

< 단 신 >

(LaMn)<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>의 전기전도 및 자기적 특성

정 우 환

전북산업대학교 전자공학과  
(1998년 3월 18일 접수)

Electrical Transport and Magnetic Properties in (LaMn)<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>

Woo-Hwan Jung

Department of Electronics, Chon Buk San Up University  
(Received March 18, 1998)

요 약

양이온 결손 (LaMn)<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>계의 직류 전도율 및 자화율의 온도의존성을 정공(Mn<sup>4+</sup>)의 양을 함수로 조사하였다. 전 조성에 있어서 160 K 이상의 온도 범위에서 자화율의 온도의존성은 Curie-Weiss 법칙을 따르고 있었으며, Curie 온도는 양이온 결손량의 감소에 따라 감소하였다. 본 실험에서 관측된 양이온 결손량의 감소에 따른 Curie 온도의 감소는 Mn<sup>3+</sup> 전자의 증가에 의한 Jahn-Teller 효과가 직접적인 원인이며, 이 효과에 의하여 생성된 polaron이 전도를 지배하고 있는 것으로 사료된다. 공기 및 산소 중에서 열처리한 시편의 경우, 강자성 영역의 전도를 지배하고 있는 carrier는 격자 및 자기적 특성을 모두 가지는 것으로 사료되며, 상자성 영역의 전도를 지배하는 carrier는 Jahn-Teller 효과에 의하여 생성된 small polaron인 것으로 사료된다.

ABSTRACT

The temperature dependence of dc conductivity and magnetic properties of cation deficient (LaMn)<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> systems has been investigated. Above 160 K, the magnetic susceptibility of all samples followed the Curie-Weiss law. The Curie temperature decreased as the cation deficiency increased. This is due to a strong Jahn-Teller effect originated from electrons of Mn<sup>3+</sup>. In the case of samples annealed in air and oxygen atmosphere, the charge carriers, responsible for conduction in the ferromagnetic regime below the Curie temperature, are believed to have both magnetic and lattice characteristics. However, the conduction carriers in the paramagnetic regime above the Curie temperature are thought to be formed by hopping process of small polarons, which were generated by assistance of the Jahn-Teller effect.

**Key words :** Antiferromagnetic, Jahn-Teller effect, Spin polaron, Small polaron, Superexchange interaction

1. 서 론

자기저항효과는 금속 및, 반도체의 전기전도와 자성의 변화에 관한 중요한 정보를 제공하여 주는 현상의 하나로, 이 현상을 전자부품에 이용하고자 하는 연구가 최근 망간계 복합산화물에서 많이 진행되고 있다.<sup>1,4)</sup> 망간계 복합산화물에서 어느 정도의 자기저항효과가 존재하는 것은 이전부터 알려왔지만, 페로브스카이트 구조를 가진 망간계 산화물에 있어서 거대자기저항효과(colossal magneto-resistance, CMR)의 재인식은 차세대 메모리 소자 및 전자 소자 등 새로운 응용 면에서의

기대뿐만 아니라, 물성 물리에 있어서 자성 및 전도의 복합 물성이라는 새로운 연구분야를 제시했다.

망간계 산화물의 CMR 특성에 관한 연구는 주로 La<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(M: Ca, Sr, Ba)계에서 이루어지고 있으며,<sup>5,7)</sup> 강자성을 동반한 금속-비금속 전이기구(Metal and Nonmetal Transition)는 지금까지 Zener에 의하여 제안된 이중교환작용(double exchange interaction)으로 설명되어왔다.<sup>8)</sup> 그러나 최근의 이론적 계산에 의한 연구보고에 의하면, 강자성을 동반한 금속-비금속 전이기구 해석에는 이중교환작용 이외에도 Jahn-Teller electron-phonon 상호작용을 동시에 고려해야 하며, 또

한 상자성 영역의 전도는 강한 Jahn-Teller 효과에 의하여 생성된 small polaron(localized charge carrier)이 전도기구를 지배할 것으로 예상하고 있다.<sup>9,10)</sup>

일반적으로 연구자들에게 수용되고 있는  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 계의 전도 및 자성은 A-site 음이온의 평균 이온반경 및 A-site에 치환된 M이온의 첨가량의 변화에 의한 정공( $\text{Mn}^{4+}$ )의 양에 지배를 받는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12)</sup> M 이온이 첨가되지 않은 순수  $\text{LaMnO}_3$ 의  $\text{Mn}^{3+}$  전자( $3d^4$ )는  $t_{2g}^3e_g^1$  전자구조를 가지며,<sup>13)</sup> La-site에 M 원소의 치환은  $e_g$  오비탈에 하나의 정공( $\text{Mn}^{3+}$ 의 일부를  $\text{Mn}^{4+}$  [ $t_{2g}^3e_g^0$ ]로 변환시킴)을 치환하는 결과를 가져오며, 그 결과  $e_g$  오비탈 전자들의 순력성(itinerant)이 증가, 강자성을 동반한 금속-비금속 전이 유발하게 된다고 알려져 있다.<sup>5-9)</sup> 순수  $\text{LaMnO}_3$ 는 A-type의 반강자성체로,<sup>13)</sup> 이 반강자성은 Jahn-Teller 이온인  $\text{Mn}^{3+}$ 에 의하여 발생하며, M 이온의 첨가는  $\text{Mn}^{3+}$  전자의 농도를 감소시켜 Jahn-Teller 효과를 저하시키는 것으로 알려져 있다.<sup>13-15)</sup>

정공( $\text{Mn}^{4+}$ )의 양은 M 이온의 치환 양에 비례하므로, 정공 양의 변화에 따른 전기 및 자기적 물성의 변화를 조사하기 위하여서는 A-site에 M 이온을 첨가하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 그러나, M 이온 치환량의 증가는 역으로 산소의 양을 감소시키기며, 실제 소량의 M 이온의 첨가에 따른 미량의 정공이 포함된  $\text{LaMnO}_3$ 의 제작에는 어려움이 따른다. 본 실험에서는 정공의 양을 변화시키는 방법의 일환으로 양이온(여기서는 La과 Mn이온)의 결손 양을 변화시킴으로, 정공( $\text{Mn}^{4+}$ )의 변화량을 제어, 그에 따른 자성 및 전도특성을 조사하고자 하였다.  $\text{LaMnO}_3$  이외에도 천이금속산화물의 열처리는 일반적으로 고온에서 행하여지며, 고온 열처리 중 발생하는 양이온결함의 증가 또한 정공을 증가시키는 것으로 알려져 있다.<sup>11,16)</sup> 실제  $\text{LaMnO}_3$ 계의 자기구조(magnetic structure) 및 전도특성은 정공의 양에 극히 민감하며, 특히 미량의 정공이 존재하는  $\text{LaMnO}_3$ 계의 전기 및 자기적 특성에 관한 연구는  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ 계의 CMR 기구해석에 중요한 정보를 제공해 줄 것으로 예상됨에도 불구하고, 현재 연구대상에서 거의 제외된 실정이다.

따라서 본 연구는 열처리 조건이 각각 다른 3종류의  $\text{LaMnO}_3$ 를 제작하여, 양이온 결함량의 변화에 따른  $\text{LaMnO}_3$ 의 전기전도율 및 자성의 변화를 측정  $\text{LaMnO}_3$ 계의 전도기구 해석을 시도하였다.

## 2. 실험 방법

출발 원료로는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ (5 N Grade)를 이용하였으며, 시편은 일반적인 고상반응법을 이용하여 제작

하였다. 혼합된 분말은 1473 K에서 24시간 3회 하소 후, 5 K/min의 승온 속도로 1673 K에서 24시간 공기 중에서 열처리하였다. 873 K까지 5 K/min로 냉각하였으며, 그 이후는 자연 냉각하였다. 소결체는 1273 K에서 아르곤(6 N) 및 산소(6 N) 분위기 중에서 12시간 재 열처리하였다. 이때의 승온 및 냉각속도 역시 5 K/min이었다. 분말 X-선 측정결과, 단일상임을 확인하였다. 공기 및 아르곤가스 중에서 열처리한 시편의 결정구조는 orthorhombic이었으나, 산소 중에서 재 열처리한 시편의 결정구조는 rhombohedral이었다.

열처리된 시편들의 직류저항은 Keithley 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multimeter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 77 K에서 300 K의 온도범위에서 직류 4단자법을 이용하여 측정하였다. 자화율은 Quantum Design 사의 MPMS SQUID를 이용하여 5 K에서 300 K의 온도 범위에서 측정하였다. 자화율 측정시의 시편의 냉각조건은 zero field cooling이었으며, 100 mT의 자계를 인가하여 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

$\text{LaMnO}_3$ 는 일반적으로 비화학양론적 과잉 산소를 포함하고 있으므로, 본 실험에서는 과잉 산소량( $\delta$ )을 redox titration 방법에 의하여 결정하였다. 실제 비화학양론의  $\text{LaMnO}_3$ 의 화학식은  $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ 보다 양이온 결합에 의한  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의 형태로 표현하는 것이 일반적이다.<sup>11,16)</sup> 따라서 본 실험에서 시행한 열처리 방법에 의하여 산소, 공기, 그리고 아르곤가스 중에서 열처리 한 시료의 화학식은 각각  $(\text{LaMn})_{0.938}\text{O}_3$ ,  $(\text{LaMn})_{0.962}\text{O}_3$  그리고  $(\text{LaMn})_{0.97003}$ 로 나타났으며, EPMA 분석결과도 제시된 화학식과 거의 일치된 실험결과를 나타내었다. 화학식에서 알 수 있듯이, 양이온 결함양은 산소, 공기 그리고 아르곤 중에서 열처리 한 시편의 순서로 감소하였다.

Fig. 1에는 본 실험에서 제작한 3종류의 시편에 대한 자화율의 역수( $1/\chi$ )의 온도( $T$ )의존성을 나타낸 것이다. 3종류의 시편 모두 Curie-Weiss 법칙 [ $\chi=C/(T+\theta)$ ]에 따르고 있으며, Curie 온도는 양이온의 결함이 감소함에 따라 감소하였다. 산소 중에서 열처리한 시편의 Curie 온도는 168 K, 공기 중에서 열처리한 시편의 경우는 160 K, 그리고 아르곤에서 열처리한 경우는 154 K였다. 최근  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 계의 전도기구해석에 관한 Archibald 등의<sup>15)</sup> 연구보고에 의하면,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 계의 Curie 온도는 Mn전자의 초교환상호작용(superexchange interaction)에 의하여 결정지어지며,  $\text{Mn}^{3+}$  Jahn-Teller 이온의 농도증가와 함께 감소한다고 보고하였다. 본

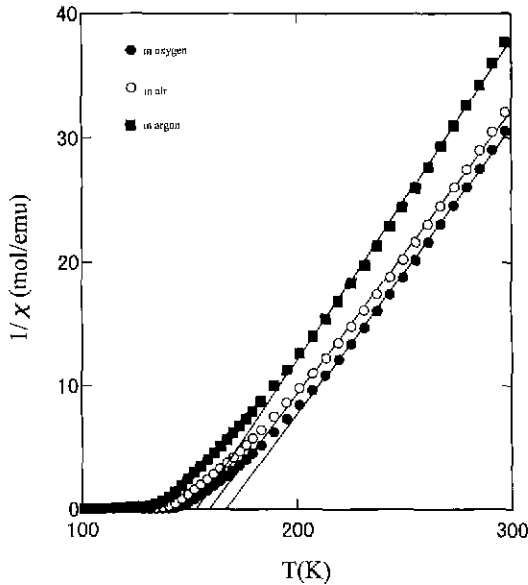


Fig. 1. Temperature dependence of reciprocal susceptibility at 100 mT. The solid line is the Curie-Weiss relation fitted to data above 160 K.

실험에서도 관측되었듯이, 양이온 결함량의 감소에 따라 Curie 온도가 감소하는 것은, 정공의 감소에 따른  $Mn^{3+}$  Jahn-Teller 이온의 증가와  $Mn^{4+}$  증가에 따른 격자왜곡(lattice distortion)의 증가가<sup>11,14)</sup> 주요한 원인으로 사료된다. 분말 X-선 결과에서 관측되었듯이, 양이온 결함량이 감소함에 따라서, 결정구조가 rhombohedral에서 orthorhombic으로 변화하는 것은 양이온 결함량의 감소에 따라 Jahn-Teller 효과가 증가하고 있음을 간접적으로 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 2에는 직류전도율의 온도의존성을 나타내었다. 아르곤 중에서 열처리한 시편의 직류전도율은 높은 저항성분 때문에 실온부근에서만 측정이 가능하였다. Fig. 2의 직류전도율의 온도의존성 결과에서 주목할 것은, 저온영역(Curie 온도 이하)의 자성은 강자성적 거동을 나타냄에도 불구하고, 전도특성은 반도체적 거동을 나타내었다. 따라서, 본 실험에서 사용한 시편들의 저온영역에서 자성은 금속전도를 유발하는 강한 강자성적 요소보다는, 약한 반강자성적 요소(weak antiferromagnetic compound), 즉 비대칭적 Dzialoshinski 교환작용에<sup>14,15)</sup> 의한 반강자성 spin의 canting 때문이라 사료된다.

자화율의 온도의존성 실험결과는  $Mn^{3+}$ 에 의한 Jahn-Teller 효과가 본 조성의 전반적인 물성을 지배하고 있는 것을 강하게 시사하고 있으며, 이와 같은 실험결과를 고려하여 볼 때 Curie 온도 이상의 상자성 영역의 전도 기구는 small polaron에 의하여 지배되고 있을 가능성이

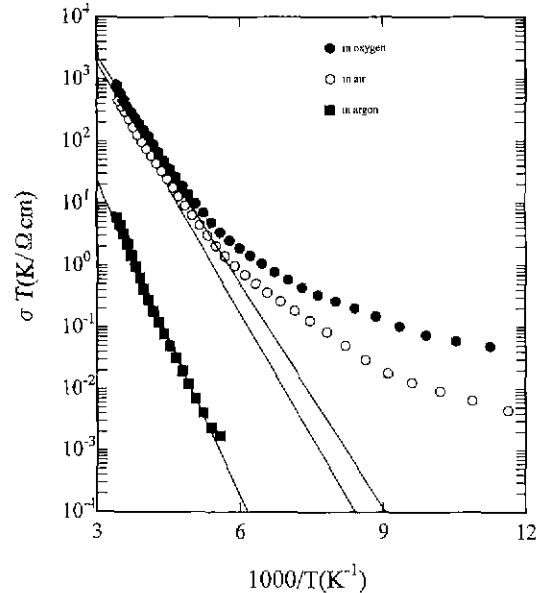


Fig. 2. Temperature dependence of conductivity.

높다.<sup>4,9,12)</sup> 전도 carrier가 small polaron일 경우 직류전도율( $\sigma$ )의 온도의존성은 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.<sup>12,17-20)</sup>

$$\sigma T \propto \frac{W_p}{k_B T} \quad (1)$$

여기서,  $W_p$ 는 전도 carrier가 hopping을 하기 위하여 필요한 에너지이며,  $k_B$ 는 Boltzmann 상수이다. Fig. 2에 직선으로 표시한 것과 같이, 고온영역의 직류전도율의 온도의존성은 Arrhenius 관계가 성립하고 있으며, 이 직선에서 계산된 에너지는 산소 중에서 열처리한 시료의 경우는 0.22 eV, 공기 중에서 열처리한 경우는 0.24 eV 그리고 Ar중에서 열처리한 경우는 0.33 eV로, 양이온 결함량의 감소에 따라 증가하였다. 이것은 양이온 결함량의 감소에 따른  $Mn^{3+}$  이온의 증가, 즉 Jahn-Teller 효과의 증가 때문이다. 실제 전도율의 온도의존성이 식 (1)에 적용되는 것은 small polaron의 hopping이 상자성 영역의 전도를 지배하고 있는 것을 암시하는 증거의 하나이나, small polaron에 의한 전도를 확인하기 위해서는, 보다 깊은 실험 및 이론적 고찰이 필요하다. small polaron의 hopping을 확인하는 방법 중 가장 보편적인 방법중의 하나가 small polaron의 결합계수(polaron coupling constant,  $\omega$ )를 알아보는 것이다. Small polaron의 결합에너지(binding energy,  $W_p$ )는 hopping energy의 2배 정도이며, 결합에너지와 결합계수의 관계는  $W_p = 0.1\alpha\hbar\omega_0$ 로<sup>18)</sup> 주어진다. 본 실험에서

사용한 조성의  $\omega_{LO}$ (phonon frequency of the longitudinal optical mode)는 아직 실험적으로 결정되어 있지 않지만, 순수  $\text{LaMnO}_3$ 의  $\omega_{LO}$ 가  $10^{14} \text{ s}^{-1}$  정도임을 감안한다면,  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의  $\omega_{LO}$ 도 유사범위에 포함되리라 사료된다.  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ 의  $\omega_{LO}$ 를 이용하여 small polaron의 결합계수를 계산한 결과,  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의  $\alpha$ 는 7이상으로, 일반적으로 전도기구가 small polaron에 의한 전도로 보고되고있는 NiO의  $6.3^{15)}$ 이나  $\text{BaTiO}_3$ 의  $5.3^{18)}$ 보다 크다. 이와 같은 계산결과는  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의 상자성영역의 전도가 small polaron의 hopping에 의하여 지배되고 있음을 뒷받침한다.

Fig. 2에서 나타낸 것과 같이  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 는 Curie 온도 이하의 온도영역에서 non-Arrhenius형 전도를 나타내고 있으며, 이러한 non-Arrhenius형 전도는 일반적으로 Emin<sup>21)</sup>과 Mott<sup>22)</sup>에 의하여 다음과 같이 설명되어 지고 있다. Emin<sup>21)</sup>은 고온영역( $T > 2/\Theta_D$ , 여기서  $\Theta_D$ 는 Debye 온도로  $\text{LaMnO}_3$ 계의 경우는 400 K 정도로 알려져 있다<sup>23)</sup>)에서의 전도 carrier가 small polaron일 경우, 저온영역( $T < 2/\Theta_D$ )에서의 non-Arrhenius형 전도 역시 small polaron hopping의 연장으로 생각하였다. 반면, Mott<sup>22)</sup>는 이러한 non-Arrhenius형 전도를 전도 carrier간의 약한 localization에 의한 variable range hopping으로 생각하였다. 이들의 이론은 근본적으로 전도 carrier가 small polaron일 경우에는 의견이 일치하고 있으나, small polaron의 형성기구에 상당한 차이가 있어, 일반적으로 별개의 전도기구가 받아드려진다. 그러나 이 이론들은 자성의 변화를 전혀 고려하고있지 않기 때문에  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의 전도기구 해석에 수정 없이 적용하기에는 어려움이 있다.

본 실험에서 관측된 저온영역에서의 non-Arrhenius형 전도는 근본적으로 Emin<sup>21)</sup>과 Mott<sup>22)</sup>의 이론에서 간과하고있는 온도의 변화에 따른 자기구조의 변화에 의한 것으로 사료된다. 저온영역(ferromagnetic regime)의 전도기구는 전도 carrier의 delocalization 즉 spin disorder의 감소에 의한 spin polaron(magnetic polaron 또는 itinerant carrier)일 가능성이 높다.<sup>7)</sup> Emm 등은<sup>24,25)</sup> 강자성체 격자내의 spin polaron의 존재에 대하여 논하였는데, 이 이론에 의하면, spin polaron은 spin-spin간의 상호작용에 의해 자기속박(self localized)된 carrier로정의 된다. 즉 강한 자기적 특성(magnetic character)을 가지며, spin-spin 상호간의 작용이 어떤 특정치 보다 약해질 때 반도체에서 금속으로 전이한다는 것이다. 실제 그들의 이론은 EuO와 같은 산화물의 전도기구 해석에 적용되어, 잘 적용되고 있다.

EuO의 전자전도가 4d 궤도에서 발생하는 것을 고려하여 볼 때, 3d 궤도에서 전도가 발생하는  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의 전도기구(특히 강자성 영역의 전도)를 Emin 등의<sup>24,25)</sup>

spin polaron 모델로 설명할 수 있는가에 대하여는 의문이 있을 수 있다. 다만,  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의 전도 및 자성이 EuO와 유사한 것으로 미루어,  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의 강자성 영역의 전도기구 spin polaron이론으로 설명 될 수 있을 것으로 사료된다. 그러나  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의 강자성 영역을 지배하는 spin polaron은 본 연구의 결과를 고려해볼 때 자기적 특성 이외에도 격자적 특성(lattice character)을 동시에 가지는 것으로 사료된다. 만약에 자기적 특성만을 가진다면, Curie 온도 이하의 전도는 금속적 거동을 나타낼 것이나, 반도체적 거동을 보이는 것으로 보아 다소의 격자적 특성도 가지고 있음이 자명하다. 이 격자적 특성은 Jahn-Teller 효과에 따른 것이나, 강자성 영역에서의 Jahn-Teller 효과는 상자성체에 비하여 미약하기 때문에, Jahn-Teller 효과에 의한 격자적 특성은 자기적 특성에 비하여 미약하리라 사료된다.

본 연구는 보다 명확한 polaron 거동을 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 및 Hall 계수의 온도 의존성 실험을 진행중이다. 온도변화에 따른 XPS의 측정은 Mn의 전자상태의 변화를 알 수 있으며, 그에 따른 Jahn-Teller 효과의 변화 및 그에 따른 격자적 특성의 변화 또한 예측할 수 있으리라 사료된다. 또한 양이온의 결합의 변화에 따른 conventional random potential effect를 조사함으로써 강자성 영역 및 상자성 영역의 전도를 지배하는 전도 carrier의 localization 정도를 예측할 수 있을 것이다. 이를 통하여  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 의 전도 carrier가 온도의 감소에 따라 small polaron에서 spin polaron으로 변화하고 있음을 밝힐 수 있으리라 사료된다.

#### 4. 결 론

본 실험은 열처리 조건의 변화에 따라 양이온 결손량을 조절한 결과, 양이온 결손 양이 감소에 따라, 전도율의 감소 및 Curie 온도의 저하가 관측되었다. 이는  $\text{Mn}^{3+}$  증가에 따른 Jahn-Teller 효과의 증가가 주요원인으로 사료된다. 전조성에 있어서 Curie 온도를 중심으로 전도기구의 변화가 관측되었으며, 저온영역에서의 전도 carrier는 자기 및 격자적 특성을 모두 가지는 spin polaron에 의하여 전도가 지배받으며, 고온 영역에서의 전도는 Jahn-Teller 효과에 의하여 형성된 small polaron의 hopping이 전도를 지배하고 있는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 전북산업대학교 교내학술연구조성비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

## REFERENCES

1. Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima and Y. Tokura, "Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double Exchange Ferromagnet: La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 109-112 (1995).
2. Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo and Y. Tokura, "Magnetic-field-induced Metal-insulator Phenomena in Pr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> with Controlled Charge-ordering Instability," *Phys. Rev. B*, **53**, 1689-1692 (1996).
3. R. Mahendiran, S. K. Tiwary, A. K. Raychaudhuri, R. Mahesh and C. N. R. Rao, "Thermopower and Nature of Hole-doped States in LaMnO<sub>3</sub> and Related Systems Showing Giant Magnetoresistance," *Phys. Rev. B*, **54**, R9604-R9607 (1996).
4. Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima and Y. Tokura, "Variation of Electronic Structure in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.3) as Investigated by Optical Conductivity Spectra," *Phys. Rev. B*, **55**, 4206-4214 (1997).
5. A. Asamitsu, Y. Moritomo and Y. Tokura, "Thermoelectric Effect in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, **53**, R2952-R2955 (1996).
6. T. Y. Tyson, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, A. R. Bishop, J. J. Neumeier, H. Roder and J. Zang, "Evidence for a Local Lattice Distortion in Ca-doped LaMnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, **53**, 13958-13988 (1996).
7. C. H. Booth, F. Bridges, G. J. Snyder and T. H. Geballe, "Evidence of Magnetization-dependent Polaron Distortion in La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, A=Ca, Pb," *Phys. Rev. B*, **54**, R15606-R15609 (1996).
8. C. Zener, "Interaction Between the *d* Shell in the Transition Metal II, Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure," *Phys. Rev.*, **82**, 403-407 (1951).
9. A. J. Mills, "Cooperative Jahn-Teller Effect and Electron-phonon Coupling in Stoichiometry and Electronic Properties of La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, **53**, 8434-8441 (1996).
10. A. J. Mills, "Orbital Ordering and Superexchange in Manganite oxides," *Phys. Rev. B*, **55**, 6405-6408 (1997).
11. M. Itoh, T. Simura, J. D. Yu, T. Hayashi and Y. Iga-guma, "Structure Dependence of Ferromagnetic Transition Temperature in Rhombohedral La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A=Na, K, Rb and Sr)," *Phys. Rev. B*, **52**, 12522-12525 (1995).
12. M. Jaime, H. T. Hardner, M. B. Salamon, M. Rubinstein, P. Dorsey and D. Emin, "Hall-effect Sign Anomaly and Small Polaron Conduction in: (La<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>)<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 951-954 (1997).
13. J. B. Goodenough "Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-type Manganites [La,M(II)]MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev.*, **100**, 564-573 (1955).
14. H. Kawano, R. Kajimoto, M. Kubota and H. Yoshizawa, "Canted Antiferromagnetism in an Insulating Lightly doped La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> with X ≤ 0.17," *Phys. Rev. B*, **53**, 2202-2205 (1996).
15. W. Archibald, J. S. Zhou and J. B. Goodenough, "First Order Transition at *T*, in the Orthomanganites," *Phys. Rev. B*, **53**, 14445-14449 (1996).
16. L. Ranno, M. Viret, A. Mari, R. M. Thomas and J. M. D. Coey, "Stoichiometry and Electronic Properties of LaMnO<sub>3</sub>," *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, L33-36 (1996).
17. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Trece, J. S. Horwitz and D. B. Christy, "High Temperature Thermopower in La<sub>23</sub>Ca<sub>17</sub>MnO<sub>3</sub> films: Evidence for Polaronic Transport," *Phys. Rev. B*, **54**, 1711914-71 (1996).
18. E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamura, Y. Yamamoto and K. J. Lee, "Polaronic Conduction in n-type BaTiO<sub>3</sub> Doped with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, **43**, 8646-8648 (1991).
19. E. Iguchi, K. Ueda and W. H. Jung, "Conduction in LaCO<sub>3</sub> by Small Polaron Hopping Below Room Temperature," *Phys. Rev. B*, **54**, 17431-17437 (1996).
20. W. H. Jung, H. Nakatsugawa and E. Iguchi, "Electrical Transport in Semiconducting (LaMn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (x ≤ 0.05)," *J. Solid State Chem.*, **133**, 466-472, (1997).
21. D. Emin, "Large-bipolaron Transport and Cuprate Superconductors," *Phys. Rev. B*, **45**, 5525-5529 (1992).
22. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-crystalline Materials*, pp.32, Clarendon Press, Oxford, (1979).
23. B. Chen, A. G. Rao, C. Uher, H. L. Ju and L. G. Greene, "Magnetothermal Conductivity of La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, **55**, 15471-15474 (1997).
24. D. Emin, M. Hillery and Nai L. H. Liu, "Thermally Induced Abrupt Collapse of a Shallow Donor State in a Ferromagnetic Semiconductor," *Phys. Rev. B*, **33**, 2933-2936 (1986).
25. M. S. Hillery, D. Emin and Nai L. H. Liu, "Effect of an Applied Magnetic Field on the Abrupt Donor Collapse in a Ferromagnetic Semiconductor," *Phys. Rev. B*, **38**, 9771-9777 (1988).