

Transport and Magnetic Properties of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ Ceramic

Woo-Hwan Jung[†]

Division of Lighting, Howon University, Chunbuk 573-718, Korea
(Received June 28, 2005; Accepted July 25, 2005)

$\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 세라믹스의 전기전도 및 자기적 특성

정우환[†]

호원대학교 조명학부

(2005년 6월 28일 접수; 2005년 7월 25일 승인)

ABSTRACT

We present the results of a combined magnetization, dc and magneto-transport study of the $n=2$ Ruddlesden-Popper compound $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$. The negative thermoelectric powder is observed. The magnetic measurement data show that there is sharp magnetic transition at 134 K. However, the dc and magnetoresistance of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ show no particular transport. Transport properties of the compound $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ are interpreted in terms of activated hopping of small polarons in non-adiabatic regime. Polarons are most probably formed around Mn^{3+} sites created by oxygen sub-stoichiometry.

Key words : Adiabatic, Non-adiabatic, Small polaron, Thermoelectric power

1. 서 론

최근 차세대 메모리 소자를 개발하기 위하여 고속에서 읽기 및 쓰기가 가능한 DRAM과 같이 고 직접화 할 수 있는 새로운 비 휘발성 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 거대자기저항효과에 대한 연구는 실용화 문제 이외에 강상관전자계의 새로운 이해라는 학문적 흥미를 유발시키고 있다.

거대자기저항효과가 발생하는 물질 중 정공 첨가형 Mn계 perovskite 산화물 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ (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 반 강자성 절연체(anti-ferromagnetic insulator) RMnO_3 에서는 거대자기저항효과가 발생하지 않으나, R -site에 정공 즉 A^{2+} 이온의 치환에 의하여 발생하는 Mn^{4+} ($3d^3$)의 증가는 금속-절연체 전이(metal-insulator transition)을 동반한 강자성-상자성 전이(ferromagnetic-paramagnetic transition)을 발생시키며, 이 전이 온도부근에서 거대자기저항 효과가 발생한다.¹⁻⁷⁾ 최근의 Mn계 $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$ perovskite에 관한 연구는 $(R,A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$, 그리고 ∞)형의 Ruddlesden-Popper

층상 산화물이 주목을 받고 있다. 이는 $(R,A)_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ 세라믹스에서 역시 거대자기저항효과가 관측되었기 때문이다.⁸⁻¹⁴⁾ 더욱이 $n=2$ 인 조성은 $n=\infty$ 인 조성에 비하여 작은 자장의 인가에도 불구하고 자기 저항 비(MR ratio = $\Delta\rho = (\rho_{\text{applied}} - \rho_0)/\rho_0$ 여기서 ρ_{applied} 는 자장인가시의 저항 ρ_0 는 자장 비 인가시의 저항을 나타낸다)가 매우 크다. 이는 Mn계 층상세라믹스가 제작상 어려움에도 불구하고 실용화에 청신호를 나타내는 것이다. 층상 세라믹스는 이러한 실용화에 대한 기대이외에도, 이방적 전도현상, 자기 왜곡 그리고 이차원적 강자성배열등 학문적으로 매우 흥미 있는 현상을 내포하고 있다고 알려져 있다.⁸⁻¹⁵⁾

대량의 정공이 첨가된 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.5 < x$)는 금속-절연체 전이가 발생하지 않는다고 보고되고 있다.^{10,11)} 이와 같이 동일한 system을 가지는 조성에 있어서도 정공의 첨가량에 따라서 절연체로 존재하는 조성이 있는 반면 금속-절연체 전이를 발생시키는 조성이 존재한다. 그러나 대다수의 연구는 소수의 정공의 첨가에 따른 금속-절연체 전이에 관심이 있을 뿐 실제 전도 현상의 기본이 되는 절연체의 전도기구에 대한 연구는 매우 부진한 상태이다. 본 연구에서는 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 모 물질인 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 세라믹스의 전기전도에 대하여 보고 하고자 한다.

2. 실험 방법

$\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 출발물질로는 CaCO_3 그리고 MnCO_3 를 사용하여, 일반적인 고상 반응법으로 제작하였다. 혼합된 분

[†]Corresponding author : Woo-Hwan Jung
E-mail : phdjung@sunny.howon.ac.kr
Tel : +82-63-450-7270 Fax : +82-63-450-7115

말은 공기 중에서 1373 K, 24시간 하소하였으며, 하소된 분말은 재분쇄 후 1473 K, 24시간 재 하소하였다. 최종적으로 분쇄된 분말은 성형 후 공기 중에서 1573 K, 24시간 산소 중에서 소결하였다. 분말의 x-선 측정결과 시편은 체심정방정 ($I4/mmm$) 구조를 나타내었다. 산소 결핍에 의하여 발생하는 Mn^{3+} 의 양을 조사하기 위하여 전위차 적정법(potentiometric titration)¹⁶⁾ 방법을 이용하여 Mn^{3+} 의 양을 조사한 결과 Mn^{3+} 양은 4% 미만이었다.

열기전력측정은 액체질소 온도인 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 4단자 법으로 측정하였다. 또한 직류저항의 자장의 의존성을 측정하기 위하여 0.85 T의 자장을 인가하여 직류저항을 측정하였다. 직류 자기적 특성은 SQUID를 이용하여 FC(Field Cooled) 그리고 ZFC(Zero-Field Cooling) 방법을 이용하여 4.2 K까지 냉각 후 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 역 자기감수율 온도의존성을 나타내었다. 자기적 특성은 ZFC 조건에서 4.2 K까지 냉각 후 온도를 상승시키면서 측정하였다. 이때 인가된 자계는 10 mT였다. 자기감수율은 200에서 300 K의 온도영역에서 Curie-Weiss 법칙 즉 $\chi = C/(T + \theta)$ 을 만족하고 있었으며 Néel 온도는 $T_N = 134$ K였다. 최소 자승법을 이용하여 Fig. 1에서 얻어진 $C = 4.73 \text{ emu K mole}^{-1}$ 그리고 $\theta = 510$ K였다. 명확한 T_N 을 측정하기 위하여 냉각조건을 변화하면서 자기적 특성을 측정하였다. 냉각 방법은 IT의 자계를 인가하면서 4.2 K까지 냉각하는 (FC)방법과 자계를 인가하지 않고 4.2 K까지 냉각하는 (ZFC)방법을 이용하였다.

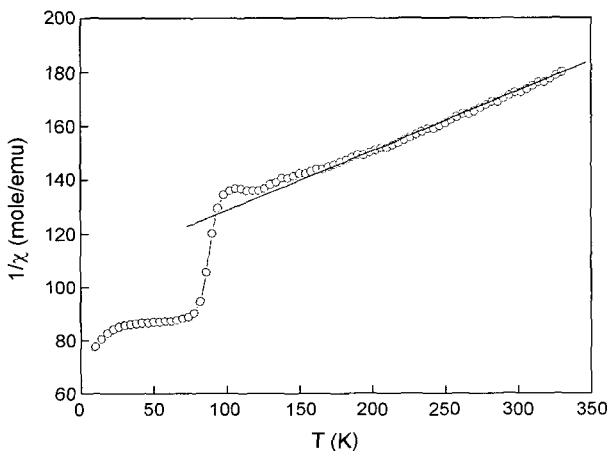


Fig. 1. Molar inverse magnetic susceptibility ($1/\chi$) of $Ca_3Mn_2O_7$ as a function of temperature. The dot line represents the Curie-Weiss law.

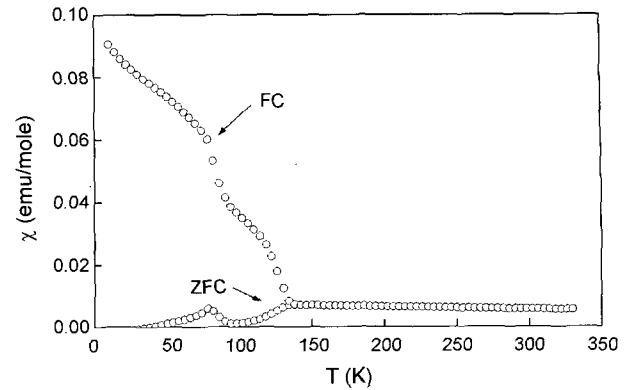


Fig. 2. Molar magnetic susceptibility (χ) of $Ca_3Mn_2O_7$ as a function of temperature, cooled in zero field (ZFC), or in a field of 1 T (FC).

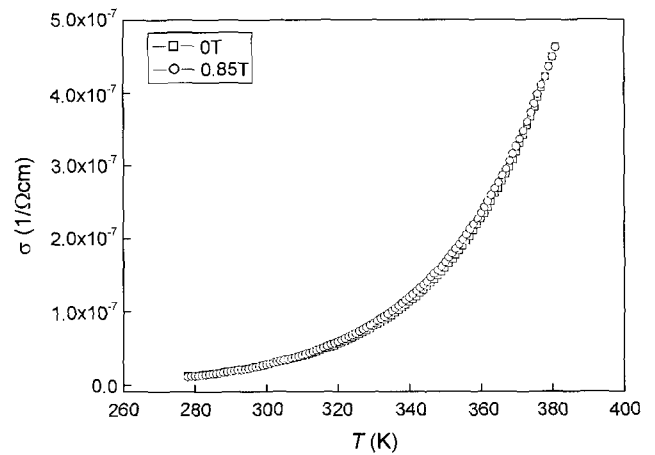


Fig. 3. Electrical conductivity (σ) of $Ca_3Mn_2O_7$ as a function of temperature in zero fields and in magnetic field of 0.85 T.

Fig. 2에는 냉각방법에 따른 자기감수율의 온도 의존성을 나타내었다. 134 K 이하의 온도영역에서 FC 조건으로 측정된 결과와 ZFC 조건으로 측정된 결과가 현격한 차이가 있음을 알 수 있었으며 134 K가 Néel 온도임을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 직류 전도율의 온도 의존성을 나타내었다. 또한 전도율의 자계의존성을 조사하기 위하여 0.85T의 자계를 인가하면서 전도율을 측정하였다. 전도율이 $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이하의 경우 전도율 측정이 불가능하였다. 저자계로 인하여 자기저항 효과는 관측되지 않았다.

위에서 언급한 것과 같이 $Ca_3Mn_2O_7$ 는 $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ 간의 초교환 작용에 의한 반 강자성 절연체로 존재하고 있다. 일반적으로 $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ 그리고 $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$ 간의 초교환 상호작용은 반 강자성을 유발한다고 보고되어 있다.^{17,18)} 상대적으로 광범위의 3d 밴드를 가질 경우 $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ 상호 작용이 존재하며 강자성을 유발하게 된다. $Ca_3Mn_2O_7$ 의 경우 $Mn^{3+}-O-Mn^{3+}$ 와 $Mn^{3+}-O-Mn^{4+}$ 상호작용

이 매우 작으며 실험에서 관측되었듯이 Mn³⁺의 양이 4% 미만이기 때문에 Ca₃Mn₂O₇에서 강자성이 나타날 확률은 매우 낮다. 그러나 이차원적 (MnO₂ sheet) Mn-O-Mn network를 생각해볼 때 3d 밴드 폭을 감소시킬 수 있고 이로 인하여 초교환 상호작용이 더욱 강해 질 수 있다. 따라서 Ca₃Mn₂O₇는 반 강자성 절연체로 존재하게 되며, 3d 밴드 폭의 감소로 인하여 강한 전자-격자 상호작용을 유발시키며 그 결과 small polaron이 형성될 수 있다.^{19,20)}

그러나 small polaron의 hopping은 단열 또는 비 단열 상태에서 발생할 수 있으며 단열 상태의 경우 전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²¹⁻²³⁾

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\epsilon_0 + W_H - J}{k_B T}\right) \quad (1)$$

여기서 ϵ_0 는 격자의 왜곡의 존재 여부에 따라서 발생하는 에너지 차이이며, J 는 polaron의 밴드 폭, $\sigma_0 = ne^2 a_p^2 \nu k_B$, 그리고 W_H 활성화 에너지이다.

만약에 비단열의 경우 전도율의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²¹⁻²³⁾

$$\sigma T^{3/2} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W_p}{2k_B T}\right) \quad (2)$$

여기서 $W_p(W_H \cong W_p/2)$ 는 polaron의 결합에너지, $\sigma_0 = (ne^2 a^2/k_B)(\pi J^2/h)(2\pi/W_p k_B)^{1/2}$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 e 는 전하, n 은 산소결합에 의하여 발생하는 전도 carrier의 밀도, ν 는 optical phonon 주파수, a 는 polaron의 hopping 거리(\approx polaron 반경)로 본 실험에서는 Mn-Mn거리(~ 3.7 Å)로 간주하며 나머지 h 는 Plank 상수이다.

Fig. 4에는 자계를 인가하지 않았을 경우, 280 K 이상의 온도 영역에서의 전도율의 온도 의존성을 나타내었다. 실

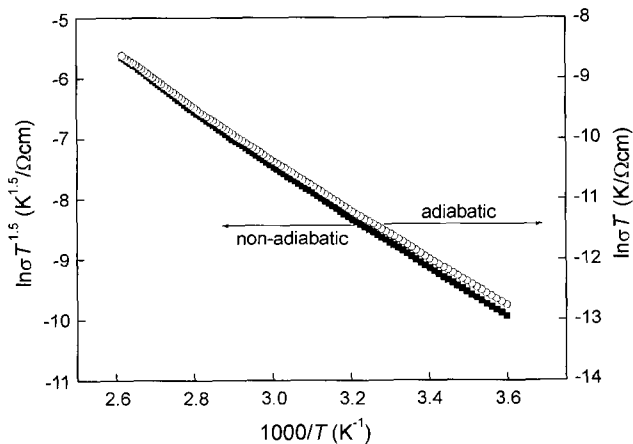


Fig. 4. Fit to high temperature conductivity measurements on a Ca₃Mn₂O₇ using both the adiabatic and non-adiabatic small polaron model. The straight line represents the linear portion in Arrhenius plot.

험결과에서 알 수 있듯이 고온영역에서의 전도율의 온도 의존성은 조건에 관계없이 직선적으로 fitting되고 있음을 알 수 있다. 다시 말해서 전도율의 온도의존성 하나만으로 전도기구를 규정하기는 매우 어려움이 따른다고 사료된다. 더욱이 small polaron의 비단열 조건은 주의 hopping site사이의 전자 전달 인자에 매우 제한적 요소들이 존재하기 때문에 온도의존성만으로 small polaron의 hopping 전도기구를 명확하게 정의하기는 어렵다. 최근 Lago 등²⁴⁾과 Mihut 등²⁵⁾에 의하여 이루어진 Ca₄Mn₃O₁₀에 대한 실험 결과에 따르면 Ca₄Mn₃O₁₀의 전기전도는 열적으로 활성화된 비단열 small polaron의 hopping에 의하여 전기전도가 발생한다고 보고하고 있다. 만약에 그들의 실험결과가 Ca₃Mn₂O₇에도 적용된다면 Ca₃Mn₂O₇ 역시 비단열 small polaron hopping이 발생할 것으로 예상된다.

Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 비 단열 조건에서의 전도율의 온도의존성으로부터 얻어진 small polaron의 활성화 에너지는 $W_H = 0.37$ eV였으며, $\sigma_0 = 306 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}^{3/2}$ 였다. 이전 나타낸 비단열 경우의 $\sigma_0 = (ne^2 a^2/k_B)(\pi J^2/h)(2\pi/W_p k_B)^{1/2}$ 로부터 J 는 $\sim 1.8 \times 10^{-3}$ eV로 나타났다.

Holstein의 비단열 전도 이론에 따르면, J 는 $J < \phi$ 조건을 만족하여야 한다.²¹⁻²³⁾

여기서

$$\phi = (2k_B T W_H / \pi)^{1/4} (h \nu / \pi)^{1/2} \quad (3)$$

이다. Ca₃Mn₂O₇의 ν 는 현재 측정되어 있지 않으나 비슷한 천이금속 산화물의 ν 가 $\sim 10^{13} \text{ Hz}$ ²⁰⁾인 것을 감안 할 때 Ca₃Mn₂O₇의 ν 역시 10^{13} Hz 정도로 예상되어진다. 식(6)으로부터 실온에서 계산된 $\phi(300 \text{ K}) = 0.032$ eV였다. 이와 같은 $\phi(300 \text{ K}) = 0.032$ eV는 J 보다 10배 이상 큰 것으로 Ca₃Mn₂O₇의 전기전도가 비단열형 small polaron의 hopping에 의하여 발생하고 있음을 의미한다.

Fig. 5에는 열기전력의 온도의존성을 나타내었다. 예상 하였던 것과 같이 열기전력 $S(T)$ 는 측정 전체 온도영역에

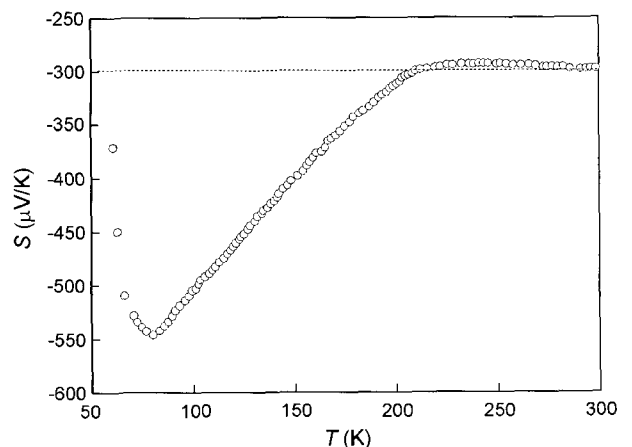


Fig. 5. Thermoelectric power, $S(T)$, as a function of temperature.

서 음의 특성을 나타내고 있었으며 이는 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 전기전도도가 전자에 의하여 이루어 지고 있음을 의미하는 것이다. 실온부근에서의 대량의 열기전력, 즉 $|S| \sim 300 \mu\text{V/K}$ 와 고온에서의 온도에 의존하지않은 현상, 그리고 온도가 저하 함에 따라서 열기전력이 증가하는 것은 대표적인 반도체 특성이며²⁶⁻²⁸⁾ 이는 전도율의 온도의존성이 반도체적특성을 나타내는 것과 잘 일치하고 있다. 고온영역에서의 열기전력이 온도에 의존하지 않는 것은 온도의 변화에 따라 전도 carrier의 양이 변화하지 않는다는 것을 의미하며 전도 carrier가 small polaron 임을 강하게 의미하는 것이다. $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 에서의 전도 carrier가 산소 결함에 의하여 발생한 전자(Mn^{3+})라면, 열기전력의 변화는 다음과 같은 Heikes의 공식에 의하여 표현할 수 있다.²⁶⁻²⁹⁾

$$S = -\left| \frac{k_B}{e} \ln \left(\beta \frac{1-c}{c} \right) \right| + S_1 \quad (4)$$

여기서 β 는 spin 축퇴 요소, c 는 가능한 hopping site 당 전도 carrier의 비 그리고 S_1 은 상수로 전도 carrier의 운동 에너지 $k_B T$ 의 수배 정도이다. 일반적으로 S_1 은 $10 \mu\text{V/K}$ 보다 작기 때문에 0으로 처리 한다. β 는 상자성영역에서는 1, 반면에 상자성영역에서는 2이다.²⁹⁾ 본 실험에서는 β 를 2로 볼 수 있다. Fig. 5에서 예측된 S 는 $\sim 300 \mu\text{V}$ 정도이며 이 결과로 계산된 c 는 0.029이다. $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 에서 산소 결손에 의하여 발생한 Mn^{3+} (전자)로 인한 small polaron의 전도가 발생한다면 c 는 전체 Mn의 수에서 Mn^{3+} 의 비이다. 식(4)에서 예측된 c 는 화학적분석에서 결정된 Mn^{3+} 의 양과 잘 일치하는 것으로 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 전기전도도가 산소 결함에 의하여 발생한 Mn^{3+} 에 의해 생성된 small polaron에 의하여 이루어 지고 있음을 의미하는 것이다.

4. 결 론

본 연구는 다결정 Ruddlesden-Propper형 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 전기전도특성에 대하여 조사하였다. $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 전기전도는 전형적인 반도체적 특성을 나타내고 있었으며, 전기전도 및 열기전력의 온도의존성으로부터 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 의 전기전도는 강하게 속박된 small polaron(Mn^{3+})의 hopping에 의하여 이루어 지고 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 호원 대학교 교내 학술연구 조성비 지원으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

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** [6] 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 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 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Fe}_{0.07}\text{Mn}_{0.93}\text{O}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** 980-82 (2000).
6. A. I. 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).
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** R579-582 (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 Korean)," *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 T_C ," *Phys. Rev. B*, **55** R11965-11968 (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. T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, and Y. Tokura, "Interplane Tunneling Magnetoresistance in a Layered Manganite Crystal," *Science*, **274** 1698-701 (1996).
16. D. C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis," 4th Edition, pp. 382-84, Freeman, 1995.
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. 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 (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 294-98 (2002).
19. 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).
20. W. H. Jung, "Magnetic and Transport Properties of $\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_{2.981}$," *J. Phys. Condens. Matter.*, **10** 8553-58 (1998).
21. 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).
22. P. Brahma, S. Banerjee, S. Chakraborty, and D. Chakraborty, "Small Polaron and Bipolaron Transport in Antimony Oxide Doped Barium Hexaferrites," *J. Appl. Phys.*, **88** 6526-28 (2000).
23. 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).
24. J. Lago, P. D. Battle, M. J. Rosseinsky, A. I. Coldea, and J. Singleton, "Non-Adiabatic Small Polaron Hopping in the $n = 3$ Ruddlesden-Popper Compound $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$," *J. Phys. Condens. Matter.*, **15** 6817-33 (2003).
25. A. I. Mihut, L. E. Spring, R. I. Bewley, S. J. Blundell, W. Hayes, T. Testadt, B. W. Lovett, R. McDonald, F. L. Pratt, J. Singleton, P. D. Battle, J. Lago, M. J. Rosseinsky, and J. F. Vente, "Physical Properties of $n = 3$ Ruddlesden-Popper Compound $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$," *J. Phys. Condens. Matter.*, **10** L727-735 (1998).
26. 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).
27. 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).
28. V. H. Crespi, L. Lu, Y. X. Jia, K. Khazeni, A. Zettle, and M. L. Cohen, "Thermopower of Single-Crystal $\text{Nd}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Pb})_x\text{MnO}_{3-\delta}$," *Phys. Rev. B*, **53** 14303-08 (1996).
29. 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).