

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

정우환[†]

호원대학교 전기전자정보공학부
(2002년 1월 19일 접수; 2002년 3월 13일 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

Woo-Hwan Jung[†]

Division of Electrical, Electronic and Information Engineering, Howon University, 727, Kunsan Chunbuk 573-930, Korea
(Received January 19, 2002; Accepted March 13, 2002)

초 록

다 결정 층상 페로브스카이트형 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 를 성공적으로 합성하였으며, $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 열기전력, 전기전도 및 자기적 특성을 조사하였다. 0.85T의 자장의 인가 시 자기전이 온도 T_C 보다 매우 낮은 120 K에서 금속-비금속전이 및 약 120%의 음의 MR ($-\Delta\rho/\rho_0$)이 관측되었다. 고온영역에서 small polaron의 특징중의 하나인 매우 큰 전기적 저항 및 열기전력의 활성화 에너지 차가 관측되었다. 전체적인 실험 결과는 small polaron hopping 모델로 설명가능 하였다.

ABSTRACT

Polycrystalline $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ with layered perovskite structure have been successfully synthesized and investigated with respect to their thermoelectric, electric and magnetic properties. The large magnetoresistance (MR) effect with $-\Delta\rho/\rho_0$ of ~120% at 0.85 T was observed in a wide temperature range below a cusp temperature in resistivity of about 120 K, which is well below the magnetic T_C . At high temperature, a significant difference between the activation energy deduced from the electrical resistivity and thermoelectric power, a characteristic of small polaron, is observed. All of the experimental data can be well explained on the basis of the small polaron model.

Key words : Hopping, Jahn-Teller effect, Ruddlesden-Popper, Small polaron, Thermoelectric power

1. 서 론

정공 첨가형 Mn계 페로브스카이트 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{R}: 3^+$ 희토류금속, $\text{A}: 2^+$ 알칼리금속)은 인가된 자장에 따라 저항이 급격히 변화하는 거대 자기 저항 효과의 발견으로 인하여 이 현상을 자기기억소자 또는 switching 소자에 이용하고자 하는 연구가 다수 진행되어 오고 있다.¹⁻⁷⁾ Mn계 산화물에서 R^{3+} 이온의 위치에 A^{2+} 이온의 치환에 의하여 생성되는 정공은 Mn^{3+} 의 e_g 전자의 손실을 가져 오게되며, 이러한 e_g 전자의 손실은 Jahn-Teller (JT)효과와 더불어 국소적 격자왜곡(lattice distortion)을 발생시키며 전도 carrier를 속박(localization)시킨다. 2^+ 이온의 첨가량이 소수인 $0.2 < x < 0.5$ 영역의 의사입방정 페로브스카이트 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 는 저온영역에는 강자성 금속(ferromagnetic metal) 거동을 나타내지만 고온에서는 상자성 절연체(paramagnetic insulator) 거동을 나타낸다. 이러한 강자성 전이를 포함한 금속-절연체 전

이(metal - insulator transition, MIT) 온도는 2^+ 이온의 첨가에 따라서 변화하며, 이러한 전이온도 부근에서 강한 자기 저항효과를 발생한다. Mn site 간의 e_g 전자의 hopping에 의하여 발생하는 강자성 질서는 일반적으로 이중교환효과(double exchange interaction, DE)에 의하여 설명되어져 왔다.¹⁻⁷⁾ $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 의 전도기구는 일반적으로 이중교환효과 설명되어 왔으나, 최근 Mills^{6,7)}등에 의한 연구보고에 따르면 Curie 온도 이하에서의 급격한 저항의 감소는 이중교환 현상만으로 설명불가능하며 Mn e_g 궤도의 JT 분열에 의하여 생성된 강한 electron-phonon 결합현상을 함께 고려하여야 한다고 주장하였다.

최근의 Mn계 산화물에 관한 연구는 Ruddlesden - Popper형 $(\text{R},\text{A})_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$) 산화물이 주목을 받고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ $n=1$ 인 소위 K_2NiF_4 형은 $n=\infty$ 인 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 는 다르게 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. $n=2$

[†]Corresponding author : phdjung@sunny.howon.ac.kr

인 조성은 $n=\infty$ 인 조성에 비하여 작은 자장의 인가에도 불구하고 거대자기저항효과를 나타낸다. 이러한 작은 자장의 인가에도 불구하고 거대 자기저항효과의 발생은 Mn계 산화물의 실용화에 청신호를 나타내는 것이다. $n=2$ 인 조성은 작은 자장의 인가도 불구하고 발생하는 거대자기저항 효과 이외에도, 이방적 전도현상, 자기왜곡 그리고 이차원적 강자성 배열 등 학문적으로 매우 흥미 있는 현상을 내포하고 있다고 알려져 있다.⁸⁻¹⁴⁾ $n=3$ 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 3 조성의 Curie온도 이상의 전도기구는 열 적으로 활성화된 small polaron hopping¹⁵⁻¹⁷⁾ 또는 variable range hopping (VRH)일¹⁸⁻²⁰⁾ 가능성이 매우 높다.

본 연구에서는 Mn계 층상 페로브스카이트 산화물 중 소외 시 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, 자기, 전기전도 및 열기전력특성에 측정하여 $n=3$ 의 Mn계 층상산화물의 전도기구에 대하여 조사보고 하고자 한다.

2. 실험방법

$\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ (이하 LSM)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. EDX측정결과 (2%의 오차) 시편의 음이온의 결손은 확인되지 않았다.

열기전력측정은 액체질소온도인 77 K에서부터 373 K 이하의 온도영역에서 일반적인 방법을 이용하였다. 직류저항은 Keithly 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multimeter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류 4단자법으로 측정하였다. 또한 직류저항의 자장의 의존성을 측정하기 위하여 0.85 T의 자장을 인가하여 직류저항을 측정하였다. 자기모멘트는 Quantum Design사의 MPMS SQUID를 사용하여 300 K부터 4.2 K까지 냉각 후(zero field cooling) 10 Oe의 자장을 인가하여 측정하였다.

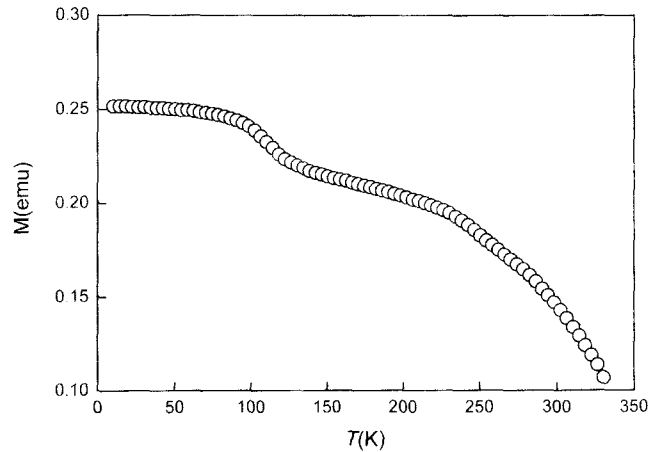


Fig. 1. The temperature dependence of magnetic moment.

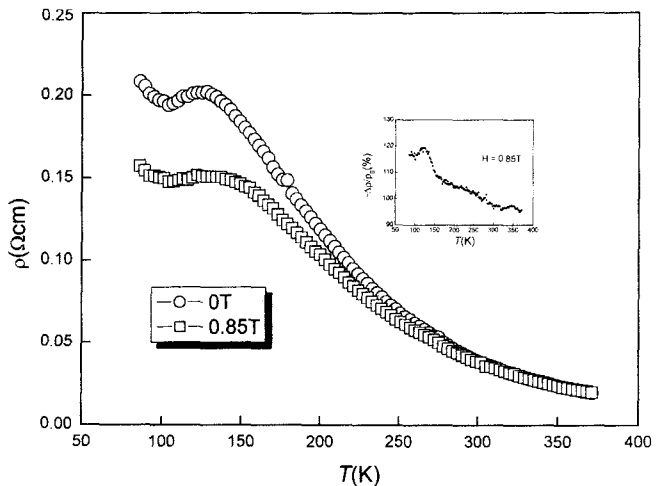


Fig. 2. Resistivity (ρ) of LSM as a function of temperature in zero field (open circles) and in magnetic field of 0.85T (open Squares). The insert figure shows a temperature dependence of MR ratio.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 10 Oe의 자장을 인가하면서 측정된 LSM의 자기모멘트의 온도의존성을 나타내었다. Fig. 2에는 LSM의 저항률의 온도 및 자장 의존성을 나타내었다. Fig. 2에 나타난 것과 같이 LSM은 120 K 부근에서 금속-절연체 전이(MIT)를 나타내었으며 음의 자기저항특성을 나타내었다. 자기 저항비는 (MR ratio)는 $-\Delta\rho = -(\rho_{0.85} - \rho_0)/\rho_0$ 로 나타내며,⁸⁻¹⁴⁾ 여기서 $\rho_{0.85}$ 와 ρ_0 는 0.85 T의 자장인가시와 비인가시의 저항률이다. MR 효과는 120 K 부근에서 최대치를 나타내었으며(Insert Fig. 2 참조) 약 120% 정도로 나타났다. $n=\infty$ 인 조성은 일반적으로 MIT 온도와 자기적전이 온도(ferromagnetic - paramagnetic transition, Curie temperature)가 일치한다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 그러나 LSM의 경우 Fig. 2

에 나타난 것과 같이 120 K 부근에서 명확한 MIT가 발생하였으나 반면 Fig. 1에 나타난 것과 같이 자기모멘트는 120 K 이상의 온도영역에서도 0으로 접근하지 않았다. 즉 넓은 온도 범위를 가지고 강자성에서 상자성으로 전이하고 있는 것으로 나타났다.

$n=2$ 인 Mn계에서 발생하는 강자성적 금속상은 정공의 전달에 의한 자기적 상호작용에 의한 것으로 알려져 있다.^{8,9,12,13)} $n=2$ 인 층상 Mn계는 2차원적 Mn-O-Mn network을 포함하고 있으며 이와 같은 2차원적 Mn-O network가 $n=2$ 세라믹스의 자기 및 전기적 이방적 특성의 한 원인으로 받아들여지고 있다. 즉 Mn-O network 사이에 작용하는 이중교환작용이 a - b 면과 c 면에 이방적으로 작용하기 때문이다. 따라서 이러한 이방적 DE작용에 의하여 금속-비금속 전이가 발생하였음에도 불구하고 120 K 이상의 온도영역에서 강자성적 특성을 나타낸다고 사료된다. 본 실험에서 사용한 조성 ($x=0.3$)의 정공의 농도와 동일한 $n=2(\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7)$ 조성의 MIT 온도가 110 K로 보고되고 있다.^{8,9)} 이는 $n=3(\text{Mn-O-Mn-O-Mn, triple perovskite layer})$ 에 작용하는 DE보다 $n=2(\text{Mn-O-Mn, double perovskite layer})$ 에 작용하는 DE가 보다 크기 때문이라 사료된다.

최근의 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 상자성 절연체에 대한 중성자회절 실험 결과에 따르면 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 상자성 절연체에는 반자성과 강자성 집단(cluster)의 근접범위질서(short range order)가 공존한다고 보고하고 있다.¹³⁾ 이 결과는 층상 세라믹스의 절연체상에 강자성 과 반강자성의 무질서가 존재하며 이로 인하여 Anderson 속박화가 존재함을 의미한다. 또한 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 Raman 스펙트라 실험 결과에 따르면 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 상자성 절연체상의 phononic 현상은 $\text{Mn}^{3+} e_g$ 전자에 의하여 생성된 small polaron에 의한 것으로 보고하고 있다.⁹⁾ 기본적으로 $n=3$ 인 조성에서 발생하는 전도현상이 $n=2$ 인 조성에서 발생하는 전도현상과 동일하다고 가정할 때 LSM의 전도기구는 small polaron이 지배할 가능성이 크다. 만약 small polaron이 LSM의 전도를 지배하고 있다면 직류전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{15-17,21-23)}

$$\rho/T = \rho_0 \exp(\epsilon_0 + W_H - J/k_B T) \quad (1)$$

여기서 ϵ_0 는 정공이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 격자왜곡간의 에너지차, J 는 전달인자, ρ_0 는 pre-exponential factor 그리고 W_H 는 전도에 필요한 활성화에너지이다. Fig. 3에는 $\log(\rho/T)$ 와 $1000/T$ 와의 관계를 나타내었다. Arrhenius plot으로부터 얻어진 small polaron의 hopping 에너지 $E_p = \epsilon_0 + W_H - J$ 는 0.1 eV였으며 ρ_0 는 $3.8 \times 10^5 \Omega\text{cm/K}$ 였다.

일반적으로 small polaron의 생성은 격자의 크기와 매우 밀접한 관계가 있다. Small polaron의 단일조건에 따르면 pre-exponential factor $\rho_0 = k_B/n e^2 a_p^2 v$ 로 표현할 수 있다.^{15,16,24,25)} 여기서 e 는 electron charge, n 은 $2+$ 이온의 수에 의하여

결정되는 전달전하의 밀도, v 는 광학적 phonon 주파수 그리고 a_p 는 polaron의 속박화 반경이다. Holstein에 의하면 polaron의 속박화 반경의 크기가 격자상수보다 작을 경우 small polaron의 생성이 가능하며 narrow band 전도가 가능하나, polaron 속박화 반경이 격자 상수보다 클 경우 전도는 large polaron에 의한 broad band 전도가 발생하게 된다.^{15,16,24,25)} LSM의 광학적 phonon 주파수는 실험적으로 결정되어 있지 않지만 일반적으로 10^{14}s^{-1} 정도이므로 LSM의 광학적 phonon 주파수 역시 10^{14}s^{-1} 정도라 사료되며, Sr^{2+} 의 첨가량을 polaron의 농도라 가정하였을 경우, 실험에서 얻어진 ρ_0 를 이용하여 a_p 를 계산한 결과 LSM의 a_p 는 1.1 Å였다. 이와 같은 실험 결과는 LSM의 a - b 면의 거리 3.89 Å 보다 작으므로 LSM의 전도는 small polaron이 전도를 지배하고 있는 것으로 사료된다.

이전에 설명한 것과 같이 LSM의 120 K 이상의 절연체 영역에 Anderson형 속박화의 존재가능성에 대하여 간단히 언급하였다. Anderson 속박화가 존재할 경우 전도는 Mott에 의하여 제한된 VRH에 의하여 전도는 지배를 받으며 저항의 온도의존성은 $\rho \propto \exp(T^{-1/3})$ 의 형태로 나타낼 수 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ $n=\infty$ 인 경우는 저항은 $T^{-1/4}$ 에 비해 하지만 LSM은 2차원적 구조를 가지므로 저항은 $T^{-1/3}$ 에 비해한다. 만약에 small polaron이 전 온도범위에서 전도를 지배한다면 3개의 온도 영역으로 구분될 수 있다.^{15,16)} 매우 낮은 온도 즉 $k_B T \leq 10^{-4} \text{eV}$ 의 온도영역에서는 최근접 인자간의 양자 tunneling 현상이 발생하게 되나, 온도의 상승에 따라 $T \leq \Theta_D/2$ 의 온도영역에서는 variable range hopping이 발생하게 된다. 여기서 Θ_D 는 Debye 온도로 Mn계 세라믹스의 경우 400 K로

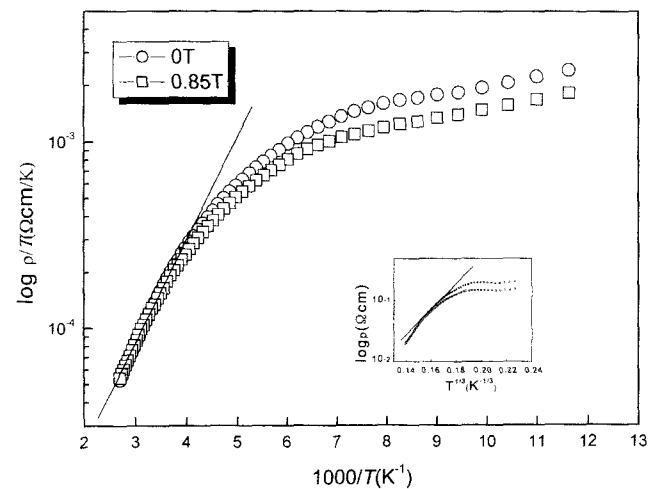


Fig. 3. Resistivity (ρ/T) of LSM as a function of temperature in zero field (open circles) and in magnetic field of 0.85T (open Squares). The solid line represents the Arrhenius relation between ρ/T and $1000/T$. The insert shows a $\log \rho$ against $T^{-1/3}$ (the fitting line is for data in the 240 K - 150 K).

알려져 있다.¹⁶⁾ 이 온도이상의 온도영역에서는 small polaron의 열적 활성화 전도가 발생하게 된다. 본 실험에서도 Fig. 3의 삽입그림에서 알 수 있듯이 대략 170 K에서 240 K의 온도범위에서 Mott의 VRH 전도가 발생하고 있음을 알 수 있다.

만약에 LSM의 전기전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어진다면 열기전력의 온도의존성은 small polaron의 hopping을 확인하여 주는 중요한 실험 방법중의 하나이다. 재료가 다 결정체일 경우 직류전도율은 입계(grain boundary) 및 재료내부의 spin의 무질서등에 영향을 받게될 가능성을 배제하지 못하나 열기전력은 직류전도에 비하여 이러한 요소에 별로 민감하지 못하다. Small polaron에 의하여 전도가 이루어 질 경우 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{15,16,25-28)}

$$\alpha = (k_B/e)(E_\alpha/k_B T + \alpha_0) \quad (2)$$

여기서 E_α 는 열기전력의 활성화에너지이며, α_0 는 전자 또는 정공의 운동 에너지와 열 전달과의 비례상수로 $\alpha_0 < 1$ 인 경우 small polaron의 전도가 발생하며, $\alpha_0 > 2$ 인 경우 일반적인 전도가 발생하는 것으로 알려져 있다.^{25,26)} 일반적인 광범위 band를 가지는 결정질 세라믹스의 열기전력의 온도의존성 역시 식(2)를 이용하여 표현할 수 있다. 간단히 설명하면, 열기전력의 측정온도는 전하이동과 관계가 있는 열의 흐름을 나타내는 것이므로, 일반적인 절연체에서의 열기전력의 측정온도로 얻어지는 활성화에너지는 전도간극(Energy gap)을 넘어가는 에너지이다. 따라서 광범위 전도 대역을 가지는 부도체의 경우 $E_\alpha = E_p$ 이다. 그러나 small polaron이 전도를 지배할 경우 $E_\alpha = \epsilon_0$ 이며 $E_p = \epsilon_0 + W_H - J$ 로 나타나게 된다.^{15,16,25-28)} 따라서 LSM의 전도가 small polaron에 의하여 지배받는다면 전체 에너지의 구도는 $E_\alpha \ll E_p$ 의 형태로 나타나게 될 것이다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 고온부에서 관측된 LSM의 E_α 는 1 meV로 Fig. 2에서 관측된 E_p

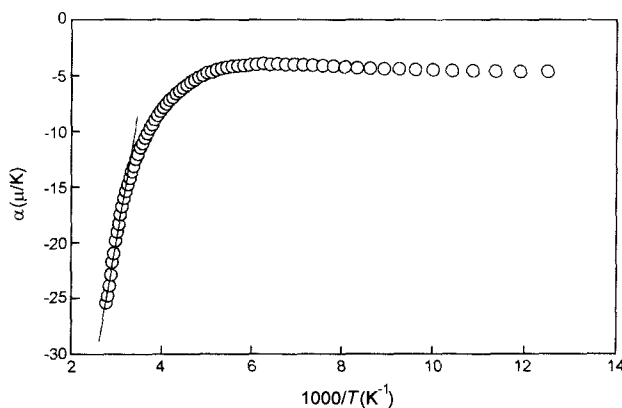


Fig. 4. Thermoelectric power α as a function of temperature. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot.

에 비하여 매우 작은 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 LSM의 전도가 small polaron의 hopping에 의하여 지배받고 있음을 의미한다. 또한 직선으로부터 얻어진 α_0 의 값이 0.84로 이 현상 역시 small polaron이 전도를 지배하고 있음을 시사한다.

4. 결 론

본 연구 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀의 전기전도, 자기 및 열기전력 특성을 조사하였다. LSM은 120 K 부근에서 MIT를 나타내었으며 이 온도 부근에서 120%의 음의 MR이 나타내었다. 전기적 저항은 120 K에서 MIT를 나타낸 반면, 자기적 특성은 120 K 이상의 온도영역에서도 상자성적 특성을 나타내지 않고 일정온도까지 강자성적특성을 나타내었다. 절연체 영역에서의 전기전도는 단일 small polaron이 전도를 지배하고 있는 것으로 나타났다. 또한 열기전력의 온도의존성으로부터 관측된 활성화에너지가 저항률로부터 측정된 활성화에너지에 비하여 상당히 작은 값을 나타내는 것 역시 LSM의 전도 carrier가 small polaron임을 증명하여 주는 주요인자라 사료된다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. G. Jeffrey 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 Gd_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃," *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 Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃," *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 Pr_{0.63}Sr_{0.37}MnO₃ and Nd_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 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 CaMnO₃ 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 La_{0.67}Sr_{0.33}Fe_{0.07}Mn_{0.93}O₃," *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 La_{1-x}A_xMnO₃," *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(in Kor)," *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 TC," *Phys. Rev. B.*, **55** R11965-68 (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. 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).
16. 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).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. W. H. Jung, "Evaluation of Mott's Parameters for Hopping Conduction in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ above TC," *J. Mat. Sci. Lett.*, **17** 1317-19 (1998).
21. W. H. Jung "Electrical Transport Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ (in Kor)," *J. of KIEEME.*, **14** [16] 376-82 (2001).
22. W. H. Jung, "Electrical Transport and Magnetic Properties in $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ (in Kor)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 885-89 (1998).
23. W. H. Jung, "Magnetic and Transport Properties of $\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_{2.981}$," *J. Phys.: Condens. Matter*, **10** 8553-58 (1998).
24. 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).
25. 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).
26. 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).
27. 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).
28. V. H. Crespi, L. Lu., Y. X. Jia, K. Khazeni, A. Zettle and M. L. Cohen, "Thermopower of Single-crystal $\text{Nd}_{1-x}(\text{Sr,Pb})_x\text{MnO}_{3-\delta}$," *Phys. Rev. B.*, **53** 14303-08 (1996).