

06,03

Магнитоёмкостный эффект в $Gd_xMn_{1-x}S$

© С.С. Аплеснин^{1,2}, М.Н. Ситников¹

¹ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: apl@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 15 октября 2015 г.)

В твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}S$ ($x \leq 0.2$) проведены измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 10 kHz без магнитного поля и в магнитном поле 8 kOe в интервале температур 90–450 K. Обнаружены рост диэлектрической проницаемости и максимум диэлектрических потерь в области низких температур. Найдено смещение температуры максимума мнимой части диэлектрической проницаемости в сторону высоких температур с ростом концентрации. Для двух составов обнаружен магнитоёмкостный эффект. Диэлектрические потери описываются в модели Дебая с „замерзанием“ дипольных моментов и в модели орбитально-зарядового упорядочения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-42-04099 p_сибирь_a) и государственного задания № 114090470016.

Материалы, в которых проявляется взаимосвязь магнитных и электрических свойств [1,2], магнитоэлектрики и мультиферроики, представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Особое внимание привлекают материалы, обнаруживающие магнитоэлектрические свойства в области комнатных и более высоких температур в связи с практическим применением в микроэлектронике для записи и хранения информации. К изученным материалам такого рода относится феррит висмута $BiFeO_3$ [3,4]. Эффект гигантской магнитоёмкости наблюдался в $LuFe_2O_4$ при комнатной температуре и объяснялся флуктуацией заряда с разной величиной спина в ионах Fe^{2+} и Fe^{3+} [5] в результате снятия вырождения между двумя типами зарядового порядка внешним магнитным полем. Линейный магнитоэлектрический эффект [6] может возникнуть в результате зависимости орбитальных магнитных моментов от полярных искажений, индуцированных под действием электрического поля — так называемый „ионно-орбитальный“ вклад в магнитоэлектрический отклик [7].

Орбитальное вырождение в сульфиде марганца MnS может возникнуть при электронном допировании в результате замещения двухвалентного иона марганца трехвалентным ионом гадолиния. Сульфид гадолиния GdS является металлом и имеет такую же кристаллическую и магнитную структуру, как в полупроводнике MnS . Из-за сильных электронных корреляций в MnS возможно образование орбитального упорядочения. В твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}S$ найдено магнитосопротивление в широкой области температур и обнаружена зависимость магнитосопротивления от тока и электрического поля [8].

Однако проводимость при постоянном токе и диэлектрическая проницаемость в некоторых случаях независимы, и аномалии одной из этих величин не обязательно должны привести к аномалиям другой. При

приближении к переходу металл–диэлектрик со стороны диэлектрической фазы уменьшение электросопротивления сопровождается ростом диэлектрической проницаемости, что наблюдалось в некоторых легированных полупроводниках [9]. Диэлектрическая проницаемость, обусловленная электронами, вносит вклад в полную диэлектрическую проницаемость через взаимодействие с ионами, которые смещаются и приводят к увеличению поляризуемости [10].

В электрически неоднородных системах эффект Максвелла–Вагнера [11] и контактные эффекты могут привести к гигантским значениям диэлектрической проницаемости и диэлектрической релаксации в отсутствие дипольной релаксации [12]. Эффект Максвелла–Вагнера также может индуцировать магнитоёмкость в отсутствие взаимодействия между магнитной и электрической подсистемами при условии существования магнитосопротивления в материале [13]. Такие эффекты ясно демонстрируют, что наличия магнитоёмкости недостаточно для отнесения этих соединений к мультиферроикам. С другой стороны, магнитоёмкость без магнитоэлектрической связи может быть более практичной для технологических приложений, так как не требуется существования дальнего магнитного порядка.

Цель настоящей работы — выяснить механизм магнитоэлектрической связи в орбитально вырожденных электронных состояниях и установить связь между магнитосопротивлением и магнитоёмкостью в твердых растворах $Gd_xMn_{1-x}S$.

Синтез твердых растворов $Gd_xMn_{1-x}S$ и их паспортизация подробно описаны ранее в работе [14]. Образцы однофазны и имеют кристаллическую структуру типа NaCl. Температура магнитного фазового перехода в $Gd_xMn_{1-x}S$ монотонно уменьшается с ростом концентрации от 150 до 120 K (при $x = 0.2$). В твердом растворе $Gd_xMn_{1-x}S$ для составов с $x = 0.1, 0.15$

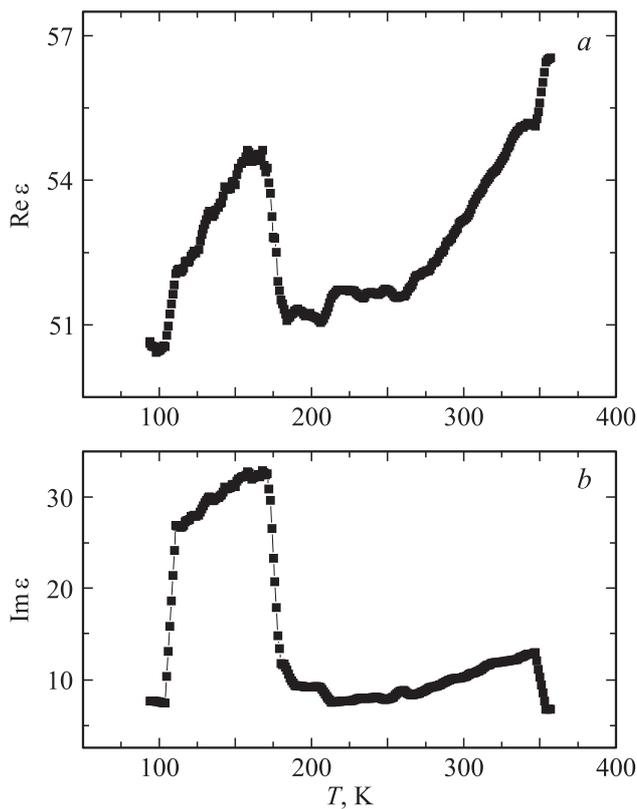


Рис. 1. Действительная (а) и мнимая (b) части диэлектрической проницаемости $Gd_{0.04}Mn_{0.96}S$ на частоте 10 kHz в зависимости от температуры.

и 0.2 найдено магнитосопротивление при температурах, в несколько раз превышающих температуру перехода в магнитоупорядоченное состояние. Для всех составов обнаружен полупроводниковый тип проводимости с небольшим минимумом в области высоких температур. Рост сопротивления в магнитном поле связан с уменьшением подвижности носителей тока и обусловлен орбитальным упорядочением электронов с образованием электрической поляризации.

Магнитоёмкостный эффект $\delta\epsilon_H = (\epsilon(H, T) - \epsilon(0, T)) / \epsilon(0, T)$ определяется в результате исследования комплексной диэлектрической проницаемости. Спектральные и температурные зависимости диэлектрических констант можно использовать для обнаружения дипольного электрического момента и определения его характеристик, даже когда речь идет о локальном дипольном моменте в малых кластерах без наличия дальнего порядка. Диэлектрические свойства отражают также информацию о зарядовом транспорте и процессах зарядового упорядочения. Отклик диэлектрических свойств на воздействие магнитного поля дает возможность установить основные механизмы, определяющие поведение диэлектрических и электрических транспортных свойств.

Ёмкость и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ измерены на анализаторе компонентов АМ-3028 в интервале температур 90–450 К без магнитного поля и

в магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$. Магнитное поле прикладывалось параллельно пластинам плоского конденсатора. На рис. 1 изображены температурные зависимости действительной $\text{Re } \epsilon$ и мнимой $\text{Im } \epsilon = \text{tg } \delta \text{ Re } \epsilon$ частей диэлектрической проницаемости образца $Gd_{0.04}Mn_{0.96}S$. Нагрев образца вызывает резкий рост диэлектрических потерь, мнимая часть диэлектрической проницаемости возрастает в 3 раза, а действительная часть увеличивается на 5% при $T = 102 \text{ K}$. С ростом температуры диэлектрическая проницаемость плавно растёт и резко падает при $T = 172 \text{ K}$. Изменения диэлектрической проницаемости $Gd_{0.04}Mn_{0.96}S$ в пределах погрешности измерения, составляющей 1%, в магнитном поле не обнаружено. Резкое изменение диэлектрической проницаемости связано со структурными деформациями решетки, проявляющимися в температурной зависимости коэффициента теплового расширения решетки при $T = 165 \text{ K}$ и в аномалиях температурной зависимости параметра решетки в виде излома при этой температуре в сульфиде марганца [15].

С ростом концентрации гадолиния скачки на температурной зависимости диэлектрической проницаемости

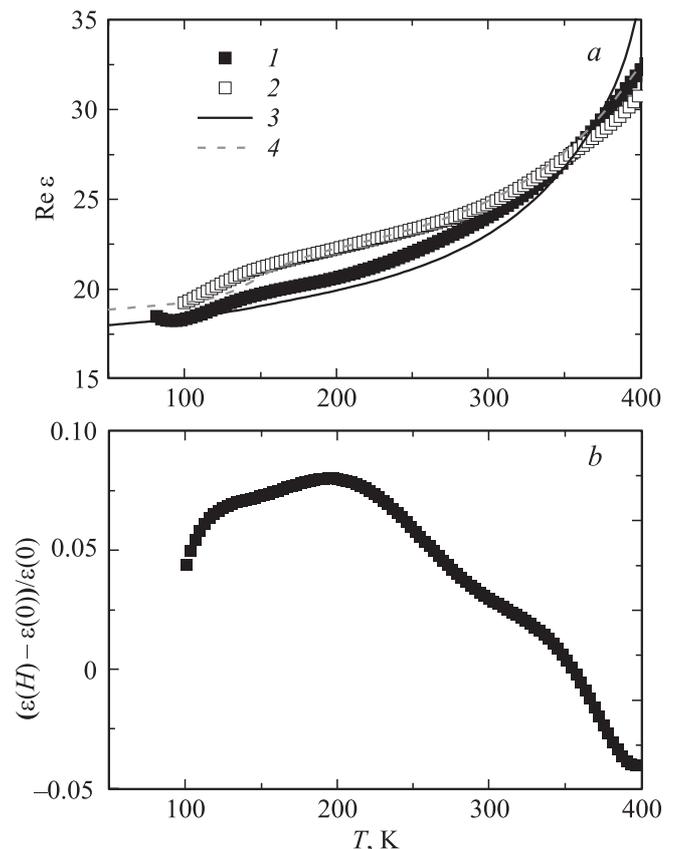


Рис. 2. а) Действительная часть диэлектрической проницаемости твердого раствора $Gd_{0.1}Mn_{0.9}S$, измеренной на частоте 10 kHz без поля (1) и в магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$ (2); аппроксимирующая функция (2) с энергией активации $\Delta E = 0.069 \text{ eV}$, $T_c = 440 \text{ K}$ (3) и с энергией активации $\Delta E = 0.086 \text{ eV}$, $T_c = 460 \text{ K}$ (4). б) Относительное изменение диэлектрической проницаемости в поле 8 kOe в зависимости от температуры.

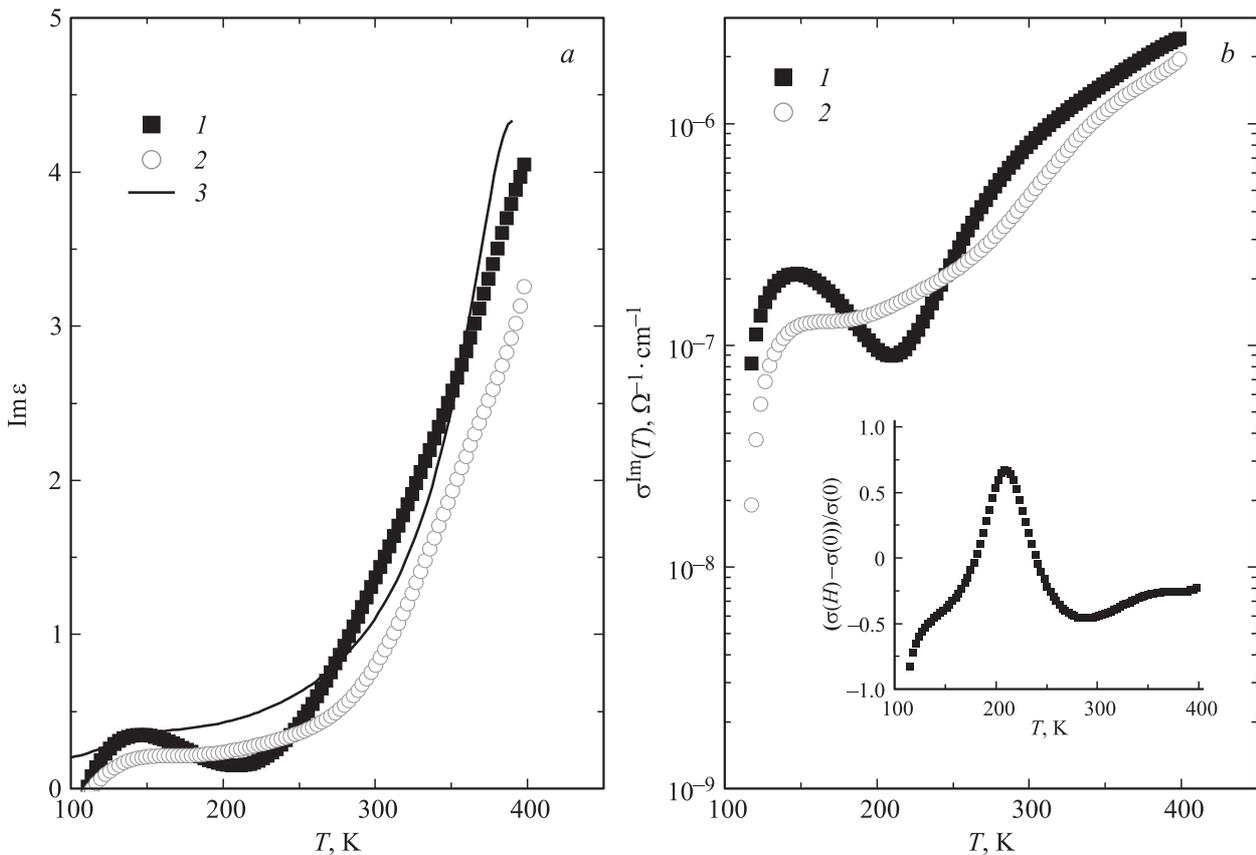


Рис. 3. *a)* Мнимая часть диэлектрической проницаемости твердого раствора $Gd_{0,1}Mn_{0,9}S$, измеренной на частоте 10 kHz без поля (1) и в магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$ (2), в зависимости от температуры. 3 — аппроксимирующая функция (3) с энергией активации $\Delta E = 0.069 \text{ eV}$, $T_c = 440 \text{ K}$. *b)* Проводимость, вычисленная с помощью соотношения $\sigma^{lm} = \epsilon_0([\text{Im}(\epsilon(\omega))\omega]/4\pi$ без поля (1) и в магнитном поле (2) в зависимости от температуры. На вставке — относительное изменение проводимости в магнитном поле в зависимости от температуры.

исчезают. Действительная часть $\text{Re } \epsilon$ имеет точку перегиба при $T = 140 \text{ K}$ для состава $Gd_{0,1}Mn_{0,9}S$, что видно из рис. 2. При дальнейшем нагревании $\text{Re } \epsilon$ нелинейно растет, так же как и в магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$ ниже температуры 357 K. Выше этой температуры диэлектрическая проницаемость уменьшается в магнитном поле. Относительное изменение диэлектрической проницаемости $\delta\epsilon_H = (\epsilon(H, T) - \epsilon(0, T))/\epsilon(0, T)$ в магнитном поле в зависимости от температуры представлено на рис. 2, *b*. Магнетоемкость $\delta\epsilon_H$ достигает максимума 8% при $T = 200 \text{ K}$.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости для состава $Gd_{0,1}Mn_{0,9}S$ обнаруживает максимум при $T = 140 \text{ K}$ (рис. 3, *a*), который исчезает в магнитном поле. Проводимость σ^{lm} и связанное с ней сопротивление, найденное из соотношения $\rho = 4\pi/\epsilon_0[\text{Im}(\epsilon(\omega))\omega]$, представлены на рис. 3, *b*. Мнимая часть диэлектрической проницаемости уменьшается в магнитном поле, кроме области температур 180–240 K (рис. 3, *a*), а магнитосопротивление при постоянном токе увеличивается с ростом температуры. Проводимость $\sigma^{lm}(T)$ не описывается в рамках модели Мотта с переменной длиной прыжка, и ее величина на пять порядков больше

проводимости σ_{st} , измеренной при постоянном токе (рис. 4). Высокое значение $\sigma^{lm}(T)$ связано с большим вкладом в мнимую часть проницаемости поляризации ионов решетки в результате локализации электронов в потенциальных ямах.

Разделив все носители заряда на две группы: связанные и свободные заряды, мы можем записать диэлектрическую проницаемость среды как сумму диэлектрической проницаемости решетки и вклада свободных носителей. Вне полос поглощения мнимой частью диэлектрической проницаемости связанных зарядов (решетки) обычно пренебрегают. Ансамбль носителей заряда рассматривался как сумма не взаимодействующих между собой частиц. В полупроводниках при электронном допировании электроны делокализованы в некоторой области, и с ростом температуры радиус делокализации растет. Функциональную зависимость представим в виде корреляционного радиуса $\xi = A/(1 - T_c/T)$, где T_c — температура зарядового упорядочения электронов на t_{2g} -орбиталях. Локализованные электроны индуцируют локальные смещения ионов и приводят к локальной поляризации. Диэлектрическая динамическая восприимчивость такой системы описывается в модели Дебая.

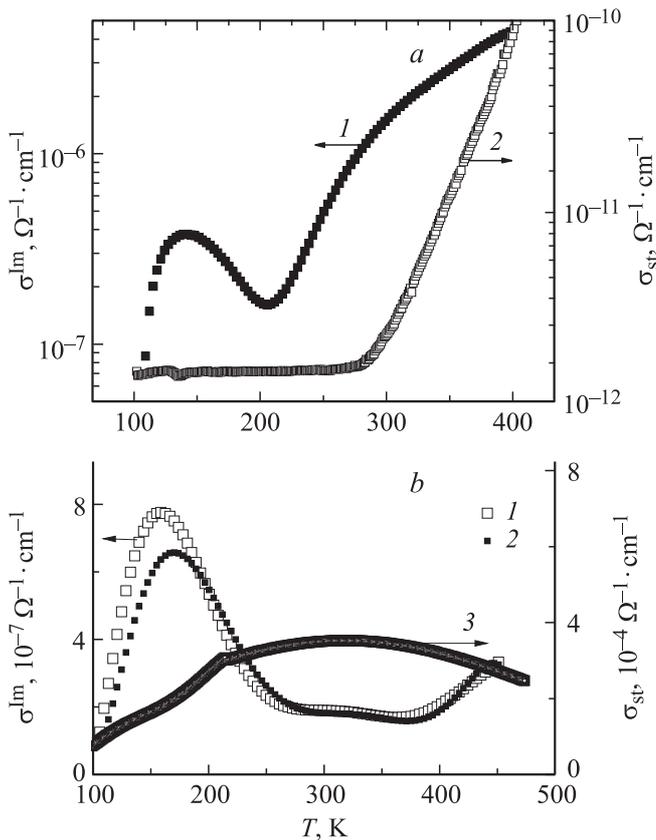


Рис. 4. *a)* Проводимость, вычисленная из соотношения $\sigma^{lm} = \epsilon_0 [\text{Im}(\epsilon(\omega))\omega]/4\pi$ (1) и измеренная при постоянном токе σ_{st} (2) без магнитного поля для состава с $x = 0.1$, в зависимости от температуры. *b)* Проводимость твердого раствора $Gd_{0.2}Mn_{0.8}S$, найденная из соотношения $\sigma^{lm} = \epsilon_0 [\text{Im}(\epsilon(\omega))\omega]/4\pi$ (1,2) и измеренная при постоянном токе σ_{st} (3) без магнитного поля (1,3) и в магнитном поле $H = 8$ кОе (2), в зависимости от температуры.

С понижением температуры при T_g в результате взаимодействия между диполями через решетку локальные диполи „замерзают“. Время релаксации диполей описывается функцией Аррениуса $\tau_g = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$, где ΔE — энергия активации. Диэлектрическую восприимчивость можно записать в виде

$$\text{Re } \chi/N = \chi_{L0} + \chi_0/(1 + (\omega\tau_g)^2) + \chi_0/(1 + (\omega\tau_c)^2) + B/(1 - T_c/T), \quad (1a)$$

$$\text{Im}(\chi)/N = \chi_0\omega\tau_g/(1 + (\omega\tau_g)^2) + \chi_0\omega\tau_c/(1 + (\omega\tau_c)^2). \quad (1b)$$

Здесь χ_{L0} — температурно-независимый вклад в восприимчивость, χ_0 — статическая восприимчивость диполей, B — константа, τ_g — время релаксации диполей при температуре замерзания, τ_c — время релаксации электрических зарядов при переходе в орбитально-зарядовое упорядочение, $\tau_c = A/\xi^z = A/(1 - T_c/T)^{z\nu}$, где z — динамический индекс, ν — индекс радиуса корреляции ($\nu = 1$). Вкладом свободных носителей заряда пренебрегаем, так как величина проводимости σ^{lm} на несколько

порядков больше проводимости при постоянном токе. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1 + \chi$ для состава $Gd_{0.1}Mn_{0.9}S$ хорошо описывается функцией

$$\text{Re } \epsilon = A/(1 + B \exp(2\Delta E/T)) + C/[1 + (D/(1 - T/T_c)^2)^2] + G/(1 - T/T_c) + \epsilon_0 \quad (2)$$

с параметрами $\Delta E = 0.069$ eV, $T_c = 440$ K, $z = 2$. В магнитном поле температура орбитального упорядочения возрастает до $T_c = 460$ K. Мнимая часть диэлектрической проницаемости качественно описывается функцией, подобной (1b):

$$\text{Im } \epsilon = A_1 \exp(\Delta E/T)/(1 + B \exp(2\Delta E/T)) + (C_1/(1 - T/T_c)^2)/[1 + (D/(1 - T/T_c)^2)^2] \quad (3)$$

с теми же константами, что и в (2), за исключением констант A_1 и C_1 в числителе.

Когда концентрация ионов гадолиния превышает концентрацию протекания $x_c = 0.16$, сопротивление меняется в пределах одного порядка и имеет минимум при $T = 325$ K в интервале температур $100 < T < 500$ K в твердом растворе $Gd_xMn_{1-x}S$. В магнитном поле сопротивление также возрастает, и минимум на температурной зависимости смещается в сторону высоких температур до $T = 380$ K. Температурная зависимость магнитосопротивления меняет знак с положительного на отрицательный при $T = 320$ K, и величина магнитосопротивления стремится к нулю при температуре 475 K. Для состава с $x = 0.2$ проводимость при постоянном токе и проводимость, вычисленная из мнимой диэлектрической проницаемости $\sigma = \epsilon_0 [\text{Im}(\epsilon(\omega))\omega]/4\pi$, качественно различаются (рис. 4, b). В этом твердом растворе существует два канала проводимости: по ионам гадолиния и на интерфейсе ионов Mn–Gd. Поэтому к выражению (1) следует добавить электронный вклад в восприимчивость.

Независимо от типа (электроны или дырки) свободные носители заряда уменьшают действительную часть диэлектрической проницаемости. Это уменьшение тем значительнее, чем больше концентрация и меньше эффективная масса носителей заряда. Уменьшение диэлектрической проницаемости свободными носителями заряда ассоциируют с их индуктивным вкладом в результат взаимодействия переменного поля с веществом.

Для состава $Gd_{0.2}Mn_{0.8}S$ диэлектрическая проницаемость обусловлена локализованными электронами в подрешетке ионов марганца и электронами проводимости в гадолиниевой подсистеме. Проводимость при постоянном токе меняется по величине в 3 раза (рис. 4, b), а мнимая часть диэлектрической проницаемости — на порядок в интервале температур 100–400 K (рис. 5, a). Температурная зависимость $\text{Im}(\epsilon(\omega))$ имеет два максимума: при $T = 157$ и 442 K. В магнитном поле $H = 8$ кОе низкотемпературный максимум сдвигается в сторону высоких температур до $T = 170$ K, диэлектрические потери уменьшаются в магнитном поле, кроме температурных областей 194–279 и в 417–451 K (рис. 5, a).

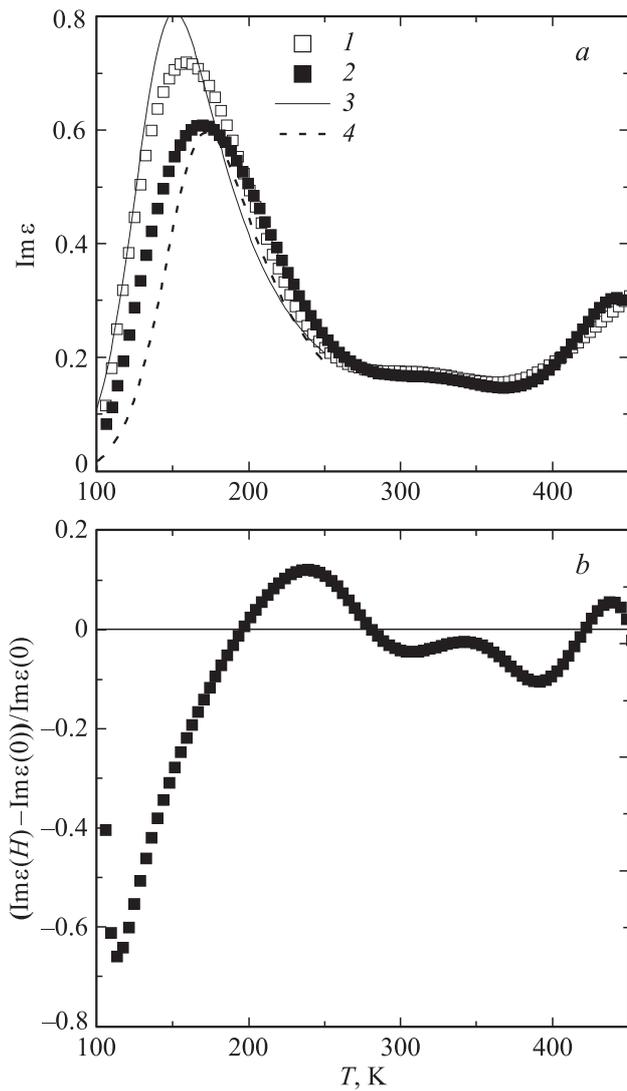


Рис. 5. *a)* Зависимость от температуры мнимой части диэлектрической проницаемости твердого раствора $Gd_{0.2}Mn_{0.8}S$, измеренная на частоте 10 kHz без поля (1) и в магнитном поле 8 kOe (2), и аппроксимирующая функция (формула (4)) с энергией активации $\Delta E = 0.078$ eV без поля (3) и $\Delta E = 0.091$ eV в магнитном поле 8 kOe (4). *b)* Относительное изменение мнимой части диэлектрической проницаемости в магнитном поле в зависимости от температуры. Значения параметров те же, что на части *a*.

Низкотемпературный максимум опишем в модели локализованных электронов (1) с замерзанием дипольных моментов с энергией активации $\Delta E = 0.078$ eV без магнитного поля и с $\Delta E = 0.091$ eV в магнитном поле. Аппроксимирующая функция

$$\text{Im } \varepsilon = A_1 \exp(\Delta E/T) / (1 + B \exp(2\Delta E/T)) \quad (4)$$

хорошо описывает экспериментальные данные на рис. 5, *a* в интервале температур 100–250 К.

Этот максимум может быть связан либо с переориентацией электрических диполей, либо с переносом заряда

между неэквивалентными позициями в кристаллической решетке материала, что в некотором смысле эквивалентно переориентации электрических диполей. Рост магнитосопротивления в $Gd_{0.2}Mn_{0.8}S$ [8] в магнитном поле опровергает версию, связанную с переносом заряда. Уменьшение диэлектрических потерь в магнитном поле связано с перераспределением электронной плотности по t_{2g} -орбиталиям, например между d_{zx} и d_{zy} , что эквивалентно повороту электрического диполя. Частичное упорядочение диполей приводит к росту поляризации. Положение аномалии диэлектрической проницаемости обусловлено характерным временем релаксации рассматриваемой подсистемы.

Действительная часть диэлектрической проницаемости представлена на рис. 6. В интервале температур 130–210 К наблюдается резкий рост диэлектрической

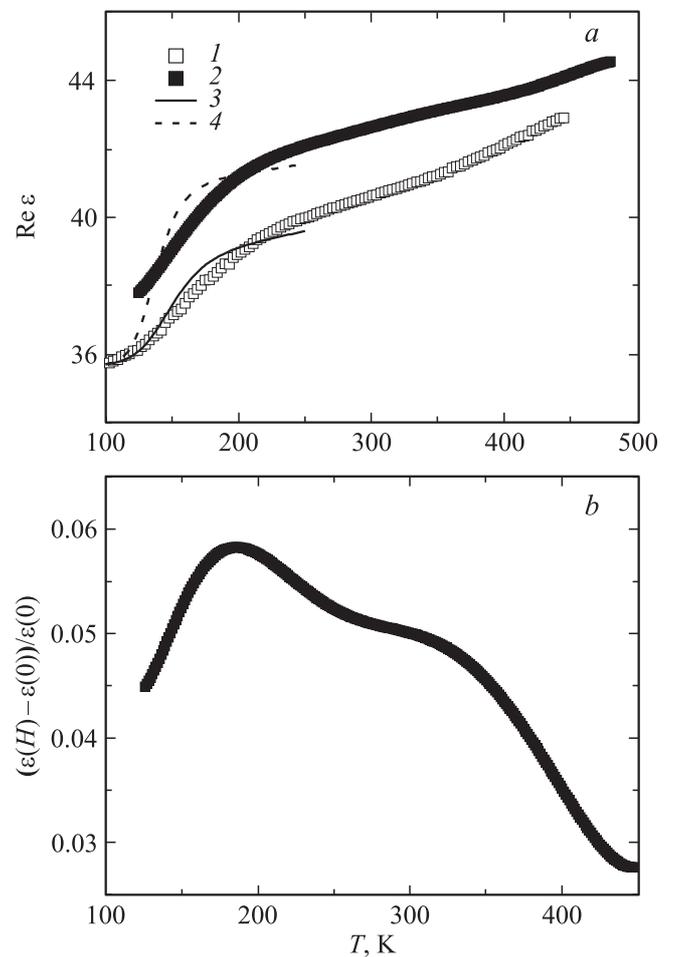


Рис. 6. *a)* Действительная часть диэлектрической проницаемости твердого раствора $Gd_{0.2}Mn_{0.8}S$, измеренной на частоте 10 kHz без поля (1) и в магнитном поле $H = 8$ kOe (2), в зависимости от температуры, а также аппроксимирующая функция $\text{Re } \varepsilon = A / (1 + B \exp(2\Delta E/T)) + \varepsilon_0$ с энергией активации $\Delta E = 0.078$ eV для диэлектрической проницаемости без поля (3) и с энергией активации $\Delta E = 0.091$ eV для диэлектрической проницаемости в магнитном поле (4). *b)* Магнетоемкость в магнитном поле 8 kOe в зависимости от температуры.

проницаемости. В магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$ $\text{Re}(\epsilon(\omega))$ возрастает, и относительное изменение проницаемости $\delta\epsilon_H = (\epsilon(H, T) - \epsilon(0, T))/\epsilon(0, T)$ достигает максимума 6% при $T = 184 \text{ K}$. Резкое уменьшение проницаемости с понижением температуры также описывается в модели замерзания дипольных моментов с энергией активации $\Delta E = 0.078 - 0.091 \text{ eV}$.

Таким образом, для состава $Gd_{0.04}Mn_{0.96}S$ найдено резкое (скачкообразное) уменьшение диэлектрической проницаемости при низких температурах, связанное со структурным искажением решетки. С ростом концентрации ионов гадолиния низкотемпературный максимум мнимой части диэлектрической проницаемости растет и смещается в область высоких температур, так же как и в магнитном поле. Уменьшение диэлектрических потерь в магнитном поле вызвано перераспределением локализованных электронов на t_{2g} -орбиталях и смещением энергии максимума электронной плотности относительно химического потенциала, что приводит к росту энергии активации. Эти результаты хорошо описываются в модели Дебая с замерзанием дипольных моментов. Рост диэлектрической проницаемости в области выше комнатной температуры вызван ростом радиуса делокализации электронов и исчезновением орбитально-зарядового упорядочения. Обнаружено качественное различие температурного поведения магнитоёмкости и магнитосопротивления, что объясняется локализованными и делокализованными электронами.

Список литературы

- [1] M. Fiebig, T. Löttermoser, D. Fröhlich, A.V. Goltsev, R.V. Pisarev. *Nature* **419**, 818 (2002).
- [2] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 593 (2012).
- [3] Г.А. Смоленский, И.Е. Чупис. *УФН* **137**, 415 (1982).
- [4] С.С. Аплеснин, В.В. Кретинин, А.М. Панасевич, К.И. Янушкевич. *ЖЭТФ* **148**, 485 (2015).
- [5] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito. *Nature* **436**, 1136 (2005).
- [6] A. Scaramucci, E. Bousquet, M. Fechner, M. Mostovoy, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 19 (2012).
- [7] J.P. Rivera, H. Schmid. *Ferroelectrics* **161**, 91 (1994).
- [8] С.С. Аплеснин, М.Н. Ситников. *Письма в ЖЭТФ* **100**, 104 (2014).
- [9] C. Aebischer, D. Baeriswyl, R.M. Noack. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 468 (2001).
- [10] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, H.A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl. *Nature* **434**, 364 (2005).
- [11] M.M. Parish, P.B. Littlewood. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 166 602 (2008).
- [12] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl. *Phys. Rev. B* **66**, 052105 (2002).
- [13] G. Catalan. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 102 902 (2006).
- [14] С.С. Аплеснин, Л.И. Рябинкина, О.Б. Романова, В.В. Соколов, А.Ю. Пичугин, А.И. Галяс, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **51**, 661 (2009).
- [15] С.С. Аплеснин. *Магнитные и электрические свойства сильнокоррелированных магнитных полупроводников с четырехспиновым взаимодействием и с орбитальным упорядочением*. Физматлит, М. (2013). 172 с.