

## La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> 분말과 Pellet의 구조분석 및 자기적 성질

정미원<sup>†</sup> · 이지윤 · 김현정

성신여자대학교 화학과  
136-742 서울시 성북구 동선동 3가 249-1  
(2004년 2월 4일 접수, 2004년 10월 15일 채택)

## Structural Elucidation and Magnetical Properties of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> Powders and Pellets

Miewon Jung<sup>†</sup>, Jiyun Lee and Hyunjung Kim

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, 249-1, Dongseon-dong 3-ga, Seongbuk-gu, Seoul 136-742, Korea  
(Received 4 February 2004; accepted 15 October 2004)

### 요 약

초거대 자기 저항 물질인 La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>의 분말과 pellet을 졸-겔 법으로 제조하였다. 열처리 온도를 변화시켜 얻은 시료에 대해 FT-IR과 CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectroscopy 그리고 XRD 등을 이용해 구조변화를 관찰하였다. 양이온 조성 비율을 알아보기 위해 ICP-AES를 이용하였으며, 입자크기와 균일도를 FE-SEM/EDS로, 미세구조와 격자 패턴은 TEM으로 관찰하였다. VSM을 이용하여 자기적 특성을 살펴보았으며 큐리온도(T<sub>c</sub>)는 236 K에서 측정되었다.

**Abstract** – La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> colossal magnetoresistance (CMR) powders and pellets were synthesized by sol-gel process. The structural changes were investigated by FT-IR, CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectroscopy and XRD. The particle characterization, microstructure of sintered samples, and cation composition of gel powders were studied by FE-SEM/EDS, TEM and ICP-AES. The structure refinement reveals that La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> has orthorhombic, perovskite type unit cell. The magnetic characterizations were identified through measurement of magnetic moment by VSM.

**Key words:** La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>, CP/MAS <sup>13</sup>C NMR, TEM, ICP-AES, VSM

### 1. 서 론

외부 자기장의 유무에 따라서 거대한 음의 MR을 나타내는 초거대 자기저항(colossal magnetoresistance, CMR) 효과의 특징은 상자성(때로는 반자성) 절연체에서 강자성 금속으로의 현저한 저항 변화가 전이온도 부근에서 존재하는 것이다[1]. 차세대 디지털 소자를 구성하는데 필요한 핵심 재료로써 그 잠재성이 충분하나 적용시의 문제점 등을 개선하기 위해 이들에 대한 물성 및 기본 메커니즘에 대한 연구가 필요하다.

페로브스카이트 망간 산화물의 격자구조는 제조 방법과 이온들의 상대적 크기 그리고 산소뿐 아니라 양이온들의 화학 양론비 등과 같은 여러 가지 조건에 영향을 받는다. 페로브스카이트 망간산화물의 제조 방법에는 citric acid를 금속이온의 킬레이팅제로 사용하는 citrate 공정법, 금속 산화물 혹은 탄산염 분말을 고온에서 반응시키는 고상반응법, 금속 알콕사이드 전구물질을 알코올에 첨가하여 가수 분해시켜 분말을 합성하는 졸-겔 공정 등이 있다[2]. 졸-겔 법은 반응을 용액에서 출발시키기 때문에 다성분계 제조가 용이하고 고

순도, 저온합성 및 균일한 박막의 제조와 같은 과학적, 기술적 응용이 가능하므로 많이 이용되고 있다. Hervieu 등[3]은 Pr과 Sr의 망간 산화물을 여러 조건에서 합성하여 투과전자현미경을 이용해 페로브스카이트 산화물의 구조를 밝혔다.

졸-겔 법은 출발물질의 종류, 용매의 성질 및 양, 가수분해 반응의 조건, 물 농도, 촉매, 혼합순서, pH 등 여러 가지 물리 화학적 조건이 변수로 작용하게 된다. 가수분해 속도를 지연시키기 위해서 용매에 희석시키는 방법과 pH를 변화시키거나 킬레이트 물질을 첨가하는 방법이 있다. 이들 방법을 통해 겔의 생성속도가 느려지면 입자가 균일하고 미세한 크기를 갖게 되므로 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[4]. Shimizu와 Li 등[5, 6]은 고분자를 이용하여 금속이온과 혼합된 겔을 만든 뒤 열분해 시켜 미세한 분말을 합성한 바 있으며, 이때 고분자 전구체의 사용은 결정화 온도와 속도를 낮추는데 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 고분자는 금속이온에 대한 선택성이 약하나 금속이온들을 매우 균일하게 혼합시킬 수 있는 장점이 있다. 고분자 첨가제인 poly(ethylene glycol)은 용액 상에서 금속 양이온들과 상호 작용하여 금속이온들을 잘 분산시켜 조성이 균일한 혼합물을 만들 수 있으며, 용매가 제거될 때 고분자 사슬이 금속 이온을 둘러싸 금속염들의 결정화를 억제해 미세한 분말

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: mwjung@sungshin.ac.kr

을 합성하게 하며, 저온에서 페로브스카이트 상을 얻게 한다[7]. 고상법과 달리 졸-겔 법을 이용하면 분자수준에서 혼합되어 화학양론적으로 적당한 비율의 조합이 가능하다. 금속 알콕사이드나 유기산 염들의 혼합물이 아닌 리간드를 치환시켜 출발물질의 안정성을 높이면 실온에서 안정한 용액상태가 유지되므로 취급이 용이해지며 여러 종류의 박막 제조에 응용이 가능해진다. 또한, 양이온들의 조합 가능성이 다양해지며 구조를 균일하게 갖는 혼합된 페로브스카이트 복합 산화물을 비교적 낮은 온도에서 나노 크기 수준으로 얻을 수 있다. 시료의 제조방법과 열처리 조건 등은 CMR 망간산화물의 구조와 자기적 성질에 영향을 주는 중요한 변수이므로 제조방법에 따른 구조와 특성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 아세틸아세톤이 치환된 출발 물질을 선택하여 고분자 첨가제로 PEG를 조합시켜  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  분말과 펠렛을 합성하였다. FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy), CP/MAS  $^{13}\text{C}$  solid state NMR(nuclear magnetic resonance spectroscopy), XRD(X-ray diffractometer) 등으로 반응과정을 추적하면서 중간체를 알아본 뒤 열처리 온도를 변화시키면서 결정구조를 관찰하였다. 시료의 양이온 조성 비율은 ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer)로 확인하였고, SEM(scanning electron microscope)과 EDS(energy dispersive(X-ray) spectrometry) 및 TEM(transmission electron microscope)으로 결정의 미세구조, 크기와 회절 패턴 등을 관찰하였다. 또한, 열처리를 행한 pellet에 대하여 VSM(vibrating sample magnetometer)장비를 이용하여 자성특성을 연구하였다.

## 2. 실험

$\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  분말을 합성하기 위하여 lanthanum(III) 2,4-pentanedionate 5 mmol과 calcium(II) 2,4-pentanedionate 5 mmol을 propionic acid와 methanol의 혼합용매(4:1) 250 ml에 녹이고, manganese(III) 2,4-pentanedionate 10 mmol을 넣어 실온에서 교반시켰다. 24시간 동안 실온에서 반응시킨 뒤 15 wt%의 poly(ethylene glycol) 용액 1.44 ml를 첨가시켰다. 4시간 동안 80 °C에서 환류시킨 후, 48시간 동안 실온에서 충분히 교반 시켜 맑은 노란색 용액을 얻었다. 이에 대한 반응의 진행 정도는 FT-IR spectroscopy로 확인하였다. 안정한 졸 용액에서 용매를 증발시킨 뒤 겔로 만든 다음, 150 °C 진공오븐에서 48시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. Agate mortar로 미세하게 분쇄한 시료를 승온 속도 5 °C/min로 하여 250, 300, 400, 500, 700, 900 °C 그리고 1,100 °C에서 1시간 동안 열처리하였다. Pellet의 제조법은 800 °C에서 분말을 1시간 동안 하소공정을 수행하였다. Agate mortar에서 곱게 분쇄하고 유압 press를 이용하여 원통형의 알약모양으로 성형한 후, 1,100 °C에서 1시간 동안 소결시켰으며 이들 제법은 Fig. 1에 간략하게 나타내었다[8].

열처리 온도에 따른 화합물의 구조변화 그리고 반응의 중간 생성물 등을 알아보기 위해 적외선 분광분석기(fourier transform infrared spectroscopy, Nicolet Impact 410)로 4,000-400  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 KBr과 시료를 각각 100대 1로 혼합하여 디스크 형으로 만들어 측정하였다. 또한, 분말상태에서 300 MHz CP/MAS  $^{13}\text{C}$  solid state 자기공명 분광기(nuclear magnetic resonance spectroscopy, JNM-ECP300, JEOL)를 이용해 구조를 분석하였다. 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Philips X'PERT-MPD)로  $\text{CuK}\alpha$ ,

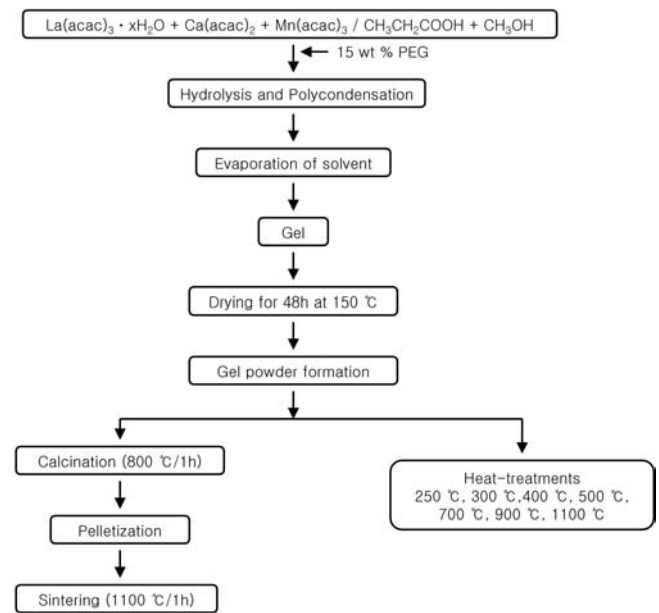


Fig. 1. Flow chart of experimental procedures.

\*acac=2,4-Pentanedionate, PEG=Poly(ethylene glycol).

40 kV, 30 mA, 주사범위  $2\theta=20-80^\circ$ , scan step은 0.04° 그리고 scan time은 0.08 sec의 조건에서 수행하였다. 제조된 시료의 양이온 조성 비율은 유도결합 플라즈마 방출분광기(inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometer, 138 Ultrace)를 사용하여 측정하였다. 입자크기, 분포 그리고 입자형태 등을 알아보기 위해서 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, JSM-6700F, JEOL, JAPAN)과 EDS(energy dispersive X-ray spectrometer, EDAX)를 사용하여 가속전압 15 kV에서 15,000 배율로 측정하였고, 기계적 조작과 이온 milling을 거친 뒤 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, CM12, Philips)을 이용해 120 kV 가속전압에서 수행하였다. 소결체의 자성특성을 살펴보기 위해 액체질소로 77 K 까지 냉각시킨 후 VSM(vibrating sample magnetometer, VSM 7300, Lake Shore)을 이용하였고, 또한 온도를 올리면서  $T_c$  이상 온도 영역까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 150 °C에서 건조시킨 겔 분말과 300 °C와 500 °C에서 열처리한 분말에 대한 FT-IR spectra이다. 겔 분말이나 300 °C에서 열처리한 분말에서 관찰되는 3,400  $\text{cm}^{-1}$  부근의 넓은 띠는 -OH 신축진동에 기인하며 다량의 -OH기가 존재함을 의미한다. 겔 분말에서 관찰되는 1,552  $\text{cm}^{-1}$ 과 1,467  $\text{cm}^{-1}$  피크들은  $\text{COO}^-$  또는  $\text{-C=CHOH}$ 의 비대칭과 대칭 신축진동에 기인한다. 1,380-1,420  $\text{cm}^{-1}$ 에서 보이는 2개의 약한 피크들은  $\text{CH}_3$  굽힘 진동의 결과로 얻어지는 흡수 피크들이다. 1,020  $\text{cm}^{-1}$ 과 1,076  $\text{cm}^{-1}$ 는 O-C-O 신축진동 또는  $\text{CH}_3$  굽힘 진동(rocking vibration)에 의한 것이며, C-C 신축진동은 930  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 300 °C에서 열처리한 분말의 경우, 3,000  $\text{cm}^{-1}$  근처의 -CH 신축진동 피크는 존재하지 않으나, 1,700  $\text{cm}^{-1}$  근처의  $\text{-C=O}$  신축진동 피크들은 여전히 나타난다. 열처리 온도의 증가와 함께 -OH기와 유기기 등에 기인하는 피크들은 감소하기 시작하며 500 °C에서는 보이지 않는다. 300 °C와 500 °C에서 열처리한 분말에서는 중

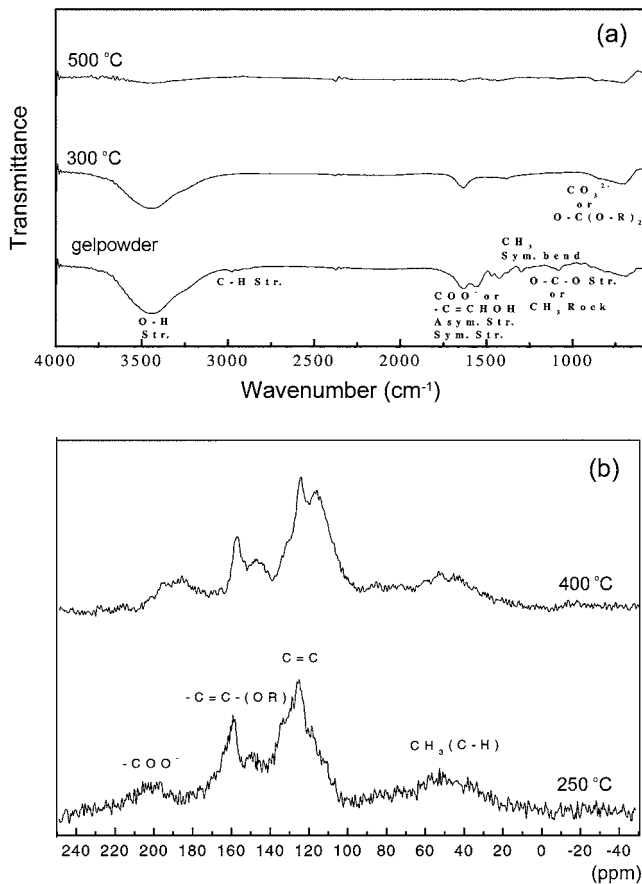


Fig. 2. (a) FT-IR and (b) CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectra of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> gel powders obtained from different heat treatments.

간상의 존재를 알 수 있는 oxycarbonate 피크가 800 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된다. 또한, 842 cm<sup>-1</sup>의 흡수 띠는 착물 중심에 강하게 배위되어 있는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 O-C(O-R)<sub>2</sub>의 굽힘 진동에 의한 것이다[9]. 250 °C와 400 °C에서 열처리한 분말을 CP/MAS <sup>13</sup>C solid state NMR spectroscopy로 관찰한 Fig. 2(b)는 자성을 띠고 있는 물질이어서 전체적으로 넓은 띠를 보여준다. 250 °C에서 열처리한 분말에 있어서 200 ppm 근처의 피크는 -COO<sup>-</sup> 중의 C=O 기의 존재를 그리고 160 ppm과 130 ppm의 피크들은 -C=C-기 때문이며, 이들은 중간상인 oxycarbonate 때문에 기인하는데 이는 FT-IR과 XRD 자료에서도 관찰된다. 400 °C에서 열처리한 분말의 경우 결정화가 진행되면서 피크들의 세기가 뚜렷해지지만 -C=C-와 -COO<sup>-</sup> 및 -CH 기들은 여전히 존재한다.

CuKα의 단일 과장에서 분말과 pellet에 대한 결정구조를 X선 회절기를 사용하여 분석하였고 이를 Fig. 3에 나타내었다. 페로브스카이트 상이 700 °C에서 형성되기 시작하였음을 알 수 있고, 1,100 °C에서는 결정상이 완전히 형성되어 a<sub>o</sub>=5.4739 Å, b<sub>o</sub>=5.4128 Å, c<sub>o</sub>=7.7768 Å의 격자상수를 갖는 사방정계 구조임을 확인할 수 있다. 이는 Chen과 Cheong[10]과 Radaelli 등[11]의 연구 결과와도 일치한다. La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>에서와 마찬가지로 700 °C에서 페로브스카이트 상이 중간상인 oxycarbonate와 함께 관찰되나, 열처리 온도가 증가함에 따라 중간상에 의한 회절 피크가 사라지고 페로브스카이트 상에 의한 피크가 뚜렷하게 성장한다[8].

조성비를 알아보기 위하여 유도결합 플라즈마 방출분광기를 이용

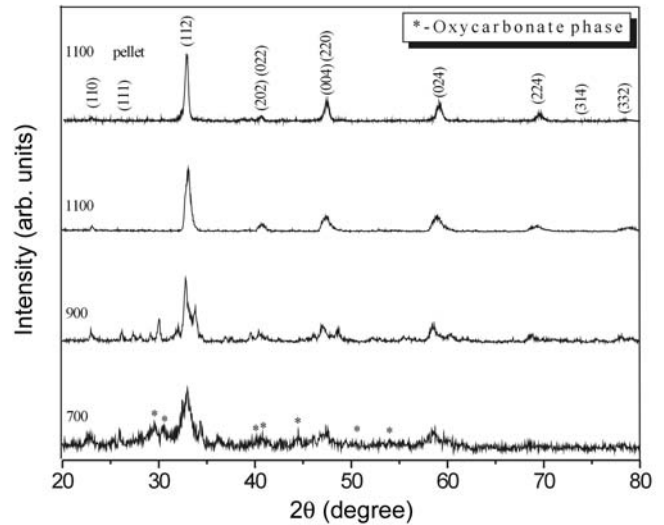


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> powder and sintered pellet after different heat treatments.

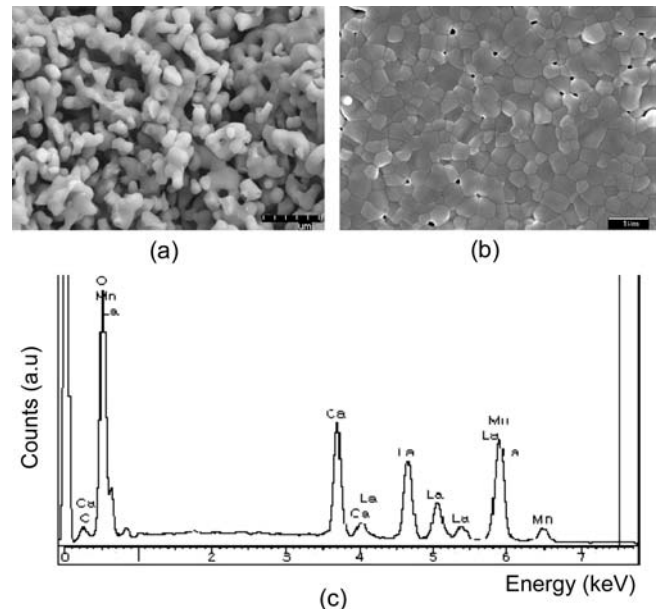


Fig. 4. FE-SEM micrographs of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> (a) powder and (b) sintered pellet at 1,100 °C/1 h (c) corresponding typical EDS spectrum confirming the composition.

해 3번씩 pellet을 분석하였으며, 각각의 평균값으로 양이온 조성비를 알아내었다. 분석결과 조성비는 La 37.44%, Ca 15.08% 그리고 Mn 47.48%로서 La<sub>0.576</sub>Ca<sub>0.424</sub>MnO<sub>3</sub>임을 알 수 있었고 발표된 문헌의 자료와 일치하였다[1, 12]. 분말과 소결된 pellet의 미세구조를 알아보기 위해 15,000 배율에서 FE-SEM/EDS를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 뚜렷한 결정성상을 관찰할 수 있으며 분말의 평균입자크기는 380 nm이었고, 소결된 pellet의 경우는 400 nm이었다. 분말과 pellet의 입자크기는 큰 차이가 없었으며 pellet의 경우가 분말보다 입자간의 연결도와 균일도가 더 우수하였다. Fig. 5(a)는 실온에서 TEM으로 관찰한 La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>에 대한 bright field 영상을 나타낸 것으로 나노 크기의 균일한 형태를 지니며, Fig. 5(b)에서는 사방정계 구조를 확인할 수 있는 페로브스카이트 단위세포가 관찰된다.

액체 질소 하에서 77 K까지 자기장을 인가하지 않은 상태로 냉

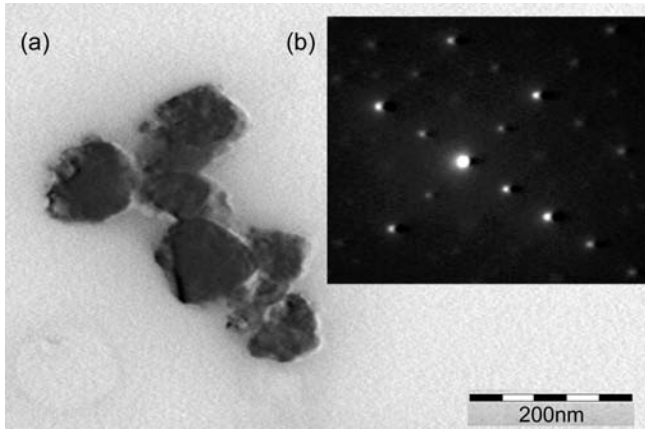


Fig. 5. (a) TEM bright-field image of  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  powder at room temperature. (b) Pattern is indexed on the basis of the orthorhombic, perovskite-type unit cell.

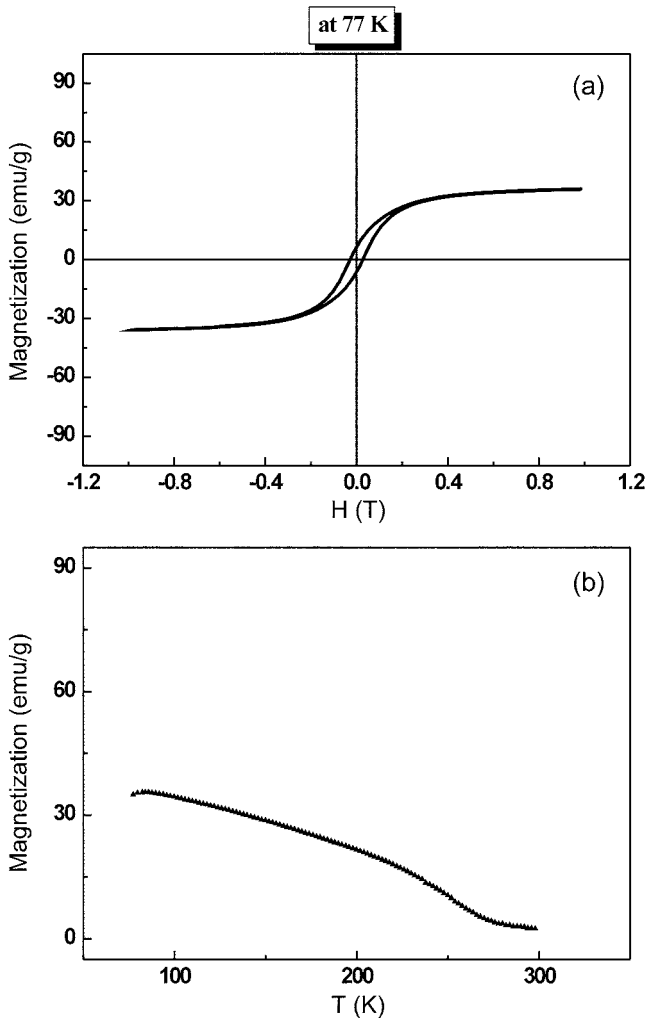


Fig. 6. (a) Hysteresis loops of the  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  pellet at 77 K, (b) Temperature dependence of magnetization for  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  pellet.

각시킨 후, 온도를 올리면서 자기장을 인가하여  $T_c$  이상의 온도 영역까지 자기 모멘트를 측정하였다. Fig. 6(a)에서의 이력곡선으로부터 얻어진 포화 자화( $M_s$ )값은 77 K에서 35.97 emu/g로 측정되었다. Fig. 6(b)는 온도 변화에 따른 자화곡선이 완만함을 보여주는데 단

위온도 구간에서 자화값이 가장 급격하게 감소하는 지점인, 강자기로의 전이가 일어나는 온도  $T_c=236$  K를  $T_c$ (Curie temperature)로 결정하였다. 측정한 자화 값으로부터 큐리 온도를 결정하는 방법은 자화 값이 시작하는 온도로 결정하는 방법과 온도에 대한 자화 값의 변화가 가장 심한 곳으로 결정하는 방법 등이 있다. 또한, 약 86 K 이하로 온도가 내려감에 따라 자화 값이 감소하는 것으로 보아 이 지점에서 반강자성과 charge ordering(CO) 현상이 일어날 것으로 기대된다[12]. Chen과 Cheong[10]도 고상반응으로 얻어진  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  분말에 대한 전자 회절 실험에서 예외적으로 강자성의 charge-disordering 현상과 반강자성의 charge/orbital ordering을 동시에 관찰하였으며 온도가 아주 내려갔을 때 계는 균일하게 반강자성의 charge ordering 현상이 일어난다고 보고하였다[13]. 페로브스카이트 망간 산화물에서 조성비나 양이온 구멍 그리고 산소 결함과 같은 요인들과 단순한 일그러짐 현상에 의해 상전이가 일어나게 되어 부수적으로 다른 결정 구조도 존재하게 되고 큐리 온도에 영향을 주게 된다.

#### 4. 결 론

PEG를 사용해 졸-겔 법으로 합성한 페로브스카이트  $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$  분말과 pellet은 균일하고 조밀한 구조를 지녔다. 열처리 온도를 변화시키면서 얻은 데이터를 이용해 분석한 결과 oxycarbonate 중간상을 거쳐 결정이 형성됨을 알 수 있었다. 700 °C 이상에서 잔류 carbonate가 완전히 제거되어  $a_o=5.4739$  Å,  $b_o=5.4128$  Å,  $c_o=7.7768$  Å의 격자상수를 갖는 사방정계 구조로, 화학적 조성비는  $\text{La}_{0.576}\text{Ca}_{0.424}\text{MnO}_3$  이었다. FE-SEM/EDS와 TEM으로부터 나노 크기의 균일하게 분포된 결정을 확인할 수 있었으며, 결정 크기는 분말의 경우 380 nm, pellet의 경우 400 nm이었다. 포화 자화( $M_s$ )값은 77 K에서 35.97 emu/g이었으며,  $T_c$  값은 236 K에서 얻어졌다.

#### 감 사

이 연구는 2003년도 이세웅 박사 학술진흥연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Tokura, Y. and Tomioka, Y., "Colossal Magnetoresistive Manganites," *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**(1), 1-23(1999).
2. Kwon, S. W., Park, S. B., Seo, G. and Hwang, S. T., "Preparation of Lithium Aluminate via Polymeric Precursor Routes," *J. Nuclear Materials.*, **257**(2), 172-179(1998).
3. Hervieu, M., Van Tendeloo, G., Caignaert, V., Maignan, A. and Raveau, B., "Monoclinic Microdomains and Clustering in the Colossal Magnetoresistance Manganites  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$  and  $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ," *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **53**(21), 14274-14284(1996).
4. Kajinara, K. C. and Yao, T., "Macroporous Morphology of the Titania Films Prepared by a Sol-Gel Dip-Coating Method from the System Containing Poly (Ethylene Glycol). III. Effect of Chemical Additives," *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **16**, 257-266(1999).
5. Shimizu, Y. and Murata, T., "Sol-Gel Synthesis of Perovskite Type Lanthanum Manganite Thin Films and Fine Powders using Metal Acetylacetonate and Poly(vinyl alcohol)," *J. Am. Ceram.*

- Soc.*, **80**(10), 2702-2704(1997).
6. Li, X., Zhang, H., Chi, F., Li, S., Xu, B. and Zhao, M., "Synthesis of Nanocrystalline Composite Oxides La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3</sub> with the Perovskite Structure using Poly (ethylene glycol) Gel Method," *Mater. Sci and Eng. B.*, **18**(3), 209-213(1993).
  7. Park, H. B., Kweon, H. J., Kim, S. J. and Kim, K., "Preparation of LaMO<sub>3</sub> (M: Cr, Mn, Co) Fine Powders using PEG," *J. Kor. Chem. Soc.*, **38**(11), 852-855(1994).
  8. Jung, M. W., Lee, J. Y. and Kim, H. J., "Preparation and Characterization of La<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**(5), 434-440(2003).
  9. Bilger, S., Syskakis, E., Naoumidis, A. and Nickel, H., "Sol-Gel Synthesis of Strontium-Doped Lanthanum Manganite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(4), 964-970(1992).
  10. Chen, C. H. and Cheong, S-W., "Commensurate to Incommensurate Charge Ordering and its Real-Space Images in La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, **76**(21), 4042-4045(1996).
  11. Radaelli, P. G., Cox, D. E., Marezio, M. and Cheong, S.-W., "Charge, Orbital, and Magnetic Ordering in La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B.*, **55**(5), 3015-3023(1997).
  12. Rao, C. N. R., Cheetham, A. K. and Mahesh, R., "Giant Magnetoresistance and Related Properties of Rare-Earth Manganates and Other Oxide Systems," *Chem. Mater.*, **8**(10), 2421-2432(1996).
  13. Mori, S., Chen, C. H. and Cheong, S-W., "Paired and Unpaired Charge Stripes in the Ferromagnetic Phase of La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, **81**(18), 3972-3975(1998).