

Теплопроводность $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ в условиях гигантского изотопического эффекта

А. В. Инюшкин, А. Н. Талденков¹⁾, О. Ю. Горбенко⁺, А. Р. Кауль⁺

Институт молекулярной физики, РНЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

⁺Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 апреля 2001 г.

Проведено исследование теплопроводности манганита $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, в котором изотопическое замещение кислорода ^{16}O на ^{18}O приводит при низких температурах к переходу ферромагнетик – антиферромагнетик. Найдено, что в ферромагнитном состоянии теплопроводность примерно в два раза выше, чем в антиферромагнитном. Показано, что малая величина теплопроводности и ее температурная зависимость могут быть следствием сильного рассеяния фононов на дефектах кристаллической решетки, в качестве которых рассматриваются ян-теллеровские искажения. Сравнение образцов с разным изотопическим составом позволяет определить параметры такого рассеяния в рамках дебаевской модели теплопроводности.

PACS: 71.30.+h, 72.15.Eb, 75.30.Vn

Перовскитные манганиты $\text{Ln}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$ (Ln – лантаниды, A = Ca, Sr и проч.) демонстрируют аномально высокую чувствительность физических свойств к внешним воздействиям. Такая особенность манганитов связана с сильным взаимодействием зарядовых, спиновых и орбитальных степеней свободы. Эти соединения имеют богатую фазовую диаграмму с целым рядом состояний, отличающихся по магнитным и электрическим свойствам, что контролируется уровнем легирования y и соотношением ионных радиусов катионов Ln и A.

Исследования теплопроводности $\kappa(T)$ манганитов [1–9] выявили следующие две общие особенности. Во-первых, теплопроводность манганитов, как монокристаллов, так и керамик, очень мала – $\kappa(300\text{ K}) \sim 1\text{--}2\text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{ K}^{-1}$, что близко [2] к минимальному теоретическому значению теплопроводности твердых тел. Во-вторых, при переходе в *металлическую* ферромагнитную (FM) фазу при температуре T_{FM} теплопроводность возрастает, причем увеличение для разных составов может составлять десятки и сотни процентов.

Анализ экспериментальных данных по теплопроводности, электропроводности и теплоемкости манганитов показывает, что доминирующим механизмом теплопереноса является фононная теплопроводность. Оценки электронной [1–6, 7] и магной [2, 4] теплопроводности дают вклад менее 10% от суммарной и, тем самым, эти механизмы теплопереноса не

могут служить объяснением для резкого увеличения $\kappa(T)$ при $T < T_{\text{FM}}$.

Аномально низкое значение теплопроводности манганитов в широком интервале температур объясняется сильным рассеянием фононов на дефектах кристаллической решетки. Наряду с этим рассеянием, в окрестности T_{FM} может также проявляться взаимодействие фононов с возбуждениями спиновой подсистемы. Как известно, во многих магнитных диэлектриках оно может резко возрасти в окрестности магнитного фазового перехода, вызывая локальный минимум в температурной зависимости $\kappa(T)$ вблизи критической точки. Похожее поведение теплопроводности наблюдалось в некоторых манганитах [3, 10, 11]. Однако для многих манганитов, как и в нашем случае, зависимость $\kappa(T)$ не имеет характерного провала вблизи T_{FM} [8]. Отметим, что переход из парамагнитной фазы (PM) в зарядовоупорядоченное (CO), AFM и *диэлектрическое* FM состояния, как правило, не сопровождается значительными изменениями в $\kappa(T)$. Поэтому мы полагаем, что спин-фононное взаимодействие не может рассматриваться в качестве основного, общего для всех манганитов, процесса фононного затухания.

Рассматривая дефекты кристаллической решетки как источник теплового сопротивления, можно выделить катионный беспорядок в твердых растворах $\text{Ln}_{1-y}\text{A}_y\text{MnO}_3$, границы зерен (для поликристаллических образцов), а также статические и динамические искажения октаэдров MnO_6 , вызванные эффектом Яна – Теллера на ионах Mn^{3+} . Катионный бес-

¹⁾e-mail: taldenkov@imp.kiae.ru

порядок, безусловно, всегда вносит дополнительный вклад в рассеяние фононов, который, видимо, не зависит от типа упорядочения. Вместе с тем, поскольку величина теплопроводности соединения LaMnO_3 , не имеющего катионного беспорядка, близка к теплопроводности легированных манганитов [2], то можно заключить, что этот механизм не является общим и определяющим. То же самое можно сказать и про рассеяние фононов на границах зерен с учетом данных, полученных на монокристаллах [1, 2, 6, 7].

По-видимому, ян-теллеровские искажения решетки являются теми дефектами, которые в значительной мере определяют поведение теплопроводности манганитов в широком интервале температур. Как известно, делокализация электронов при переходе в металлическое ФМ состояние эффективно уменьшает ян-теллеровские искажения, что приводит к уменьшению скорости рассеяния фононов на этих дефектах τ_{JT}^{-1} и может объяснить увеличение $\kappa(T)$ при $T < T_{\text{ФМ}}$ [1, 2, 4, 5, 7]. В случае электронно-допированных манганитов этот механизм должен быть менее эффективным, так как при низких уровнях легирования содержание ян-теллеровских ионов Mn^{3+} мало. Действительно, $\kappa(T)$ для соединения LaMnO_3 (100% Mn^{3+}) примерно на порядок меньше, чем $\kappa(T)$ в CaMnO_3 (100% Mn^{4+}), причем теплопроводность последнего очень сильно уменьшается при легировании самарием [7], которое увеличивает концентрацию ионов Mn^{3+} . При этом в составе $\text{Sm}_{0.12}\text{Ca}_{0.88}\text{MnO}_3$ наблюдается рост $\kappa(T)$ на 30% при переходе в металлическое ФМ состояние.

В настоящей работе предлагается способ количественной оценки интенсивности основного процесса рассеяния фононов в манганитах. Он основан на гигантском изотопическом эффекте, обнаруженном в манганите $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [12, 13]. В этом соединении ФМ переход при температурах ниже 100 К подавляется, если изотоп кислорода ^{16}O замещается тяжелым изотопом ^{18}O . При этом температуры высокотемпературных фазовых переходов – $T_{\text{CO}} \approx 180 \text{ К}$ и $T_{\text{AFM}} \approx 150 \text{ К}$, а также параметры кристаллической структуры, определенные методом нейтронной дифракции [14, 15], мало меняются при изотопическом замещении при $T > T_{\text{ФМ}}$. Кроме того, согласно данным [14, 15], обогащение изотопом ^{18}O до 90% достаточно для уменьшения содержания ФМ фазы в образце до уровня менее 5%, а в образце с природным изотопическим составом (99.76% ^{16}O , то есть почти чистый изотоп ^{16}O) содержание ФМ фазы составляет около 90%. Таким образом, имея два идентичных образца, отличающихся только изотопическим составом, можно выделить и количественно

изучить специфический процесс рассеяния фононов, определяющий поведение теплопроводности манганитов.

Образцы и методика измерений. В настоящей работе измерения теплопроводности были выполнены на керамических образцах $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, приготовленных методом твердофазного синтеза. Методика приготовления образцов с разным изотопическим составом по кислороду и их одинаковая термическая история обеспечивали идентичность двух образцов (далее О16 и О18) по химическому составу, в том числе по кислородному индексу, и по структуре керамики (размер кристаллитов, плотность, тип пористости). Методика изотопического замещения (изотопический обмен кислорода в образце с кислородом окружающей атмосферы) и свойства полученных образцов описаны в работах [13, 14]. Плотность керамики была примерно 80% от теоретической. Содержание изотопа ^{18}O в образце О18 составляло $90 \pm 2\%$. Характерные размеры образцов – $1.5 \times 0.5 \times 0.2 \text{ мм}$. Такие малые размеры дают определенные преимущества при измерениях теплопроводности, а именно, короткое время тепловой релаксации образца и уменьшенные радиационные тепловые потери при температурах $T > 100 \text{ К}$.

Для измерений теплопроводности использовался метод стационарного продольного теплового потока. Анализ погрешностей измерений показал, что относительная случайная ошибка $\kappa(T)$ составляет около 3%, а абсолютная – 20–30% и обусловлена большей погрешностью в определении геометрических размеров образцов и неопределенностью в величине тепловой мощности, переданной от нагревателя к образцу. Для того чтобы получить более точную информацию об абсолютной величине $\kappa(T)$ для образцов с разным изотопическим составом, мы повторили измерения на одном и том же образце до и после изотопического обмена, стараясь максимально точно воспроизвести условия эксперимента. При $T > 120 \text{ К}$ величины теплопроводности образцов О16 и О18 совпали в пределах 10% экспериментальной погрешности, а нормированные теплопроводности $\kappa(T)/\kappa(273 \text{ К})$ отличались менее чем на 2%. В отдельном эксперименте мы определили, что ошибка, вызванная радиационными тепловыми потерями, составляет не больше 10% при $T = 273 \text{ К}$ и не превышает 1% при $T < 100 \text{ К}$. Абсолютная величина теплопроводности $\kappa(273 \text{ К}) \approx 1.7 \pm 0.2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Результаты и обсуждение.

На рис.1а показана температурная зависимость теплопроводности образцов О16 и О18. Во всем диа-

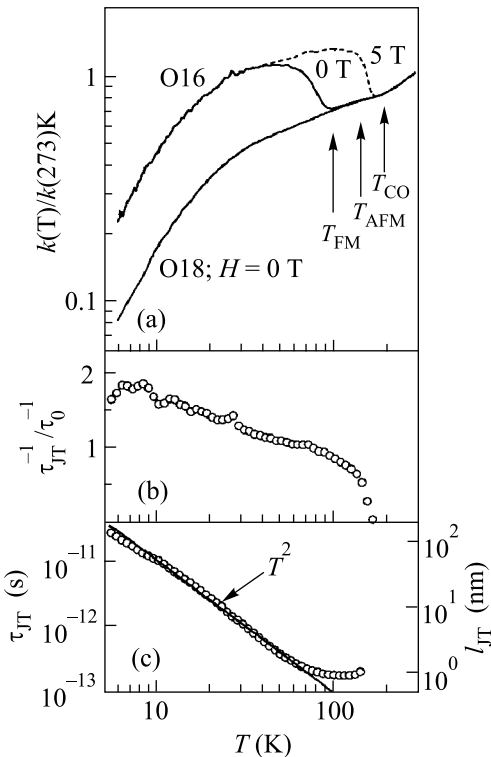


Рис.1. (а) Нормированная теплопроводность $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ с различным изотопическим составом; (б) отношение скорости рассеяния фононов на ян-теллеровских искажениях к суммарной скорости рассеяния всех других процессов; (в) температурные зависимости $\tau_{JT}(T)$ и $l_{JT}(T)$

пазоне температур $\kappa(T)$ оказалась малой и близкой по абсолютной величине к теплопроводности структурно разупорядоченных материалов. В обоих образцах не наблюдается сколько-нибудь заметных аномалий при температурах зарядового T_{CO} и антиферромагнитного T_{AFM} упорядочений. Для образца O16 теплопроводность резко увеличивается почти в два раза при переходе в состояние ферромагнитного металла при $T_{FM} \approx 100$ К. Напротив, образец O18 демонстрирует монотонно возрастающую температурную зависимость $\kappa(T)$. Приложение магнитного поля 5 Тл вдоль направления теплового потока сдвигает T_{FM} на 60 К вверх для образца O16, оставляя теплопроводность неизменной при $T < 50$ К. Такое поведение свидетельствует о том, что концентрация ФМ фазы в образце O16 близка к насыщению. Этот результат согласуется с результатами нейтронных экспериментов [14, 15].

Оценка величины электронной теплопроводности $\kappa_e(T)$ с использованием закона Видемана – Франца и экспериментальных данных по электропроводнос-

ти показывает, что в нашем случае $\kappa_e(T) < 0.01 \kappa(T)$, то есть теплоперенос заряженными носителями практически отсутствует. Согласно данным работы [16], теплоемкость близких по составу манганитов почти не меняется при переходе в ФМ состояние. Это указывает на то, что ферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов марганца практически не изменяет плотность состояний в области тепловых энергий, а значит, делает маловероятным появление теплопереноса по магнонам. Кроме того, из этих данных по теплоемкости следует также, что изменение фоновой теплопроводности из-за изменений упругих свойств и параметров кристаллической решетки не может быть существенным.

Скорость рассеяния фононов на ян-теллеровских искажениях τ_{JT}^{-1} можно оценить на основе формулы кинетической теории

$$\kappa = Cv^2\tau/3, \quad (1)$$

где C – решеточная теплоемкость, v – средняя скорость фононов, $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_{JT}^{-1}$ – суммарная скорость релаксации фононов, τ_0^{-1} – скорость рассеяния во всех процессах, кроме ян-теллеровских. Полагая, что в образце O16 величина $\tau_{JT}^{-1} = 0$ при $T < T_{FM}$, получим оценку вклада ян-теллеровских дефектов (рис.1б):

$$\frac{\tau_{JT}^{-1}}{\tau_0^{-1}} = \frac{\kappa_{O18}^{-1}(T)}{\kappa_{O16}^{-1}(T, 5 \text{ Тл})} - 1, \quad (2)$$

а также температурную зависимость $\tau_{JT}^{-1}(T)$ (рис.1с):

$$\tau_{JT}^{-1}(T) = (\kappa_{O18}^{-1}(T) - \kappa_{O16}^{-1}(T, 5 \text{ Тл}))Cv^2/3. \quad (3)$$

Здесь $\kappa_{O16}(T, 5 \text{ Тл})$ – теплопроводность образца O16 в магнитном поле 5 Тл; теплоемкость $C(T)$ аппроксимировали дебаевской функцией с температурой Дебая $T_D = 500$ К, которая была определена из высокотемпературных данных по теплоемкости манганитов ряда $(La_{1-y}Pr_y)_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [17]; скорость $v = 5.0 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ была оценена из величины T_D и согласуется с данными работы [18]. Из рис.1б очевидно, что скорость релаксации τ_{JT}^{-1} эффективна в широком диапазоне температур, то есть составляет по величине более половины от τ^{-1} и имеет слабую частотную зависимость, причем длина пробега фононов $l_{JT} = \tau_{JT}v$ близка по величине к нескольким постоянным кристаллической решетки при $T \approx 100$ К и растет как T^{-2} (рис.1с).

Мы провели также расчет температурной зависимости фоновой теплопроводности в простом дебаевском приближении:

$$\kappa(T) = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x \tau(x, T)}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (4)$$

где $x = \hbar\omega/k_B T$, ω – частота фонона. Оказалось, что хорошего согласия с экспериментом удастся достигнуть, используя три независимых процесса релаксации: 1) рассеяние фононов на границах кристаллитов со скоростью $\tau_b^{-1} = v/L$, где L – характерный размер кристаллита; 2) рассеяние на протяженных дефектах $\tau_d^{-1} = A_d x T$; 3) рассеяние на точечных дефектах $\tau_{pd}^{-1} = A_{pd} x^4 T^4$, причем

$$\tau^{-1}(x, T) = \tau_b^{-1} + \tau_d^{-1} + \tau_{pd}^{-1}. \quad (5)$$

Значения параметров рассеяния, полученных в результате подгонки теоретических зависимостей (4) к экспериментальным данным, представлены в таблице. На рис.2 показано, как последовательный учет этих процессов позволяет описать $\kappa(T)$ в образце

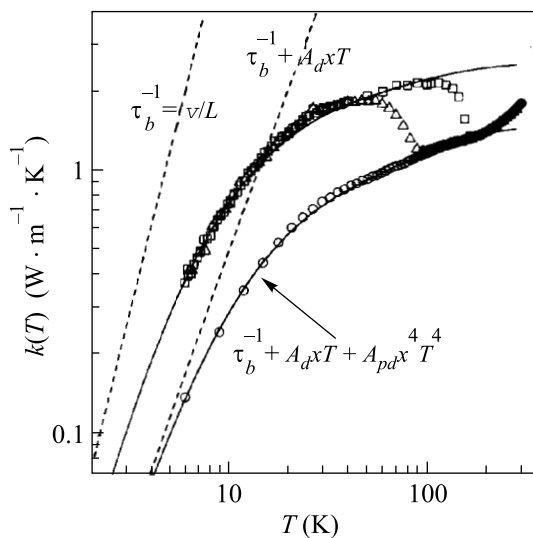


Рис.2. Температурная зависимость теплопроводности $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ с разным изотопическим составом: \circ – образец O18 ($H = 0$ Тл), Δ – образец O16 ($H = 0$ Тл), \square – образец O16 ($H = 5$ Тл). Линии – результаты расчета по модели Дебая с соответствующими скоростями релаксации

O18. Приблизительно двукратное увеличение теплопроводности ФМ фазы объясняется примерно 5-кратным уменьшением скорости рассеяния фононов на протяженных дефектах. На этом основании можно предположить, что частотная зависимость τ_{JT}^{-1} близ-

ка к линейной, а ян-теллеровские искажения взаимодействуют с фононами как протяженные дефекты кристаллической структуры. Наблюдается также небольшое уменьшение интенсивности рассеяния на точечных дефектах. Добавление других процессов рассеяния, например, на плоскостных дефектах, со скоростями вида $\tau_{sf}^{-1} \sim \omega^2$ не улучшает согласие с экспериментом, при этом определяющим остается процесс со скоростью рассеяния $\tau_d^{-1} \sim \omega$.

Подгоночные параметры скоростей рассеяния фононов в модели Дебая

Образец	L (мкм)	A_d ($\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)	A_{pd} ($\text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-4}$)
O16	10	$5.0 \cdot 10^8$	$3.2 \cdot 10^3$
O18	10	$25.0 \cdot 10^8$	$4.6 \cdot 10^3$

Недавно в работе [18] была исследована теплопроводность керамик $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$. Авторы нашли, что при переходе от ферромагнитного проводящего состава с $y = 0.48$ ($T_{\text{FM}} \approx 290$ К) к антиферромагнитному непроводящему составу с $y = 0.50$ ($T_{\text{AF}} \approx 160$ К, $T_{\text{FM}} \approx 290$ К) происходит существенное уменьшение теплопроводности при $T < T_{\text{AF}}$. Анализ данных для температур от 10 до 90 К, проведенный в рамках дебаевского приближения (4), показал, что наблюдаемая особенность объясняется 15-кратным увеличением скорости рассеяния вида $\tau_d^{-1} \sim \omega$. При этом другие релаксационные процессы меняются незначительно, что естественно, если принять во внимание близость катионного состава. Эти результаты близки к полученным в настоящей работе в условиях гигантского изотопического эффекта. Авторы работы [18] предположили, что рассеяние вида $\tau_d^{-1} \sim \omega$ возникает в АФ состоянии главным образом в результате рассеяния на туннельных состояниях, связанных с движением атомов кислорода.

Рассеяние фононов на туннельных состояниях определяет поведение теплопроводности аморфных материалов в области низких температур ($T \lesssim 1$ К), где $\kappa \sim T^2$, причем скорость резонансного рассеяния имеет следующий вид:

$$\tau_{ts}^{-1} = A_{ts} T x \tanh(x/2), \quad A_{ts} = \frac{k_B}{\hbar} \frac{\pi \tilde{n} \gamma^2}{\rho v^2}, \quad (6)$$

где \tilde{n} – подмножество туннельных состояний, которые сильно связаны с фононами, γ – средний деформационный потенциал. Скорость этого рассеяния фононов имеет приближенно линейную зависимость от частоты при условии постоянной плотности туннельных состояний в диапазоне тепловых энергий [19]. При относительно высоких температурах ($T \gtrsim 10$ К)

рассеяние на туннельных состояниях дает незначительный вклад в суммарную релаксацию фононов в стеклах [20]. Из величины подгоночного параметра A_{ts} , найденной в работе [18], используя формулу (6), получаем, что в $La_{0.50}Sr_{0.50}MnO_3$ параметр связи тепловых фононов с туннельными состояниями $\tilde{n}\gamma^2 \approx 90 \cdot 10^8 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3}$, что примерно на два порядка величины больше, чем характерные значения для широкого круга аморфных материалов [21]. В силу этого использование рассеяния на туннельных состояниях в качестве источника линейного по частоте фононного рассеяния в манганитах представляется нам малооправданным.

Линейная зависимость скорости рассеяния фононов возникает, по-видимому, в результате взаимодействия фононов с протяженными дефектами кристаллической решетки манганитов. Возможно, что имеется пространственная корреляция локальных ян-теллеровских искажений октаэдров MnO_6 , создающая протяженные деформационные поля в решетке наподобие деформационных полей вокруг дислокационных линий. Длины таких образований должны быть значительно больше, чем длина волны тепловых фононов, и по нашим оценкам некоторые из них могут простираться на сотни элементарных ячеек.

В заключение отметим, что в настоящей работе впервые проведены исследования теплопроводности в манганите $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$, который демонстрирует гигантский изотопический по кислороду эффект в переходе металл – диэлектрик. Обнаружено, что переход в ферромагнитное металлическое состояние сопровождается ростом теплопроводности. Из анализа экспериментальных данных, проведенного в рамках простой дебаевской модели, можно заключить, что частотная зависимость главного члена в скорости затухания тепловых фононов в манганитах близка к линейной. Источником этого затухания являются, по-видимому, ян-теллеровские искажения кристаллической решетки.

Авторы выражают благодарность Н. А. Бабушкиной и Н. М. Плакиде за полезные обсуждения и ценные замечания. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке INTAS (грант # 97-11954), Нидерландской организации по научным исследованиям (грант NWO # 047-008-017) и Российского фон-

да фундаментальных исследований (проект # 01-02-16240).

1. D. W. Visser, A. P. Ramirez, and M. A. Subramanian, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3947 (1997).
2. J. L. Cohn, J. J. Neumeier, C. P. Popoviciu et al., *Phys. Rev.* **B56**, R8495 (1997).
3. B. Chen, A. G. Rojo, C. Uher et al., *Phys. Rev.* **B55**, 15471 (1997).
4. J. Hejtmánek, Z. Jiráček, S. Krupička et al., *J. Appl. Phys.* **81**, 4975 (1997).
5. J. Hejtmánek, Z. Jiráček, Z. Arnold et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 7204 (1998).
6. S. Uhlenbruck, B. Büchner, R. Gross et al., *Phys. Rev.* **B57**, R5571 (1998).
7. J. Hejtmánek, Z. Jiráček, M. Maryško et al., *Phys. Rev.* **B60**, 14057 (1999).
8. K. H. Kim, M. Uehara, C. Hess et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2961 (2000).
9. K. H. Kim, M. Uehara, and S-W. Cheong, *Phys. Rev.* **B62**, R11945 (2000).
10. M. Ikebe, H. Fujishiro, and Y. Konno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1083 (1998).
11. M. Ikebe, H. Fujishiro, and S. Sugawara, *Physica* **B281-282**, 496 (2000).
12. N. A. Babushkina, L. M. Belova, O. Yu. Gorbenko et al., *Nature* **391**, 159 (1998).
13. N. A. Babushkina, L. M. Belova, V. I. Ozhogin et al., *J. Appl. Phys.* **83**, 7369 (1998).
14. A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov et al., *Phys. Rev.* **B60**, 383 (1999).
15. A. M. Balagurov, V. Yu. Pomjakushin, D. V. Sheptyakov et al., *Eur. Phys. J.* **B19**, 215 (2001).
16. V. Kiryukhin, B. G. Kim, V. Podzorov et al., *Phys. Rev.* **B63**, 024420 (2001).
17. С.Н. Мудрецова, А.Ф. Майорова, А.А. Босак и др., *ЖФХ* **74**, 1765 (2000).
18. M. Ikebe, H. Fujishiro, S. Kanoh, and T. Mikami, *Phys. Stat. Sol.* (b) **225**, 135 (2001).
19. *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, Ed. W. A. Phillips, Berlin: Springer-Verlag, 1981.
20. D. P. Jones and W. A. Phillips, *Phys. Rev.* **B27**, 3891 (1983).
21. J. E. Graebner, B. Golding, and L. C. Allen, *Phys. Rev.* **B34**, 5696 (1986).