

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 옥타에드의 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 조사하는데는 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 유전을 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 줄기타 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 재 열처리하였다. 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 온도의존성만으로 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 열활성화 영역이 존재하고 있으며, 고온영역에서의 열활성화에너지는 0.302 eV 그리고 저온영역에서의 열활성화에너지는 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)

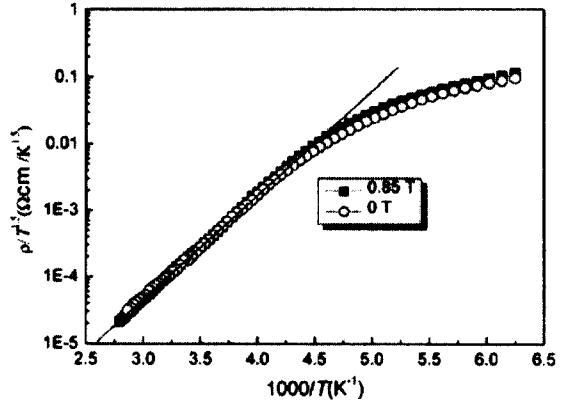


그림 1. 자계 인가시(0.85 T)와 비 인가시의 저항률의 온도의존성. 직선은 저항률과 온도의 Arrhenius관계를 나타냄.

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 $1/T$.

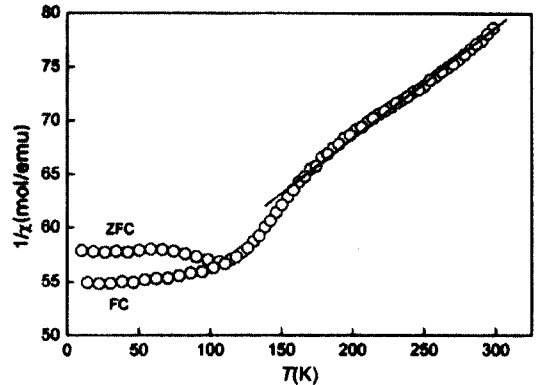


그림 2. 1T의 자계를 인가하면서 측정된 자화율역수의 온도의존성. 직선은 200K에서 300K 사이의 Curie-Weiss관계를 나타냄.

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 FC을 이용한 자화율을 측정하였다. 110 K 부근에서 부터 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.

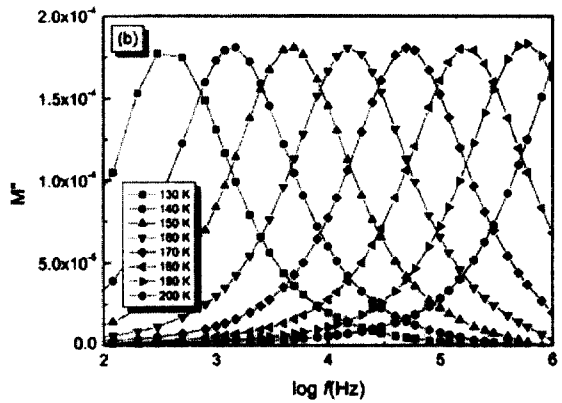
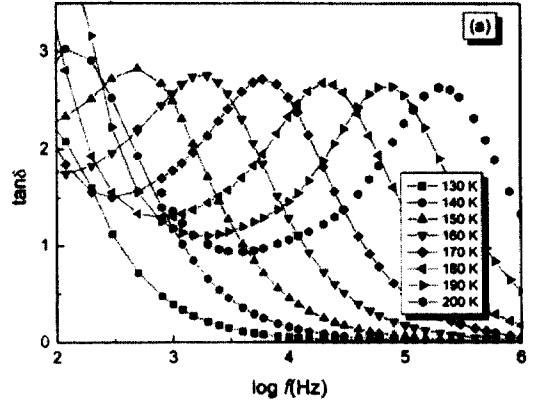


그림 3. (a) $\tan \delta$ 와 (b) M'' 의 온도의 변화에 따른 주파수의존성.

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 $J = 8 \times 10^{-5}$ 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 만족하여야한다고 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

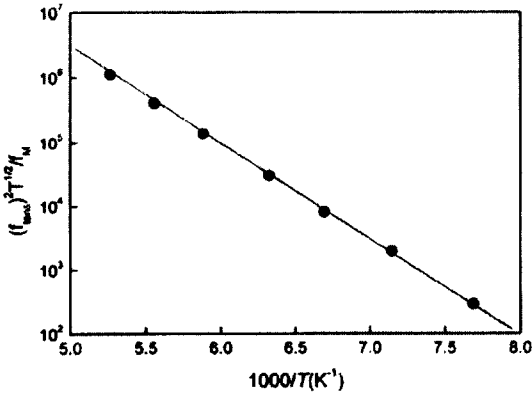


그림 4 $(f_{tan \delta})^2 T^{1/2} / f_M$ 의 온도의존성.
 Fig. 4. Arrhenius relation between $(f_{tan \delta})^2 T^{1/2} / f_M$ and $1/T$.

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 저항률의 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]

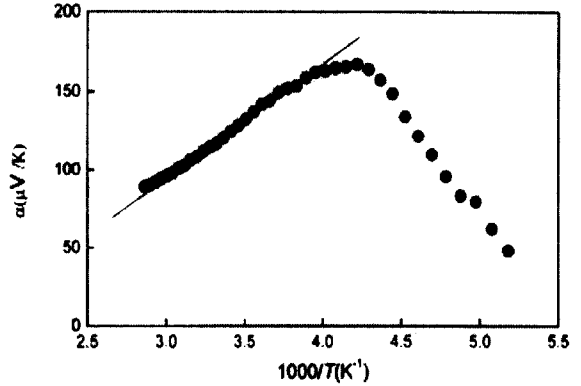


그림 5. 열기전력의 온도의존성. 직선은 Arrhenius 관계를 나타냄.

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 저항률의 온도의존성으로부터 유출된 E_p 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_p 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 $E_p \approx E_a + Q$ 의 형태로 나타내게 된다 [9,23,24]. 실제 본 실험에서 관측된 유전이완과 열기전력에 필요한 활성화에너지의 합은 small polaron의 전도에 필요한 에너지 E_p 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 $(\text{LaMn}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1-y}\text{O}_3$ ($x \leq 0.05$)," 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.