

03,05

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

© С.С. Аплеснин^{1,2}, М.Н. Ситников¹, А.М. Живулько³

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

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

³ 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 kHz без магнитного поля и в магнитном поле 8 kOe в интервале температур 100–450 K, магнитного момента в поле 8.6 kOe. 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/FIT.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 $T_N = 63$ K [15] и $T_N = 137$ K [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-

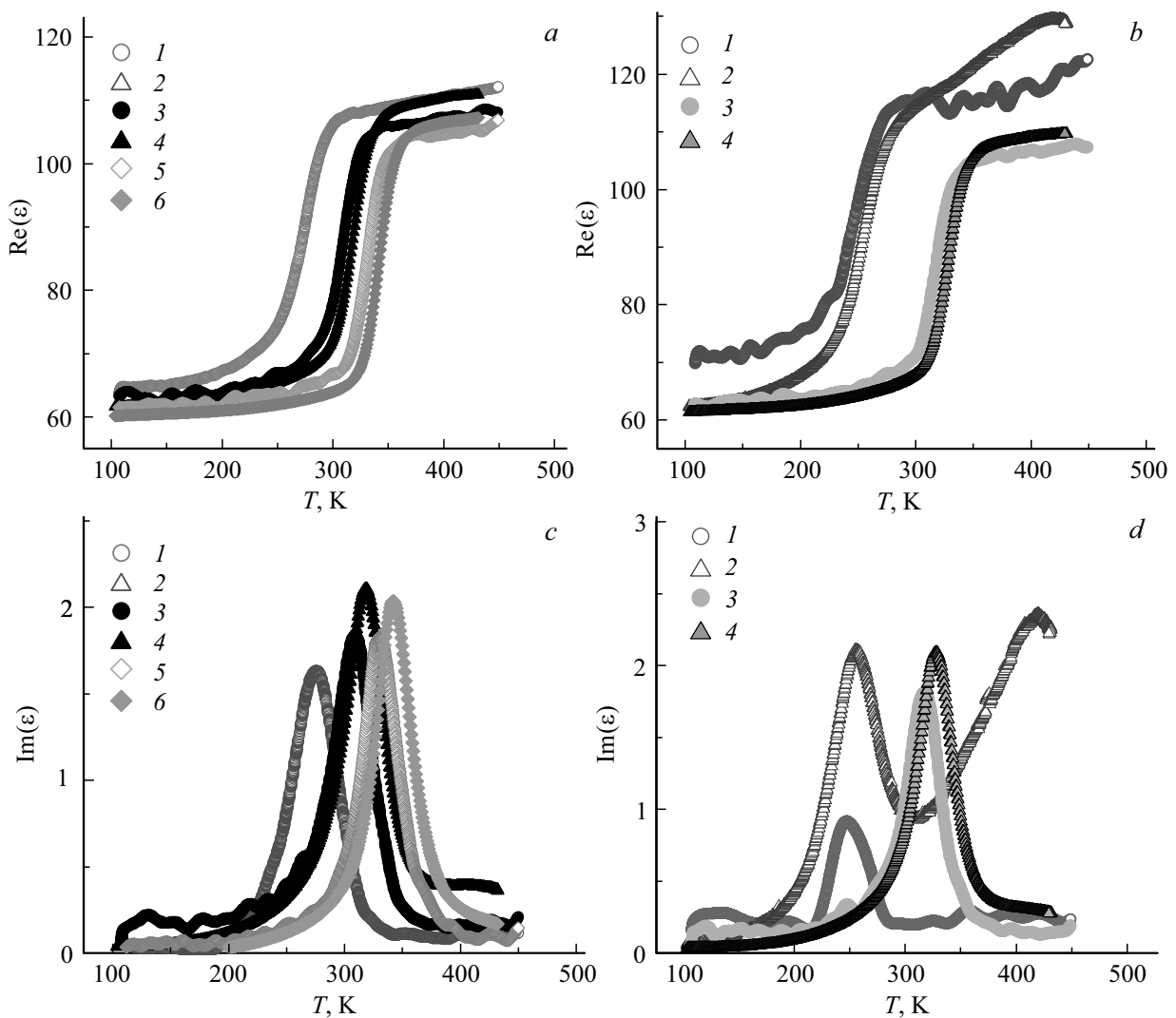


Рис. 1. Действительная $\text{Re}(\epsilon)$ (a, b) и мнимая $\text{Im}(\epsilon)$ (c, d) компоненты диэлектрической проницаемости образца $\text{Gd}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Se}$ в магнитном поле $H = 0(1, 3.5)$, $H = 8 \text{ kOe}$ (2, 4, 6) на частотах $\omega = 5, 50, 300 \text{ kHz}$ (a, c), $\omega = 1, 100 \text{ kHz}$ (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 плоскому 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 (τ) 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 (ϵ_p) относительно химического потенциала (μ), $-\Delta E = \epsilon_p - \mu < 0$. 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

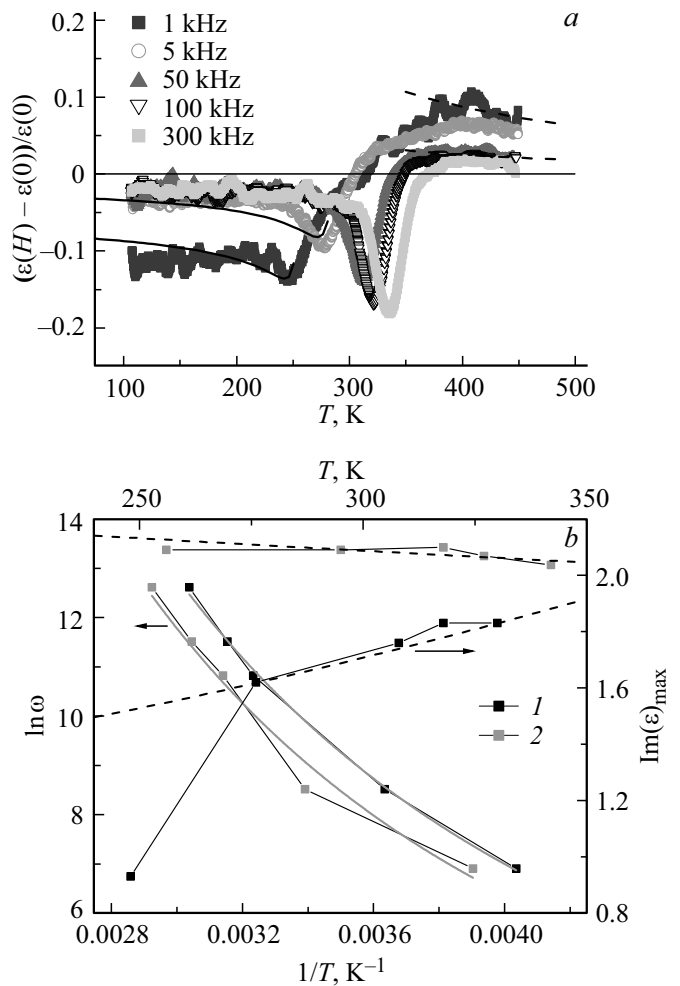


Рис. 2. *a*) Магнитоёмкость δH на частотах $\omega = 1, 5, 50, 100, 300 \text{ kHz}$ в магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$ для состава с $x = 0.05$ от температуры. Теоретическое значение магнитоёмкости в модели с орбитальным упорядочением (3) (сплошная линия) и в модели Максвелла–Вагнера (4) с $\delta \epsilon \sim 1/T^{3/2}$ (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

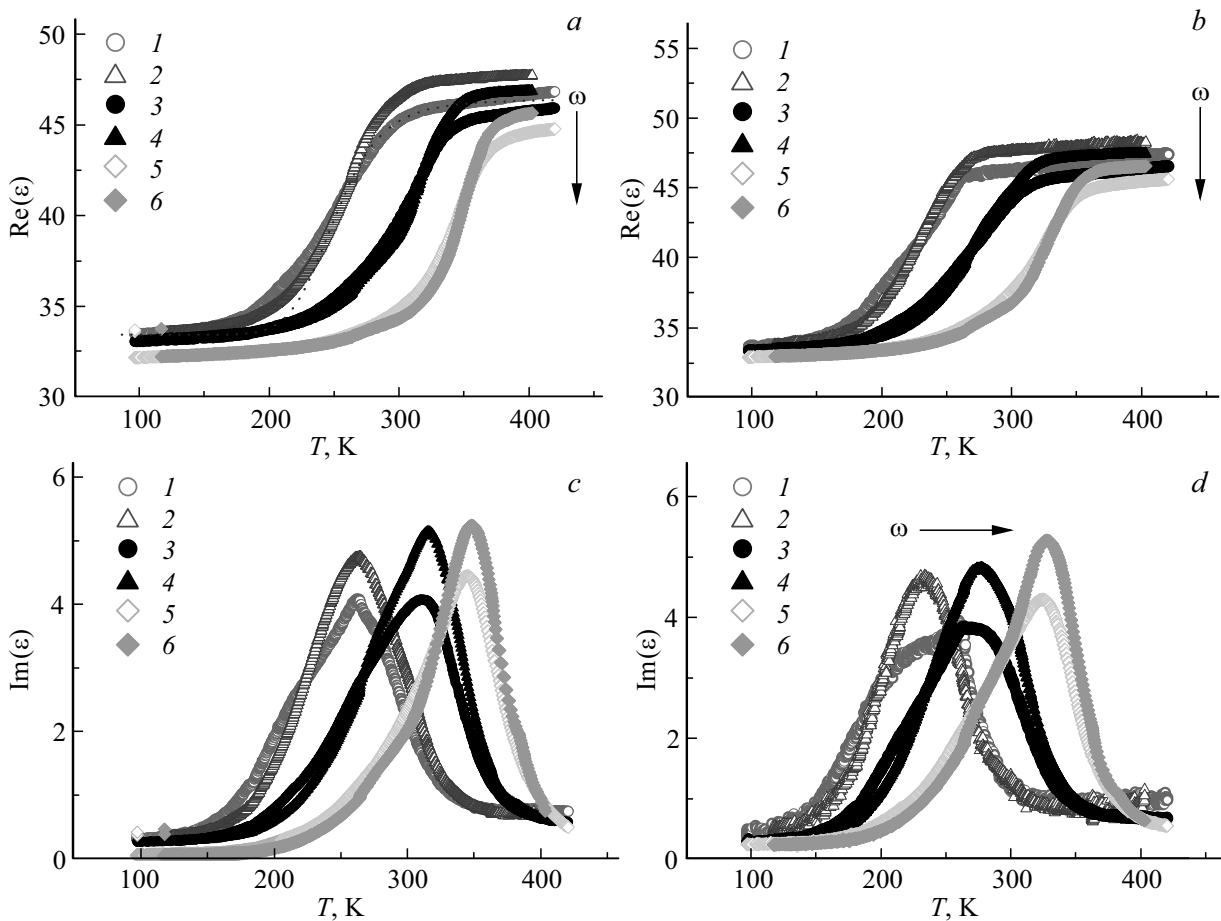


Рис. 3. Действительная $\text{Re}(\varepsilon)$ (*a, b*) и мнимая $\text{Im}(\varepsilon)$ (*c, d*) части диэлектрической проницаемости образца $\text{Gd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Se}$ без поля (1, 3, 5) и в магнитном поле $H = 8 \text{ kOe}$ (2, 4, 6) на частотах $\omega = 5, 50, 300 \text{ kHz}$ (*a, 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 Θ , имеющей отрицательное значение и возрастающей от $\Theta_P = -350 \text{ K}$ для 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 Mn-Gd в результате кинетического обменного взаимодействия.

Эффективный магнитный момент увеличивается с ростом концентрации от $5.9 \mu_B$ для 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 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.

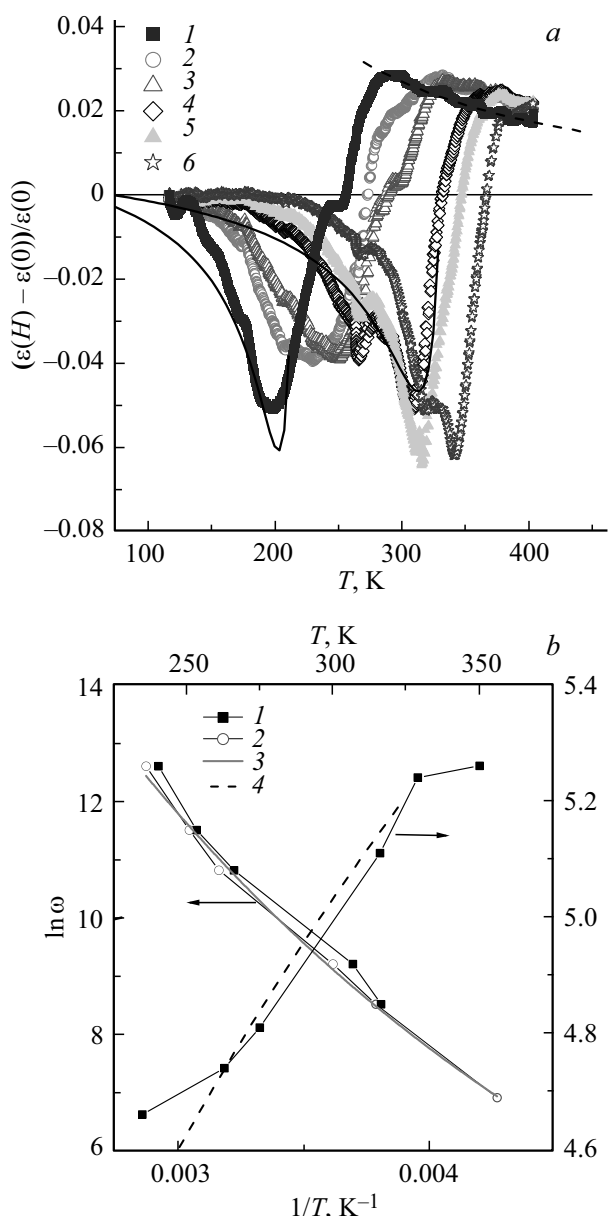


Рис. 4. *a)* Магнитоёмкость $\delta\epsilon_H$ на частотах $\omega = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 50 (4), 100 (5), 300 (6) kHz в магнитном поле $H = 8$ kOe для состава с $x = 0.2$ от температуры. Теоретическое значение магнитоёмкости в $Gd_{0.2}Mn_{0.8}Se$ в модели с орбитальным упорядочением (3) (сплошная 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 $Im(\epsilon)_{max}$ от температуры и подгоночная функция $Im(\epsilon)_{max} = AN_{ph}$ (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 $Mn_{1-x}Gd_xSe$.

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

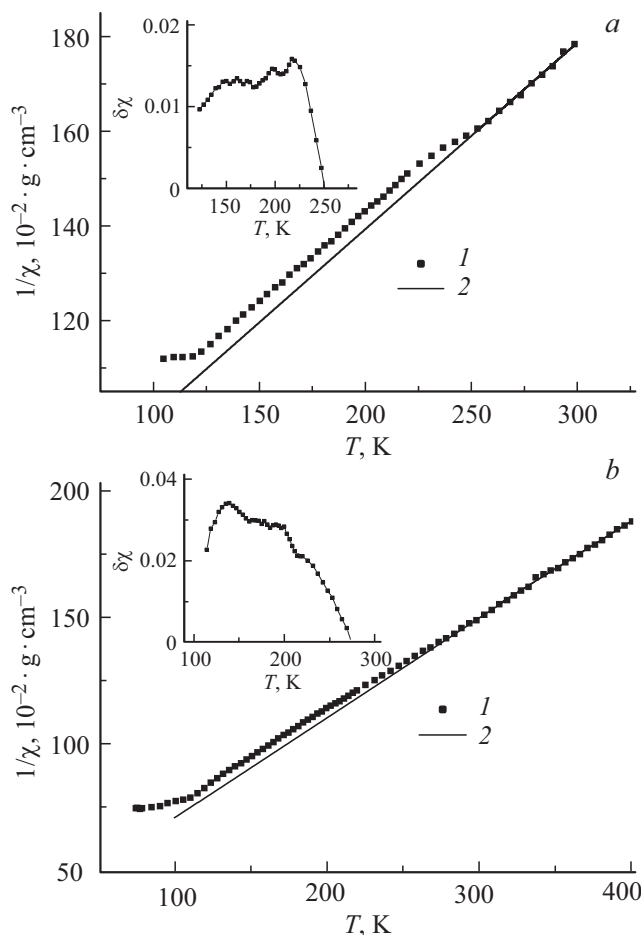


Рис. 5. Обратная восприимчивость от температуры для двух составов $x = 0.05$ (a) и 0.2 (b). На вставках — разница магнитных восприимчивостей Кюри–Вейсса (2) и экспериментальных значений (1) $\delta\epsilon = (\chi^{CW} - \chi^{EX})/\chi^{EX}$ от температуры.

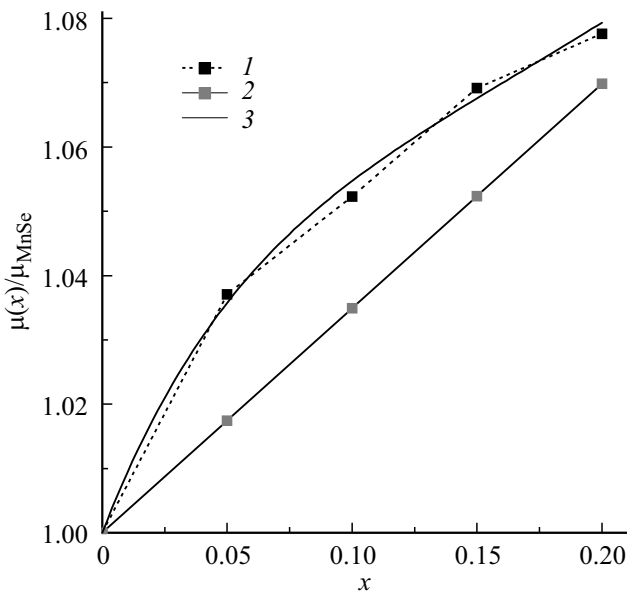


Рис. 6. Эффективный магнитный момент катионов $\mu^{\text{ef}}(x)/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}}$ в твердом растворе $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ от концентрации ионов гадолиния: эксперимент (1), сумма эффективных моментов $\mu^{\text{ef}}(x)/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}} = 1 - x + x\mu_{\text{Gd}}^{\text{ef}}/\mu_{\text{Mn}}^{\text{ef}}$ (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 $L_z = +1$ 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 θ задает направление магнитного момента относительно магнитного поля, а γ — 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

$$M_L^0 \Delta \theta = M_L^0 (\langle \cos \theta \rangle_H - \langle \cos \theta \rangle_0) = M_L^0 \left(\sum_i \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{H_A^2 \sin^2 \gamma_i}{(H + H_A \cos \gamma_i)^2}}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \text{tg}^2 \gamma_i}} \right). \quad (2)$$

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 μ — 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 $\epsilon_{xx}(\beta)/\epsilon = A\beta^{0.7}$. Из магнетоемкости оценим подвижность носителей в данной модели $\delta\epsilon = (\epsilon_{xx}(\beta) - \epsilon_{xx}(0))/\epsilon(0) = 0.6(\mu H)^{0.7}$, 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 ϵ 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 $\delta\epsilon(T) = A/T^{3/2}$ 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).