게 의존하나 열기전력은 결함에 크게 의존하지 않는다. La_{2/3}TiO_{2.84}가 다결정체임을 감안할 때 실험결과로 얻어진 J 는 매우 타당성이 있는 것으로 사료된다. 식 (4b)의 우변의 $\phi = 0.025 \text{eV}$ 정도로 전체 온도 범위에서 비 단열 조건을 만족하지 못한다. 따라서 La_{2/3}TiO_{2.84}의 전기전도는 단열 small polaron에 의하여 지배 받는다고 사료된다.

Fig. 3에 나타난 것과 같이 직류전도율의 온도의존성은

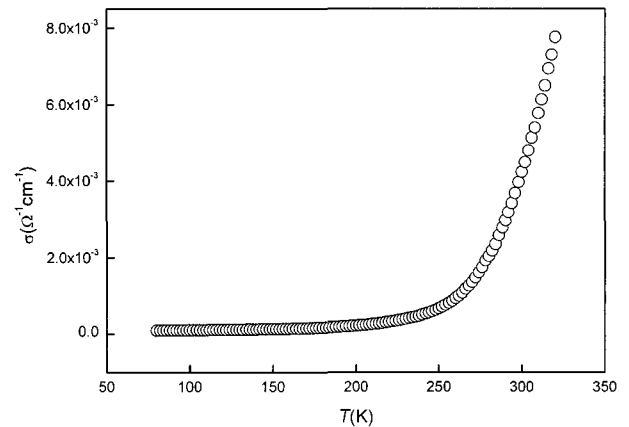


Fig. 4. Electrical conductivity for La_{2/3}TiO_{2.84} as a function of temperature.

200 K 이하의 온도영역에서 직선으로부터 벗어나고 있음을 알 수 있다. 이러한 slope의 변화는 저온영역에서 전기전도 기구의 변화를 의미하는 것으로 사료된다. Mott는 small polaron hopping 전도가 발생할 경우 저온영역에서의 직류전도율의 온도변화를 variable range hopping으로 설명하였으며 이때 전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁴⁻²⁶⁾

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4} \quad (5)$$

여기서 σ_0 와 T_0 는 속박파동함수(localized wave function) α , Fermi 면에서의 상태밀도 $N(E_F)$, 광학적 phonon 주파수 v_0 그리고 Boltzmann 상수 k_B 를 이용하여 다음과 같이 표현 할 수 있다.²⁴⁻²⁶⁾

$$\sigma_0 = 2.06 [\alpha^3 / \{k_B N(E_F)\}]^{1/4} \quad (6a)$$

$$T_0 = [e^2 / \{2(8\pi)^{1/2}\}] v_0 [N(E_F) / (\alpha k_B T)]^{1/2} \quad (6b)$$

기본적으로 α 와 $N(E_F)$ 는 $\ln(\sigma T^{1/2})$ 와 $T^{-1/4}$ 의 직선관계로부터 얻을 수 있다.

Fig. 4에는 La_{2/3}TiO_{2.84}의 $\ln(\sigma T^{1/2})$ 와 $T^{-1/4}$ 의 관계를 나타내었다. Fig. 4에서 관측된 것과 같은 저온영역(200 K이하)과 고온영역에서 명백한 온도의존성의 변화를 나타내고 있음을 알 수 있다. 저온영역에서의 $\ln(\sigma T^{1/2})$ 와 $T^{-1/4}$ 의 직선관계에서부터 얻어진 La_{2/3}TiO_{2.84}의 α 와 $N(E_F)$ 는 17.8Å^{-1} 과 $3.18 \times 10^{20} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 로 일반적으로 천이금속 산화물에서 보고되고 있는 값과 동일한 영역에 포함되고 있다.²⁴⁻²⁶⁾ 그러나 저온영역에서 Mott의 variable-range-hopping이 발생하고 있음을 명확히 하고자 하는 경우, 저온영역에서의 전도 carrier의 hopping 거리 및 hopping energy를 계산할 필요가 있다. Mott에 의하면 hopping 거리 R_{VRH} 및 에너지 W_0 는 다음과 같이 나타내었다.²⁴⁻²⁶⁾

$$R_{VRH} = [9 / (8\pi \alpha N(E_F) k_B T)]^{1/4} \quad (7a)$$

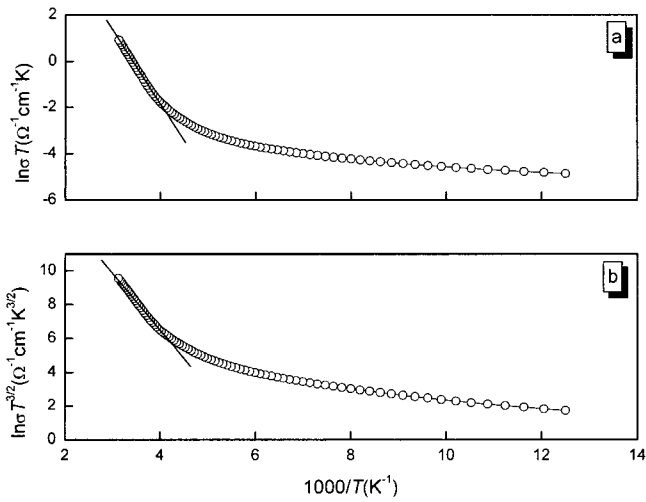


Fig. 5. Temperature dependence of conductivity. (a) Arrhenius plot of σT vs. $1/T$ and (b) Arrhenius plots of $\sigma T^{3/2}$ vs. $1/T$.

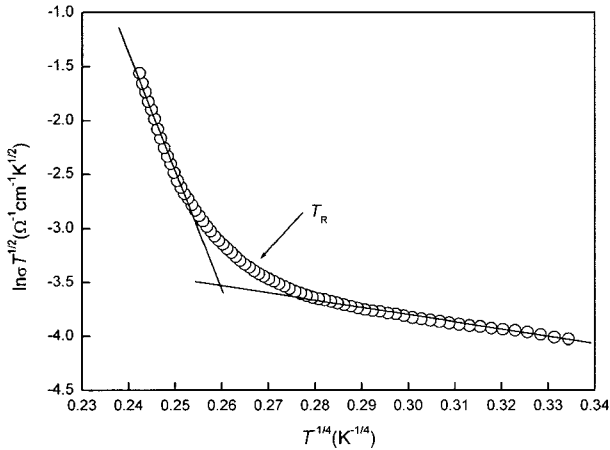


Fig. 6. $\ln(\sigma T^{1/2})$ vs. $T^{-1/4}$ plot for $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$. Solid lines are least squares fit to the $T > T_R$ and $T < T_R$ data.

$$W_0 = 3 / \{ 4\pi R^3_{VRH} N(E_F) \} \quad (7b)$$

저온영역에서 polaron의 결합에너지는 무질서에너지 (W_d) 보다 작기 때문에 일반적으로 무질서에너지와 저온에서의 hopping 에너지 W_0 는 동일하다고 본다. 즉 $W_d = W_0$ 이다. 식(7)에서 구해진 R_{VRH} 와 W_0 는 9.8 \AA 과 0.93 eV 였다. 그러나 구해진 R_{VRH} 는 만족할 만한 값이나 저온에서의 hopping 에너지 W_0 는 고온 부에서의 hopping 에너지보다 무척 큰 것으로 이는 다수의 연구자들에 의하여 이미 예견된 사항으로 variable range hopping 해석에서 최대의 모순점 중의 하나이다.^{27,28)} 일반적으로 저온에서 variable range hopping이 일어나기 위하여서는 ($R_{VRH} > 1$ 그리고 $W_d > k_B T$ (예를 들어 200 K 에서의 $k_B T \approx 0.019 \text{ eV}$)의 두 조건을 만족하여야 한다. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 는 두 조건을 모두 만족하고 있다. 따라서 저온영역에서의 전도 기구는 variable

range hopping으로 설명가능 하리라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 입방정 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 직류전도율, 열기 전력 및 자화율의 온도의존성을 조사하여 입방정 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 전도 carrier를 조사하였다. 자화율의 온도의존성부터 입방정 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 는 일반적인 상자성체로 밝혀졌다. 열기전력은 측정온도범위에서 음으로 나타났으며 온도의 증가와 더불어 증가하였다. 이러한 열기전력의 온도의존성은 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{2.84}$ 의 전도 carrier가 small polaron임을 간접적으로 의미한다. 직류전도율의 온도의존성으로부터 고온영역 (200 K)이상의 온도영역에서는 small polaron에 의한 hopping이 저온영역에서는 variable range hopping이 일어나고 있음을 알 수 있었다.

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 Neel 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. Isabel Ruiz, M. L. Lopez, C. Pico, and M. L. Veiga, "New $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ Derivatives: Structure and Impedance Spectroscopy," *J. Solid State Chem.*, **163** 472-78 (2002).
7. I. S. Kim, T. Nakamura, Y. Inaguma, and M. Itoh, "Electronic Transport Phenomena of $\text{La}_{2/3+x}\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x < 0.2$): Metal-Insulator Transition by Electronic Doping," *J. Solid State Chem.*, **113** 281-88 (1994).
8. S. M. Park, J. K. Park, C. H. Kim, H. D. Park, and H. G. Jang, "Photoluminescence Behavior of Al^{3+} , Pr^{3+} Doped Perovskite-Type $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ and Pyrochlore-Type $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [9] 806-10 (2001).
9. N. Shabthi and D. D. Sarma, "Electronic Structure of Electron Doped SrTiO_3 : $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$," *Phys. Rev. B*, 2153-58 (1998).
10. T. Katsufuji, Y. Taguchi, and Y. Tokura, "Transport and

- Magnetic Properties of a Mott-Hubbard System Whose Bandwidth and Band Filling are Both Controllable," *Phys. Rev. B*, **56** 10145-53 (1997).
11. A. Levstik, C. Filipic, V. Bobnar, and R. Pirc, "Bipolaron Dynamic in Pure and Doped SrTiO₃ and K TaO₃ Perovskite Systems," *Appl. Phys. Lett.*, **81** 4046-48 (2002).
 12. K. Yoshii and A. Nakamura, "Magnetic Studies of Orthotitanate Ln_{1-x}Nd_xTiO₃ (Ln=Ce and Pr : 0 < x < 1)," *J. Solid State Chem.*, **137** 181-83 (1998).
 13. R. Ahuja, O. Eriksson, and B. Johanson, "Electronic and Optical Properties of BaTiO₃ and SrTiO₃," *J. Appl. Phys.*, **90** 1854-59 (2001).
 14. W. Kleemann and H. Schremmer, "Cluster and Domain Wall Dynamics of Ferroelectric Sr_{1-x}Ca_xTiO₃," *Phys. Rev. B*, **40** 7428-31 (1989).
 15. I. S. Kim, W. H. Jung, Y. Inaguma, T. Nakamura, and M. Itoh, "Dielectric Properties of A-Site Deficient Perovskite Type Lanthanum-Calcium-Titanium Oxide Solid Solution System [(1-x)La_{2/3}TiO_{3-x}CaTiO₃ (0.1 < x < 0.96)]," *Mater. Res. Bull.*, **30** 307-16 (1995).
 16. M. Abe and K. Uchino, "X-Ray Study of the Deficient Perovskite La_{2/3}TiO₃," *Mater. Res. Bull.*, **9** 147-55 (1974).
 17. C. Wood and D. Emin, "Conduction Mechanism in Boron Carbide," *Phys. Rev. B*, **29** [8] 4582-87 (1984).
 18. E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamori, N. Yamamoto, and K. J. Lee, "Polaronic Conduction in n-Type BaTiO₃ Doped with La₂O₃ or Gd₂O₃," *Phys. Rev. B*, **43** 8646-49 (1991).
 19. M. J. M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz, and D. B. Chrisey, "High-Temperature Thermopower in La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ Films : Evidence for Polaronic Transport," *Phys. Rev. B*, **54** 11914-17 (1996).
 20. S. Pal, A. Banerjee, E. Rozenberg, and B. K. Chaudhuri, "Polaron Hopping Conduction and Thermoelectric Power in LaMnO_{3+δ}," *J. Appl. Phys.*, **89** 4955-61 (2001).
 21. G. Jakob, W. Westerburg, F. Martin, and H. Adrian, "Small-Polaron Transport in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃," *Phys. Rev. B*, **58** 14966-70 (1998).
 22. W. H. Jung, "Electrical Transport and Magnetic Properties in (LaMn)_{1-x}O₃," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 885-89 (1998).
 23. W. H. Jung, "Magnetic and Transport Properties of Ce_{2/3}TiO_{2.981}," *J. Phys. Condens Matter.*, **10** 8553-58 (1998).
 24. Y. Sun, X. Xu, and Y. Zhang, "Variable Range Hopping of Small Polaron in Mixed Valence Manganites," *J. Phys. Condens Matter.*, **12** 10475-80 (2000).
 25. A. Seeger, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, A. A. Mukhin, V. Yu Ivanov, A. M. Balbasov, and A. Loidl, "Charge Carrier Localization in La_{1-x}Sr_xMnO₃ Investigated by AC Conductivity Measurements," *J. Phys. Condens Matter.*, **11** 3273-90 (1999).
 26. W. H. Jung, "Evaluation of Mott's Parameters for Hopping Conduction in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ Above TC," *J. Matre. Sci. Lett.*, **17** 1317-19 (1998).
 27. W. H. Jung, "Variable Range Hopping Conduction," *Phys. B*, **304** 75-8 (2001).
 28. C. Godet, "Electronic Localization and Bandtail Hopping Charge Transport," *Phys. Stat. Sol (b)*, **231** [2] 499-511 (2002).
 29. C. Ang, J. R. Jurado, Z. Yu, M. T. Colomer, J. R. Frade, and J. L. Baptista, "Variable Range Hopping Conduction and Dielectric Relaxation in Disordered in Sr_{0.97}(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3-δ}," *Phys. Rev. B*, **57** [19] 11858-61 (1998).
 30. C. Ang, Z. Yu, P. Lunkenheimer, and A. Loidl, "Dielectric Spectra and Electrical Conduction in Fe-Doped SrTiO₃," *Phys. Rev. B*, **61** [6] 3922-26 (2000).