

La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ 세라믹스의 전기전도 특성

Electrical Transport Properties of La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃

정우환

(Woo-Hwan Jung)

Abstract

Magnetic and transport properties in the ceramic specimen of La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃ with orthorhombic structure has been investigated. Weak ferromagnetism has been observed in a ceramic sample of La_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃. Large dielectric relaxation of Debye type is observed in paramagnetic states within the temperature range of 130 K ~ 200 K. From the temperature dependence of the characteristic frequency, we concluded that the elementary process of the dispersion is related to holes hopping between Fe³⁺ and Fe⁴⁺ ions. The temperature dependencies of thermoelectric power and Dc conductivity suggest that the charge carrier responsible for the conduction are strongly localized. These experimental results have been interpreted in terms of a hopping process involving small polaron.

Key Words : Hopping, Small Polaron, Thermoelectric power, Weak ferromagnetism

1. 서 론

천이금속산화물 La_{1-x}Sr_xMO₃ (M: 3d 천이금속)에서 고온초전도 (Cu계 산화물) 및 거대자기저항효과 (Mn계 산화물)가 발견된 이래 La_{1-x}Sr_xMO₃ 세라믹스의 전기 및 자기적 특성의 변화에 대한 연구가 최근 다수의 연구자에 의하여 주목받고 있다.[1] 일반적으로 LaMO₃의 La³⁺의 위치에 Sr²⁺의 치환 (X ≥ 0.2)은 천이금속 M의 전자가 3+에서 4+로 변화시킴과 동시에, Mn 및 Co계 세라믹스는 강자성전이 (ferromagnetic transition)를 동반한 금속 - 절연체 전이 (metal - insulator transition, MIT)와 같은 매우 흥미로운 물리적 현상을 나타낸다고 알려져 있

다. 이러한 Mn 및 Co계산화물의 금속 - 절연체 전이는 일반적으로 Zener가 제안한 이중교환 작용 (double exchange interaction)으로 설명되어지고 있다.[1-5] 그러나 Mn 및 Co계와 같이 동일한 전하이동형 절연체 (charge transfer type insulator)로 구분되고있는 La_{1-x}Sr_xFeO₃계는 Sr²⁺의 첨가량이 거의 1임에도 불구하고 금속 - 절연체 전이는 발생하지 않는다고 알려져 있다.[1-3,5] 이처럼 동일한 전하이동형 절연체임에도 불구하고 금속 - 비금속전이가 Fe계에서 발생하지 않는 것은 매우 흥미 있는 현상이다. 따라서 Fe계 세라믹스의 전도기구해석은 타재료의 금속 - 절연체 전이 기구해석에 새로운 정보를 제공하여 줄 것으로 많은 연구자들은 기대하고 있다.

전하, 스핀 그리고 궤도의 질서 - 무질서전이 (ordering-disordering transition)현상이 천이금속 산화물의 금속-절연체 전이 해석기구로 최근 주목받고 있으며, 이중 전하의 질서 - 무질서 전이가 가장 주목받고 있다.[6-9] 최근 La_{1/3}Sr_{2/3}FeO₃ 조성에서 전하

호원대학교 전기전자정보공학부
(전북 군산시 임피면 월하리 727)
Fax : 063-450-7777

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

2001년 2월 28일 접수, 2001년 3월 26일 1차심사완료
2001년 4월 9일 2차심사완료

질서 - 무질서 전이 (charge ordering-disordering transition) 현상이 관측되었으며, [6-8] 이와 같은 전하 질서-무질서 전이 현상이 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계에서 다량의 Sr^{2+} 의 치환에도 불구하고 금속 - 비금속 전이가 발생하지 않는 원인의 하나로 부각되고 있으나 아직 명확한 결과는 알려져 있지 않다. $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ 계는 200K 이하의 온도영역에서 Fe^{3+} 와 Fe^{5+} 가 2:1의 비율로 존재하며, 능방정 z 방향 또는 의사입방정 페로브스카이트 [111] 방향으로 $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{5+}$ 형의 배열을 하고있음이 자기중성자산란 (magnetic neutron scattering) 측정에 의하여 밝혀졌다. [6-8] $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계의 모 물질인 LaFeO_3 는 전하이동형 절연체로 강한 on-site coulomb 반발력으로 인하여 생성된 2 eV의 전하갭 (charge gap)을 가지고 있으며, 구조적으로 LaFeO_3 는 사방정계 구조를 가지고 있다. [10,11] 그러나 Sr^{2+} 의 치환량이 $x = 0.5$ 정도일 경우 능방정계로 변화하며, 치환량이 0.5 이상인 경우 입방정계로 변화하는 것으로 보고되고 있다. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계에 대한 일반적인 연구는 Sr^{2+} 의 치환에 따른 결정구조의 변화와 더불어 발생하는 FeO_6 육면체의 변화, 즉 Fe - O - Fe 결합각의 변화에 따른 전기적 물성 및 자기적 특성의 변화가 주류를 이루고 있다. LaFeO_3 는 반자성 절연체 (antiferromagnetic insulator)로, Néel 온도가 750 K 정도이나 Sr^{2+} 을 La^{3+} 에 치환함에 따라, 절연체적 요소가 감소함과 동시에 Néel 온도 역시 감소하는 것으로 알려져 있다. 이는 Sr^{2+} 의 치환에 따라 Fe의 가전자 (valence)가 Fe^{3+} 에서 Fe^{4+} 로 변화함에 따라 자기 질서 (magnetic order)가 약해지기 때문으로 보고되고 있다. [10,11]

앞 언급한 것과 같이 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계는 다량의 Sr^{2+} 의 치환에도 불구하고, 절연체적 특성을 나타내는 것으로 보고되어 있으며, 이러한 절연체적 특성에 대한 전도기구는 현재 명확하게 밝혀져 있지 않다. 그러나 일반적으로 열적으로 활성화된 단일/비단열 (adiabatic/nonadiabatic) small polaron의 hopping으로 설명되어지고 있으나, 이는 이론적 계산 또는 광범위한 band구조의 변화를 대상으로 하는 광학적 실험결과로 [10,11] 실제 Fermi 준위 부근에서 속박된 (localization) 상태로 존재하는 polaron의 거동을 조사하는 데는 미흡하다. 속박된 전도 carrier의 hopping에 의한 전도기구를 조사하는 방법은 여러 가지가 있으나, 유전현상을 측정하는 것 역시 매우 유용한 방법으로 알려져 있다. [4,12-16] 자기 포획된 (self-trapping) 전하들과 이들 전하들이 전위우물 (potential well)로부터 탈출하는 hopping 전도과정에

서는 유전완화현상을 수반하기 때문이다. [4,12-16]

본 연구에서는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 계의 전도기구를 조사하기 위하여 Sr^{2+} 의 첨가량을 0.3으로 고정하였다. 실제 $x > 0.5$ 이상인 경우 낮은 전도율로 인한 과대 유전율 및 유전손실 때문에 저주파수영역에서의 유전특성을 측정하기가 거의 불가능하기 때문이다. 또한 Sr^{2+} 의 치환량이 극소인 경우에는 높은 저항율로 인하여 저주파수영역의 유전현상 측정은 가능하나, 저항률, 열기전력 등 유전이완 현상을 뒷받침하여 줄기 실험이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 의 전기 전도특성을 조사하기 위하여 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 세라믹스의 유전특성, 직류전도, 자기 및 열기전력 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ 세라믹스 (이하 LSF로 칭함)의 출발 물질로는 La_2O_3 , SrCO_3 그리고 Fe_2O_3 를 사용하여, 일반적인 고상 반응법을 이용하여 제작하였다. 혼합된 분말은 공기 중에서 1373 K, 24시간 하소하였으며, 하소된 분말은 재분쇄 후 1473 K, 24시간 재열 처리하였다. 최종적으로 분쇄된 분말은 성형 후 공기 중에서 1673 K 24시간 열처리하였다. 분말의 x-선 측정결과 LSF는 사방정계구조를 나타내었으며, 실온에서의 격자상수는 $a = 5.502$, $b = 5.512$ 그리고 $c = 7.844 \text{ \AA}$ 이었다. 고온에서 열처리시 발생할 수 있는 산소 결핍양을 조사하기 위하여 potentiometric titration 방법을 이용하여 산소 결손량을 측정하였다. 본 실험에서 사용한 LSF의 정확한 화학적 조성은 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{2.99}$ 로 나타났다.

열기전력측정은 액체질소온도인 77 K 에서부터 373 K 이하의 온도영역에서 일반적인 방법을 이용하였다. 직류저항은 Keithely 619 Resistance Bridge, Advantest TR 6871 digital multimeter 그리고 Advantest R6161 power supply를 이용하여 직류 4 단자법으로 측정하였다. 또한 직류저항의 자장의 의존성을 측정하기 위하여 0.85 T의 자장을 인가하여 직류저항을 측정하였다. 자화율은 Quantum Design사의 MPMS SQUID를 사용하여 300 K부터 4.2 K 까지 냉각 후 (zero field cooling, ZFC) 1T의 자장을 인가하여 측정하였으며, 또한 1T의 자장을 인가하면서 4.2K까지 냉각 후 (field cooling, FC) 동일시편에 1T의 자장을 인가하면서 자화율을 측정하였다.

유전특성은 교류 4단자법을 이용하여 측정하였다. In-Ga 7:3 합금을 전극으로 사용하였다. 77 - 300 K

의 온도와 20 Hz-1 MHz의 주파수범위에서 HP 4284A LCR meter를 사용하여 유전용량을 측정하였다. 전극과 시편표면의 계면효과에 따라 발생할 수 있는 유전이상과 시편표면의 산소결핍에 따른 재료의 비균질성 따라 발생할 수 있는 유전이상을 조사하기 위하여 금을 전극으로 사용하여 동일한 주파수와 온도범위에서 정전용량을 측정하였으며, 또한 시편의 두께를 변화하면서 동일조건에서 유전용량을 측정한 결과 계면 효과와 재료의 비균질성에 의하여 발생하는 유전이상현상은 발견할 수 없었다.

3. 결과 및 고찰

그림1에는 LSF 세라믹스의 저항률의 온도 및 자장의 의존성을 나타내었다. LSF세라믹스는 명확히 절연체적거동을 나타내고있었으며, 0.85 T의 자장인가에도 불구하고 본 실험에서 측정된 온도범위에서는 현격한 MR현상은 관측되지 않았다. 페로브스카이트계 천이금속 산화물의 전도기구는 일반적으로 강한 electron - phonon 결합을 기초로 하는 Mott의 small polaron hopping model로 설명되어지고 있다.[4,12-19] 본 실험에서 사용한 LSF세라믹스의 전도기구가 만약 small polaron의 hopping이라면 직류 저항률(ρ)의 온도의존성은 다음과 같이 나타낼 수 있다. [4,12-20]

$$\rho(T) \propto \rho_0 T^\gamma \exp(E_p/k_B T) \quad (1)$$

여기서 E_p 는 small polaron의 hopping에너지이며, k_B 는 Boltzmann상수이다. 여기서 $\gamma = 1$ 인 경우는 단열 (adiabatic) 그리고 $\gamma = 1.5$ 인 경우 비단열 (nonadiabatic)인 상태를 의미한다.[17-20] 실제 저항률의 온도의존성 만으로 LSF의 small polaron이 단열상태 또는 비단열 상태인지를 구분하기는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 단열과 비단열상태의 구분을 본 연구 중반부에서 논하기로 한다. 그림 1에서 나타난 것과 같이 200K를 기준으로 2개의 열 활성화 영역이 존재하고 있으며, 고온영역에서의 활성화에너지는 0.302 eV 그리고 저온영역에서의 활성화에너지는 0.14 eV였다.

그림2에는 LSF의 자화율의 온도의존성을 나타내었다. 200 K이상의 온도영역 (상자성영역)에서 Curie-Weiss법칙 [$\chi = C/(T-\theta)$]이 성립되고있음을 알 수 있었다. 본 연구에서는 저온영역 (반강자성영역)

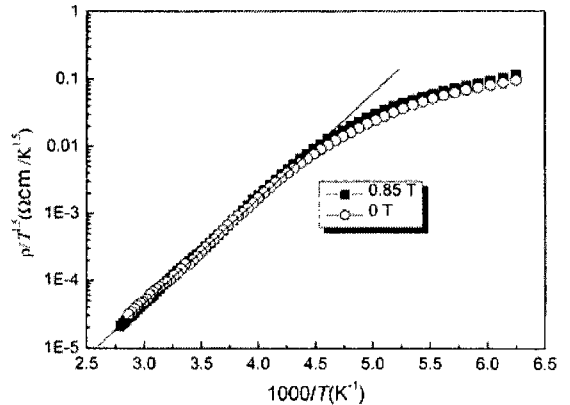


그림 1. 자계 인가시(0.85 T)와 비 인가시의 저항률의 온도의존성. 직선은 저항률과 온도의 Arrhenius관계를 나타냄.

Fig. 1. Resistivity ($\rho/T^{1.5}$) of LSF as a function of temperature in zero field (open circles) and in magnetic field of 0.85T (Solid Squares). The solid line represents the Arrhenius relation between $\rho/T^{1.5}$ and $1/T$.

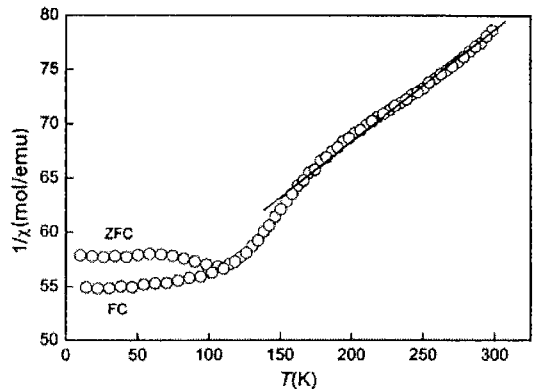


그림 2. 1T의 자계를 인가하면서 측정된 자화율역수의 온도의존성. 직선은 200K에서 300K 사이의 Curie-Weiss관계를 나타냄.

Fig. 2. The temperature dependence of reciprocal susceptibility, $1/\chi$ for LST measured in a magnetic field of 1T after cooling the sample down to 5 K in a field of 1T (FC) and in zero field (ZFC). The solid line is the Curie-Weiss relation fitted to the data between 200 K to 300 K.

역)에서의 자기적 성질을 관측하기 위하여 ZFC와 FC를 이용한 자화율을 측정하였다. 110 K 부근에서부터 ZFC와 FC의 자화율의 현격한 차이가 발생하기 시작하였다. 저온영역에서의 ZFC 곡선의 증가는 장거리 반강자성 정렬 (long - range antiferromagnetic ordering) 때문이며, ZFC와 FC에 따른 자화율의 변화는 110 K이하의 온도영역이 spin glass 상태에 있음을 의미한다.[11,21] 따라서 110 K는 spin glass 천이온도임을 알 수 있다. 일반적으로 Fe^{4+} 와 Fe^{3+} 의 혼합형 전자가를 가지고있는 페로브스카이트형 Fe계 산화물은 $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ 와 $Fe^{3+} - O - Fe^{4+}$ 의 2종류의 자기적 결합이 존재하고 있다. 즉, $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ 의 초교환작용 (superexchange interaction)에 의한 반강자성결합과 $Fe^{3+} - O - Fe^{4+}$ 의 이중교환작용 (double exchange interaction)에 의한 강자성적결합이다. 110 K이하의 온도영역에서의 LSF의 자기상태는 반강자성적 초교환 작용과 강자성적 이중교환작용의 경쟁에 의하여 발생한 약강자성 (weak ferromagnetism)으로 사료된다.

그림3에는 LSF의 유전 손실 ($\tan \delta$)과 electric modulus (허수부분, M'')의 온도의 변화에 따른 주파수의존성을 나타내었다. 그림3에 나타난 LSF의 유전 거동은 Debye 이론에 의하여 설명 가능하다고 사료된다. 어떤 온도 T 에서 유전손실 $\tan \delta$ 와 electric modulus는 각각의 공진 주파수 ($f_{\tan \delta}$ 및 $f_{M''}$)에서 최대치를 가진다.[4,12,13,20] 즉 $f_{\tan \delta} = (\epsilon_0/\epsilon_\infty)^{1/2}/2\pi\tau$ 일 경우 $(\tan \delta)_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)^{1/2}$ 그리고 $f_{M''} = \epsilon_0/\epsilon_\infty/2\pi\tau$ 일 경우 $M''_{\max} = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty)/2\epsilon_0\epsilon_\infty$ 로 표현할 수 있다. 여기서 ϵ_0 와 ϵ_∞ 는 정적 및 고주파수에서의 유전상수이며 τ 는 $\tau = \tau_0 \exp(Q/k_B T)$ 의 형태로 나타낼 수 있는 유전완화시간이다. 여기서 Q 는 유전완화에 필요한 활성화에너지를 말한다. 전도 carrier가 polaron인 경우 유전이완에 필요한 활성화에너지는 hopping에 필요한 에너지와 거의 동일하다. 즉 $Q \approx E_p$ 이다.[12,13,16,20]

유전손실 ($\tan \delta$)과 electric modulus가 최대치를 나타내는 공진 주파수를 이용하여 $(f_{\tan \delta})^2 T^{1/2}/f_{M''} = [J^2/4\pi^{1/2} \hbar (Qk_B)^{1/2}] \exp(-Q/k_B T)$ 와 같은 관계식을 도출할 수 있다.[12,16,20] Holstein[12,20]에 의하면 비단열의 경우 $\tau_0 = 2\hbar(Qk_B T)^{1/2}/\pi^{1/2} J^2$ 로 표현 가능하다고 보고하였다. J 는 근접 hopping site간의 전자 전달인자 (electron transfer integral)이며 \hbar 는 Plank 상수를 2π 로 나눈 값이다.

그림4에는 200K이하의 온도영역에서의 $(f_{\tan \delta})^2 T^{1/2}/f_{M''}$ 과 $1/T$ 의 Arrhenius 관계를 나타내었다.

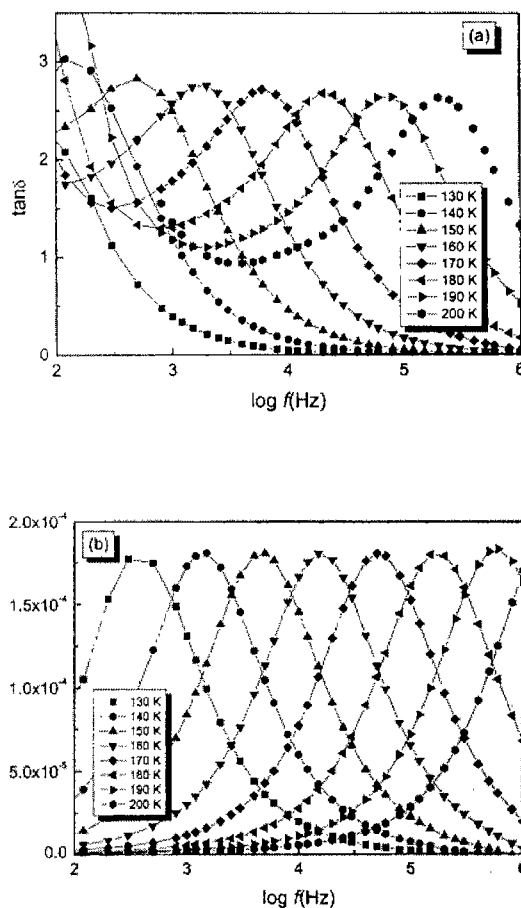


그림 3. (a) $\tan \delta$ 와 (b) M'' 의 온도의 변화에 따른 주파수의존성.

Fig. 3. a) Frequency dependencies of loss tangent, $\tan \delta$, and (b) electric modulus (imaginary part), M'' , at several temperatures for LSF.

이 직선으로부터 계산된 활성화에너지 $Q = 0.13$ eV였다. 또한 $T \rightarrow \infty$ 로 접근하여 외삽법에 의하여 얻어진 $[J^2/4\pi^{1/2} \hbar (Qk_B)^{1/2}]$ 로부터 J 의 값을 계산한 결과 $J \approx 8 \times 10^{-5}$ eV였다. Holstein과 Emin의 이론에[12,20] 의하면 small polaron 전도가 비단열 조건을 만족하기 위하여서는 $J < 4Q$ 그리고 $J < (Qk_B T)^{1/4} (\hbar \omega_{OL})^{1/2}$ 과 같은 두 가지 조건을 모두 만족하여야 한다고 보고하였다. 여기서 ω_{OL} 은 종 방향 광학적 진동수 (frequency of longitudinal optical mode)이다. LSF의 ω_{OL} 은 광학실험결과 $\sim 10^{13} s^{-1}$ 정

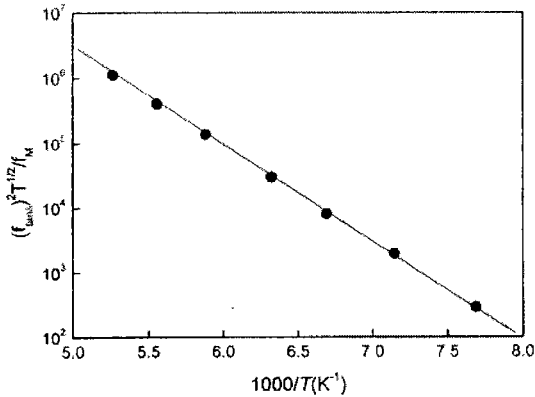


그림 4 $(f_{tan \delta})T^{1/2}/f_M$ 의 온도의존성.

Fig. 4. Arrhenius relation between $(f_{tan \delta})T^{1/2}/f_M$ and $1/T$.

도로 알려져 있다.[22] 이 실험치를 LSF에 적용하여 본 결과, 본 실험에서 얻어진 근접 hopping site간의 전자전달인자 J 값은 위에서 나타낸 두 가지 비 단열 조건을 모두 만족하고 있음을 알 수 있다. 따라서 그림1에 나타낸 저항율의 온도의존성 ($\rho/T^{1.5}$ vs $1/T$)은 매우 타당한 것으로 사료된다.

LSF에서 관측된 유전이완현상 및 절연체거동은 Fe 이온의 전자상태를 고려함으로 설명 가능하리라 사료된다. 모 물질 $LaFeO_3$ 의 Fe^{3+} 이온은 5개의 high spin 상태의 3d 전자를 가지고있으며, 이들 중 3개는 낮은 t_{2g} 궤도에 위치하며, 나머지 2개의 전자는 높은 e_g 궤도에 위치하고 있다.[10] 그러나 한 개의 전자가 e_g 궤도로부터 제거되어 Fe^{4+} 이온에 속박되면, $Fe(IV)O_6$ 팔면체는 Jahn - Teller 왜곡을 발생하게 된다.[10,21] 이와 같은 현상을 고려하여볼때 그림3에서 관측된 유전이완현상은 Jahn-Teller 격자왜곡 또는 Jahn-Teller electron-phonon 결합과 깊은 관련이 있을 것으로 사료된다. 격자왜곡과 관련이 있는 유전완화 현상은 일반적으로 Mn계 산화물에서 자주 관측됨과 동시에 일반적으로 small polaron의 hopping에 의한 것으로 보고되고 있다.[9,14,16,20]

LSF의 전도 carrier가 small polaron임을 증명하는 또 다른 방법중의 하나는 열기전력의 온도의존성을 조사하는 것이다. 그림5에는 열기전력(α)의 온도의존성을 나타내었다. 만약에 LSF의 전도 carrier가 small polaron일 경우 열기전력의 온도의존성은 다음과 같이 주어진다.[23,24]

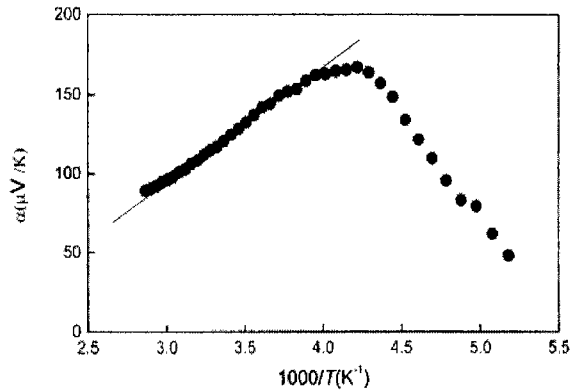


그림 5. 열기전력의 온도의존성. 직선은 Arrhenius 관계를 나타냄.

Fig. 5. Thermoelectric power α as a function of temperature. The straight line represents the linear portions in Arrhenius plot.

$$\alpha \propto (k_B/e)(E_a/k_B T) \quad (2)$$

여기서 E_a 는 열기전력의 활성화에너지를 나타낸다. 그림5에 나타낸 것과 같이 250 K이상의 온도영역에서 α 와 $1/T$ 간에는 직선관계가 성립하고있으며, 이 직선으로부터 유추된 열기전력의 활성화에너지는 0.077 eV로 저항율의 온도의존성으로부터 유출된 E_ρ 에 비하여 매우 작은 값을 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 광범위 (broad) band gap을 가지는 결정성 반도체에서는 열기전력의 활성화에너지가 재료의 band gap을 나타내기 때문에 E_a 와 E_ρ 는 동일한 값을 가진다.[23,24] 그러나 small polaron이 전도를 지배하고있는 협소(narrow) band구조를 가지는 반도체에서는 E_a 가 격자왜곡의 유무에 따라 발생하는 전자 또는 정공의 전위차 (potential difference)로 나타난다. 따라서 협소 band구조를 가지는 반도체에서는 $E_\rho \approx E_a + Q$ 의 형태로 나타나게 된다 [9,23,24]. 실제 본 실험에서 관측된 유전이완과 열기전력에 필요한 활성화에너지의 합은 small polaron의 전도에 필요한 에너지 E_ρ 와 거의 동일함을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과는 LSF의 전도를 지배하는 전도 carrier가 small polaron임을 증명해주는 중요한 증거라 사료된다.

4. 결 론

본 연구 $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.30}\text{FeO}_3$ 세라믹스의 전기전도, 유전, 자기 및 열기전력특성을 조사하였다. Néel 온도 이하에서 LSF는 spin이 약간경사진 자기적 구조 즉 약 강자성 (weak ferromagnetism)을 나타냄이 확인되었다. 직류저항률의 온도의존성으로부터 LSF의 전도는 비단열 small polaron의 hopping이 전도를 지배하고있음을 확인되었다. 직류저항률로부터 관측된 활성화에너지와 유전이완현상으로부터 유추한 활성화에너지가 거의 동일하였다. 유전이완현상으로부터 유추된 최근접 site간의 전자전달인자 J 로부터 LSF의 전도를 지배하는 인자는 비단열 small polaron임을 증명하여주는 주요인자라 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 호원대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] 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, pp. 1252-1256, 1998 and references therein.
- [2] 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, pp. 288-293, 1999.
- [3] J. Matsuno, T. Mizokawa, A.Fujimori, K. Mamiya, Y. Takeda, S.Kawasaki, and M. Takano, "Photoemission and Hartree-Fock Studies of Oxygen-Hole Odering in Charge-Disproportionated $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ", Phys. Rev. B., 60, pp. 4605-4608, 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, pp. 797-801, 2000, and references therein.
- [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, pp. 980-982, 2000.
- [6] S. K. Park, T. Ishikawa, Y. Tokura and J. Q. Li, and Y. Matsui, "Variation of Charge-Ordering Transitions in $R_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm, and Gd}$)," Phys. Rev. B., 60, pp. 10788-10795, 1999, and references therein.
- [7] T. Ishikawa, S. K. Park, T. Katsufuji, T. Arima and Y. Tokura, "Optical Spectroscopy of Charge-Ordering Transition in $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$." Phys. Rev. B 58(20) pp. R13326-13329, 2000.
- [8] C. H. Kim, Y. R. Uhm and J. C. Sur, "Mössbauer Studies of Perovskite $\text{Gd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-y}$." J. Kor. Phys. Soc. 37(4), pp. 447-450, 2000.
- [9] 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 $\text{Pr}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ Films." J.Phys.:Condens. Matter, 12 pp. L133-138, 2000.
- [10] T. Omata, K. Uead, H. Hosono, M. Katada, N. Ueda, and H. Kawazoe, "Electrical and Magnetic Properties of Hole-Doped $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{FeO}_4$," Phys. Rev. B., 49, pp. 10194-10199, 1994.
- [11] A. Chainani, M. Mathew, and D. D. Sarma, "Electronic Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$," Phys. Rev. B., 48, pp. 14818-14825, 1993.
- [12] N. Nakamura and E. Iguchi, "Nonadiabatic Hopping Conduction in $\text{Sr}_{1+x}\text{La}_{1-x}\text{FeO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.20$) below 300K.," J. Solid State. Chem., 145 pp. 58-64, 1999.
- [13] N. Ikeda, K. Kohn, H. Kito, J. Akimitsu and K. Sirator, " Dielectric Relaxation and hopping of Electrons in ErFe_2O_4 ," J. Phys. Soc. Jap., 63(12) pp. 4556-4564, 1994.
- [14] A. Seeger, P. Lunkenheimer, J. Hemberger, A. A. Mukhin, V. Yu Ivanov, A. M. Balbasov, and A. Loid, "Charge Carrier Localization in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_4$ investigated

- by ac conductivity measurements," J. Phys.:Condens. Matter, 11 pp. 3273-3290, 1999.
- [15] H. Jhnas, D. Kim, R. J. Rasmussen, and J. M. Honig, " ac- Conductivity ,easurements on $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ " Phys. Rew 54(16), pp. 11224-11229, 1996.
- [16] W. H. Jung and E. Iguchi, "Electrical Conduction Behaviour in K_2NiF_4 -type $\text{Ca}_2\text{MnO}_{3.98}$ Below Room Temperature," J. Phys. D: Applied Phys., 31, pp. 794-799, 1998.
- [17] W. H. Jung, "Magnetic and Transport Properties of $\text{Ce}_{2/3}\text{TiO}_{2.981}$," J. Phys.: Condens. Matter., 10, pp. 8553-8558, 1998.
- [18] W. H. Jung, "Evaluation of Mott's Parameters for Hopping Conduction in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ above T_C ," J. Matre. Sci. Lett., 17, pp. 1317-1319, 1998.
- [19] 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, pp. 265-270, 1987.
- [20] W. H. Jung, H. Nakatsugawa, and E. Iguchi, "Electrical Transport in Semiconducting $(\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1-\gamma}\text{O}_3$ ($x \leq 0.05$)," J. Solid. State. Chem., 133, pp. 466-472, 1997.
- [21] M. G. Kim, K. H. Ryu, and C. H. Yo, "Nonstoichiometry and Physical Properties of Two Dimensional $\text{Sr}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{4-y}$ Sytem," J. Solid. State. Chem., 123, pp. 161-167, 1996.
- [22] S. Tajima, A. Masaki, S. Uchida, T. Matsuura, K. Fueki, and S. Sugai, "Infrared Reflectivity and Electronic State in Perovskite-Type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$," J. Phys. C: Solid State Phys., 20, pp. 3469-3485, 1987.
- [23] T. T. M. Palsta., A. P. Ramirez, S. W. Cheong, B. R. Zegarski, P. Schiffer, J. Zaanen, "Transport mechanisms in doped LaMnO_3 : Evidence for Polaron Formation," Phys. Rev. B., 56, pp. 5140-5107, 1997.
- [24] 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, pp. 14303-14308, 1996.