

## La<sub>1.6</sub>Ca<sub>1.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7.07</sub>의 전기전도특성

정 우 환

호원대학교 전자공학과  
(1999년 4월 13일 접수)

### Electrical Transport Properties of La<sub>1.6</sub>Ca<sub>1.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7.07</sub> System

Woo Hwan Jung

Department of Electronics, Howon University, Chonbuk 573-930, Korea  
(Received April 13, 1999)

#### 초 록

다결정 층상 페로브스카이트 La<sub>1.6</sub>Ca<sub>1.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 직류저항률, 자성 및 열기전력을 조사하였다. La<sub>1.6</sub>Ca<sub>1.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>는 120 K 부근에서 금속-절연체 전이를 나타내었으나, 강자성에서 상자성으로의 1차원적 자기전이는 260 K에서 관측되었다. 이와 같이 현상은 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>와 같은 이중교환 강자성체와 매우 다른 것으로, La<sub>1.6</sub>Ca<sub>1.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>에 존재하는 이차원적 Mn-O-Mn network에 의한 이방적 이중교환작용이 주요원인이라 사료된다. 120 K와 250 K 사이의 자성은 온도의 증가에도 불구하고 거의 일정하였으나, 250 K 이상의 온도영역에서의 자성은 온도의 증가에 따라 급격히 감소하였다. 직류 저항 및 열기전력의 측정결과는 260 K 이상의 상자성 영역의 전기전도는 Zener polaron에 의한 hopping임을 시사하였다.

#### ABSTRACT

The dc resistivity, dc magnetization, and thermopower of layered perovskite La<sub>1.6</sub>Ca<sub>1.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> have been studied. The ceramic sample of La<sub>1.6</sub>Ca<sub>1.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> undergoes the metal-insulator transition at 120 K, while a first-order phase transition from a ferromagnetic phase to a paramagnetic phase is observed at 260 K=T<sub>C</sub>. This behavior is quite different from that of the well-known double exchange ferromagnets such as La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. This phenomenon could be understood by considering the effects of the anisotropic double exchange interaction caused by the two dimensional Mn-O-Mn networks in this materials. The dc magnetization between 120 K and 250 K is nearly constant and decreases rapidly with increasing temperature above 250 K. The measurements of dc resistivity and thermopower indicate that Zener polaron hopping conduction takes place above 260 K.

**Key words :** Electron-phonon interaction, Jahn-Teller effect, Hopping, Small polaron, Zener polaron

#### 1. 서 론

Cu를 포함하고있는 페로브스카이트형 산화물에서 고온 초전도체가 발견된 이후, 최근 복합 전자를 가진 Mn계 산화물이 주목을 받고 있다. 그 중 정공 첨가형 Mn계 산화물 La<sub>1-x</sub>(Sr, Ca)<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (LSCM)은 거대 자기저항효과(colossal magneto-resistance, CMR)의 실용화 가능성 때문에 가장 많은 주목을 받고 있다.<sup>1-5)</sup> 더욱이 LSCM계는 일정량 이상의 정공이 첨가되었을 경우, CMR 효과를 나타내는 것과 동시에 강자성-상자성 전이를 동반한 금속-절연체 전이(Metal and Insulator Transition, MIT)를 발생하는 것으로 알려져 있어 학문적으로 더욱 많은 관심의 대상이 되고 있다.<sup>1-5)</sup> LSCM계의 전도 및 자성은 일반적으로 Mn<sup>3+</sup>과 Mn<sup>4+</sup>이온간의 전자이동, 즉 Zener에 의하여 제안된 이중교환작용(double exchan-

ge interaction)으로 설명되어왔으나,<sup>6-14)</sup> 최근의 연구에 따르면, LSCM계에서 관측되는 CMR의 이해에는 이중교환작용 이외에도 MnO<sub>6</sub> 팔면체의 정적 또는 동적 격자 왜곡(static or dynamic lattice distortion)을 추가로 고려하여야함을 보고하고 있다.<sup>3,7,8)</sup>

최근 일반적인 ABO<sub>3</sub>형의 단순 페로브스카이트(n=∞)와 달리 c축 방향으로 A<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 BO<sub>2</sub>의 이차원적 압연구조를 가진 층상 A<sub>n+1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>형 페로브스카이트의 전기전도 및 자성에 대한 연구가 최근 주목받고 있다.<sup>15-23)</sup> n=1인 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>MnO<sub>4</sub>(일명 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 구조)는 2차원적 반강자성을 나타내며, 단순 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>와 달리 정공의 양이 변화함에도 불구하고 강자성을 동반한 MIT를 나타내지 않는다고 보고되어있다.<sup>15)</sup> 반면 n=2와 3인 적층 세라믹스의 전기 및 자기적 특성은 n=∞인 단순 페로브스카이트와 매우 흡사한 것으로 보고되고 있지만, n=2의 경

우,  $n=\infty$  비하여 저자계의 인가에도 불구하고 CMR을 유발하며, 매우 낮은 온도에서 2차원적 MIT를 유발시키는 것으로 보고되고 있다.<sup>15-23)</sup> 이와 같은 층상 페로브스카이트, 특히  $n=2$ 인  $A_3B_2O_7$  세라믹스의 최대장점은 CMR 효과를 실용화 할 경우 기술적으로 가장 문제점으로 두각 되고있는 사용인가 자계를 저하시킬 수 있다는 점이다.<sup>19)</sup>

본 연구에서는  $n=2$ 인 다결정 적층 페로브스카이트  $La_{1.6}Ca_{1.4}Mn_2O_7$  (LCM)의 전기전도특성 및 자성에 대하여 보고 하고자한다.  $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ 계의 온도의 변화에 따른 전기 전도특성 및 자성에 대한 연구는 다수의 연구자들에 의하여 체계적으로 연구 보고되어 있으나,<sup>15-25)</sup> 대다수의 연구논문이 Sr등의 2가 원소의 치환량의 변화에 따른 Curic 온도 및 CMR의 변화에 집중되어 있어 실제 적층 페로브스카이트의 전도 및 자성을 지배하고 있는 전도 carrier의 특성에 대한 연구는 거의 등한시 되고있는 실정이다. 대다수의 연구자들의 연구 보고에 따르면  $n=2$ 인  $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ 계의 적층 세라믹스의 전도기구 역시  $n=\infty$ 인 세라믹스와 동일하게 electronphonon interaction이 중요한 역할을 하고있을 것으로 예측 보고하고 있다.<sup>21-23)</sup> 만약 이러한 연구보고가 LCM에도 적용된다면, LCM의 전도 및 자성을 지배하는 전도 carrier는 강하게 localization되어 있는 polaron이 전도를 지배하고 있을 가능성이 크다. 따라서 본 연구는 LCM의 전도기구를 규명하기 위하여 광범위한 온도영역에서의 열기전력을 측정하고 추가로, 전기저항(자기저항) 및 자성을 측정하였다.

### 2. 실험방법

다결정체 세라믹스 LCM은 고 순도  $La_2O_3$ ,  $CaCO_3$  그리고  $MnCO_3$ 를 사용하여 일반적인 고상 반응법을 이용하여 제작하였다. 혼합된 분말은 공기 중에서 1273 K, 48시간 하소하였다. 하소된 분말은 재 분쇄 후 1473 K에서 24시간 재 열처리하였다. 최종적으로 분쇄된 분말을 성형 후 공기 중에서 1673 K, 120시간 열처리하였다. 분말 x-선 측정결과 LCM은 단일 상으로 존재함을 확인하였으며, 결정구조는 tetragonal 구조를 가지고있었다. Fig. 1에는 LCM의 분말 x-선 측정 결과를 나타내었다. x-선분석 결과 격자 정수는  $a=b=3.873 \text{ \AA}$   $c=19.248 \text{ \AA}$ 로 나타났다. 소결밀도는 x-선 밀도의 88%, 시편의 산소량은 화학분석결과  $La_{1.6}Ca_{1.4}Mn_2O_{7.07}$ 이었다.

직류전도율의 온도 의존성은 Keithely 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multimeter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류 4단자법을 이용하여 측정하였다. 자화율은 Quantum Design사

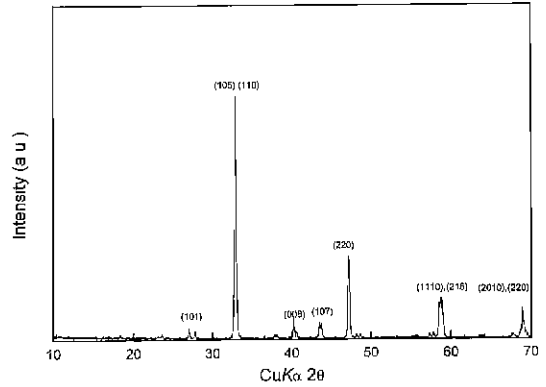


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the  $La_{1.6}Ca_{1.4}Mn_2O_7$  system.

의 MPMS SQUID를 사용하여 10 mT의 자계를 인가하여 측정하였으며, 자기저항은 0.85 T의 자계를 인가하면서 측정하였다. 열기전력은 정밀 digital multimeter를 사용하여 일반적인 방법을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)에는 저항률 ( $\rho$ )의 자계 및 온도 의존성을 나타내었다. 120 K 부근( $T_{max}^{\rho}$ )에서 MIT가 관측되었으며,

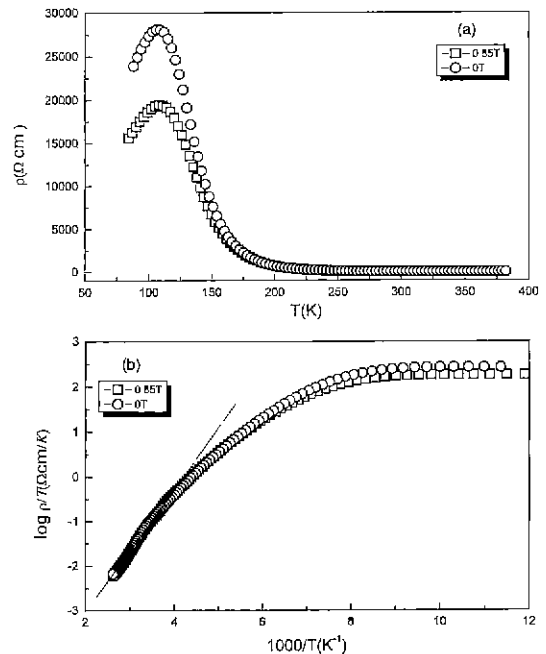


Fig. 2. (a) The temperature dependence of the electrical resistivity at different magnetic fields and (b) Arrhenius relation between  $\rho/T$  and  $1/T$  for  $La_{1.6}Ca_{1.4}Mn_2O_7$  system.

자계의 증가에 따라 자기저항이 감소하는 negative MR 효과가 관측되었다.

Fig. 3에는 자성의 온도의존성을 나타내었다. LCM의 자기전이온도(Curie temperature= $T_C$ ) 약 260 K로 Fig. 2(a)에서 나타난 MIT온도, 즉  $T^p_{max}$ 보다 약 140 K 이상 높은 온도에서 관측되었다. LSCM과 같은  $n=\infty$ 의 조성의 경우  $T_C=T^p_{max}$ 로 자성과 저항의 전이온도가 동일한 것으로 보고되고 있다.<sup>1,5)</sup>

Fig. 4에는 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. 열기전력은 250 K를 기준으로 250 K 이하의 온도 영역에서는 +를 나타내고 있으며, 250 K 이상의 온도 영역에서는 -를 나타내었다. 이와 같은 온도의 변화에 따른 열기전력 부호의 변화는  $n=\infty$ 의 LSCM 등에서도 동일하게 관측되고 있다.<sup>2,11)</sup> 이와 같이 온도의 변화에 따라 열기전력의 부호가 +에서 -로 변화하는 것은 온도의 변화에 따른 열기전력의 에너지 이동항(energy transport term)과 entropic의 순간적인 소거에 의하여 발생하는 것으로, 전도 carrier가 정공에서 전자로 바뀌는 것을 의미하는 것은 아니다.<sup>12)</sup>

서론 부에서 기술한 것과 같이,  $n=\infty$ 형 정공 첨가

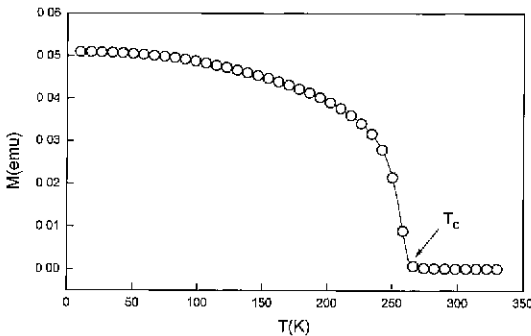


Fig. 3. The temperature dependence of the magnetization measured with magnetic field of 10 mT.

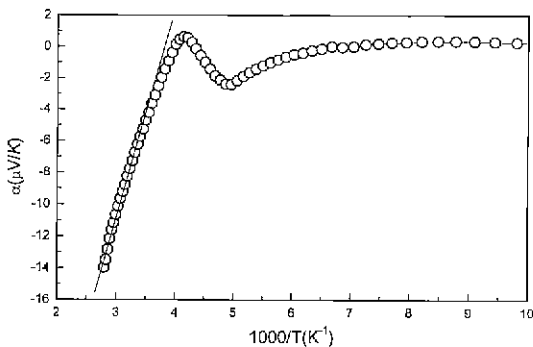


Fig. 4. Thermopower for La<sub>1.6</sub>Ca<sub>1.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a function of temperature. The straight line represents the linear portion in Arrhenius plot.

M계 세라믹스는 온도의 변화에 따라서 강자성-상자성 전이를 동반한 MIT를 발생하며, 이러한 자기적 변화 (magnetic transition)를 동반한 MIT는 이중교환작용을 통한 정공 (Mn<sup>4+</sup>)의 이동에 의하여 발생하는 것으로 일반적으로 알려져 있다.<sup>1,5)</sup> LCM에서 관측된 자기전이를 동반한 MIT 기구 또한 정공의 이동에 의한 것은 동일하나,  $T_C$  및  $T^p_{max}$ 의 현격한 차이는 이중교환작용이외에 별도의 요소가 전도에 영향을 미치고 있는 것을 의미한다. 또한 LCM의 경우 120 K와 250 K의 온도범위에서 이차원적 강자성 배열과 상자성적 배열을 동시에 나타내고 있는 것으로 사료된다.

최근 Kimura등<sup>16)</sup>에 의한 단결정 La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 전기전도특성 및 자성에 대한 연구 보고에 의하면, 단결정 La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>는 270 K 부근에서 a-b(in-plane)면에 의한 MIT와 100 K 부근에서 c(out of plane)면에 의한 MIT가 각각 관찰됨을 보고하였다. 또한 270 K 부근에서 강자성-상자성 전이가 ( $T_C$ )관찰됨을 보고하였다. Kimura등<sup>16)</sup>은 이러한 전도 및 자성의 이방성을 a-b와 c면에 작용하는 이중교환작용(상호교환작용)의 크기차이에 의하여 발생한다고 설명하였다. LCM에서 관측된  $T_C$  및  $T^p_{max}$ 의 불일치는 Kimura등<sup>16)</sup>이 보고한 La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계와 LCM이 동일한 결정구조를 가지고있는 것을 감안하여볼 때, LCM의 전도 및 자성의 이방성은 La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>계와 매우 유사하리라 사료된다. c면에 작용하는 이중교환효과가 a-b면에 작용하는 이중교환효과 보다 작기 때문에, a-b면 보다 c면으로 정공이 이동하기 어려우며, 그 결과 c면의 저항이 증가하게 된다. 따라서 저온, 즉 120 K에서 관측된 MIT는 c면 방향의 약한 이중교환작용에 따른 전도에 의한 것으로 사료된다. 반면, 260 K 부근에서 발생한 자기변화는 강한 이중교환작용에 의한 a-b면의 전하이동에 의하여 발생한 것으로 사료된다.

최근의 Zhou등<sup>23)</sup>에 의하여 행하여진 단결정 La<sub>1.3</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 열기전력의 온도 및 압력 의존성에 관한 연구 보고에 의하면, La<sub>1.3</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 상자성 영역에서의 a-b면의 전기전도는 Zener polaron (Mn<sup>3+</sup>-O-Mn<sup>4+</sup> pair)에 의하여 지배되나, c면의 전기전도는 일반적인 강한 Jahn-Teller 효과에 의하여 생성된 단순 small polaron이 전도를 지배한다고 보고하였다. Zhou등<sup>23)</sup>의 연구결과를 고려하여볼 때, LCM의 260 K이상의 온도영역(상자성 영역)에서의 전기전도는 강한 Mn<sup>3+</sup>-O-Mn<sup>4+</sup> pair에 의하여 생성된 Zener polaron에 의하여 전도가 지배받을 가능성이 크다. 본 실험에서 사용한 LCM이 다결정체이관계로 a-b 및 c면을 명확히 구분할 수 없기 때문에, 현 단계에서는 small polaron과 Zener polaron을 명확하게 구분할 수는 없다. 그러나 자성의 측정결과로부터 260 K 이상의 온도영역에서는 a-b면의 전도가 우세한 것으로 사료

된다. Fig. 3에서 관측되었듯이 LCM은 120 K와 260 K의 넓은 온도 범위에서 상자성에서 상자성으로 전이하고 있으므로, 120 K에서 260 K 범위에서의 전도기구는 현 단계로서는 구체적으로 언급할 수 없다. 그러나 자성의 측정결과로부터 260 K 이상의 온도영역에서의 전도는 Zener polaron의하여 지배받으리라 사료된다. 더욱이 Zener polaron은 단순 small polaron보다 약한 electron-phonon 상호작용을 받기 때문에 Zener polaron이 전도를 지배하는 영역의 전도는 일반적인 small polaron이 전도를 지배하는 영역보다 절연성이 약하다.<sup>21)</sup>

Fig. 2(b)에 나타내었듯이 260 K 이상에서 저항률의 온도의존성은 일반적인 polaron 관계식에 잘 일치되고있음을 알 수 있다. 즉 260 K 이상의 온도영역에서의 저항률의 온도의존성은  $\rho/T \propto \exp(E_p/k_B T)$ 로 표현할 수 있으며,<sup>11,12,23-28)</sup> 이 관계식으로 유추된 Zener polaron의 hopping 에너지  $E_p$ 는 100 meV였다. 여기서  $k_B$ 는 Boltzmann 상수이다. 만약 260 K 이상의 온도영역에서의 LCM의 전도기구가 Zener polaron에 의하여 지배받을 경우, 열기전력의 측정값은 보다 직접적인 방법으로 carrier의 특성을 조사하는 수단중의 하나이다. 상자성 영역의 전도가 Zener polaron에 의하여 지배받는다면, 열기전력의 온도의존성은  $\alpha = (k_B/e)(E_S/k_B T) + \alpha_\infty$ 로 표현할 수 있다.<sup>21,11,13)</sup> 여기서  $\alpha_\infty$ 는 온도가  $\infty$ 에 접근하였을 경우 결정의 엔트로피와 자기적 무질서에 의하여 관측되는 열기전력이며, 일반적으로 -의 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 그리고  $E_S$ 는 열기전력의 변화에 필요한 에너지이다. Fig. 4 나타내었듯이 열기전력의 온도의존성으로부터 관측된  $E_S$ 는 13 meV로 저항의 온도의존성으로부터 관측된 hopping 에너지의 1/10 정도에 지나지 않음을 알 수 있다.

열기전력의 측정은 열 전류의 흐름과 깊은 관계가 있는 전하의 이동이므로, 일반적인 반도체의 경우 이 열기전력으로부터 측정된 활성화에너지  $E_S$ 는 반도체의 band gap을 의미함으로 저항의 온도의존성으로부터 측정된 hopping 에너지  $E_p$ 와 동일 해야한다.<sup>26)</sup> 그러나 본 실험에서 관측된 것 과 같이  $E_S \ll E_p$ 의 경우는 일반적인 반도체 전도 이론으로는 설명할 수가 없다. 일반적으로 polaron의 hopping에 의하여 전도가 지배받을 경우  $E_S$ 는 격자 왜곡(lattice distortion)이 존재하는 전자 또는 정공과 격자왜곡이 존재하지 않는 전자 또는 정공간의 potential의 차이이다.<sup>11,12)</sup>  $E_S \ll E_p$ 는 LCM의 전도가 Zener polaron에 의하여 지배받고 있음을 직접적으로 증명하여 주는 예라고 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 층상  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$  세라믹스의 전기전

도, 자성 및 열기전력의 온도의존성을 측정, 전도에 기여하는 전도 carrier의 특성을 조사하였다. LCM은 120 K 부근에서 MIT가 관측되었으며, 자계의 증가에 따라 자기저항이 감소하는 negative MR 효과가 관측되었다. 그러나 LCM은 기존의 3차원적 페로브스카이트 재료들과 달리 자기전이온도( $T_C$ ) 및 MIT가 현저히 다름이 관측되었다. 즉 LCM의  $T_C$ 는 260 K로 MIT보다 약 140 K 정도 고온에서 관측되었다. 이러한 자기 및 전도의 이방성은 a-b면 및 c면에 각각 작용하는 상호작용효과의 세기차이 때문이라고 사료며, 이방적 상호교환작용에 의하여 LCM은 120 K와 250 K의 온도범위에서 이차원적인 상자성 및 상자성배열을 동시에 나타내고 있었다. 자성 및 전도율의 온도의존성으로부터 LCM의 260 K 이상의 상자성 영역에서의 전기전도는 Zener형 polaron에 의하여 전도가 지배받고있음을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh and L. H. Chen, "Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films," *Science*, **264**, 413-415 (1994).
2. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz and D. B. Christy "Thermopower in  $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$  Films: Evidence for Polaronic Transport." *Phys. Rev B.*, **54**, 11914-11917 (1996).
3. G. J. Snyder, R. Hikes, S. DiCarolis, M. R. Beasley and T. H. Geballe "Intrinsic Electrical Transport and Magnetic Properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  MOCVD Thin Films and Bulk Materials," *Phys. Rev B.*, **53**, 14434-14443 (1996).
4. C. H. Booth, F. Bridges, G. J. Snyder and T. H. Geballe, "Evidence of Magnetization-Dependent Polaron Distortion in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , A=Ca, Pb." *Phys. Rev B.*, **54**, R15066-15069 (1996).
5. M. Crof, D. Sills, M. Greenblatt, C. Lee, S. W. Cheong, K. V. Ramanujachary and D. Tran, "Systematic Mn d-Configuration Change in the  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  System: A Mn K-edge XAS Study," *Phys. Rev B.*, **55**, 8726-8732 (1997).
6. 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).
7. A. J. Millis, "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**, 8434-8441 (1996).
8. A. J. Millis. "Orbital Ordering and Superexchange in Manganite Oxides." *Phys. Rev B.*, **55**, 6405-6408 (1997).

10. 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**, 13958-13963 (1996).
11. 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).
12. M. Jaime, M. B. Salamon, M. Rubinstein, R. E. Treece, J. S. Horwitz and D. B. Chrisey, "High Temperature Thermopower in La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> Films: Evidence for Polaronic Transport," *Phys. Rev B.*, **54**, 11914-11917 (1996).
13. W. H. Jung, H. Nakatsugawa and E. Iguchi, "Electrical Transport in Semiconducting (LaMn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> (x ≤ 0.05)," *J. Solid. State. Chem.*, **133**, 466-472 (1997).
14. W. H. Jung, "Electrical transport and Magnetic Properties in (LaMn)<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub>," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(8), 885-889 (1998).
15. Y. Moritomo, A. Asasitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, "Giant Magnetoresistance of Manganese Oxides With a Layered Perovskite." *Nature.*, **380**, 142-144 (1996).
16. T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura and Y. Tokura, "Interplane Tunneling Magnetoresistance in a Layered Manganite Crystal," *Science.*, **274**, 1698-1701 (1996).
17. H. Asano, J. Hayakawa and M. Matsui, "Preparation and Properties of the Triple Perovskite La<sub>3-3x</sub>Ca<sub>1+3x</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub> Ferromagnetic Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 844-846 (1997).
18. D. A. Argyriou, J. F. Mitchell, C. D. Potter, S. D. Bader, R. Kleb and J. D. Jorgensen. "Unconventional Magnetoresistance in Layered La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: Evidence for Spin-Lattice Coupling above TC," *Phys. Rev B*, **55**, R11965-11968 (1997).
19. H. Asano, J. Hayakawa and M. Matsui, "Two-Dimensional Ferromagnetic Ordering and Magnetoresistance in the Layered Perovskite La<sub>2-2x</sub>Ca<sub>1+2x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *Phys. Rev B.*, **56**, 5395-5403 (1997).
20. Y. Moritomo, Y. Maruyama, T. Akimoto and A. Nakamura, "Metal-Insulator Transition in Layered Manganites: (La<sub>1-z</sub>Nd<sub>z</sub>)<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *Phys. Rev B.*, **56**, R12688-12690 (1997).
21. R. Mahesh, R. Wang and M. Itoh, "Pressure Dependence of Resistivity and Magnetoresistivity in the Layered Manganates (La, Sr)<sub>3</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *Phys Rev B*, **57**, 104-107 (1998).
22. J. S. Zhou, J. B. Goodenough and J. F. Mitchell, "Unusual Thermoelectric Power of Single Crystal La<sub>1.2</sub>Sr<sub>1.8</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *Phys. Rev B.*, **58**, R579-582 (1998).
23. H. Nakatsugawa, E. Iguchi, W. H. Jung and F. Munakata, "Small Polaron Hopping Conduction in Ceramic Sample of La<sub>1.4</sub>Sr<sub>1.6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7.06</sub>," *Aus. J. Phys.*, **52**, 187-195 (1999).
24. E. Iguchi, N. Kubota, T. Nakamura, Y. Yamamoto and K. J. Lee, "Polaronic Conduction in the 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).
25. E. Iguchi, K. Ueda and W. H. Jung, "Conduction in LaCoO<sub>3</sub> by Small Polaron Hopping Below Room Temperature," *Phys. Rev B.*, **54**, 17431-17437 (1996).
26. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, pp. 32. Clarendon Press, Oxford, 1979.
27. W. H. Jung and E. Iguchi "Electrical Conduction Behaviour in K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type Ca<sub>2</sub>MnO<sub>3.98</sub> Below Room Temperature," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 794-799 (1998).
28. W. H. Jung "Magnetic and Transport Properties of Ce<sub>2/3</sub>TiO<sub>2.981</sub>," *J. Phys C: Condens Matter.*, **10**, 8553-8558 (1998)