

# La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.2) 薄膜庞磁电阻性质的研究

段 苹<sup>1,2)†</sup> 陈正豪<sup>2)</sup> 戴守愚<sup>2)</sup> 周岳亮<sup>2)</sup> 吕惠宾<sup>2)</sup>

1) 天津大学应用物理系, 天津 300072)

2) 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 5 月 20 日收到, 2005 年 8 月 8 日收到修改稿)

一种新的庞磁电阻氧化物薄膜 La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.2) 薄膜用脉冲激光沉积 (PLD) 方法生长在 (100) SrTiO<sub>3</sub> 单晶基底上. XRD 结果显示薄膜具有很好的外延单晶取向. 电输运和磁性质的研究表明薄膜具有显著的庞磁电阻效应 (CMR) 效应, 其中磁电阻比率达 95% (在 5T 的磁场下). X 射线光电子能谱 (XPS) 的结果表明薄膜体系中 Pr 离子的价态为 +4 价, 因此该薄膜很可能是电子掺杂的庞磁电阻体系.

关键词: 脉冲激光沉积, La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, 电子掺杂, 庞磁电阻

PACC: 7530V, 7550L

## 1. 引 言

最近电子掺杂的锰氧化物 R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (R 为稀土元素, A 为四价或五价阳离子) 由于其在理论和应用方面重要的研究意义而逐渐吸引了研究者的兴趣<sup>[1-9]</sup>. 首先电子掺杂锰氧化物的研究有助于理解和探索锰氧化物的物理性质及其庞磁电阻 (CMR) 效应的机理. 而且, 如果将电子掺杂与空穴掺杂锰氧化物薄膜组成超晶格, 在二极管及隧道结器件上将具有重要的应用前景<sup>[7,8]</sup>. 因此这种电子掺杂锰氧化物材料的制备和研究具有重要意义. 目前关于电子掺杂 CMR 材料的报道主要以掺杂元素 Ce<sup>4+</sup>, Te<sup>4+</sup>, Sb<sup>5+</sup> 等为主, 三价稀土元素主要是 La<sup>3+</sup> 和 Nd<sup>3+</sup>, 结果发现这些材料伴随顺磁—铁磁的转变发生绝缘体—金属转变. 事实上, 这种转变类似于空穴掺杂的锰氧化物. 但是在电子掺杂的体系中应该是 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 的混合价态体系, 这一点在电子掺杂的报道中在实验上已经予以证实<sup>[1-9]</sup>. 因此电子掺杂材料的 CMR 效应应该归因于 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>2+</sup> 之间的双交换作用 (DE), 因为 Mn<sup>3+</sup> 是 Jahn-Teller 离子, 而 Mn<sup>2+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 都是非 Jahn-Teller 离子. Zhang 等人研究了低掺杂 Nd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的磁性<sup>[9]</sup>, 结果发现在低掺杂时, 材料存在从反铁磁到铁磁的转变, 并且随掺杂量的

增加, 反铁磁相消失. 作者从分子场理论和奈尔双子晶格模型对此进行了成功解释. 这从另一个方面证明了电子掺杂 CMR 材料的存在, 并给出了随掺杂量增加, Mn<sup>2+</sup> 离子逐渐增加的清晰图像. 由于 Mn<sup>4+</sup> (t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>) 和 Mn<sup>2+</sup> (t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup>) 3d 电子态的不同, 使得空穴掺杂和电子掺杂的 DE 不尽相同, 对此目前尚未有清晰的理论模型.

在实验的研究上, 已报道的结果表明电子掺杂材料存在难以制备以及不很稳定等问题<sup>[10,11]</sup>. 我们研究了 Te<sup>4+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, 及 Pr<sup>4+</sup> 等离子的掺杂材料<sup>[4,5,12]</sup>, 结果发现 Pr<sup>4+</sup> 掺杂的电子掺杂材料具有很大的研究价值. 因为单钙钛矿结构的 La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 材料在很大的掺杂范围 (0 ≤ x ≤ 1.0) 都较容易制备. 但是陶瓷材料的研究表明通过固态反应法很难得到 Pr 离子为完全 Pr<sup>4+</sup> 的陶瓷材料, 而很可能是 Pr<sup>3+</sup> 和 Pr<sup>4+</sup> 的混合价态. 因此电输运性质显示出 MR 较小 (在 5T, 50%) 转变不尖锐, 转变温度较低等性质. 对此我们用渗流模型进行了解释 (相关内容见文献 [12]). 本文用脉冲激光沉积 (PLD) 方法成功制备了 La<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> 的薄膜材料, 研究结果发现薄膜显示了尖锐的金属—绝缘体转变, 具有很好的 CMR 效应. 我们认为这很可能与 PLD 制备方法有关, 在瞬间的高能量作用下, Pr 很可能完全转化成了 Pr<sup>4+</sup> 离子. 而

† E-mail: pduan@tju.edu.cn

且对 X 射线电子能谱(XPS)的分析表明薄膜中的 Pr 为  $\text{Pr}^{4+}$ , 所以  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  薄膜是一种电子掺杂的 CMR 材料.

## 2. 样品制备和表征

$\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  (LPrMO) ( $x = 0.1, 0.2$ ) 靶材为采用传统固态反应法烧结的体材料, 其中最高烧结温度为 1573K. 靶材安装在一个旋转支架上, 选用单抛(100)单晶  $\text{SrTiO}_3$  (尺寸为  $5\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ ) 作基底, 靶材与基片的距离为 40—45mm. 真空室抽到  $3 \times 10^{-4}$  Pa 的本底真空. 激光光源是德国 Lambda Physik 公司生产的 XeCl 准分子激光器 (308nm, 20ns, 6Hz,  $2\text{J}/\text{cm}^2$ ) 沉积过程中采用光扫描装置使激光在靶材表面做二维运动, 从而改善薄膜的均匀性. 为了得到外延取向和具有金属—绝缘体转变(MIT)的薄膜, 我们在实验中采用了不同的基片温度和气压条件. 得到生长薄膜的理想条件为: 基片温度在 740—760°C 范围, 沉积过程中充入 30—40Pa 氧气, 并保持气压不变, 最后基片缓慢冷却到室温.

与制备体材料的条件相比较, 薄膜的制备同样证明较高的氧压并不能得到具有明显 MIT 的材料, 而且材料的电阻在低温下会变得非常大 ( $> 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ). 这从侧面说明 LPrMO 是电子掺杂的材料, 因为材料富氧会导致空穴载流子, 从而补偿掉大部分电子载流子, 使其导电性变差. 但另一方面, 实验证明氧压太低也不易形成单钙钛矿结构的材料, 这是因为缺少氧不利于  $\text{Pr}^{4+}$  的形成 (因为  $\text{Pr}^{4+}$  与  $\text{Pr}^{3+}$  相比, 较多氧的气氛更利于  $\text{Pr}^{4+}$  存在<sup>[13]</sup>).

薄膜的晶体结构和晶格常数采用 X 射线衍射(XRD)仪测量 ( $\text{CuK}\alpha$  辐射). LPrMO 薄膜典型的 XRD 如图 1 所示, 衍射峰只有(001)峰, 而没有其他杂峰, 其中(002)峰的半高宽为  $0.3^\circ$ , 表明生长的薄膜为理想的钙钛矿单晶结构. 薄膜的化学成分用 ICP-AES (Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy) 方法检测, 测量误差小于 2%. 测量结果表明样品与化学配比基本相符. 我们通过能量色散谱(EDS)对样品的定量分析也表明样品的成分接近预想值. LPrMO ( $x = 0.2$ ) 可以表为  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ , 其中  $\delta$  很小, 约为 0.01, 相对于掺杂浓度可以忽略.

薄膜的电性质采用传统的四电极法测量, 测量温度为 5—310K, 磁场达到 5T. 磁性通过超导量子干涉磁强计(SQUID)测量, 测量过程中磁场平行于

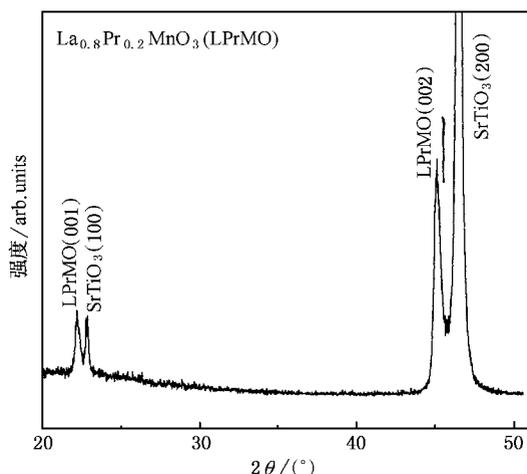


图 1 外延生长在(100) $\text{SrTiO}_3$ 上的  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{MnO}_3$  薄膜的 X 射线衍射谱

膜面. 另外, 为了研究薄膜的电子态, 我们对样品的 XPS 进行了测量和分析.

## 3. 实验结果及分析

### 3.1. 磁性质

外延 LPrMO 薄膜的磁化强度对温度的依赖性在  $10\text{MA}$  ( $4\pi\text{m}$ ) 的磁场下测量得到,  $M-T$  曲线(加场冷却, 升温测量)如图 2(a)所示. 随温度升高, 两个样品都经历了从铁磁到顺磁态的转变. 由  $dM/dT$  最小值得到的居里温度  $T_C$  接近电转变温度  $T_M$  (对  $x = 0.1$  和  $0.2$  的样品分别为 223 和 230K). 图 2(a)的插图是  $x = 0.2$  的样品在  $T = 5\text{K}$  时磁化强度随磁场强度的变化, 可明显看出样品在低温下很快饱和, 处于铁磁态. 而在  $T > T_C$  时, 磁化率的倒数  $1/\chi-T$  曲线显示了顺磁居里—外斯行为的线性特征(未显示), 因此样品确实经历了从 FM 到 PM 态的转变.

图 2(b)显示了  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{MnO}_3$  薄膜分别在零场冷却(ZFC)和加场冷却(FC)后在升温过程中测量得到的  $M(T)$  曲线, 所加磁场为  $100\text{kA}$  ( $4\pi\text{m}$ ). 由图 2(b)可见, ZFC 与 FC 曲线在高温下是重合的, 但在约 150 K 的温度下 ZFC 偏离了 FC 曲线, 并很快下降. 这说明体系中存在自旋玻璃态(SG)的特征, 即体系的磁矩没有简单的长程有序. 在已报道的电子掺杂的  $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$  外延薄膜中也出现了类似的 SG 行为<sup>[14]</sup>. 在 LPrMO 薄膜体系中, 我们认为 SG 很可能来源于薄膜中的应力. 体系中的应力主要有两个来源,

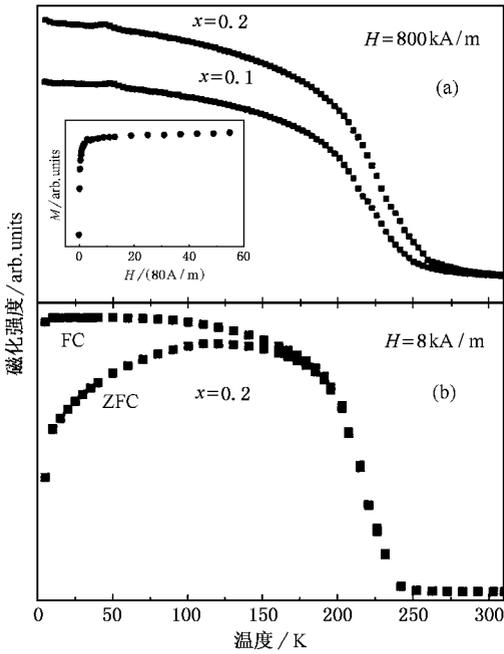


图2 磁化强度对温度的依赖性 (a)  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) 在  $10\text{MA}(4\pi\text{m})$  带场冷却测得的磁化强度 (b)  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{MnO}_3$  在  $100\text{kA}(4\pi\text{m})$  场冷和零场冷却的磁化强度

首先是 A 位阳离子不匹配造成的内部应力, 因为  $\text{Pr}^{4+}$  的离子半径小于  $\text{La}^{3+}$  的离子半径而造成  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  的键角偏离了  $180^\circ$ , 从而削弱了铁磁相互作用. 其次, 来源于  $\text{LPrMO}$  薄膜和  $\text{SrTiO}_3$  基底间的晶格不匹配造成的张应力也不可忽略<sup>[15]</sup>. 在  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MO}_3$  外延薄膜的报道中<sup>[16]</sup> 已证明这种应力与磁结构有密切的关系. 另外, 值得注意的是  $\text{LPrMO}$  薄膜 ( $x = 0.1, 0.2$ ) 并未出现与  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_3\text{O}_3$  类似的反铁磁态<sup>[9]</sup>, 这是因为  $\text{LPrMO}$  薄膜掺杂浓度较高. 在  $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Mn}_3\text{O}_3$  的研究中, 当掺杂浓度  $x > 0.08$  时, 反铁磁相也逐渐消失, 因此二者是一致的.

### 3.2. 电输运性质

$\text{LPrMO}$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) 薄膜的电阻率随温度的变化  $\rho(T)$  如图 3 所示, 外加磁场分别为 0.2 和 5T, 电阻率在峰值温度  $T_{\text{MI}}$  显示了一个尖锐的 MIT.  $T_{\text{MI}}$  在不同磁场的值列在表 1. 当  $T > T_{\text{MI}}$  时,  $\rho$  随温度增加而减少, 表明薄膜通过热激活方式导电; 当  $T < T_{\text{MI}}$  时,  $\rho$  随温度降低快速减小, 而且低温下的剩余电阻变得非常小, 这正是高品质薄膜的特征, 表明薄膜具有好的单晶取向. 另外我们注意到 MR 在低温下也很小, 表明薄膜中磁畴数目减少甚至畴壁消失<sup>[17]</sup>,

这是外延薄膜的特征. 由  $(\rho_0 - \rho_H) / \rho_0 \times 100\%$  ( $\rho_0$  和  $\rho_H$  分别为零场和加场时的电阻率) 计算的 MR 比率在 5T 磁场下达到了  $1.5 \times 10^3\%$  ( $x = 0.1$ ) (用  $(\rho_0 - \rho_H) / \rho_0 \times 100\%$  计算的结果为 95%). 比同为电子掺杂的  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$  薄膜在相同磁场下的磁电阻比率高<sup>[3]</sup>, 并可与 Jin 等人报道的高品质薄膜  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  的 MR 相比拟<sup>[24]</sup>.

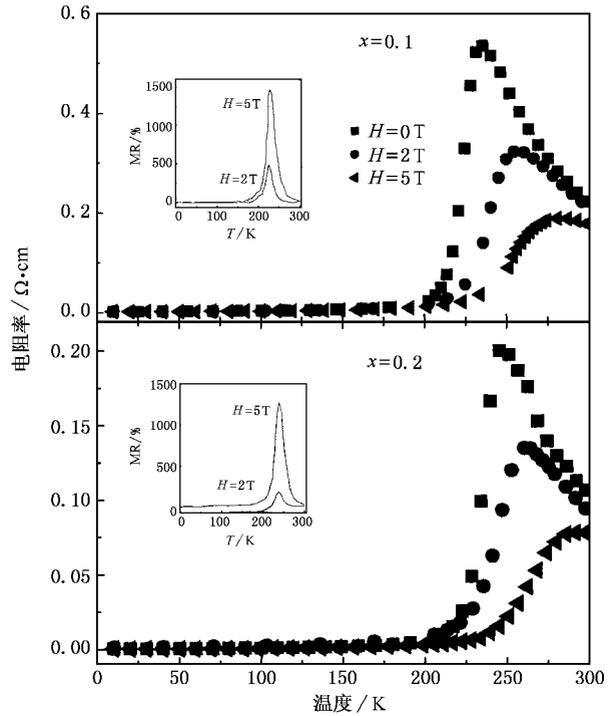


图3  $\text{LPrMO}$  薄膜电阻率-温度曲线 (a)  $x = 0.1$  (b)  $x = 0.2$  薄膜的 MR 比率显示在相应的图中)

表 1 由电阻率对温度曲线和 MR 对温度曲线的峰值决定的  $T_{\text{MI}}$

样品	$T_{\text{MI}}/\text{K}$			$T_{\text{MR}}/\text{K}$
	$H = 0\text{T}$	$H = 2\text{T}$	$H = 5\text{T}$	$H = 5\text{T}$
$x = 0.1$	234K	256K	280K	230K
$x = 0.2$	246K	262K	293K	240K

为了理解  $\text{LPrMO}$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) 薄膜的电输运行为, 我们用多项式

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_E T^2 + \rho_M T^{4.5} \quad (1)$$

分析了低温电阻率. 低温下输运性质受杂质、能带结构、电子—电子和电子—磁振子散射等几个因素的影响. (1) 式中  $\rho_0$  是剩余电阻率, 来源于杂质、缺陷、晶界、畴壁等的散射;  $\rho_E T^2$  和  $\rho_M T^{4.5}$  分别来源于电子—电子散射和电子—磁振子散射对电阻的贡献<sup>[18]</sup>. 结果电阻率在低温下的实验数据用 (1) 式拟合得较好, 其中电—电散射系数  $\rho_E = 2.94 \times 10^{-6} \Omega \cdot$

$\text{cm}^2/\text{K}^2$  与已报道的  $\text{La}^{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜<sup>[19]</sup> 的  $\rho_E$  接近, 电—磁散射系数  $\rho_M = 5.5 \times 10^{-12} \Omega \cdot \text{cm}/\text{K}^2$ , 比  $\rho_E$  小很多, 反映了 LPrMO 薄膜的电阻率主要来源于电子—电子之间的散射. 施加一个外磁场后,  $\rho_0$ ,  $\rho_E$  和  $\rho_M$  都随磁场增加而减小, 表明磁场的作用使 Mn 的磁矩转向外加磁场方向, 从而减小了载流子的电散射和磁散射.

另一方面, 高温区的电阻率(除了接近转变点  $T_M$ ) 用小极化子跳跃模型  $\rho = BT \exp(E_a/k_B T)$  拟合得很好(拟合结果未显示)<sup>[20]</sup>. 拟合参数揭示了小极化子激活能  $E_a$  随外加磁场的增加而显著减少, 其中  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{MnO}_3$  在零场下的  $E_a$  值大约为 115 meV. 然而  $E_a$  随 Pr 含量的增加却改变很少, 这可能是由于随 Pr 含量的增加, A 位阳离子晶格不匹配的程度也相应增大, 这会加剧  $\text{MnO}_6$  八面体的扭曲, 从而相邻锰离子自旋之间的夹角变大, 按照双交换(DE)模型, 转移积分  $t_{ij} = t_{ij}^0 \cos(\theta_{ij}/2)$ , 其中  $\theta_{ij}$  为  $i$  位和  $j$  位锰离子局域自旋之间的夹角,  $t_{ij}^0$  为 0K 时  $e_g$  电子的跃迁积分, 而使载流子的转移积分减小<sup>[21]</sup>, 或者说载流子的迁移率减小, 所以总的效果使得随 Pr 含量的改变, 电阻率的变化不明显.

### 3.3. XPS 的研究

为了探索 LPrMO 薄膜的电子结构, 分析 LPrMO 薄膜具有优良磁电阻效应的原因, 我们用北京中科院高能所国家同步辐射实验室的光电子能谱装置测量了  $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{MnO}_3$  薄膜的 XPS. 图 4 显示了 Pr 3d 的 XPS 谱. 在文献[13]中, Lütkehoff 等在不同氧压和生长时间的条件下制备出各种 Pr 的氧化物, 对由于 Pr 逐渐氧化而引起的 Pr 3d 的 XPS 特征变化进行了原位测量和详细比较, 结果表明 Pr 的氧化程度越高, 即含有  $\text{Pr}^{4+}$  越多, Pr 3d XPS 的卫星峰越明显. 在纯的  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  中, 没有观察到任何卫星峰. 这验证了我们的猜测, 即在体系中存在  $\text{Pr}^{4+}$  才能得到具有 CMR 效应的 LPrMO 薄膜. 在我们的实验过程中发现对于电阻率极大, 没有 MIT 的薄膜也很难观察到卫星峰, 图 4(a) 显示了在一定条件下生长的电阻率较大样品的 Pr 3d XPS 谱, 由图可见在 960—980 eV 之间没有明显的峰出现, 即使经过放大如图 4(b), 也没有有意义的峰出现, 这说明电阻率较大样品含有的  $\text{Pr}^{4+}$  离子较少. 相反, 图 4(c) 显示的是本文研究的电阻率较小样品的 Pr 3d XPS, 可以清楚看到在 976 eV

和 965 eV 附近出现了 Pr  $3d_{3/2}$  的卫星峰, 这两个卫星峰分别来自  $\text{Pr}^{4+}$  的  $3d4f^1$ ,  $3d4f^2$  终态;  $\text{Pr}^{3+}$  离子的 XPS 不具有这样的卫星峰特征<sup>[13, 22]</sup>. 因此, 体系中的 Pr 含有  $\text{Pr}^{4+}$ . 而且由于具有较强的卫星峰, 并且其电运输性质显示薄膜具有尖锐的 MIT 和较小的电阻率, 因此与陶瓷材料相比较, 可以推断薄膜体系中的 Pr 大多数以  $\text{Pr}^{4+}$  存在. 当然, 定量的结论还需要更多的实验和理论研究. 总之, XPS 结果表明 LPrMO 薄膜很可能是电子掺杂的体系.

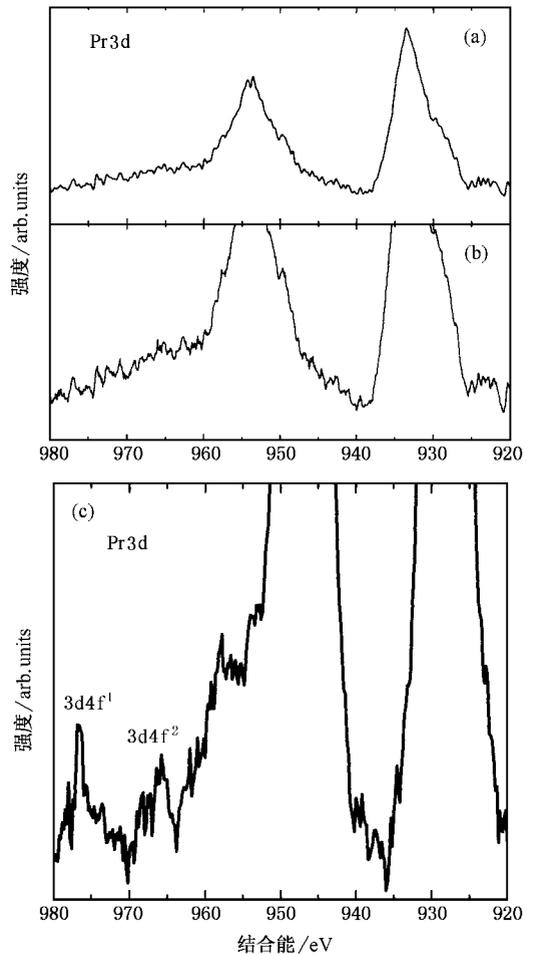


图 4 含  $\text{Pr}^{4+}$  离子较少的样品的 Pr 3d XPS (b) (a) 图的放大图; (c) 含  $\text{Pr}^{4+}$  离子较多的 Pr 3d 的 XPS

电子掺杂 LPrMO 薄膜显示了与空穴掺杂材料类似的电运输性质和磁性质, 这可以由双交换模型来解释. 但应该注意到  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的空穴掺杂体系中,  $\text{Mn}^{4+}$  的  $e_g$  态没有电子, 总自旋为  $S = 3/2$ ; 而在  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的体系中,  $\text{Mn}^{2+}$  的  $e_g$  态有两个电子, 总自旋为  $S = 5/2$ . 在 DE 模型中,  $\text{Mn}^{3+}$  的电子向  $\text{Mn}^{4+}$  跳跃时, 是向空的  $e_g$  态跳跃; 而如果 DE 模型

在  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的体系中依然成立的话,  $\text{Mn}^{2+}$  的电子向  $\text{Mn}^{3+}$  跳跃时,  $e_g$  态已经有一个电子. 并且根据文献 [23] 用局域自旋密度近似 (LSDA) 计算得到的  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  的 3d 电子的态密度是不同的. 这就导致了电子跳跃方程中的波函数, 哈密顿量在两个体系中是不同的. 所以当双交换模型应用于  $\text{Mn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的体系时, 必须进行相应的修正.

## 4. 结 论

总之, 我们用 PLD 方法成功制备了钙钛矿外延

$\text{LPrMO}$  薄膜. 研究了厚度为  $3000\text{\AA}$  的  $\text{LPrMO}$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) 薄膜电输运性质和磁性质. 结果表明, 薄膜显示了很好的 CMR 行为, 其中 MR 比率达到  $10^3\%$  ( $5\text{T}$ ). FC 和 ZFC 磁化强度的分离表明  $\text{LPrMO}$  薄膜体系中存在自旋玻璃态的特征, 我们认为这主要来源于应力效应. 最后通过 XPS 的分析, 认为体系中的 Pr 应该是  $\text{Pr}^{4+}$ , 也就是说,  $\text{LPrMO}$  薄膜很可能是电子掺杂的 CMR 体系. 电输运和磁性质的研究表明钙钛矿型的  $\text{LPrMO}$  无论在基础研究还是在应用研究上都是一种非常有潜力的 n 型 CMR 材料.

- [ 1 ] Mandal P, Das S 1997 *Phys. Rev. B* **56** 15073
- [ 2 ] Raychaudhuri P, Mukherjee S, Nigam A K *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5718
- [ 3 ] Mitra C, Raychaudhuri P, John J *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 524
- [ 4 ] Tan G T, Chen Z H, Zhang X Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 379 (in Chinese) [ 谈国太、陈正豪、章晓中 2005 物理学报 **54** 379 ]
- [ 5 ] Duan K Tan G T, Dai S Y *et al* 2003 *Z Phys. :Condens. Matter* **15** 4469
- [ 6 ] Duan E Tan G T, Dai S Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2061 (in Chinese) [ 段 苹、谈国太、戴守愚等 2003 物理学报 **52** 2061 ]
- [ 7 ] Mitra C, Raychaudhuri R Kobemik G *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2408
- [ 8 ] Mitra C, Raychaudhuri P, Dorr K *et al* 2003 *Phys. Rev Lett.* **90** 017202
- [ 9 ] Zhang S X, Luan L, Tan S *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3100
- [ 10 ] Joseph Joly V L, Joy PA, Date S K 2002 *J. Magn. Mater.* **247** 316
- [ 11 ] Yanagida T, Kanki T, Vilquin B *et al* 2004 *Solid State Communications* **129** 785
- [ 12 ] Duan P, Chen Z H, Dai S Y *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4741
- [ 13 ] Lütkehoff S, Neumann M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 13808
- [ 14 ] Guo H Z, Chen Z H, Liu L F *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3172
- [ 15 ] Peng H B, Zhao B R, Xie Z *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 362
- [ 16 ] Rao R A, Lavric D, Nath T K *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 3294
- [ 17 ] Fischer M E, Bader M N 1972 *Phys. Rev. Lett.* **28** 1516
- [ 18 ] Kubo, Ohata N 1972 *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** 21
- [ 19 ] Bhattacharya S, Pal S, Banerjee A *et al* 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 3972
- [ 20 ] Mott N F, Davis E A 1971 *Electronics Process in NonCrystalline Materials* (Clarendon. Oxford)
- [ 21 ] Goodenough J B 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 5330
- [ 22 ] Bianconi A, Kotani A, Okada K *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **38** 3433
- [ 23 ] Kang J S, Kim Y J, Lee B W *et al* 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 3779
- [ 24 ] Jin S, Tiefel T H, McCormack M *et al* 1994 *Science* **264** 413

# Colossal magnetoresistance effect in the perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$ thin films

Duan Ping<sup>1)2)</sup> Chen Zheng-Hao<sup>2)</sup> Dai Shou-Yu<sup>2)</sup> Zhou Yue-Liang<sup>2)</sup> Lü Hui-Bin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *Department of Applied Physics, Tianjin University, Tianjin 300072, China*

<sup>2)</sup> *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

( Received 20 May 2005 ; revised manuscript received 8 August 2005 )

## Abstract

The oxide  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) thin film showing colossal magnetoresistance has been epitaxially grown on (100)  $\text{SrTiO}_3$  single-crystal substrate by pulsed-laser deposition. The films have a perovskite structure and perform the colossal magnetoresistance effect with the maximum magnetoresistance ratio of 95% under the magnetic field of 5 T. The valence of Pr is confirmed as +4 through XPS. Therefore the epitaxial film is most likely an electron-doped colossal magnetoresistance film.

**Keywords** : pulsed laser deposition ( PLD ),  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  , electron-doped , colossal magnetoresistance

**PACC** : 7530V , 7550L