

Electrical Transport Properties of $\text{Gd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$ Ceramics

Woo-Hwan Jung[†]

Division of Illumination, Howon University, Chonbuk 573-718, Korea

(Received December 27, 2005; Accepted February 1, 2006)

$\text{Gd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$ 세라믹스의 전기전도특성

정우환[†]

호원대학교 조명학부

(2005년 12월 27일 접수; 2006년 2월 1일 승인)

ABSTRACT

In this study, the dielectric, magnetic and transport properties of $\text{Gd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$ have been analyzed. The dielectric loss anomaly was found to be around 170 K. The activation energy corresponding to relaxation process of this dielectric anomaly was 0.17 eV. From the temperature dependence of the characteristic frequency, we concluded that the elementary process of the dielectric relaxation peak observed is correlated with polaron hopping between Fe^{3+} and Fe^{4+} ions. The electrical resistivity displayed thermally activated temperature dependence above 200 K with an activation energy of 0.16 eV. In addition, the temperature dependence of thermoelectric power and resistivity suggests that the charge carrier responsible for conduction is strongly localized.

Key words : Dielectric relaxation, Hopping process, Thermoelectric power, Variable range hopping

1. 서 론

고온초전도체가 발견된 이후 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MO}_3$ (Ln : rare earth, A : divalent alkaline 그리고 M : transition metal ion)과 같은 강상관계 산화물(strongly correlated oxides)의 물리적 특성 대한 연구가 폭넓게 진행되어 왔다.¹⁻⁷⁾ 이러한 강상관계 산화물 중 거대자기저항효과(colossal magnetoresistance)가 관측되는 $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 와 같은 Mn계 혼합 가전자형 산화물(mixed valence oxides)이 보다 많은 주목을 받고 있다.¹⁻³⁾ $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 는 거대자기저항효과와 더불어 강자성을 동반한 금속-절연체 전이현상(metal insulator transition) 역시 연구자들의 주요연구대상이 되고 있다. Mn계 혼합 전자가 산화물이 주목받고 있는 또 다른 이유는 Mn 이온의 전하질서(charge ordering)현상 때문이다. 결정격자 내에 주기적 배열에 속박(localization)된 전자들에 의하여 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 이온의 공간적 질서가 발생하며, 이러한 속박은 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 간의 이중 교환 작용(double exchange interaction)을 억제 Mn 이온 간의 초교환작용(super-exchange interaction)에 의한 반 강자성적 spin 배열을 유발한다고 보고되고 있다.^{8,9)}

최근 연구보고에 의하면 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계에서도 전하질

서전이현상 발생하는 것으로 알려져 있다.^{10,11)} $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계의 모 물질인 LaFeO_3 는 전하 이동 형 절연체(charge transfer type insulator)로 분류되며 강한 coulomb 반발력에 의하여 2 eV의 전하간극(charge gap)을 가진다.^{10,11)} LaMO_3 의 La^{3+} 의 위치에 Sr^{2+} 의 치환은 M 이온의 산화상태를 3+에서 4+로 변화시킨다. M 이온이 Mn 그리고 Co계인 경우 Sr^{2+} 의 치환양의 $x > 0.2$ 정도에서 금속-절연체 전이가 발생하게 되나, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계의 경우 Mn과 Co계와 같은 동일한 전하 이동 형 절연체임에도 불구하고 $x \sim 1$ 까지 Sr^{2+} 를 치환하여도 금속-절연체 전이는 발생하지 않는다. 이러한 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계의 절연체적거동의 주요원인은 전하질서가 주요원인이며, 실제 $x = 0.67$ 부근에서 전하질서 전이현상이 관측되고 있다.^{10,11)} $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계의 전하질서전이는 자성적으로 서로 다른 Fe site의 자기적 질서를 의미한다. 실제 Mössbauer 및 자기증성자회절 실험결과 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ 와 $\text{Fe}^{5+}(3d^3)$ 전자가 2:1의 비율로 존재하고 있음을 확인하였다. 이와 같은 이방적 가전자 상태는 전자현미경관측으로도 증명되고 있다. 즉 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 의 배열 층이 ...335335...의 순서로 능방정 결정의 z축 방향이나, 의사 입방정(pseudo-cubic) 페로브스카이트 [111]c 방향으로 배열하고 있음이 관측되었다.^{10,11)}

최근 $\text{Ln}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$ (Ln : La, Pr, Nd, 그리고 Sm) 세라믹스의 자기특성, 전자회절 및 광학적 특성 측정결과, 전하질서전이 현상이 존재하고 있음이 보고되고 있다.^{10,11)} 그러나 동일한 전자구조를 가지고 있는 $\text{Gd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$ 세

[†]Corresponding author : Woo-Hwan Jung

E-mail : phdjung@sunny.howon.ac.kr

Tel : +82-63-450-7270 Fax : +82-63-450-7115

라믹스에서는 전하질서전이현상이 발견되지 않으며 전체 온도범위에서 저항은 Variable Range Hopping(VRH)형 절연체 거동을 보인다고 보고하고 있다.^{10,11)} 이와 같은 VRH 형 전기전도는 궤도 간에 존재하는 무질서한 전위(random potential)간의 터널 형(tunneling) 전도를 의미하는 것이다. 본 연구에서는 지금까지 보고되어 있지 않은 $\text{Gd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$ 세라믹스의 전도 및 유전현상에 대하여 보고하고자 한다.

$\text{Gd}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$ 세라믹스(이하 GSF)에서 Gd^{3+} 의 작은 이온반경 때문에 $x = 0.67$ 임에도 불구하고 전하질서전이 현상이 발생하지 않는다. 따라서 GSF 세라믹스는 광범위 온도영역에서 강한 격자왜곡(lattice distortion)을 수반한 carrier 속박(localization) 현상이 존재할 것으로 사료된다. 이러한 전도 carrier의 속박 현상은 광범위질서(long-range order)의 부재 또는 강한 전자-격자 상호작용(electron-lattice interaction)에 의한 격자왜곡 때문으로 사료된다.^{8,9,10-13)} 이와 같은 현상 때문에 GSF 세라믹스의 전도 carrier는 polaron의 상태로 존재할 것으로 사료된다. 본 연구에서는 GSF 세라믹스의 전도 현상을 규명하기 위하여 직류전도율, 자기적 특성 및 유전현상을 측정하였다. Polaron의 동력학을 규명하기 위하여 다수의 실험방법이 제안되고 있지만, polaron의 hopping과정은 유전이완현상을 포함하고 있어 유전현상의 측정은 매우 중요한 정보를 제공하여 주는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁸⁾

2. 실험 방법

다결정 세라믹스 GSF 세라믹스는 일반적인 고상반응법을 이용하여 제작하였다. 출발원료로 고순도(4 N)의 Gd_2O_3 , SrCO_3 및 Fe_2O_3 를 사용하였다. 혼합 된 분말은, 1373 K에서 24시간 하소 처리 하였다. 하소분말은 재 분쇄 후 1437 K에서 24시간 공기 중에서 재 열처리하였다. 하소된 분말은 성형 후 1673 K에서 24시간 공기 중에서 소결하였다. 열처리된 시편은 분말 X-선 회절(Cu $\text{K}\alpha$ radiation)장치를 이용하여 결정구조를 조사하였다. GSF의 결정구조는 능방정이었으며, 단위 결정구조상수 $a_R = 5.38 \text{ \AA}$ 그리고 각도는 60.22° 였다.

열기전력의 측정은 77–373 K의 온도범위에서 측정하였으며, 자화율의 측정은 SQUID를 이용하여 4.2–300 K의 온도범위에서 자장의 인가방법을 변화하며 측정하였다. 직류저항은 일반적인 4단자 법을 이용하여 측정하였으며, 저항의 자장의존성을 조사하기 위하여 0.85 T까지의 자장을 안가하면서 저항을 측정하였다. 정전용량은 HP 4194A Impedance/Gain phase analyzer를 이용하여 300 K 이하의 온도영역에서 교류 4단자 법을 이용하여 측정하였다. 이때 전극은 In-Ga 합금을 이용하였다. 전극과 시편표면의 계면효과에 따라 발생할 수 있는 유전이상과 시편표면의 산소결핍에 따른 재료의 비 균질성에 따라 발

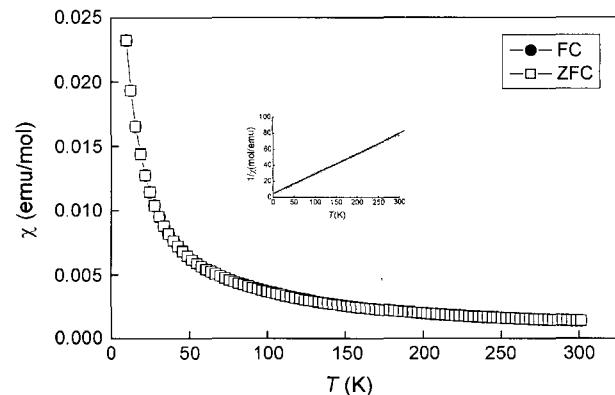


Fig. 1. The temperature dependence of susceptibility, χ for LST measured in a magnetic field of 10 mT after cooling the sample down to 4.2 K in a field of 1 T (FC) and in zero field (ZFC). Inset : The temperature dependence of reciprocal susceptibility, $1/\chi$ for GSF measured in a magnetic field of 10 mT. The solid line is the Curie-Weiss relation fitted to the data between 70 K to 300 K.

생할 수 있는 유전이상을 조사하기 위하여 금을 전극으로 사용하여 동일한 주파수와 온도범위에서 정전용량을 측정하였으며, 또한 시편의 두께를 변화하면서 동일조건에서 유전용량을 측정한 결과 계면효과와 재료의 비 균질에 의하여 발생하는 유전이상은 발견할 수 없었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 저온영역에서 발생할 수 있는 약 강자성특성(weak ferromagnetism)을 조사하기 위하여 시편에 1T의 자장을 인가하면서 4.2 K까지 냉각하는 방법(Field Cooling)과 자장을 인가하지 않으면서 4.2 K까지 냉각하는 방법(Zero field cooling)을 이용하여 자화율을 측정하였다. 측정결과에서 나타난 것처럼 GSF 세라믹스는 냉각방법의 변화에도 불구하고 매우 단순한 온도의존성을 나타내었으며 측정범위 내에서 전하질서전이와 같은 자화율의 이상현상은 관측되지 않았다. 저온에서의 Gd^{3+} 이온의 분극에 따른 자화율의 급작스런 증가는 관측되었지만 4.2 K 까지 온도의 감소에도 불구하고 GSF 세라믹스에서는 전하정렬에 의한 자화율의 이상변동은 관측되지 않았다. Fig. 1의 삽입그림에는 GSF 세라믹스의 자화율 역수의($1/\chi$) 온도의존성을 나타내었다. 70–300 K의 온도영역에 있어서 GSF 세라믹스의 자화율의 역수는 온도와 직선관계가 성립하였다. 즉 70–300 K의 온도영역에서 Curie-Weiss형 상자성 특성을 나타내었다. 70 K 이하의 온도영역에서는 직선관계에서 이탈하기 시작하였으며, 이는 기저상태의 Gd^{3+} 이온의 crystal field splitting 효과 때문이다.

Fig. 2에는 열기전력(α)의 온도 및 자장의존성을 나타내었다. 열기전력은 온도의 증가에 따라 서서히 감소하였으

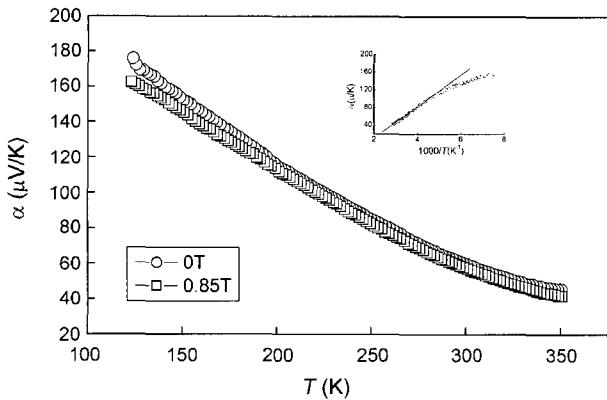


Fig. 2. Thermoelectric power α as a function of temperature. Insert figure shows temperature dependence of thermoelectric power. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot.

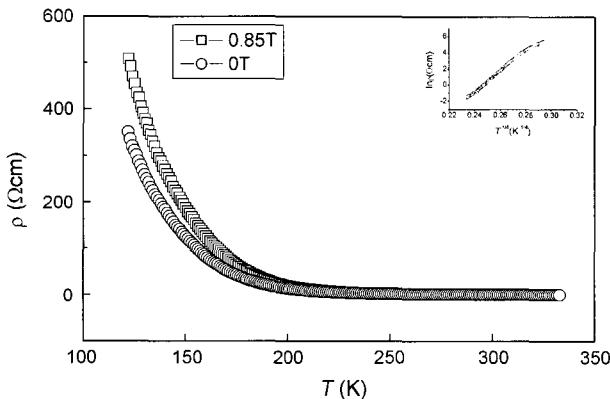


Fig. 3. Resistivity (ρ) of GSF as a function of temperature in zero field and in magnetic field of 0.85T. Inset: Temperature ($1/T^{1/4}$) dependence of the resistivity. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot.

며 전체온도범위에서 정(正)의 신호를 나타내었다. 특히 자장의 변화에도 불구하고 열기전력은 변화가 없었다.

Fig. 3에는 저항률의 온도 및 자장의 의존성을 나타내었다. 저항률의 온도의존성은 일반적인 절연체거동을 나타내었다. 또한 측정온도 범위 내에서 저항률의 이상변동 현상은 관측되지 않았으며, 자장의 변화에도 불구하고 자기저항 효과는 관측되지 않았다.

Fig. 4에는 유전손실(ϵ'')의 주파수 변화에 따른 온도의 존성을 나타내었다. 고온의 상자성 영역에서 유전이완현상이 관측되었다. 본 실험에서 관측된 유전이완현상은 일반적인 Debye의 이론으로 간략하게 설명가능 할 것으로 사료된다.^[14-18] Debye 이론에 따르면 유전손실은 $\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)\omega\tau/[1 + (\omega\tau)^2]$ 로 표현할 수 있다. 여기서 ϵ_0 및 ϵ_∞ 는 정지상태 및 고 주파수 영역에서의 유전상수, ω 는 각주파수($\omega = 2\pi f$)이다. 유전손실의 이완시간은 $f = f_0 \exp(-Q/k_B T_m)$

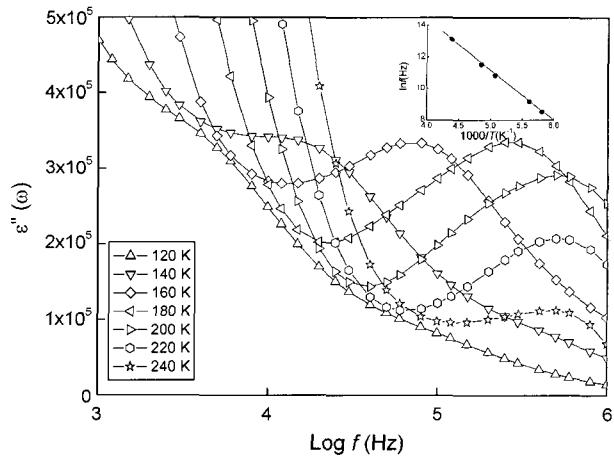


Fig. 4. Frequency dependencies of dielectric constant (imaginary part), ϵ'' , at several temperatures. Inset: Arrhenius relation between $f\epsilon''$ and $1/T$.

으로 주어진다. 여기서 Q 는 유전이완에 필요한 에너지이며, f_0 은 pre-exponential 요소이다. 유전손실이 최고로 되는 온도, 즉 T_m 에서의 유전손실의 공진 주파수는 $f_{\epsilon''} = 1/(2\pi\tau)$ 이며, 이때 공진 조건은 $f_{\epsilon''} \propto \exp(-Q/k_B T_m)$ 으로 주어진다.

Fig. 4의 삽입그림에는 $1/T_m$ 과 $f_{\epsilon''}$ 간의 Arrhenius관계를 나타내었다. 그림에서 나타난 것과 같이 $1/T_m$ 과 $f_{\epsilon''}$ 사이에는 직선관계가 성립하였으며 이 직선으로부터 구해진 활성화 에너지는 0.17 eV였다.

서론 부에서 설명한 것과 같이 GSF 세라믹스의 전도기구는 Anderson 속박에 따른 VRH형으로 생각되어지고 있다.^[10,11] 3차원에서의 VRH 기구에서의 저항률의 온도의존성은 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ 로 표현되며 여기서 T_0 는 특정온도로 Fermi level에서의 상태 밀도 및 전도입자의 속박거리와 깊은 관계가 있다.^[19] VRH는 매우 낮은 활성화 에너지를 가지기 때문에 실온이하의 온도영역에서 발생한다. 또한 일반적으로 Fermi 면 부근의 좁은 온도영역($\sim k_B T$)에서 전도가 발생한기 때문에 상태 밀도가 일정하다. Fig. 2의 삽입그림에는 GSF 세라믹스의 저항률의 온도($T^{1/4}$)의 존성을 나타내었다. 180 K에서 실온부근에서 저항률의 온도의존성이 $\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ 에 의존하고 있는 것으로 보아 GSF 세라믹스에서 VRH 전도가 발생하고 있는 것으로 사료된다. 저항률의 온도의존성으로부터 T_0 가 3.2×10^8 K 정도로 나타났다. 본 실험에서 관측된 특정온도 T_0 는 3d 계 천이금속을 포함하고 있는 페로브스카이트 산화물에서 자주 보고되고 있는 T_0 와 매우 유사하다. VRH에 관한 이론에 따르면 $k_B T_0 = 21/[\xi^3 N(E_F)]$ 로 주어지며,^[19] 여기서 ξ 는 속박된 파동함수의 감쇠거리, 그리고 $N(E_F)$ 는 Fermi level에서의 속박상태 밀도를 나타낸다. 여기서 ξ 를 Fe 이온 간의 최 근접 거리 즉 $\xi \approx a_R = 5.38 \text{ \AA}$ 로 가정하면 GSF

세라믹스의 Fermi level에서의 속박상태 밀도 $N(E_F)$ 는 $5.7 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$ 으로 일반적인 반도체 세라믹스에서 관측되는 값과 동일하다.¹⁹⁾ 또한 hopping 거리(R)과 hopping 에너지(W)는 다음과 같은 관계가 있다. $R = [3\epsilon/2\pi N(E_F) k_B T]^{1/4}$ 그리고 $W = 3/4\pi R^3 N(E_F)$. 300 K에서 GSF 세라믹스의 hopping 거리 및 hopping 에너지는 85 Å과 0.16 eV였다. 유전이완 현상으로부터 얻어진 활성화 에너지와 VRH로부터 얻어진 hopping 에너지가 거의 일치하고 있는 것은 전도가 polaron에 의한 VRH에 의하여 진행되고 있음을 의미하는 것이다.

고온영역에서의 전기전도가 polaron의 hopping에 의하여 진행된다면 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁰⁻²²⁾

$$\alpha = -k_B/e(E_\alpha/k_B T + \alpha') \quad (1)$$

여기서 E_α 는 열기전력에 필요한 에너지이며, α' 는 전자 또는 정공의 운동에너지와 열전달 사이의 비를 나타내는 상수이다. 만약에 $\alpha' < 1$ 이면 polaron의 hopping이 전도를 지배하며, $\alpha' > 2$ 이면 일반적인 광범위 전도가 발생하게 된다. Fig. 2의 삽입그림에 나타난 것과 같이 α 와 온도의 관계로부터 산출된 E_α 는 0.03 eV이며, α' 는 0.61이었다. 열기전력의 온도의존성으로부터 산출된 활성화 에너지와 직류전도율의 온도의존성으로부터 산출된 에너지는 매우 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 열기전력은 일반적으로 전하 이동과 관계있는 열전류와 깊은 관계가 있으며, 일반 반도체에서는 에너지간극을 넘어가는 활성화 에너지로 나타나게 됨으로 직류전도에 필요한 활성화 에너지와 열기전력에 필요한 활성화 에너지는 동일하게 나타난다. 그러나 polaron이 전도를 지배하는 경우 E_α 는 격자의 왜곡이 존재할 경우와 존재하지 않을 경우의 전자 또는 정공의 전위차로 나타나기 때문에 $E \gg E_\alpha$ 로 나타나게 된다.²⁰⁻²²⁾ 실험에서도 나타난 것과 같이 Figs. 2와 3의 삽입그림에서 관측된 각각의 에너지 차가 매우 큰 것은 polaron이 전도를 지배하고 있는 것을 증명해 주는 매우 중요한 결과라 사료된다.

페로브스카이트형 (La, Pr , 그리고 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$) 세라믹스는 $x=2/3$ 영역에서 전하질서전이가 발생하는 것으로 알려져 있다.^{10,11)} 이 경우 전이온도 이하의 온도 영역에서의 Fe 3⁺의 전자 가는 Fe³⁺와 Fe⁵⁺가 2:1의 비율로 존재한다고 보고되고 있다. 그러나 A-site 이온의 이온반경의 감소는 전하질서전이온도를 저온으로 이동시킴과 동시에 A-site의 이온이 Gd에 도달하였을 경우 전하질서전이를 발생하지 않는다. 따라서 GSF 세라믹스에서는 전온도범위에 걸쳐 이방 적 Fe⁵⁺ 이온은 존재하지 않는다. 이와 같은 사실을 고려하여 볼 때 Fig. 4에서 관측된 유전이완현상은 Fe³⁺-Fe⁴⁺ pair에 의한 격자결합과 격자왜곡에 의하여 발생한 polaron의 hopping때문인 것으로 사료된다.

다. $\text{Ln}_{0.33}\text{Sr}_{0.67}\text{FeO}_3$ 세라믹스의 전기전도는 Fe3d와 O 2p 상태간의 혼성결합상태 또는 Ln 이온의 평균이온반경의 변화에 따라 변화하는 전도 band 폭의 변화에 따라 달라진다. Ln 이온이 La에서 Gd으로 변화하게 됨에 따라 FeO_6 팔면체의 왜곡이 증가하게 되며; 그 결과 Fe-O-Fe간의 결합각이 감소하게 되어 Fe3d와 O 2p 상태간의 혼성결합상태가 약화됨과 동시에 전자전달상호작용(electron transfer interaction)이 감소하게 된다. 이러한 격자왜곡의 증가 및 전자전달상호작용의 감소는 GSF 세라믹스의 전도 carrier가 polaron의 상태에 있으며 Fig. 4에서 관측된 유전이완현상과 Fig. 3에서 관측된 직류저항률의 온도의존성으로부터 polaron의 VRH가 전도를 지배하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

GSF 세라믹스의 전도 carrier의 특성을 규명하기 위하여 전기전도, 자성, 열기전력 및 유전특성의 온도의존성에 대하여 조사하였다. GSF 세라믹스의 자화율은 매우 단순한 온도의존성을 나타내었으며 전하질서전이와 같은 현상은 관측되지 않았다. 상자성영역에서 Debye형 유전이완현상이 관측되었으며, 이 현상으로부터 관측된 활성화 에너지와 직류전도현상으로부터 관측된 활성화 에너지가 거의 동일함을 알 수 있었다. 또한 상자성영역에서 관측된 열기전력의 온도의존성으로부터 관측된 활성화 에너지와 직류전도로부터 관측된 활성화 에너지의 매우 큰 차이로부터 GSF 세라믹스의 전도 carrier가 polaron임을 알 수 있었다.

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** 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. G. Chern, W. K. Hsieh, M. F. Tai, and K. S. Hsung, "High Dielectric Permittivity and Hole-Doping Effect in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$," *Phys. Rev. B*, **58** 1252-56 (1998) and references therein.
5. K. S. Roh, K. H. Ryu, and C. H. Yo, "Nonstoichiometry and Physical Properties of $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ System," *J. Solid State Chem.*, **142** 288-93 (1999).
6. J. Matsuno, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, Y.

- Takeda, S. Kawasaki, and M. Takano, "Photoemission and Hartree-Fock Studies of Oxygen-Hole Ordering in Charge-Disproportionated La_{1-x}Sr_xFeO₃," *Phys. Rev. B*, **60** 4605-08 (1999).
7. 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) and references therein.
8. 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).
9. A. I. Mills, "Orbital Ordering and Superexchange in Manganites Oxides," *Phys. Rev. B*, **55** 6405-08 (1997).
10. S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura, J. Q. Li, and Y. Matsui, "Variation of Charge-Ordering Transitions in R_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃ (R = La, Pr, Nd, Sm, and Gd)," *Phys. Rev. B*, **60** 10788-95 (1999) and references therein.
11. T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsufuji, T. Arima, and Y. Tokura, "Optical Spectroscopy of Charge-Ordering Transition in La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃," *Phys. Rev. B*, **58**, R13326-29 (2000).
12. C. H. Kim, Y. R. Uhm, and J. C. Sur, "Mössbauer Studies of Perovskite Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-y}," *J. Kor. Phys. Soc.*, **37** [4] 447-50 (2000).
13. Y. P. Lee, V. G. Prokhorov, J. Y. Rhee, K. W. Kim, G. G. Kaminsky, and V. S. Flis, "The Controlled Charge Ordering and Evidence of the Metallic State in Pr_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ Films," *J. Phys.: Condens. Mater.*, **12** L133-38 (2000).
14. N. Nakamura and E. Iguchi, "Nonadiabatic Hopping Conduction in Sr_{1+x}La_{1-x}FeO₄ (0 ≤ x ≤ 0.20) below 300 K," *J. Solid State Chem.*, **145** 58-64 (1999).
15. N. Ikeda, K. Kohn, H. Kito, J. Akimitsu, and K. Siratori, "Dielectric Relaxation and Hopping of Electrons in ErFe₂O₄," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **63** [12] 4556-64 (1994).
16. A. Seeger, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, A. M. Balbasov, and A. Loid, "Charge Carrier Localization in La_{1-x}Sr_xMnO₄ Investigated by AC Conductivity Measurements," *J. Phys.: Condens. Mater.*, **11** 3273-90 (1999).
17. H. Jhnas, D. Kim, R. J. Rasmussen, and J. M. Honig, "AC-Conductivity Measurements on La₂NiO_{4+δ}," *Phys. Rev. B*, **54** 11224-29 (1996).
18. W. H. Jung and E. Iguchi, "Electrical Conduction Behaviour in K₂NiF₄-Type Ca₂MnO_{3.98} below Room Temperature," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31** 794-99 (1998).
19. W. H. Jung, "Evaluation of Mott's Parameters for Hopping Conduction in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ above T_C," *J. Mater. Sci. Lett.*, **17** 1317-19 (1998).
20. S. Wang, K. Li, Z. Chen, and Y. Zhang, "Small-Polaron Transport in the Zn-Doped Colossal Magnetoresistance Materials Fe_{1-x}Zn_xCr₂S₄," *Phys. Rev. B*, **61** 575-79 (2000).
21. T. T. M. Palsta, A. P. Ramirez, S. W. Cheong, B. R. Zegarski, P. Schiffer, and J. Zaanen, "Transport Mechanisms in Doped LaMnO₃ : Evidence for Polaron Formation," *Phys. Rev. B*, **56** 5140-07 (1997).
22. V. H. Crespi, L. Lu, Y. X. Jia, K. Khazeni, A. Zettler, and M. L. Cohen, "Thermopower of Single-Crystal Nd_{1-x}(Sr, Pb)_xMnO_{3-δ}," *Phys. Rev. B*, **53** 14303-08 (1996).