

저온에서의 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 열기전력 특성

정우환[†]

호원대학교 디지털영상정보학부
(2003년 7월 25일 접수; 2003년 8월 18일 승인)

Low Temperature Thermoelectric Power Properties in $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ System

Woo-Hwan Jung[†]

Division of Digital System and Visual Information Technique, Howon University, Gunsan 573-930, Korea
(Received July 25, 2003; Accepted August 18, 2003)

초 록

80–373 K의 온도범위에서 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의 열기전력의 온도의존성을 조사하였다. 저온강자성영역에서 열기전력(S)의 온도의존성은 광범위한 온도영역에서 $S=S_0+S_{1.5}T^{1.5}+S_4T^4$ 로 표현할 수 있었다. 강자성 전이온도 이하에서 열기전력의 완만한 피크 및 복잡한 온도의존성은 편력성 강자성체에서 예상되는 electron-magnon 산란으로 이해할 수 있으며, 고온에서의 열기전력은 Mott의 small polaron hopping 모델로 설명 가능하였다.

ABSTRACT

Temperature dependent thermoelectric power (TEP) of $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ system has been studied in the temperature range 80–373 K. In the low temperature ferromagnetic regime, TEP (S) follows an expression of form $S=S_0+S_{1.5}T^{1.5}+S_4T^4$ over the wide range of temperature. The broad peak below the ferromagnetic transition and complicated temperature dependence of S may be understood on the basis of electron-magnon scattering as predicted for an itinerant ferromagnet. High temperature TEP data can be well fitted with Mott's small polaron hopping model.

Key words : Electron-magnon scattering, Hopping, Small polaron, Thermoelectric power

1. 서 론

최근 차세대 메모리 소자를 개발하기 위하여 고속에서 읽기 및 쓰기가 가능한 DRAM과 같이 고직접화 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 거대 자기저항효과에 대한 연구는 실용화 문제 이외에 강상관전자계의 새로운 이해라는 학문적 흥미를 유발시키고 있다.

거대자기저항 효과가 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 반강자성 절연체(antiferromagnetic insulator) RMnO_3 에서는 거대자기저항 효과가 발생하지 않으나, R-site에 정공 즉 A^{2+} 이온의 치

환에 의하여 발생하는 $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ 의 증가는 금속-절연체 전이(metal-insulator transition)를 동반한 강자성-상자성 전이(ferromagnetic-paramagnetic transition)를 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, Milles 등에^{6,7)} 의하면 Curie 온도 이하에서의 급격한 저항의 감소는 이중교환작용으로만 설명하기 어려우며, Mn e_g 궤도의 분열에 따른 Jahn-Teller 효과에 의하여 생성한 electron-phonon interaction을 함께 고려하여야 한다고 보고하였다.

최근의 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 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 $(\text{R,A})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ 층상세라믹스에서 역시 거대자기저항 효과가 관측되었기 때문이다. 특히 $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 층상세라믹스는 2차원적 구조적 특징을 가지고 있기 때문에 Mn계 세라믹스에서 구조적 특징에 의하여 발생하는 이방적 자기 및 전기적 특성을 이해하는 많은 기회를 주고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 더욱이 $n=2$ 인 조성은 $n=\infty$ 인 조성에 비하여 작은 자장의 인가에도 불

[†]Corresponding author : Woo-Hwan Jung
E-mail : phdjung@sunny.howon.ac.kr
Tel : +82-63-450-7515 Fax : +82-63-453-6171

구하고 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. 이러한 이유로 Mn계 층상세라믹스는 제작상의 어려움에도 불구하고 다수의 연구자들에 의하여 광범위하게 연구되고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 일반적으로 Ruddlesden-Popper형 $(\text{La,A})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ 의 상자성영역($T_C < T$)에서의 전도기구는 속박화된 전도 carrier (small polaron)에 의하여 이루어 지고 있다고 보고되고 있다.⁸⁻¹⁴⁾

본 연구에서 보고하고자 하는 $n=3$ 인 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ($\text{La}_{3-3x}\text{Sr}_{1+3x}\text{Mn}_n\text{O}_{10}$, $x=0.3$) 역시 이전의 연구 결과에 따르면 상자성영역에서의 전기전도는 열적으로 활성화된 small polaron이 전도를 지배하고 있는 것으로 알려져 있다.^{15,16)} 그러나 저온($T < T_C$) 강자성 영역에서의 전도기구에 대하여서는 확실하지 않다. 본 연구는 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 저온영역에서의 전도기구에 대하여 조사하고자 한다. 세라믹스의 전도기구를 조사하기 위하여 여러 가지 방법이 이용되고 있으나, 열기전력의 측정이 가장 간편하며 효과적인 것으로 알려져 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 열기전력은 저항률에 비하여 재료의 결합에 민감하지 않으며, 전하와 spin 그리고 열전도에 민감하게 반응하는 것으로 알려져 있다. 실제 Hall 계수의 측정이 재료의 전도 기구해석에 매우 유용하나, 다결정 $(\text{La,A})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ 와 같은 저항이 높은 재료에는 열기전력의 측정이 더욱 효과적으로 알려져 있다.¹⁷⁻¹⁹⁾ 따라서 본 연구에서는 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 의(이하 LSM) 강자성영역에서의 전도기구를 조사하기 위하여 열기전력 및 저항률의 온도의존성을 측정하였다.

2. 실험방법

LSM의 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 Keithly 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multi-meter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류 4 단자법으로 측정하였다. 또한 직류저항의 자장의 의존성을 측정하기 위하여 0.85T의 자장을 인가하여 직류저항을 측정하였다.

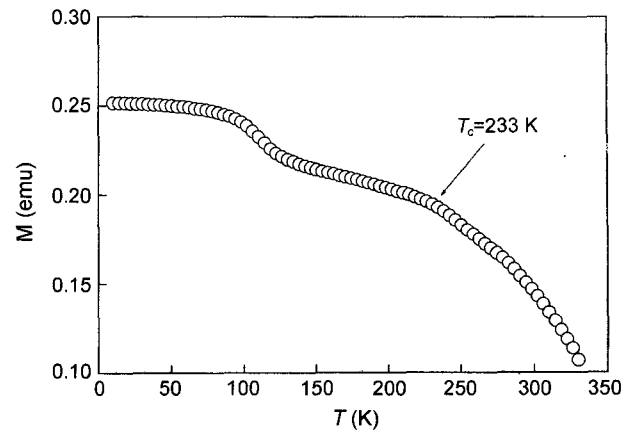


Fig. 1. Temperature dependence of magnetization measured at magnetic field of 10 Oe.

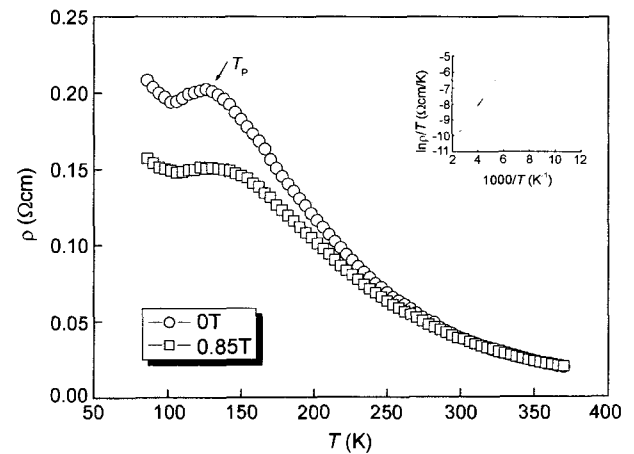


Fig. 2. Resistivity of LSM as a function of temperature in the zero field and in a magnetic field of 0.85 T. The inset figure shows a high temperature resistivity measurements fitted with Eq. (1).

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 LSM의 자기모멘트의 온도의존성을 나타내었다. 이 때 인가 자장은 10 Oe였다. 또한 Fig. 2에는 저항률의 온도 및 자장 의존성을 나타내었다. 120 K 부근에서 절연체-절연체 전이(T_p)가 발생하였으며 이 온도 부근에서 음의 자기 저항비는 약 120%였다.^{15,16)} 저온에서 측정된 포화자화는 $3.63 \mu_B/\text{Mn}$ 으로 이론적으로 high spin Mn에서 예상되는 포화자화 $3.7 \mu_B/\text{Mn}$ 과 거의 비슷하다. Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 저항률의 온도 의존성은 120 K 부근의 좁은 온도영역에서 급속적 거동을 나타내었다. 그러나 이러한 저항률의 온도의존성은 금속-절연체 전이로 보기 보다는 절연체-절연체 전이로 표현하는 것이 타당하리라 사료된다. 120 K 부근에서 절연체-절연체 전이가 발생하였음에도 불구하고 자기모멘트는 120 K 부근에서 별

다른 변화를 나타내지 않았으며 자기적 전이온도($T_C=233$ K) 이상의 온도영역에서도 자기적 모멘트는 0으로 접근하지 않고 서서히 감소하였다. 그러나 120–130 K 부근에서의 자기모멘트의 소폭의 감소는 절연체-절연체 전이와 관련이 있는 것으로 사료된다.

이전의 연구보고에 의하면 고온(상자성영역)에서의 LSM의 전기전도는 단일 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있으며^{15,16)} 이러한 경우 저항률의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹⁷⁻²⁴⁾

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

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 band폭의 절반에 해당하게 된다. 따라서 polaron의 hopping 에너지는 $W_H \approx W_P/2$ 로 표현할 수 있다.¹⁷⁻²⁵⁾ Fig. 2의 삽입그림에는 $\ln(\rho/T)$ 와 $1000/T$ 의 관계를 표시하였다. 직선관계로 얻어진 small polaron의 활성화에너지는 0.1 eV였다.

Fig. 3에는 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. 열기전력은 절연체-절연체 전이에도 불구하고 부호의 변화가 없었으며 전 온도 범위에서 음의 부호를 나타내었다. 고온 즉 상자성영역에서의 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{17-21,26,27)}

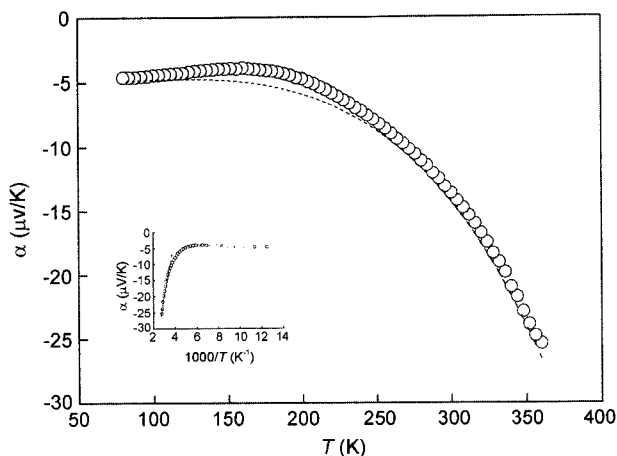


Fig. 3. Thermoelectric power (S) vs. T . The open circles are experimental data and the dash line is Eq. (3) with parameters. The inset figure shows thermoelectric power vs. $1000/T$ plot. The straight line represents the Arrhenius relation between S and T .

$$\alpha = \left(\frac{k_B}{e}\right) \left(\frac{E_\alpha}{k_B T} + \alpha_0\right) \quad (2)$$

여기서 E_α 는 열기전력의 활성화에너지이며 α_0 는 전자 또는 정공의 운동에너지와 열전달과의 비례상수로 $\alpha_0 < 1$ 인 경우는 small polaron의 전도가 발생하며, $\alpha_0 > 2$ 인 경우는 일반적인 광범위 band 전도가 발생하는 것으로 알려져 있다.^{17-21,26,27)} 일반적으로 광범위 band를 가지는 결정질세라믹스의 열기전력의 온도의존성 역시 식(2)으로 표현할 수 있다. 간단히 설명하면, 열기전력의 측정 은 전하의 이동과 관계 있는 열의 흐름을 나타내는 것이므로, 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 직류전도에 필요한 활성화에너지에 비하여 매우 작다. Fig. 3의 삽입그림에서 볼 수 있듯이 고온영역에서 직선관계가 이루어지고 있으며 이 직선으로부터 얻어진 E_α 는 0.01 eV로 직류전도에서 얻어진 W_H 에 비하여 매우 작음을 알 수 있다. 이와 같은 현상으로 볼 때 LSM 전기전도가 small polaron의 hopping에 의하여 이루어지고 있다고 사료된다.

본 실험에서 얻어진 α_0 는 0.84로 Mott가 제시한 small polaron 형성조건에 적합하다고 사료된다. 또한 Mott와 Austin²⁸⁾에 의하면 점유된 site와 비 점유된 site간의 유한의 무질서 에너지와 α_0 와의 관계를 $\alpha_0 = (W_H/k_B T)(1-\theta)/(1+\theta)$ 로 표현하였다. 여기서 θ 는 system에서 무질서와 관계 있는 상수로 $\theta=1$ 이면 무질서가 존재하지 않으며 반면에 $\theta < 1$ 인 경우 system내에는 무질서가 존재하는 것으로 보고하고 있다. 300 K에서의 LSM의 $\theta=0.64$ 로 재료내부에 상당한 무질서에너지가 존재하고 있음을 알 수 있으며, 이는 고온 즉 상자성영역에서의 전도 carrier가 small polaron임을 증명하여 주는 중요한 요소라 사료된다.

Fig. 2의 저항률의 온도의존성에서 관측된 것과 같이 120 K에서 절연체-절연체 전이가 나타났다. 이는 고온 상자성영역의 절연체의 전도 기구와 저온 강자성영역의 절연체의 전도기구가 다르다는 것을 의미한다. 대다수의 강자성절연체의 자기전이온도 이상에서의 전도 carrier는 magnetic polaron에 의하여 지배 받을 수 있다.²⁸⁻³⁰⁾ Magnetic polaron은 좁은 강자성영역에서 이온 주위의 자기적 모멘트에 의하여 분극된 전자로 형성된다. 따라서 magnetic polaron은 불순물 또는 자기적 상호작용에 의하여 속박화되며 열적으로 hopping하게 된다. 그러나 magnetic polaron

은 제한된 온도영역과 자장에서만 존재하게 된다.²⁸⁻³⁰ 따라서 상자성 영역은 magnetic polaron이 생성되기는 매우 좋은 환경이나, 온도가 저하됨에 따라서 장거리 자기적 질서(long range magnetic order)가 생성되는 강자성 영역에서는 polaron이 속박에서 벗어나게 되며 magnetic polaron의 형성이 어려워지게 된다. 결국 고온 상자성 영역에서의 전기전도기구는 속박화된 magnetic polaron의 hopping인 반면, 강자성영역에서의 전도기구는 일반적인 광범위 밴드(broad band)에서 발생하는 hopping으로 사료된다.

고온 상자성영역에서 발생하는 Ruddlesden-Popper형 (La, M)_{n+1}Mn_nO_{3n+1}계의 열기전력특성의 해석을 위하여 여러 가지 모델이 제안되고 있다.⁸⁾ 그러나 강자성영역에서의 열기전력의 강한 온도의존성 및 열기전력의 완만한 peak에 대한 연구는 현재까지 보고되어 있지 않다. 저항의 온도의존성과 달리 열기전력의 온도의존성은 간단하지 않으며 일반적인 해석도 존재하지 않는다. Bhattacharya 등,³¹⁾ Mandal 등³²⁾ 그리고 Jaime 등³³⁾에 따르면 정공 첨가형 La_{1-x}M_xMnO₃의 강자성영역에서의 열기전력의 온도의존성은 $S=S_0+S_{1.5}T^{1.5}+S_4T^4$ 로 표시될 수 있으며, 이는 강자성영역에서의 electron-magnon의 산란에 의하여 발생한다고 보고하였다. 본 실험에서 관측한 열기전력의 온도의존성은 La_{1-x}A_xMnO₃에서 관측되는 열기전력의 특성^{17-19, 26,27)}과 매우 흡사하기 때문에 강자성영역에서의 LSM의 열기전력의 온도특성 또한 다음과 같이 표현할 수 있을 것으로 사료된다.³¹⁻³³⁾

$$S=S_0+S_{1.5}T^{1.5}+S_4T^4 \quad (3)$$

여기서 S₀는 열기전력의 고온부분의 외삽법에 의하여 결정되는 상수이다. 이 상수는 물리적으로는 의미가 없으며 단지 저온 data의 절단 문제를 설명하기 위하여 삽입된다. Fig. 2에 표시한 것처럼 저온에서의 열기전력의 온도의존성은 식(3)으로 잘 표현할 수 있으며 이때 얻어진 fitting 상수는 S₀=-5.31 μV/K, S_{1.5}=6.54×10⁻⁴ μV/K^{2.5} 그리고 S₄=-1.53×10⁻⁹ μV/K⁵였다. 여기서 S_{1.5}>S₄의 현상은 저온에서의 열기전력의 온도의존성은 S_{1.5}에 의존하고 있으며 이러한 현상은 electron-magnon 산란현상에 기인하는 것이다.³¹⁻³³⁾

Jaime 등³³⁾은 단결정 La_{0.67}(Ca/Pb)_{0.33}MnO₃의 열기전력의 온도의존성에 대하여 다음과 같이 보고하였다. 80 K 이하의 온도영역에서 열기전력은 온도의 증가와 함께 증가 하였으며, 열기전력과 온도곡선은 30-80 K의 온도범위에서 양의 곡률을 나타낸다고 보고하였다. La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀의 경우 80-120 K의 온도범위에서 열기전력과 온도의 곡선은 양의 곡률을 나타내고 있었으며 이 온도 범위에서 열기전력은 T^{1.5}에 직선적으로 비례하고 있음을 알 수 있다. Bhattacharya 등³¹⁾ 역시 Na를 첨가한 La_{0.70}Ca_{0.3-y}Na_y

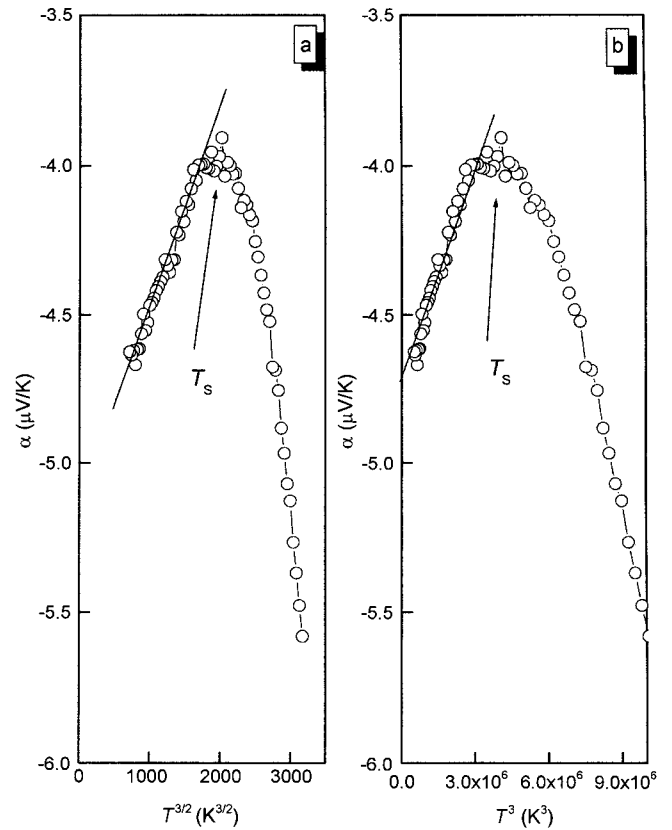


Fig. 4. Thermoelectric power (S) vs. T^{1.5} and T³ plot for the LSM. An almost linear variation of thermoelectric power with T^{1.5} and T³ below T_s suggest the presence of both phonon and magnon drag effects in the low temperature region.

MnO₃에서 동일한 실험결과를 관측하였다. Battle 등³⁴⁾은 금속 Fe의 열기전력을 측정 한 결과 저온영역에서 T^{1.5}의존성을 관측하였다. 그들은 저온에서의 열기전력의 T^{1.5} 의존성을 phonon drag 이론과 비슷한 magnon drag 이론으로 설명하였다. 그들에 따르면 저온강자성영역에서는 phonon drag(S_g)와 magnon drag(S_m)의 역할이 중요하며, S_g∝T³ 그리고 S_m∝T^{1.5}에 비례한다고 보고하였다. Fig. 4에 나타난 것처럼 LSM의 저온 강자성영역에서 열기전력은 T³와 T^{1.5}에 직선적으로 비례하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과는 electron-magnon 상호작용에 의하여 발생한 magnon drag 효과와 electron-phonon 상호작용에 의하여 발생한 phonon drag 현상이 LSM의 전도 기구를 지배하고 있음을 시사한다.

4. 결 론

본 연구는 La_{2.1}Sr_{1.9}Mn₃O₁₀ 세라믹스의 전도기구를 규명하기 위하여 직류전도와 열기전력의 온도의존성을 조사 하였다. 상자성영역에서의 전기저항과 열기전력의 온도

의존성으로부터 얻어진 활성화에너지를 비교한 결과 $\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ 세라믹스의 전도기구는 small polaron의 hopping임이 밝혀졌다. 120 K 부근에서 반도체-반도체 전이가 나타났으며 고온영역에서의 전기전도는 magnetic polaron 그리고 저온 강자성영역에서의 전기전도는 일반적인 broad band hopping으로 사료된다. 반도체-반도체 전이온도 이하의 온도영역에서 열기전력의 온도의존성은 $S = S_0 + S_{1.5}T^{1.5} + S_4T^4$ 로 표시할 수 있었으며 $S_{1.5}$ 가 S_4 보다 매우 큰 것으로 볼 때 강자성영역에서의 전도는 electron-magnon 산란이 매우 중요한 역할을 하는 것으로 사료된다. 저온 영역에서 열기전력이 T^3 와 $T^{1.5}$ 에 비례하는 것은 저온 강자성영역에서 electron-magnon-phonon drag 현상이 존재함을 의미한다.

REFERENCES

- 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.
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- A. I. Mills, "Orbital Ordering and Superexchange in Manganites Oxides," *Phys. Rev. B.*, **55** 6405-08 (1997).
- 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)
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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** R11965-68 (1997).
- 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).
- 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).
- W. H. Jung, J. H. Lee, and J. H. Sohn, "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)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [9] 878-83 (2002).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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 $\text{Mn}^{3+/4+}$ Valence Approach," *Phys. Rev. B.*, **55** [17] 11511-15 (1997).
- W. H. Jung "Electrical Transport Properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$," *J. KIEEME.*, **14** [16] 376-82 (2001).
- W. H. Jung, "Electrical Transport Properties and Magnetic Properties in $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 885-89 (1998).
- W. H. Jung, "Magnetic and Transport Properties of $\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_{2.981}$," *J. Phys. : Condens. Matter.*, **10** 8553-58 (1998).
- 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).
- 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).
- N. F. Mott and I. G. Austin, "Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials," *Adv Phys.*, **18** 41-102 (1969).
- J. M. D. Coey, M. Viret, and S. Von Molnar, "Mixed-valence Manganites," *Adv Phys.*, **48** 167-293 (1999).
- 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).
- S. Bhattacharya, A. Banerjee, S. Pal, R. K. Mukherjee, and B. K. Chaudhuri, "Thermoelectric Power of Na Doped

- $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-y}\text{Na}_y\text{MnO}_3$ both in the Presence and Absence of Magnetic Field," *J. Appl. Phys.*, **93** 356-61 (2003).
31. P. Mandal, "Temperature and Doping Dependence of the Thermoelectric Power in LaMnO_3 ," *Phys. Rev. B.*, **61** 14675-80 (2000).
32. S. M. Jaime, P. Lin, M. B. Salamon, and P. D. Han, "Low-temperature Electrical Transport and Double Exchange in $\text{La}_{0.67}(\text{Pb,Ca})_{0.33}\text{MnO}_3$," *Phys. Rev. B.*, **58** 1R5901-04 (1998).
33. F. J. Blatt, D. J. Flood, W. Rowe, and P. A. Schroeder, "Magnon-drag Thermopower in Iron," *Phys. Rev. Lett.*, **18** 395-99 (1967).