

03,05

## Смена знака магнитоемкости в парамагнитной области в катион-замещенном селениде марганца

© С.С. Аплеснин<sup>1,2</sup>, М.Н. Ситников<sup>1</sup>, А.М. Живулько<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: apl@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 27 сентября 2017 г.  
В окончательной редакции 18 октября 2017 г.)

В твердом растворе  $Gd_xMn_{1-x}Se$  ( $x \leq 0.2$ ) проведены измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в интервале частот 1–300 кГц без магнитного поля и в магнитном поле 8 кОе в интервале температур 100–450 К, магнитного момента в поле 8,6 кОе. Обнаружен магнитоемкостный эффект и смена знака магнитоемкости в области комнатных температур в парамагнитной области. Установлена корреляция изменения диэлектрической проницаемости и магнитной восприимчивости по температуре. Магнитоемкость описывается в моделях с орбитальным упорядочением электронов и Максвелла–Вагнера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ N17-32-50080, гранта № 16-52-00045 Бел\_а и государственного задания № 3.5743.2017/6.7.

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45673.286

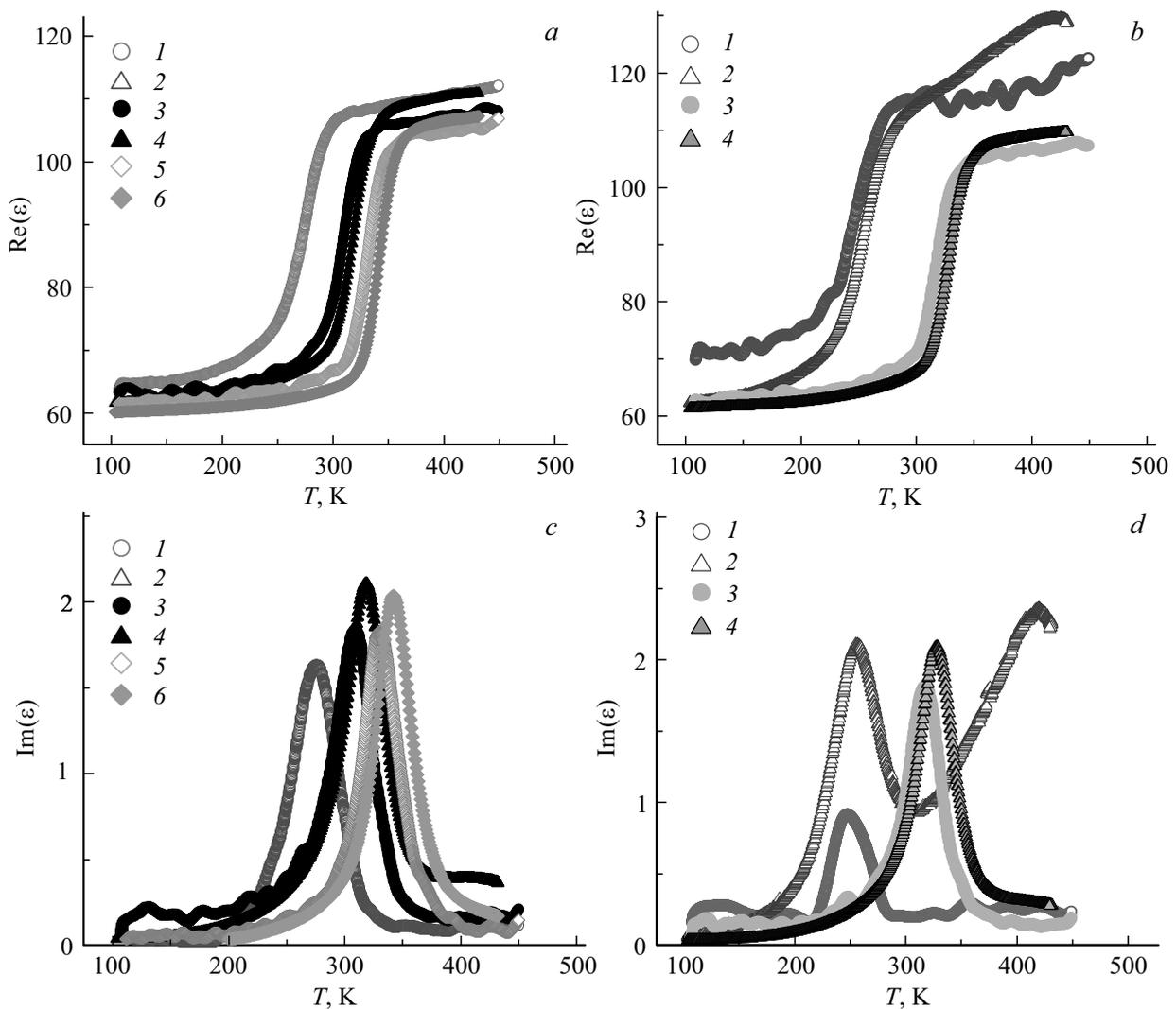
### 1. Введение

Материалы, в которых проявляется взаимосвязь магнитных и электрических свойств [1,2], магнитоэлектрики и мультиферроики [3,4], представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек 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 таким изученным материалам относится феррит висмута  $BiFeO_3$  [5,6]. Эффект гигантской магнитоемкости наблюдался в  $LuFe_2O_4$  [7] при комнатной температуре и объясняется флуктуацией заряда с разной величиной спина в ионах  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в результате снятия вырождения между двумя типами зарядового порядка внешним магнитным полем. Зависимость орбитальных магнитных моментов от полярных искажений, индуцированных под действием электрического поля, дает „ионно-орбитальный“ вклад в магнитоэлектрический отклик [8].

Системы с орбитальным упорядочением характеризуются анизотропным распределением электронной плотности в решетке с отличающимися параметрами интегралов перескока [9,10] и соответственно анизотропией подвижности носителей тока. Поэтому миграционная электронная поляризация также является анизотропной. При наличии орбитального магнитного момента, например у электронов в  $t_{2g}$ -состояниях, анизотропией диэлектрической проницаемости можно управлять магнитным полем.

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 магнитоемкость в отсутствие взаимодействия между магнитной и электрической подсистемами, при условии существования магнитосопротивления в материале [13]. Такие эффекты ясно демонстрируют, что наличие магнитоемкости не достаточно для отнесения этих соединений к мультиферроикам. С другой стороны, магнитоемкость без магнитоэлектрической связи может быть более практичной для технологических применений, так как не требуется существования дальнего магнитного порядка.

Электрически неоднородную систему с орбитальным вырождением можно получить путем замещения двухвалентных ионов марганца трехвалентными ионами гадолиния. Так, исходные соединения селенид марганца и селенид гадолиния относятся соответственно к полупроводникам и вырожденным полуметаллам, электрическое сопротивление которых отличается в  $10^6$ – $10^9$  раз [14]. Селенид гадолиния и селенид марганца имеют антиферромагнитную структуру 2-го типа упорядочения с температурой Нееля  $T_N = 63$  К [15] и  $T_N = 137$  К [16] соответственно. Спин-орбитальное и ян-теллеровское взаимодействия снимают вырождение  $t_{2g}$ -электронных состояний и индуцируют расщепление спектра электронных возбуждений по спину. В результате диэлектри-



**Рис. 1.** Действительная  $\text{Re}(\epsilon)$  (a, b) и мнимая  $\text{Im}(\epsilon)$  (c, d) компоненты диэлектрической проницаемости образца  $\text{Gd}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Se}$  в магнитном поле  $H = 0(1, 3.5)$ ,  $H = 8 \text{ kOe}$  (2, 4, 6) на частотах  $\omega = 5, 50, 300 \text{ kHz}$  (a, c),  $\omega = 1, 100 \text{ kHz}$  (b, d) от температуры.

ческими свойствами можно управлять электрическим и магнитным полями.

Цель данной работы — установить вклад в магнитоемкость от орбитального упорядочения электронов и эффекта Максвелла–Вагнера в спин-неупорядоченной области в твердых растворах  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ .

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Твердые растворы  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$  получены методом твердофазной реакции, описанной в работе [17], из порошков исходных соединений в вакуумированных кварцевых ампулах в однозонной печи сопротивления. Определение фазового состава и кристаллической структуры образцов  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$  проведено при 300 К на рентгеновской установке ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Данные рентгеноструктурного анализа

показали, что синтезированные соединения обладают гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой типа NaCl, типичной для моноселенида марганца. С увеличением степени катионного замещения ( $X$ ) параметр элементарной ячейки  $a$  увеличивается от  $a = 0.5440 \text{ nm}$  для MnSe до  $a = 0.5520 \text{ nm}$  для  $\text{Gd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Se}$  [17].

Емкость 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 пластинчатому конденсатору. Магнитоемкостный эффект  $\delta\epsilon_H = (\text{Re}(\epsilon(H, T)) - \text{Re}(\epsilon(0, T))) / \text{Re}(\epsilon(0, T))$  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 даст возможность определить основные механизмы, определяющие взаимосвязь диэлектрических и магнитных свойств.

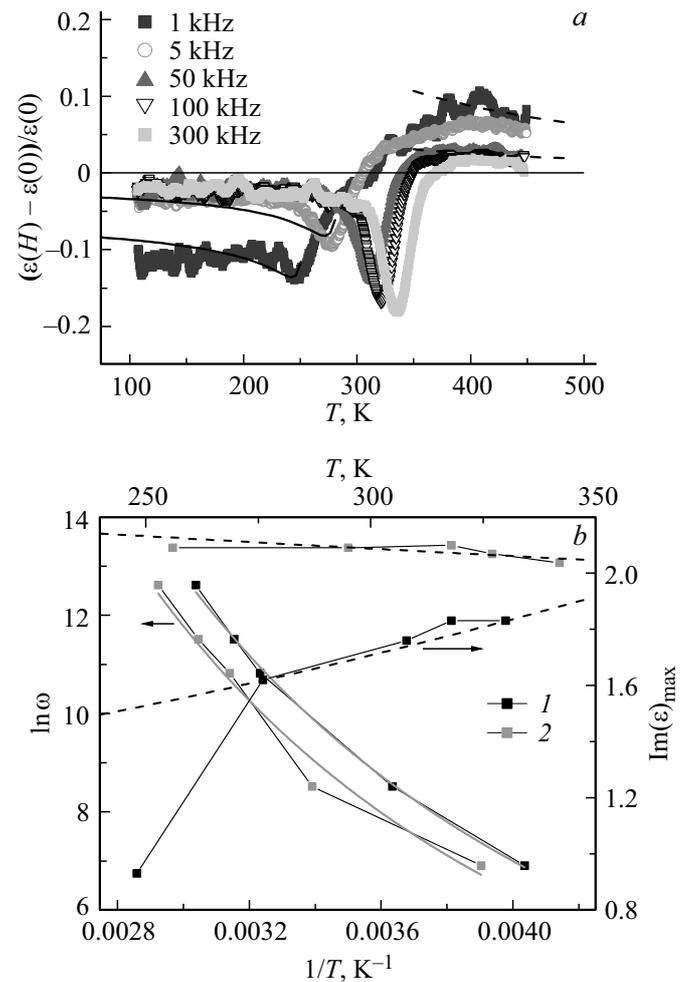
На рис. 1 изображены температурные зависимости действительной  $\text{Re}(\epsilon)$  и мнимой  $\text{Im}(\epsilon) = \text{tg } \delta \text{Re}(\epsilon)$  частей диэлектрической проницаемости образца  $\text{Gd}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Se}$ . В интервале температур 220–330 К реальная часть диэлектрической проницаемости увеличивается в два раза и сдвигается с ростом частоты в сторону высоких температур. Температура максимума диэлектрических потерь возрастает с ростом частоты и описывается нелинейной функцией от логарифма частоты. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости не соответствует моделям Дебая и Коула-Коула, которые описывают диэлектрические свойства однородных систем с экспоненциальной зависимостью релаксации параметра поляризации. Частота диэлектрической релаксации, соответствующая максимуму  $\text{Im}(\epsilon)$ , имеет активационный характер и хорошо описывается функцией  $\ln \omega = A \exp(-\Delta E/kT)$  (рис. 2, *b*), где энергия активации  $\Delta E = 0.051 \text{ eV}$  и экспонента удовлетворяет условию  $\exp(-\Delta E/kT) \ll 1$  при  $T < 350 \text{ K}$ . Ниже этой температуры частоту и время релаксации ( $\tau$ ) представим в виде

$$\omega = B \exp\left(\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right) = B \left(1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)\right);$$

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}. \quad (1)$$

Энергия активации в (1) соответствует энергии полярона ( $\epsilon_p$ ) относительно химического потенциала ( $\mu$ ),  $-\Delta E = \epsilon_p - \mu < 0$ . Время релаксации пропорционально плотности поляронов  $\tau \propto N_p$ . Если энергия полярона превышает химический потенциал  $\epsilon_p > \mu$ , то это полярон дырочного типа  $N_{ph} = A / (1 + \exp(\Delta E/k_B T))$ . Мнимая компонента диэлектрической проницаемости, обусловленная рассеянием поляронов на оптических фонах, пропорциональна  $\text{Im}(\epsilon)_{\text{max}} \propto (N_{pe} + N_{ph})$ . Максимумы диэлектрических потерь увеличиваются с ростом частоты и температуры без магнитного поля и плавно уменьшаются в магнитном поле (рис. 2, *b*) в результате перестройки электронной структуры в магнитном поле. Так, в нулевом поле преобладает спектральный вес поляронов с дырочным типом проводимости с соотношением  $N_{ph}/N_{pe} = 5.5$ , а в магнитном поле с электронным типом  $N_{pe}/N_{ph} = 2.3$ , что качественно описывает экспериментальные результаты (рис. 2, *b*).

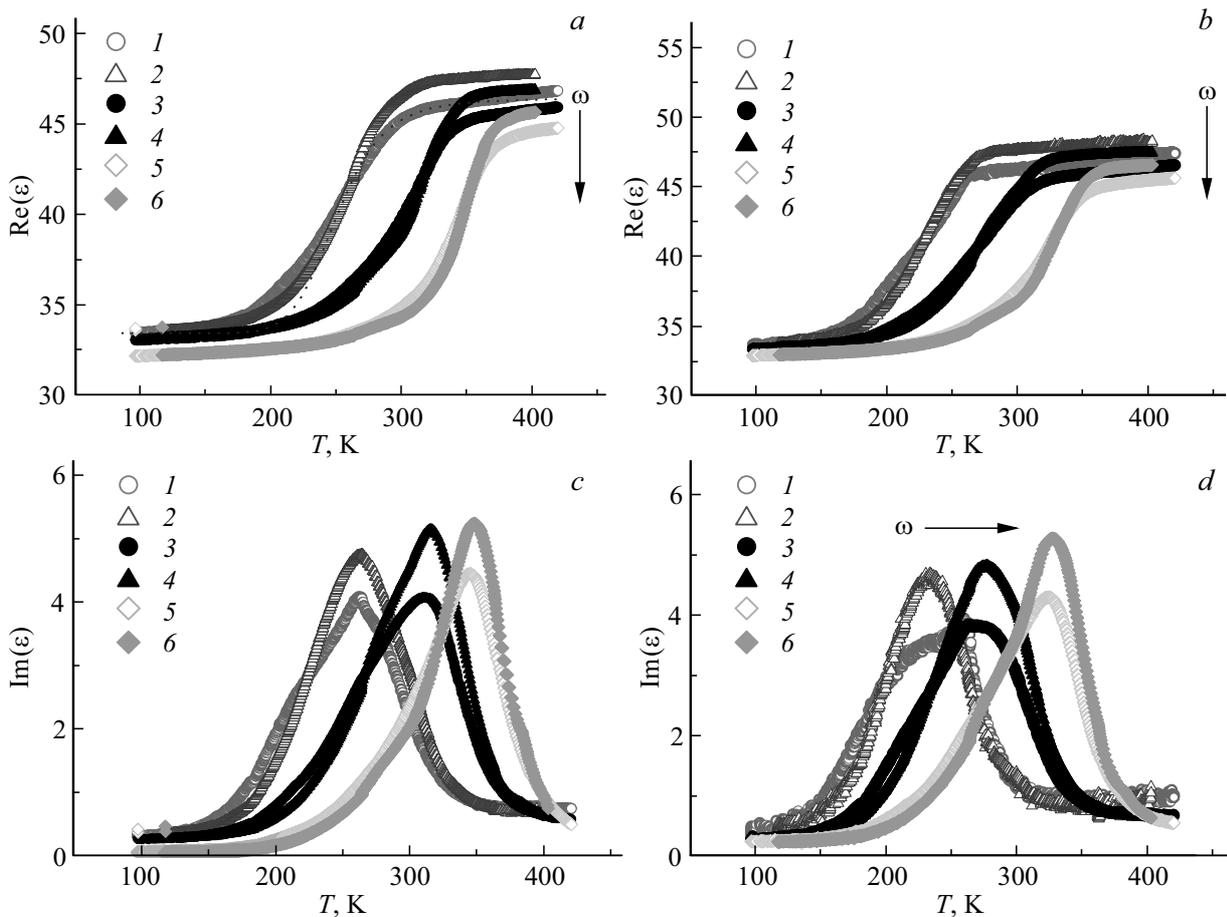
Температура, при которой диэлектрическая проницаемость резко возрастает и наблюдается максимум диэлектрических потерь, сдвигается в область высоких температур в магнитном поле. Энергия активации возрастает на 5% в магнитном поле 8 кОе. Магнитоёмкость



**Рис. 2.** *a*) Магнитоёмкость  $\delta H$  на частотах  $\omega = 1, 5, 50, 100, 300 \text{ kHz}$  в магнитном поле  $H = 8 \text{ kOe}$  для состава с  $x = 0.05$  от температуры. Теоретическое значение магнитоёмкости в модели с орбитальным упорядочением (3) (сплошная линия) и в модели Максвелла–Вагнера (4) с  $\delta\epsilon \sim 1/T^{3/2}$  (пунктирная линия). *b*) Логарифм частоты релаксации от обратной температуры без поля (1) и в магнитном поле  $H = 8 \text{ kOe}$  (2), подгоночная функция (1) (левая ось). Максимум  $\text{Im}(\epsilon)$  от температуры. Подгоночные функции  $\text{Im}(\epsilon)_{\text{max}} = AN_{pe} + BN_{ph}$  (пунктирная линия) (правая ось).

$\delta\epsilon_H = (\text{Re}(\epsilon(H, T)) - \text{Re}(\epsilon(0, T)))/\text{Re}(\epsilon(0, T))$  для состава с  $x = 0.05$  приведена на рис. 2, *a*. При нагревании магнитоёмкость меняет знак и уменьшается с ростом частоты.

С ростом концентрации ионов гадолиния возрастает дисперсия неоднородных электронных состояний и локальных магнитных полей. Температурный интервал диэлектрических потерь увеличивается для состава с  $x = 0.2$  (рис. 3), температуры максимумов мнимой части диэлектрической проницаемости практически не смещаются в магнитном поле, а величина диэлектрических потерь возрастает (рис. 3). В магнитном поле диэлектрическая проницаемость возрастает более резко (рис. 3), в результате магнитоёмкость меняет знак с



**Рис. 3.** Действительная  $\text{Re}(\varepsilon)$  (a,b) и мнимая  $\text{Im}(\varepsilon)$  (c,d) части диэлектрической проницаемости образца  $\text{Gd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Se}$  без поля (1, 3, 5) и в магнитном поле  $H = 8 \text{ kOe}$  (2, 4, 6) на частотах  $\omega = 5, 50, 300 \text{ kHz}$  (a,c),  $\omega = 1, 10, 100 \text{ kHz}$  (b,d) от температуры.

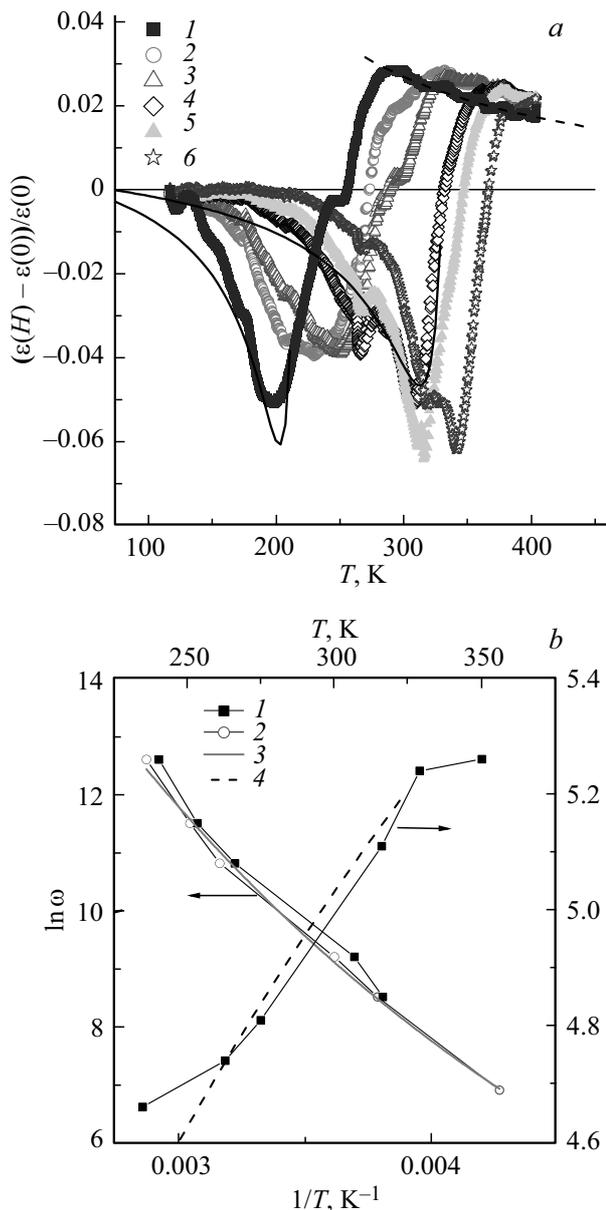
отрицательного значения (5–7)% на положительный (4–5)% в интервале температур (140–400) К (рис. 4, a).

Температуры максимумов диэлектрических потерь возрастают в пределах 1% в магнитном поле и растут с увеличением частоты. Частота релаксации описывается экспоненциальной зависимостью (1) с энергией активации  $\Delta E = 0.035 \text{ eV}$ . Диэлектрические потери связаны с рассеянием поляронов дырочного типа и функция  $\text{Im}(\varepsilon)_{\text{max}} = AN_{\text{ph}}$  удовлетворительно описывает экспериментальные данные (рис. 4, b).

Изменение диэлектрической проницаемости по температуре сопровождается отклонением магнитной восприимчивости от закона Кюри–Вейсса. На рис. 5 представлена обратная величина магнитной восприимчивости от температуры. Выше температуры  $T = 250 \text{ K}$  обратная магнитная восприимчивость хорошо описывается законом Кюри–Вейсса с парамагнитной температурой  $\Theta$ , имеющей отрицательное значение и возрастающей от  $\Theta_P = -350 \text{ K}$  для  $\text{MnSe}$  до  $\Theta_P = -98 \text{ K}$  для  $x = 0.2$ , что свидетельствует об образовании ферромагнитного обмена при замещении марганца гадoliniем. Это уменьшение вызвано локализацией электронов в кластерах с ионами гадoliniия и образованием ферромагнитного

обменного взаимодействия на интерфейсе  $\text{Mn-Gd}$  в результате кинетического обменного взаимодействия.

Эффективный магнитный момент увеличивается с ростом концентрации от  $5.9 \mu_B$  для  $\text{MnSe}$  до  $6.39 \mu_B$  в  $\text{Mn}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{Se}$  (рис. 6, a). Причем величина магнитного момента на (1–3)% больше, по сравнению с линейным ростом  $\mu^{\text{ef}}(x) = (1-x)\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}} + x\mu_{\text{Gd}}^{\text{ef}}$  суммы эффективных моментов ионов марганца и гадoliniия. Снятие вырождения  $\text{tg}_{2g}$  электронных состояний приводит к понижению локальной симметрии кластеров ионов марганца, к изменению  $g$ -фактора и эффективного магнитного момента  $\mu^{\text{ef}} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$ . Концентрация таких кластеров, содержащих ион гадoliniия в окружении ионов марганца с магнитными моментами  $\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}*}$ , равна  $c_g = zx(1-x)^{z-1}$ , и изменение эффективного момента от концентрации сводится к виду  $\mu^{\text{ef}}(x)/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}} = 1 - x - (1-\lambda)c_g + \gamma x$ , где  $\lambda = \mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}*}/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}}$ ,  $\gamma = \mu_{\text{Gd}}^{\text{ef}}/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}} = 1.34$ . Подгоночная функция описывает экспериментальные результаты с параметром  $\lambda = 1.055$ , что соответствует увеличению  $g$ -фактора до 2.11. В неупорядоченной системе индуцируется орбитальный магнитный момент, который взаимодействует со спиновым в результате спин-орбитального взаимодействия.



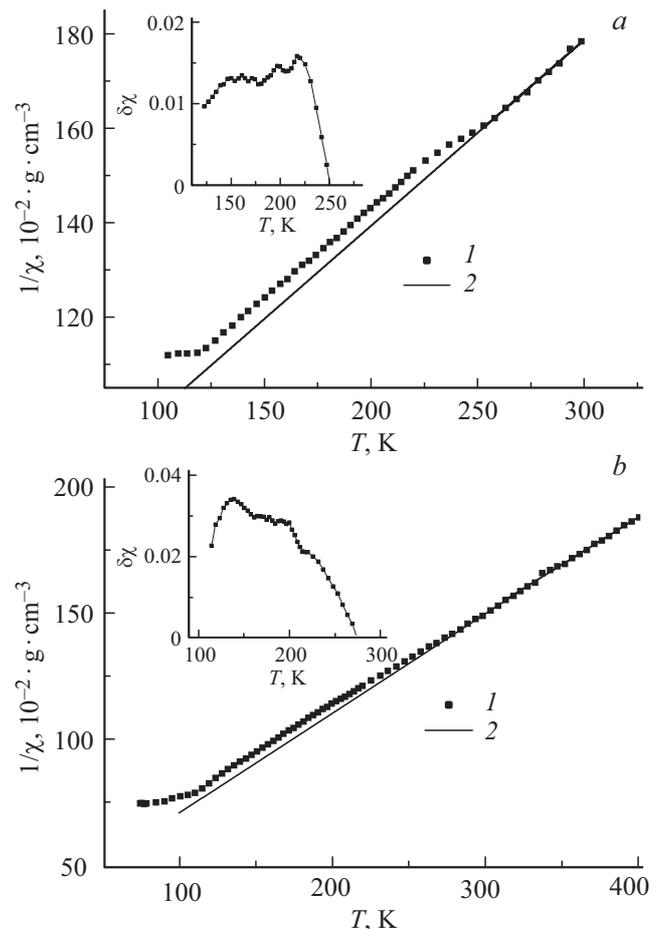
**Рис. 4.** *a)* Магнитоёмкость  $\delta\epsilon_H$  на частотах  $\omega = 1$  (1), 5 (2), 10 (3), 50 (4), 100 (5), 300 (6) kHz в магнитном поле  $H = 8$  kOe для состава с  $x = 0.2$  от температуры. Теоретическое значение магнитоёмкости в  $\text{Gd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Se}$  в модели с орбитальным упорядочением (3) (сплошная линия) и в модели Максвелла–Вагнера (4) с  $\delta\epsilon \sim 1/T^{3/2}$  (пунктирная линия). *b)* Логарифм частоты релаксации от обратной температуры без поля (1) и в магнитном поле  $H = 8$  kOe (2), подгоночная функция (1) (кривая 3) (левая ось). Максимум  $\text{Im}(\epsilon)_{\text{max}}$  от температуры и подгоночная функция  $\text{Im}(\epsilon)_{\text{max}} = AN_{\text{ph}}$  (4) (правая ось) (b).

### 3. Модель

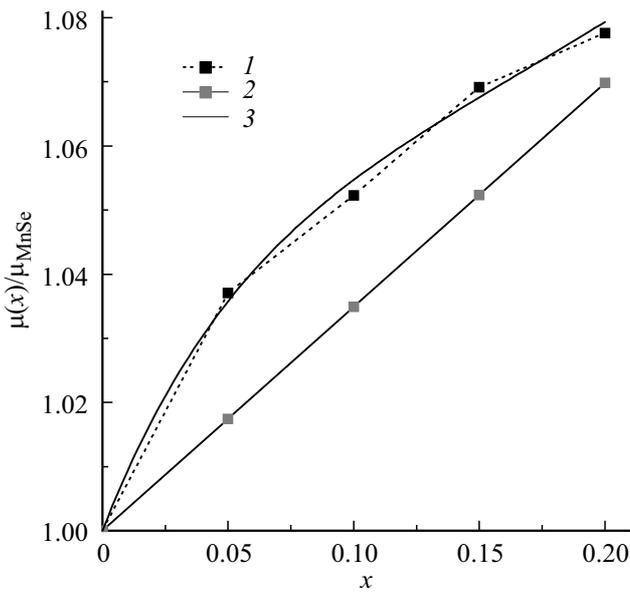
Трехвалентный селенид гадолиния согласно теоретическим расчетам LSDA + U [18] является металлом, зона проводимости которого обусловлена  $5d$ -электронами и верхняя хабардовская подзона  $4f$ -электронов нахо-

дится на 2 eV выше уровня Ферми. Ширина зоны проводимости составляет 8 eV. Замещение двухвалентного марганца трехвалентными ионами гадолиния приводит к электронному допированию и к вырождению  $t_{2g}$  электронных состояний, которое снимается ян-теллеровским и спин-орбитальным взаимодействием. Тип носителей тока в MnSe — дырки, которые взаимодействуют с оптическими модами колебаний и образуют решеточные поляроны, которые закрепляются на интерфейсе Mn–Gd. Пиннингование поляронов понижает локальную симметрию и индуцирует орбитальный магнитный момент на узле. Для манганитов найдено уменьшение диэлектрической проницаемости в результате конденсации одной из компонент трехкратно вырожденной  $T_{1g}$ - моды колебаний в центре или на границах зоны Бриллюэна [19]. Этот механизм приводит к изменению диэлектрической проницаемости в твердом растворе  $\text{Mn}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$ .

Константу спин-орбитального взаимодействия ( $\alpha$ ) для иона в октаэдрическом приближении оценим из соотношения  $\alpha = 2(1 - g/\Delta)$ , где  $\Delta$  — величина расщепления  $t_{2g}$ -состояний, которая для  $3d$ -металлов со структурой



**Рис. 5.** Обратная восприимчивость от температуры для двух составов  $x = 0.05$  (a) и  $0.2$  (b). На вставках — разница магнитных восприимчивостей Кюри–Вейсса (2) и экспериментальных значений (1)  $\delta\epsilon = (\chi^{CW} - \chi^{EX})/\chi^{EX}$  от температуры.



**Рис. 6.** Эффективный магнитный момент катионов  $\mu^{\text{ef}}(x)/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}}$  в твердом растворе  $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$  от концентрации ионов гадолиния: эксперимент (1), сумма эффективных моментов  $\mu^{\text{ef}}(x)/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}} = 1 - x + x\mu_{\text{Gd}}^{\text{ef}}/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}}$  (2) и модельных вычислений  $\mu^{\text{ef}}(x)/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}} = 1 - x - (1 - \lambda)c_g + 1.34x$ , где  $\lambda = \mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}*}/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}}$  (3).

перовскита варьируется в пределах  $\Delta = 0.1 - 0.15$  eV и  $\alpha \sim 10$  meV. Константа одноосной магнитной анизотропии  $D = \alpha^2/\Delta \sim 10^{-3}$  eV и поле анизотропии на порядок меньше обменного поля  $H_A/H_{\text{ex}} = D/zJ \sim 0.1$ . Появление продольной компоненты углового магнитного момента сопровождается магнитной и диэлектрической анизотропией в плоскости, это следует из анизотропного распределения электронной плотности волновых функций электрона. Используем простое соотношение между компонентами диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{xx} > \epsilon_{yy}$  для проекций орбитального магнитного момента  $L_z^2 = +1$  и  $\epsilon_{xx} < \epsilon_{yy}$  для  $L_z = -1$  и  $L_z = 0$ ,  $\epsilon_x = \epsilon_{yy}$ .

Для малых концентраций  $x < x_c$  ( $x_c = 0.17$  — концентрация протекания) основной вклад в магнитные и диэлектрические свойства дадут кластеры ионов гадолиния, в ближайшем окружении которого находятся только ионы марганца. Ниже 250 K в окрестности этих кластеров возникают локальная деформация решетки и замораживание орбитальных магнитных моментов со случайной анизотропией диэлектрической проницаемости. Нанообласти имеют ближний ферромагнитный порядок и изменение ориентации дипольных моментов кластеров ( $M_L$ ) в магнитном поле  $H$  опишем в модели суперпарамагнетика.

Представим энергию суперпарамагнитных частиц в виде  $W = M_L H \cos \theta + M_L H_A \cos(\gamma - \theta)$ , где угол  $\theta$  задает направление магнитного момента относительно магнитного поля, а  $\gamma$  — угол между магнитным полем и полем анизотропии,  $H_A$  — поле анизотропии. Равновесное направление орбитального момента определяется выражением  $\text{tg} \theta = H_A \sin \gamma / (H + H_A \cos \gamma)$ . Изменение

орбитального момента всех частиц в магнитном поле представим в виде

$$M_L^0 \Delta \theta = M_L^0 (\langle \cos \theta \rangle_H - \langle \cos \theta \rangle_0)$$

$$= M_L^0 \left( \sum_i \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{H_A^2 \sin^2 \gamma_i}{(H + H_A \cos \gamma_i)}}} - \frac{1}{1 + \text{tg}^2 \gamma_i} \right). \quad (2)$$

Относительное изменение диэлектрической проницаемости в магнитном поле пропорционально анизотропии диэлектрической проницаемости  $\Delta \epsilon = \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}$  и изменению орбитального момента в магнитном поле:

$$\delta \epsilon = \Delta \epsilon (M_L(H) - M_L(0)) = \Delta \epsilon m_L (1 - T/T_c)^\beta$$

$$\times \left( \sum_i \frac{1}{\sqrt{1 + \sin^2 \gamma_i \left[ \frac{\lambda}{(1 - T/T_{c,B})^2} + \cos \gamma_i \right]^2}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_i}} \right), \quad (3)$$

где  $\lambda = H/H_A$ . В приближении среднего поля намагниченность в области перехода имеет вид  $M = m_L (1 - T/T_c)^\beta$ , где  $\beta = 0.5$ . Поле анизотропии также имеет степенную зависимость:  $H_A = D(1 - T/T_{c,B})^n$ . Для  $x = 0.05$  на частоте  $\omega = 1$  kHz экспериментальные данные по магнитоемкости (рис. 2) удовлетворительно описываются функцией (3) со следующими параметрами: орбитальный момент кластера  $m_L = 0.1$ ,  $\lambda = 0.01$ ,  $n = 1.5$ , температура пиннингования поляронов с образованием орбитального магнитного момента  $T_{c,B} = 252$  K. С ростом частоты температура закрепления решеточных поляронов на интерфейсе Mn–Gd возрастает и минимумы на зависимости  $\delta \epsilon(T)$  качественно описываются функцией (3). При переходе к зонному типу проводимости подвижность носителей тока возрастает и магнитоемкость обусловлена механизмом Максвелла–Вагнера, когда неоднородность смешивает реальные и мнимые моды диэлектрического отклика, продольные и поперечные моды колебаний. Неоднородность также вызывает магнитосопротивление на постоянном токе в результате смешивания холловского сопротивления с продольным сопротивлением, обуславливая линейную зависимость от поля. В 2D-модели двухкомпонентной сильно неоднородной среды с проводимостью  $\sigma_1 = 0$ ,  $\epsilon_1 = \epsilon$  и  $\sigma_2 = \sigma$ ,  $\epsilon_2 = 0$  для случая равных концентраций получено точное выражение для продольной диэлектрической проницаемости [13]:

$$\epsilon_{xx}(\omega) = \epsilon \frac{(1 + i\omega\tau)}{\sqrt{i\omega\tau} \sqrt{(1 + i\omega\tau)^2 - (\omega\tau\beta)^2}}, \quad (4)$$

где  $\beta = \mu H$ , где  $\mu$  — подвижность носителей заряда в магнитном поле. Реальная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости растут в магнитном поле и при  $\omega\tau\beta < 1$ ,  $\omega\tau \approx 1$  зависимость диэлектрической

проницаемости от подвижности и магнитного поля хорошо описывается степенной функцией  $\varepsilon_{xx}(\beta)/\varepsilon = A\beta^{0.7}$ . Из магнетоемкости оценим подвижность носителей в данной модели  $\delta\varepsilon = (\varepsilon_{xx}(\beta) - \varepsilon_{xx}(0))/\varepsilon(0) = 0.6(\mu H)^{0.7}$ , величина которой составляет  $\mu \approx 0.01T^{-1}$  на частоте  $\omega = 1$  kHz. При температуре выше 250 К сохраняется ближний орбитальный порядок и магнетоемкость обусловлена двумя конкурирующими механизмами: уменьшением диэлектрической проницаемости в магнитном поле в результате усиления корреляций орбитальных магнитных моментов электронов и ростом  $\varepsilon$  за счет эффекта Максвелла–Вагнера. Подвижность носителей заряда уменьшается при высоких температурах  $T > 350$  К за счет рассеяния на фононах согласно степенной функции  $\mu = A/T^{3/2}$ . Магнетоемкость, обусловленная изменением подвижности, удовлетворительно описывает экспериментальные результаты (рис. 2).

Для концентраций, превышающих концентрацию протекания  $x > x_c$ , на интерфейсе Mn–Gd образуется дальний орбитальный порядок, результирующий орбитальный магнитный момент которого отличен от нуля. Основной вклад в магнетоемкость обусловлен анизотропией диэлектрической проницаемости в окрестности интерфейса Gd–Mn, которая регулируется магнитным полем за счет спин-орбитальной связи. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются функцией (3) с параметрами:  $\beta = 0.33$ ,  $n = 2$ ,  $M_L(0) = 0.025$ . При более высоких температурах  $T > 250$  К магнетоемкость вызвана уменьшением подвижности носителей тока  $\delta\varepsilon(T) = A/T^{3/2}$  в результате рассеяния их на фононах.

#### 4. Заключение

В твердых растворах  $Gd_xMn_{1-x}S$  обнаружен магнетоемкостный эффект при температурах, в несколько раз превышающих температуру Нееля, со сменой знака по температуре. Логарифм частоты релаксации диэлектрических потерь экспоненциально растет при нагревании и зависит от магнитного поля. Найден нелинейный рост эффективного магнитного момента от концентрации, обусловленный вкладом орбитального магнитного момента ионов марганца вблизи интерфейса Mn–Gd. Установлена корреляция температур, при которых магнитная восприимчивость увеличивается, а диэлектрическая проницаемость уменьшается.

Экспериментальные данные объясняются в модели с орбитальным упорядочением. При температуре ниже температуры Дебая поляроны пиннингуются на интерфейсе с появлением орбитального магнитного момента на узле и анизотропии диэлектрической проницаемости. Для концентраций ионов гадолиния, меньших концентрации протекания, образуется орбитальное „стекло“, а для более высоких концентраций индуцируется дальний орбитальный порядок на интерфейсе. Изменение орбитальных корреляций магнитного углового момента в магнитном поле меняет анизотропию диэлек-

трической проницаемости. Делокализация электронов и переход к зонному типу проводимости приводит к положительной магнетоемкости в результате эффекта Максвелла–Вагнера.

#### Список литературы

- [1] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [2] R.J. Zeches, M.D. Rossell, J.X. Zhang, A.J. Hatt, Q. He, C.H. Yang. *Science* **326**, 977 (2009).
- [3] A. Nicola Spaldin, Sang-Wook Cheong, Ramamoorthy Ramesh. *Physics Today* **63**, 38 (2010).
- [4] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *УФН* **182**, 583 (2012).
- [5] J.C. Yang, Q. He, S.J. Suresha, C.Y. Kuo, C.Y. Peng, R.C. Haislmaier, M.A. Motyka. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 247606 (2012).
- [6] А.К. Звездин, А.П. Пятаков. *УФН*, **179**, 897 (2009).
- [7] T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano, T. Nagata, H. Okazaki, T. Yokoya, S. Wakimoto, K. Kakurai, N. Ikeda. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 117602 (2013).
- [8] A. Scaramucci, E. Bousquet, M. Fechner, M. Mostovoy, N.A. Spaldin. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 197203 (2012).
- [9] М.Ю. Каган, К.И. Кугель. *УФН* **171**, 577 (2001).
- [10] K.I. Kugel, A.L. Rakhmanov, A.O. Sboychakov, D.I. Khomskii. *Phys. Rev. B* **78**, 155113 (2008).
- [11] J.C. Maxwell. *Treatise on Electricity and Magnetism*, 3rd ed. Dover, N.Y. (1991).
- [12] G. Catalan. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 102902 (2006).
- [13] M.M. Parish, P.B. Littlewood. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 166602 (2008).
- [14] M. Prasad, A.K. Pandit, T.H. Ansari, R.A. Singh. *Mater. Chem. Phys.* **30**, 13 (1991).
- [15] M.M.R. Costa, M.J.M de Almeida, W.J. Nuttall, W.G. Stirling, C.C. Tang, J.B. Forsyth, M.J. Cooper. *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 2425 (1996).
- [16] С.С. Аплеснин, О.Б. Романова, М.В. Горев, А.Д. Васильев, О.Ф. Демиденко, Г.И. Маковецкий, К.И. Янушкевич. *ФТТ* **7**, 1296 (2012).
- [17] С.С. Аплеснин, А.М. Живулько, К.И. Янушкевич. В кн.: *Перспективные материалы и технологии*. Витебск (2017). С. 256–279.
- [18] Dipta Bhanu Ghosh, Molly De, S.K. De. *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 7095 (2003).
- [19] I. Fedorov, J. Lorenzana, P. Dore, G. De Marzi, P. Maselli, P. Calvani, S.-W. Cheong, S. Koval, R. Migoni. *Phys. Rev. B* **60**, 11 875 (1999).