

## 양이온 결손 $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 의 X-ray Photoemission Spectroscopy 관측

정 우 환

호원대학교 전자공학과  
(1998년 10월 21일 접수)

### X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Cation-Deficient $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ System

Woo-Hwan Jung

Department of Electronics, Howon University, Kunsan ChunBuk Korea  
(Received October 21, 1998)

#### 초 록

양이온 결손  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 의 x-ray photoemission spectroscopy를 온도를 함수로 측정하였다. 온도의 변화에 따라서 Mn 2p와 La 3d core level의 화학적 변동 및 이동이 관측되었다. 즉 Mn 2p 3/2와 1/2 및 La 3d core 스펙트럼은 온도의 증가와 함께 저 결합 에너지 측으로 이동이 관측되었다. 이러한 XPS 관측 결과는  $\text{Mn}^{3+}$ 의 localization의 강도 변화에 의한 것으로 사료되며,  $\text{Mn}^{3+}$ 에 의한 Jahn-Teller효과 이외에도 conventional random potential 효과 역시  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 의 전도 carrier의 localization에 기여하는 것으로 사료된다.

#### ABSTRACT

We have measured the x-ray photoemission spectroscopy of cation deficient  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$  as a function of temperature. Detailed results on the chemical shifts and changes in Mn 2p and La 3d core levels due to variation of temperature have been obtained. The Mn 2p 3/2 and 1/2 main peaks and La 3d core spectrum shift to lower binding energy levels with increasing temperature. This XPS behavior is correlated with the strength of localization of  $\text{Mn}^{3+}$ . The Jahn-Teller effects due to  $\text{Mn}^{3+}$  besides the conventional random potential effects is likely to localize charge carriers in  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ .

**Key words :** X-ray photoemission spectroscopy, Jahn-Teller effect, Small polaron, Conventional random potential effect

#### 1. 서 론

고체 연료전지(SOFC)는 수소 또는 메탄가스를 연료로 사용하며 공기를 산화제로 사용할 수 있으며, 높은 에너지 변환효율을 가지며 또한 환경오염물질의 배출이 없는 전기에너지원으로 각광받고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나, SOFC를 상업적으로 이용하기에는 아직도 많은 기술적 장애물들이 남아있으며, 실용화를 위한 기술적 문제점 가운데 가장 어려운 점의 하나가 음극재료에 관한 것이다. SOFC의 음극부분은 1000°C의 고온에서 작동하기 때문에 높은 화학적 안정성과 전기전도도가 필요하며, SOFC 전해질과 비슷한 열팽창계수를 가져야한다. 이러한 제한요소를 만족할만한 재료로서, 현재  $\text{Sr}^{2+}$ 과  $\text{Ca}^{2+}$  등 2가 원소를  $\text{La}^{3+}$ 의 위치에 치환한  $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{MnO}_3$ 계가 음극재료로 각광

받고 있다.<sup>4,5)</sup> 이는  $\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Ca})_x\text{MnO}_3$ 계가 높은 전기전도도 및 SOFC의 전해질로 사용되고있는 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia)와 거의 일치하는 열팽창계수를 가지고 있기 때문이다.

$\text{LaMnO}_3$ 계는 SOFC의 음극재료 이외에도 거대자기저항효과(colossal magneto-resistance)의 실용화 가능성에 대한 기대로, 최근 보다 많은 주목을 받고있다.  $\text{LaMnO}_3$ 계의 전도기구는 전통적으로 Zener<sup>6)</sup>에 의하여 제안된 이중 교환 작용(double exchange interaction)에 의하여 설명되어 왔지만, 최근 Mills등은,<sup>7,8)</sup>  $\text{LaMnO}_3$ 계의 전도기구는 Zener의 이중 교환 작용이외에 Jahn-Teller형 electron-phonon결합(또는 Jahn-Teller 효과)에 의하여 생성된 small polaron의 역할을 함께 고려해야 함을 보고하고 있다. 이러한 Mills등의 보고는

다수의 연구자에 의하여 실험적인 방법으로 증명되고 있다.<sup>9,10)</sup>

최근 Jaime 등<sup>11,12)</sup>에 의하여 행하여진  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 의 열기전력 및 Hall 효과의 온도의존성에 관한 연구에 의하면,  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 의 상자성 영역(절연체 영역)에서의 전도는 강한 Jahn-Teller 효과에 의하여 생성된 small polaron의 열 활성화에 의한 hopping에 의하여 발생하나, 반면, 온도의 저하에 따라서 강자성 영역(금속성 영역)에서의 전도는 spin polaron(magnetic polaron)으로 변화할 가능성에 대하여 보고하였다. 즉 온도의 변화에 따라서 전도에 기여하는 전도 carrier의 특성의 변화를 시사하였다. 펄사 역시  $(\text{LaMn})_{1-x}\text{O}_3$ 계에서 유사한 실험결과를 관측하였다.<sup>13,14)</sup>

그러나 실제 펄사를 포함한 대다수의 연구논문이<sup>11-14)</sup> 상자성 영역의 전도기구에 관점을 두고 있는 관계로 강자성 영역에서의 전도 carrier의 실체에 대한 연구는 거의 미비한 실정이다. 만약에 강자성 영역의 전도 carrier가 Jaime 등이 보고한 것과 같이 spin polaron(magnetic polaron)으로 있다면, 전도 carrier의 localization의 차이에서 발생하는 Mn 이온의 국소 화학적(local chemical state) 상태의 변화를 직접 관측하는 것은 small polaron에 비하여 localization 정도가 약한 spin polaron의 존재를 확인하는 매우 유용한 방법의 하나라고 사료된다. 실제  $\text{LaMnO}_3$ 계에 있어서 온도의 변화에 따른 Mn 이온의 국소 화학적 상태를 비교 보고한 연구 결과는 극히 미비한 상태이다.

재료의 국소 화학적 상태를 조사하는데 사용되는 장치로는 일반적으로 x-ray absorption(XAS), x-ray photoemission spectroscopy-measurement(XPS) 및 ultraviolet photoemission spectroscopy(UPS) 등이 사용되고 있으며, 실제 정공 첨가형  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M: Fe, Co, Mn) 등의 천이금속의 국소 화학적 상태 조사에 XAS 및 UPS가 사용되고 있다.<sup>15-18)</sup> 본 연구는 XPS를 이용하여, 양이온 결손의  $\text{LaMnO}_3$ 의 Mn 이온의 국소 화학적 상태의 변화를 상자성 영역과 강자성 영역의 온도범위에서 각각 측정, 전도 carrier의 특성의 변화를 보고하고자 한다.

## 2. 실험방법

다 결정세라믹스  $\text{LaMnO}_3$ 는 일반적인 고상반응법에 의하여 제작하였다. 출발 원료는  $\text{La}_2\text{O}_3$  및  $\text{MnCO}_3$  (Johnson Matthey)를 이용하였으며,  $\text{MnCO}_3$ 는 공기중에서 1473 K, 24시간 열처리 후  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 로 변환 사용하였다. 혼합된 분말은 공기중에서 1473 K, 24시간 3회 하소 후 성형하였다. 성형체는 1673 K, 24시간 공기중에서 소

결 후, 순수 아르곤 가스(6N)를 흘리면서 1273 K에서 12시간 재 열처리하였다. 일반적으로  $\text{LaMnO}_3$ 는 비화학양론적 과잉 산소를 포함하고 있으므로 본 실험에서는 과잉 산소량을 redox titration 방법으로 조사하였다. 본 실험의 조성  $\text{LaMnO}_3$ 는 과잉산소에 의한 양이온 결함의 발생<sup>13,14,19,20)</sup>으로 인하여 화학식은  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 으로 표기하며, 실제 EPMA 분석결과도 제시된 화학식과 거의 일치된 실험결과 나타내었다.<sup>13,14)</sup> 재 열처리된 시편을 분말 x-선 측정 장치를 이용하여 결정구조를 분석한 결과  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 의 결정구조는 사방정계이었다.

X-ray photoemission 스펙트럼은 상용 PHI ESCA-5600을 이용하여 실온과 110 K에서 각각 측정하였다.  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 는 300 K 이하의 전 온도범위에서 반도체적 거동을 나타내며, Curie 온도는 154 K이다.<sup>14)</sup> 따라서 본 실험에서 채용한 XPS 측정온도 110 K는 강자성 영역을 충분히 만족하고 있다. 측정 chamber의 기본 압력은  $10^{-12}$  atm이었으며, x-ray source로는 Al K $\alpha$ 선을 이용하였다. 시편 표면의 오염 방지를 위하여 spectrometer chamber의 온도를 80 K 까지 하강 후, diamond file로 시편의 표면을 수 차례 scraping하였다. scraping 작업은 O 1s core level 스펙트럼의 형태가 변화하지 않을 때까지 반복 시행 후 스펙트럼을 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1에는 110 K에서 측정된 O 1s core level 스펙트럼을 나타내었다. 그림 1에 나타내었듯이 531 eV 부근에 기생 peak(Fig. 1에 화살표로 표시된 부분)가 관측되었다. 이러한 기생 O 1s core level 스펙트럼은 시편 표면의 오염 및 시편 표면조성의 변화와 깊은 관계가 있는 것으로 알려져 있다.<sup>17,18)</sup> 본 실험에서는 수 차례의 시편 표면의 scraping 및 측정온도의 변화에도 불구하고 이 기생 peak는 계속하여 관측되었다. 실제 이러한 기생

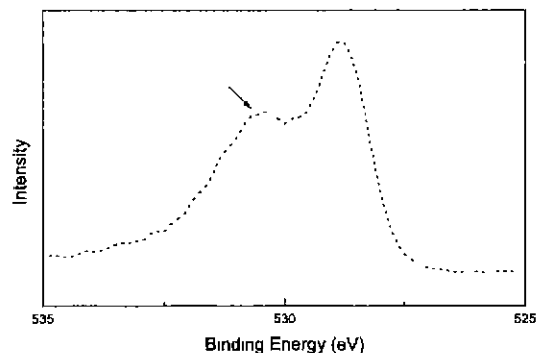


Fig. 1. O 1s core level spectrum of  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ .

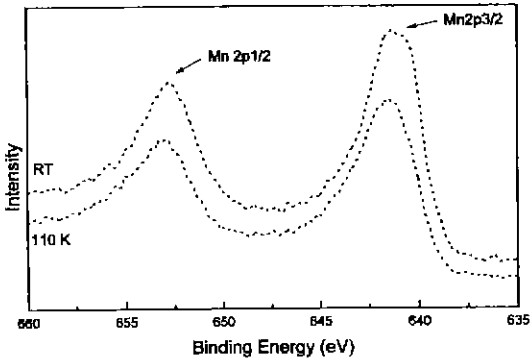


Fig. 2. Mn 2p core level spectrum of  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ .

O 1s core level 스펙트럼은 hole이 미량 첨가된 Mn 및 Co계에서도 동일한 기생 peak이 관측됨이 보고되고 있으나, 시편전체의 스펙트럼의 변화에는 영향을 미치지 않는 것으로 보고되고 있다.<sup>17,18)</sup>

Fig. 2에는 실온(상자성 영역)과 110 K(강자성 영역)에서 측정된  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 의 Mn 2p core level 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 641 eV 부근의 peak는 Mn 2p 3/2 main peak이며, 653 eV 부근의 peak는 Mn 2p 1/2 main peak이다. 본 실험에서 관측된 Mn 2p core level 스펙트럼의 형태는 Saitoh등<sup>17)</sup>이  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 에서 관측 보고한 스펙트럼의 형태와 매우 유사하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 실온(상자성 영역)에서 관측된 Mn 2p core level 스펙트럼과 비교하여 볼 때 전체적으로 약 0.5 eV 정도 결합에너지가 낮은 쪽에서 관측되었다.

Fig. 3에는 실온과 110 K에서 측정된 La 3d core level 스펙트럼의 변화를 나타내었다. La 3d core level 스펙트럼 역시 상온에서 관측된 스펙트럼이 110 K에서 관측된 스펙트럼에 비하여 약 0.5 eV 정도 결합에너지

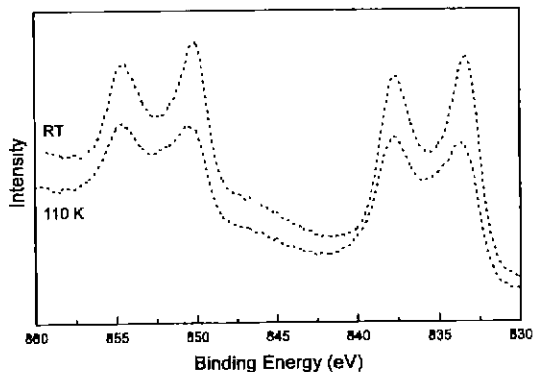


Fig. 3. La 3d core level spectrum of  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ .

가 낮은 쪽에서 관측되었다.

본 실험에서 관측된 XPS 스펙트럼 결과를 분석하기 이전에, hole 첨가형  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  (M: Cr, Co, Mn) 계의 2가 원소( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) 치환 량에 따른 XPS 스펙트럼의 변화에 대하여 간단히 소개하면 다음과 같다.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$  등 hole 첨가형 산화물의 XPS 스펙트럼의 변화는  $\text{La}^{3+}$ 의 위치에  $\text{Sr}^{2+}$  등의 2가 원소를 치환에 의한 system 전체의 Madelung potential과 화학적 potential의 변화에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>17,18)</sup> 그러나 Madelung potential의 변동에 의한 영향보다는 화학적 potential의 변동이 스펙트럼의 변화에 많은 영향을 미친다고 보고되고 있다.<sup>16-18)</sup> Hole-첨가형  $\text{LaMnO}_3$  계의 Mn 2p core level 및 La 3d core level 스펙트럼은  $\text{Mn}^{4+}$ 의 증가에 따라서 결합에너지가 높은 쪽으로 이동 관측된다. 이는  $\text{Mn}^{4+}$ 의 증가에 따른 Jahn-Teller 효과의 감소에 의한 전도 carrier의 localization의 감소 때문으로 알려져 있다.<sup>16,17)</sup> 본 실험에서 관측된 스펙트럼들은  $\text{Mn}^{4+}$ 의 양이 일정함에도 불구하고, 온도의 저하에 따라 스펙트럼들이 결합에너지가 높은 쪽으로 이동 관측되는 것은 자성의 변화에 따른 자기질서 (magnetic order) 및 결정성(crystal symmetry)의 변화에 따른 전도 carrier의 localization의 변화가 주원인이라 사료된다.

$\text{LaMnO}_3$ 의 전도 carrier는 강한 산소(O) 2p 특성을 가지기 때문에, O 2p 와 Mn 3d의 강한 결합이  $\text{LaMnO}_3$ 의 전자구조를 지배하는 관계로 연구자들에 의하여, 전하이동형 절연체(charge transfer insulator)로 분류되고 있다.<sup>15-17)</sup>  $\text{LaMnO}_3$ 의  $\text{Mn}^{3+}$  이온은  $t_{2g}^3 e_g^1$  ( $S=2$ )의 전자 배열을 가지고 있으나, 4개의 전자 중, 3개의  $t_{2g}$  전자는 O 2p와의 결합이  $e_g$ 에 비하여 약하기 때문에 실제  $\text{LaMnO}_3$ 의 전도를 지배하는 것은  $e_g$  전자이다.

$\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 의 온도변화에 따른 전도 및 자성에 관한 필자의 이전 연구보고<sup>13,14)</sup>에 의하면, Curie 온도이하의 강자성영역의 전도 carrier는 격자적 특성(electron-lattice interaction)과 자기적 특성(spin-spin interaction)을 모두 가지나, 자기적 특성에 비하여 격자적 특성은 미약함을 보고하였다. 그러나 온도 상승과 함께 격자적 특성이 강한 small polaron이 전도를 지배함을 예상하였다. 재료, 특히 Mn계 세라믹스에 있어서 small polaron의 생성 조건 중 가장 기본적인 것은 강한 Jahn-Teller형 electron-phonon 상호작용이며, 이 Jahn-Teller 효과에 의하여 생성된 강한 2p-3d 상호결합에 의하여 narrow  $e_g$  band를 형성하게 된다.  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 계에서 생성된 small polaron은 온도상승에 따른 Jahn-Teller 효과의 증가와 그에 따른  $e_g$  band폭의 감소에 의한 것이며, 온도의 상승에 따른 spin의 무질서도의 증가 역시 상자성 영역의 전도 carrier의 격자적 특성을 증가시키리라 사료된다.<sup>21)</sup>

Fig. 2와 3에서 알 수 있듯이, 상자성 영역에서의 Mn 2p core level 및 La 3d core level의 스펙트럼이 강자성 영역 보다 낮은 결합 에너지 측에서 관측된 것은 상자성 영역의 전도 carrier의 격자적 특성이 강자성 영역보다 강함(또는 깊음)을 증명해주는 중요한 실험결과라 사료된다. 따라서 Fig. 2와 3의 실험결과는 상자성 영역의 전도 carrier가 강자성영역의 전도 carrier보다 강하게 localization되어 있음을 증명해 주는 결과라 사료된다.

La 3d core level 스펙트럼의 변화는 일반적으로 system 전체의 화학적 potential의 변동을 반영하여주는 것으로 알려져 있다.<sup>16-18)</sup> 예를 들어  $\text{Sr}^{2+}$ 을  $\text{La}^{3+}$ 의 site에 치환하였을 경우,  $\text{Sr}^{2+}$ 의 증가는 system 전체의 화학적 potential을 변화시키며, 이로 인하여 system 전체의 결정성(crystal symmetry)이 변화하게된다. 순수  $\text{LaMnO}_3$ 는  $a \leq c/\sqrt{2} \leq b$ 의 사방정계이나  $\text{Sr}^{2+}$ 의 첨가량이 증가함에 따라서 결정군이 입방정으로 변화하는 것은 system 전체의 화학적 potential의 변화 때문이다.<sup>21)</sup> 강자성영역의 La 3d core level 스펙트럼이 상자성 영역의 스펙트럼에 비하여 높은 결합 에너지 쪽에서 관측되는 것은 system전체의 결정왜곡(distortion)완화를 의미하는 것으로 사료된다. 본 실험에서는  $\text{Mn}^{4+}$ 의 양이 일정함에도 불구하고 온도의 저하에 따라 La 3d core level 스펙트럼이 실온에서 관측된 스펙트럼보다 높은 결합에너지 쪽으로 이동 관측되는 것은 온도의 변화에 따른 격자정수의 변화와 그에 따른 전도 carrier의 특성의 변화를 시사하는 실험결과라 사료된다.

따라서 Fig. 3에서 관측된 La 3d core level 스펙트럼의 변화는  $\text{LaMnO}_3$ 계의 결정성의 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 의 온도변화에 따른 결정성 변화에 대한 실험결과는 현시점에서는 보고할 수 없지만, 유사 Mn계의 연구결과를 인용하여볼 때,<sup>21)</sup> Fig. 3에서 관측된 La 3d core level 스펙트럼의 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. 이미 기술한 것 과 같이  $\text{LaMnO}_3$ 계가 실온에서 절연체적 전도 특성을 나타내는 것은 강한 Jahn-Teller 효과에 의한 narrow  $e_g$  band의 형성 때문이다. 그러나 이중교환 작용이론<sup>6)</sup>에서 이미 예측되어있듯이 온도의 저하는 Jahn-Teller 효과의 저하를 동반하게 되며, 그로 인한  $e_g$  electron band의 폭이 상자성 영역에 비하여 얼마정도 증가가 예상된다.  $e_g$  electron band폭의 증가는 Mn-O-Mn의 결합각을  $180^\circ$ 에 접근시킴으로  $\text{MnO}_6$  팔면체의 왜곡을 감소시킨다. 일반적으로 Mn계에서의 강자성 영역의  $\text{MnO}_6$  팔면체의 왜곡은 상자성 영역보다 작기 때문에,<sup>9,10,21)</sup> 전도 carrier는 순력성(itinerant)을 가지게 된다. 온도의 변화에 따른 La 3d core level 스펙트럼의 변동은 Mn-O-Mn 결합 각 변동에 따른 La-O결합의 변동을 의미하는 것으로, 온도의 변화

와 함께 결정성 및 전도 carrier의 특성의 변화가 La 3d core level 스펙트럼의 변화로 나타난 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구는  $\text{La}_{0.970}\text{Mn}_{0.970}\text{O}_3$ 의 온도의 변화에 따른 전자구조의 변화를 XPS를 이용하여 조사하였다. 실온(상자성 영역) 및 110 K(강자성 영역)의 Mn 2p 및 La 3d core level 스펙트럼의 변화를 측정하였다. 온도가 저하함에 따라 Mn 2p 및 La 3d core level 스펙트럼은 결합에너지가 높은 측으로 이동 관측되었다. 이는 상자성 영역에서의 Mn 3d-O 2p 결합이 강자성 영역의 Mn 3d-O 2p 결합보다 강하기 때문이다. 즉 Curie온도 이하의 온도영역에서는 약한 Jahn-Teller 효과에 의하여 상자성 영역보다 broad  $e_g$  band가 존재하며, 이 band폭은 온도의 증가와 함께 감소함으로 인하여 격자적 특성이 강한 small polaron을 형성하는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 호원대학교 교내 학술연구조성비 지원에 의하여 수행되었습니다.

#### REFERENCES

1. J. H. Kuo, H. U. Anderson and D. M. Sparlin, "Oxidation-Reduction Behaviors of Undoped and Sr doped  $\text{LaMnO}_3$ : Defect Structure, Electrical Conductivity and Thermoelectric Power," *J. Solid State Chem.*, **87**, 55-63 (1990).
2. K. Kamata, T. Nakajima, T. Hayashi and T. Nakamura. "Nonstoichiometric Behavior and Phase Stability of Rare Earth Manganites at  $1200^\circ\text{C}$ :  $\text{LaMnO}_3$ ," *Mater., Res.Bull.*, **13**, 49-54 (1978)
3. N. Kamegashira, Y. Miyazaki and Y. Hiyoshi, "Limiting Oxygen Partial Pressure of  $\text{LaMnO}_3$  Phase," *Mater. Letters.*, **2**, 149-150 (1984).
4. J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Naraya and T. Sasamoto, "Nonstoichiometry and Thermochemical Stability of the Perovskite Type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ," *Solid State Ionics.*, **49**, 111-118 (1991).
5. T. Hasimoto, N. Ishizawa, N. Mitutani and M. Kata, "Electrical Resistivity and Seebeck Coefficient of  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr)," *J. Mater. Sci.*, **23**, 1102-1105 (1989).
6. C. Zener, "Interaction Between the d Shell in the Transition Metal II, Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure," *Phys. Rev.*, **82**, 403-407 (1951).
7. A. J. Millis. "Cooperative Jahn-Teller Effect and Elec-

- tron-phonon Coupling in Stoichiometry and Electronic Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ," *Phys. Rev B.*, **53**, 8434-8441 (1996).
8. A. J. Millis, "Orbital Ordering and Superexchange in Manganite Oxides," *Phys. Rev B.*, **55**, 6405-6408 (1997).
  9. C. H. Booth, F. Bridges, G. J. Synder and T. H. Geballe, "Evidence of Magnetization-Dependent Polaron Distortion in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , A=Ca, Pb," *Phys. Rev B.*, **54**, R15606-R15609 (1996).
  10. T. Y. Tyson, J. Mustre de Leon, S. D. Conradson, A. R. Bishop, J. I. Neumeier, H. Roder and J. Zang, "Evidence for a Local Lattice Distortion in Ca-doped  $\text{LaMnO}_3$ ," *Phys. Rev B.*, **53**, 13958-13963 (1996).
  11. M. Jaime, H. T. Hardner, M. B. Salamon, M. Rubinstein, P. Dorsey and D. Emin, "Hall-Effect Sign Anomaly and Small Polaron Conduction in:  $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ ," *Phys. Rev Lett.*, **78**, 951-954 (1997).
  12. M. Jaime, 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**, 11914-11917 (1996).
  13. 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**, 466-472 (1997)
  14. W. H. Jung, "Electrical Transport and Magnetic Properties in  $(\text{LaMn})_{1-y}\text{O}_3$ ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**, 885-889 (1998).
  15. Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, T. Arima and Y. Tokura, "Variation of Electronic Structure in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) as Investigated by Optical Conductivity Spectra," *Phys. Rev B.*, **55**, 4206-4214 (1997).
  16. A. Chainanni, M. Mathew and D. D. Sarma, "Electronic Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ," *Phys. Rev B.*, **48**, 14818-14825 (1993).
  17. T. Saitoh, A. E. Bocquet, T. Mizokawa, H. Namatame and A. Fujimori, "Electronic Structure of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Studied by Photoemission and X-ray Absorption Spectroscopy," *Phys. Rev B.*, **51**, 13942-13951 (1995).
  18. T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda and M. Takano, "Electronic Structure and Magnetic States in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  Studied by Photoemission and X-ray Absorption Spectroscopy," *Phys. Rev B.*, **56**, 1290-1295 (1997).
  19. M. Itoh, T. Simura, J. D. Yu, T. Hayashi and Y. Iga-guma, "Structure Dependence of Ferromagnetic Transition Temperature in Rhombohedral  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A=Na, K, Rb and Sr)," *Phys. Rev B.*, **52**, 12522-12525 (1995).
  20. L. Ranno, M. Viret, A. Mari, R. M. Thomas and J. M. D. Coey, "Stoichiometry and Electronic Properties of  $\text{LaMnO}_3$ ," *J. Phys.; Condens. Matter.*, **8**, L33-L36 (1996).
  21. J. L. Garcia-Munoz, M. Suaaidi, J. Fontcuberta and J. Rodriguez Carvajal, "Reduction of the Jahn-Teller Distortion at the Insulator-to-Metal Transition in Mixed Valence Manganites," *Phys. Rev B.*, **55**, 34-37 (1997).