

УДК 537.312:538.911'956

Doi: 10.31772/2712-8970-2024-25-1-157-166

**Для цитирования:** Магнитоемкость в сульфидах марганца с редкоземельным замещением  $Mn_{1-x}Re_xS$  / А. М. Харьков, О. Н. Бандурина, С. С. Аплеснин, Е. Г. Воронова // Сибирский аэрокосмический журнал. 2024. Т. 25, № 1. С. 157–166. Doi: 10.31772/2712-8970-2024-25-1-157-166.

**For citation:** Kharkov A. M., Bandurina O. N., Aplesnin S. S., Voronova E. G. [Magnetic capacity in manganese sulfides with rare earth substitution  $Mn_{1-x}Re_xS$ ]. *Siberian Aerospace Journal*. 2024, Vol. 25, No. 1, P. 157–166. Doi: 10.31772/2712-8970-2024-25-1-157-166.

## Магнитоемкость в сульфидах марганца с редкоземельным замещением $Mn_{1-x}Re_xS$

А. М. Харьков\*, О. Н. Бандурина, С. С. Аплеснин, Е. Г. Воронова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева  
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

\*E-mail: khark.anton@mail.ru

*Исследуются поликристаллические образцы  $Mn_{1-x}Gd_xS$  и  $Mn_{1-x}Yb_xS$  с концентрацией  $x = 0,2$  вблизи концентрации протекания ионов по ГЦК решетки с целью определения флуктуации валентности иона иттербия на диэлектрические свойства. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери определены из измерения емкости и тангенса угла потерь в диапазоне частот  $10^2$ – $10^6$  Гц при температурах 80–500 К без магнитного поля и в магнитном поле. Магнитоемкость и диэлектрические потери в магнитном поле образца определялись из относительного изменения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образца в магнитном поле  $H = 12$  кЭ, приложенном параллельно обкладкам конденсатора. Обнаружен интервал температур с резким ростом диэлектрической проницаемости и максимумом диэлектрических потерь, который смещается с ростом частоты и магнитного поля. Найдено в  $Mn_{1-x}Yb_xS$  увеличение диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь в магнитном поле выше 170 К. Рост диэлектрических потерь объясняется увеличением времени релаксации в результате локальных деформаций вблизи ионов иттербия при флуктуациях валентности. Определен механизм уменьшения реактивного сопротивления в магнитном поле в  $Mn_{1-x}Yb_xS$  при низких частотах за счет емкости и при высоких частотах за счет индуктивности. В соединении  $Mn_{0,8}Gd_{0,2}S$  мнимая часть диэлектрической проницаемости имеет два максимума. Низкотемпературный максимум сдвигается в магнитном поле в сторону высоких температур и описывается в модели локализованных электронов с замерзанием дипольных моментов. Диэлектрические потери уменьшаются в магнитном поле. Магнитоемкость уменьшается на порядок в  $Mn_{0,8}Gd_{0,2}S$  по сравнению с  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$ . Диэлектрическая проницаемость в обоих соединениях описывается в модели Дебая с активационной зависимостью времени релаксации от температуры, где энергии активации отличаются для ионов иттербия и гадолиния.*

*Ключевые слова:* магнитоемкость, полупроводники, модель Дебая.

## Magnetic capacity in manganese sulfides with rare earth substitution $Mn_{1-x}Re_xS$

A. M. Kharkov\*, O. N. Bandurina, S. S. Aplesnin, E. G. Voronova

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology  
31, Krasnoyarskii rabochii prospekt, Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

\*E-mail: khark.anton@mail.ru

*Polycrystalline samples  $Mn_{1-x}Gd_xS$  and  $Mn_{1-x}Yb_xS$  with a concentration  $x = 0.2$ , near the concentration of ion flow through the fcc lattice, are studied in order to determine fluctuations in the valence of the ytterbium ion on dielectric properties. Dielectric constant and dielectric losses were determined from measurements of capacitance and loss tangent in the frequency range  $10^2$ – $10^6$  Hz at temperatures of 80–500 K without a magnetic field and in a magnetic field. The magnetic capacity and dielectric losses in the magnetic field of the sample were determined from the relative change in the real and imaginary parts of the dielectric constant of the sample in a magnetic field  $H = 12$  kOe applied parallel to the capacitor plates. A temperature range with a sharp increase in dielectric constant and with a maximum dielectric loss has been discovered, which shifts with increasing frequency and magnetic field. An increase in dielectric constant and dielectric losses in a magnetic field above 170 K was found in  $Mn_{1-x}Yb_xS$ . The increase in dielectric losses is explained by an increase in relaxation time, as a result of local deformations near ytterbium ions during valence fluctuations. The mechanism for reducing reactance in a magnetic field in  $Mn_{1-x}Yb_xS$  at low frequencies due to capacitance, and at high frequencies due to inductance, has been determined. In the  $Mn_{0.8}Gd_{0.2}S$  compound, the imaginary part of the dielectric constant has two maxima. The low-temperature maximum shifts in a magnetic field towards high temperatures and is described in the model of localized electrons with freezing of dipole moments. Dielectric losses decrease in a magnetic field. The magnetic capacity decreases by an order of magnitude in  $Mn_{0.8}Gd_{0.2}S$  compared to  $Mn_{0.8}Yb_{0.2}S$ . The dielectric constant in both compounds is described in the Debye model with the activation dependence of the relaxation time on temperature, where the activation energies differ for ytterbium and gadolinium ions.*

*Keywords: magnetic capacity, semiconductors, Debye model.*

## **Введение**

В космических аппаратах электроника функционирует в экстремальных условиях с перепадом температур в сотни градусов. Необходимо найти материалы, например, на основе мультиферроиков, которые смогут проявить стабильность работы в этих условиях.

Материалы, в которых проявляется взаимосвязь магнитных и электрических свойств, магнитоэлектрики и мультиферроики, представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1–4]. 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 [5; 6]. К таким изученным материалам относится феррит висмута  $BiFeO_3$  [7–9]. Эффект гигантской магнитоемкости наблюдается в  $LuFe_2O_4$  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 [10].

Магнитоемкость в электрически неоднородной среде может быть обусловлена эффектом Максвелла – Вагнера [11–14] в результате тензорного характера взаимодействия носителей тока с магнитным и электрическим полем и смешивания продольных и поперечных компонент проводимости. В модели магнитоемкость положительна при условии, что размер электрической неоднородности на порядок превышает длину свободного пробега электрона, время изменения  $1/\omega$  превышает время рассеяния и матрица является диэлектрической [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 существование дальнего магнитного порядка.

Диэлектрическая проницаемость и ее отклик на магнитное поле зависят от степени электрической неоднородности, которую можно менять в результате нестехиометрического замещения в сульфиде марганца, например, ионами гадолиния с нулевым орбитальным магнитным моментом и тулия, орбитальный момент которого обуславливает электрическую поляризуемость иона [15–19]. Кроме того, ион иттербия относится к элементам с переменной валентностью [20–23], флуктуации валентности которого дадут дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость и импеданс [24–26].

Цель исследования – установить влияние катионного замещения на электрическую поляризацию, отклик диэлектрических характеристик и диэлектрических потерь на магнитное поле при электронном допировании полупроводников.

### Рентгеноструктурный анализ и методика

Исследовались поликристаллические образцы  $Mn_{1-x}Gd_xS$  и  $Mn_{1-x}Yb_xS$  с концентрацией  $x = 0,2$ , вблизи концентрации протекания ионов по ГЦК решетки. Согласно рентгеноструктурным данным, образцы имеют ГЦК тип решетки, аналогичный исходным сульфидным соединениям [27]. На рис. 1 представлена рентгенограмма образцов.

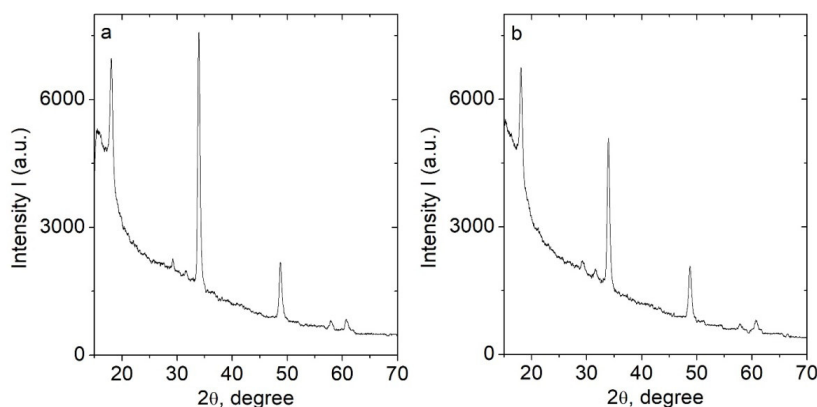


Рис. 1. Рентгеновская дифракционная картина образцов  $Mn_{0,85}Yb_{0,15}S$  (a) и  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$  (b) при комнатной температуре

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of  $Mn_{0,85}Yb_{0,15}S$  (a) and  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$  (b) samples at room temperature

Сульфид гадолиния имеет металлический тип проводимости, сульфид иттербия относится к полупроводникам со щелью в спектре электронных возбуждений. Под действием внешнего давления щель закрывается и YbS проявляет металлические свойства. С ростом числа электронов незаполненные  $4f$  уровни ближе перемещаются к энергии Ферми, что приводит к изменению электронных свойств. Смещение  $4f$  уровня к энергии Ферми происходит в тяжелых редкоземельных элементах от GdS к YbS, где  $4f$  уровень пересекает дно зоны и находится в запрещенной щели [28–32].

Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери определены из измерения емкости и тангенса угла потерь, измеренных на приборе АМ-3028 анализатор компонентов в диапазоне частот  $10^2$ – $10^6$  Гц при температурах 80–500 К. Магнитоёмкость  $\delta(\text{Re}(\epsilon))$  и диэлектрические потери в магнитном поле образца определялись как

$$\delta(\text{Re}(\epsilon)) = \frac{(\text{Re}(\epsilon(H)) - \text{Re}(\epsilon(0)))}{\text{Re}(\epsilon(0))}; \quad \delta(\text{Im}(\epsilon)) = \frac{(\text{Im}(\epsilon(H)) - \text{Im}(\epsilon(0)))}{\text{Im}(\epsilon(0))}, \quad (1)$$

где  $\text{Re}(\epsilon(H))$  и  $\text{Im}(\epsilon(H))$  – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости образца в магнитном поле  $H = 12$  кЭ, приложенном параллельно обкладкам конденсатора, а  $\text{Re}(\epsilon(0))$  находится в нулевом магнитном поле. Для предотвращения токов утечки между образцом и обкладками конденсатора помещался слой слюды толщиной несколько микрометров.

### Результаты и обсуждения

На рис. 2 приведены компоненты диэлектрической проницаемости от температуры для  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$ . В интервале температур 160–180 К диэлектрическая проницаемость резко возрастает, а диэлектрические потери имеют максимум, который смещается от  $T = 166$  К к  $T = 190$  К

с увеличением частоты от 10 до 100 кГц. При нагревании диэлектрическая проницаемость в магнитном поле увеличивается выше 170 К (рис. 2, *b*), диэлектрические потери также возрастают в несколько раз. Рост диэлектрических потерь может быть вызван увеличением времени релаксации либо ростом проводимости в магнитном поле. Измерение активной и реактивной компонент импеданса частично отвечает на этот вопрос.

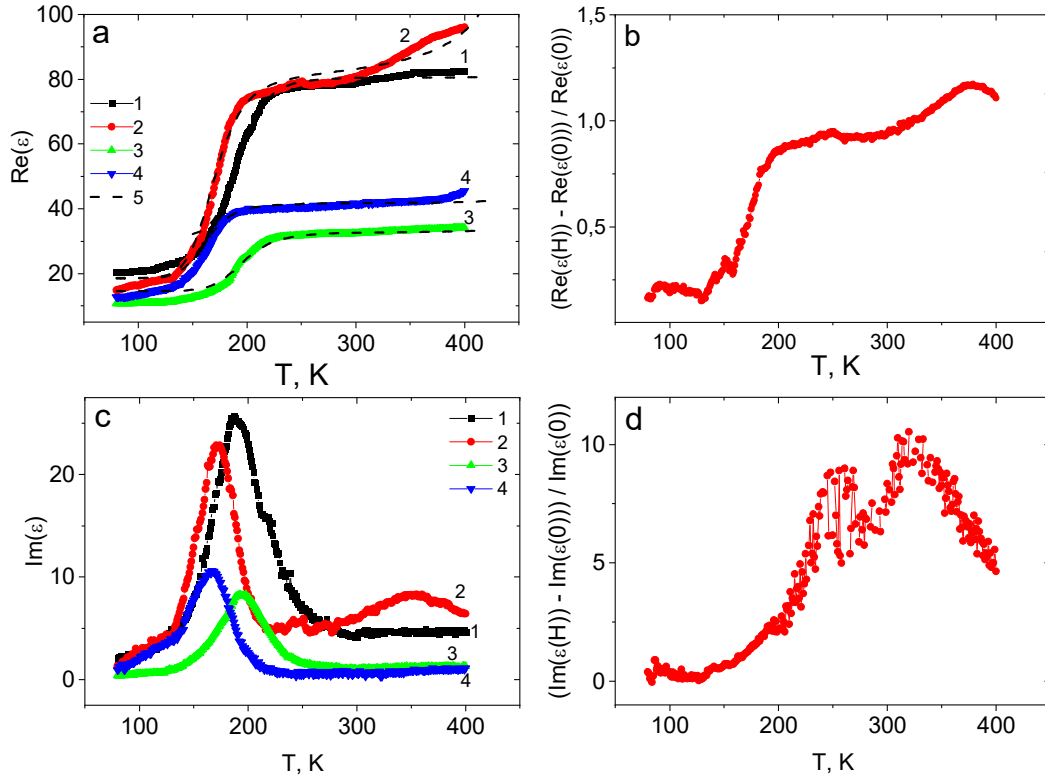


Рис. 2. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости для образца  $Mn_{0.8}Yb_{0.2}S$ , измеренная в нулевом магнитном поле на частотах 100 кГц (3), 10 кГц (4) и в магнитном поле  $H = 8$  кЭ на частотах 100 кГц (1), 10 кГц (2). Теоретические расчеты в модели Дебая – пунктирные линии (5) (a). Относительное изменение действительной части диэлектрической проницаемости в магнитном поле  $H = 8$  кЭ на частоте 10 кГц (b). Температурная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости для образца  $Mn_{0.8}Yb_{0.2}S$ , измеренная в нулевом магнитном поле на частотах 100 кГц (3), 10 кГц (4) и в магнитном поле  $H = 8$  кЭ на частотах 100 кГц (1), 10 кГц (2) (c). Относительное изменение мнимой части диэлектрической проницаемости в магнитном поле  $H = 8$  кЭ на частоте 10 кГц (d)

Fig. 2. Temperature dependence of the real part of the dielectric constant for the  $Mn_{0.8}Yb_{0.2}S$  sample measured in a zero magnetic field at frequencies 100 kHz (3), 10 kHz (4) and in a magnetic field  $H = 8$  kOe at frequencies 100 kHz (1), 10 kHz (2). Theoretical calculations in the Debye model – dotted lines (5) (a). Relative change in the real part of the dielectric constant in a magnetic field  $H = 8$  kOe at frequency 10 kHz (b). Temperature dependence of the imaginary part of the dielectric constant for the  $Mn_{0.8}Yb_{0.2}S$  sample measured in a zero magnetic field at frequencies 100 kHz (3), 10 kHz (4) and in a magnetic field  $H = 8$  kOe at frequencies 100 kHz (1), 10 kHz (2) (c). Relative change in the imaginary part of the dielectric constant in a magnetic field  $H = 8$  kOe at frequency 10 kHz (d)

На рис. 3 представлены зависимости сопротивления на переменном токе и реактивного сопротивления без магнитного поля и в магнитном поле. Максимум сопротивления  $R(T)$  в магнитном поле смещается в область низких температур. В результате магнитосопротивление в области температур 160–400 К меняет знак и становится отрицательным. Реактивное сопротивление уменьшается в два раза на частоте 10 кГц по абсолютной величине. Соединение  $Mn_{0.8}Yb_{0.2}S$  имеет большое сопротивление и реактивное сопротивление  $X = L\omega - 1/\omega C$  обусловлено в основном емкостью. Уменьшение  $X(H) / X(H = 0)$  вызвано увеличением емкости, что согласуется с магнитоемкостью (рис. 2, *b*).

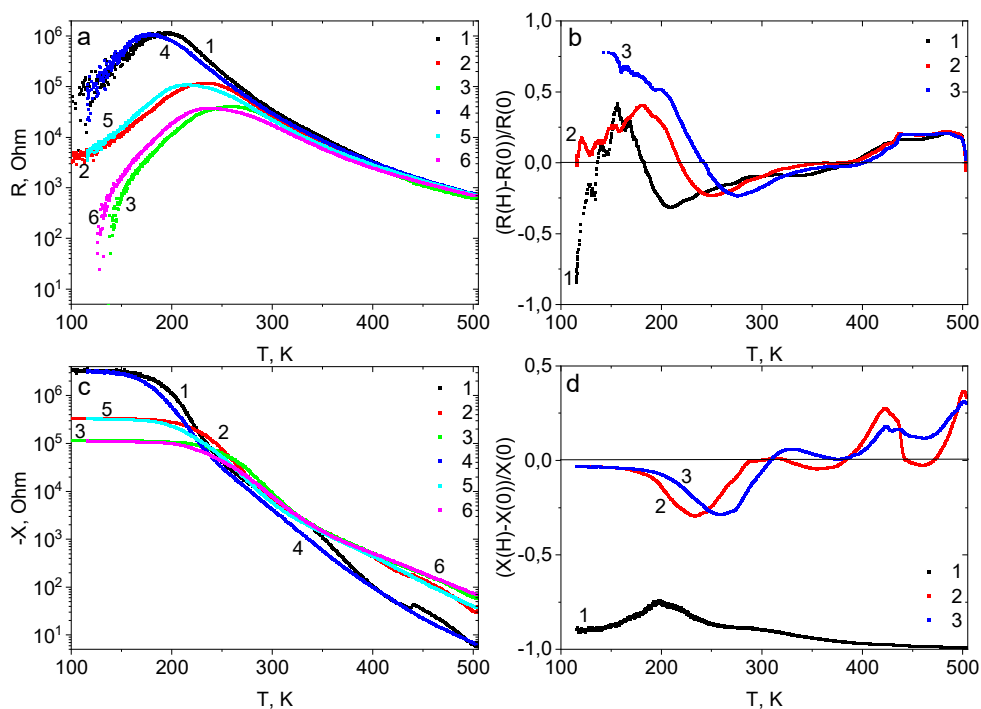


Рис. 3. Температурная зависимость активного сопротивления для образца  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$  без поля (1, 2, 3) и в магнитном поле (4, 5, 6) на частотах 10 кГц (1, 4), 100 кГц (2, 5), 300 кГц (3, 6) (a). Магнитосопротивление активной части импеданса от температуры на частотах 10 кГц (1), 100 кГц (2), 300 кГц (3) (b). Зависимость реактивного сопротивления от температуры без поля (1, 2, 3) и в магнитном поле (4, 5, 6) на частотах 10 кГц (1, 4), 100 кГц (2, 5), 300 кГц (3, 6) (c). Магнитосопротивление реактивной части импеданса от температуры на частотах 10 кГц (1), 100 кГц (2), 300 кГц (3) (d)

Fig. 3. Temperature dependence of active resistance for the  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$  sample without a field (1, 2, 3) and in a magnetic field (4, 5, 6) at frequencies 10 kHz (1, 4), 100 kHz (2, 5), 300 kHz (3, 6) (a). Magnetoresistance of the active part of the impedance versus temperature at frequencies 10 kHz (1), 100 kHz (2), 300 kHz (3) (b). Dependence of reactance on temperature without a field (1, 2, 3) and in a magnetic field (4, 5, 6) at frequencies 10 kHz (1, 4), 100 kHz (2, 5), 300 kHz (3, 6) (c). Magnetoresistance of the reactive part of the impedance versus temperature at frequencies 10 kHz (1), 100 kHz (2), 300 kHz (3) (d)

Качественное отличие  $X(H)/X(H=0)$  и  $C(H)/C(H=0)$  на высоких частотах  $\omega > 10^5$  Гц обусловлено появлением индуктивного вклада электронов в окрестности ионов иттербия. Перескоки электронов около примесного центра способствуют появлению орбитального магнитного момента и их синхронизации во внешнем магнитном поле. На низких частотах добавляется диффузионный вклад, который найден из спектра импеданса. В сульфидах марганца, замещенных элементами с переменной валентностью, наблюдаются большие диэлектрические потери, обусловленные локальной деформацией вблизи ионов иттербия при флуктуациях валентности. Диэлектрические потери вызваны электрон-фононным взаимодействием носителей тока с фононами. Мнимая часть диэлектрической проницаемости связана с действительной частью оптической проводимости  $\sigma'$  соотношением  $\text{Im}(\epsilon) = \sigma'/\omega$ . В неупорядоченных полупроводниках с прыжковым типом проводимости может реализоваться резонансный и релаксационный механизм проводимости.

Замещение марганца гадолинием качественно не меняет зависимостей  $\epsilon(T)$ , представленных на рис. 4. Диэлектрическая проницаемость  $Mn_{0,8}Gd_{0,2}S$  растет при нагревании и имеет перегиб при 170 К. Магнетоемкость уменьшается на порядок в  $Mn_{0,8}Gd_{0,2}S$  по сравнению с  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$ .

Для состава  $Mn_{0,8}Gd_{0,2}S$  диэлектрическая проницаемость обусловлена локализованными электронами в подрешетке ионов марганца и электронами проводимости в гадолиновой подсистеме. Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\text{Im}(\epsilon(\omega))$ , приведенная на рис. 5, имеет два максимума при  $T = 170$  К и  $T = 442$  К. Низкотемпературный максимум сдвигается в маг-

нитном поле  $H = 8$  кЭ в сторону высоких температур (рис. 5). Диэлектрические потери уменьшаются в магнитном поле, кроме температурной области 194–279 К и 417–451 К (рис. 5). Низкотемпературный максимум в  $\text{Im}(\epsilon(\omega))$  при  $T = 170$  К опишем в модели локализованных электронов с замерзанием дипольных моментов с энергией активации  $\Delta E = 900$  К без магнитного поля и в магнитном поле  $\Delta E = 1050$  К.

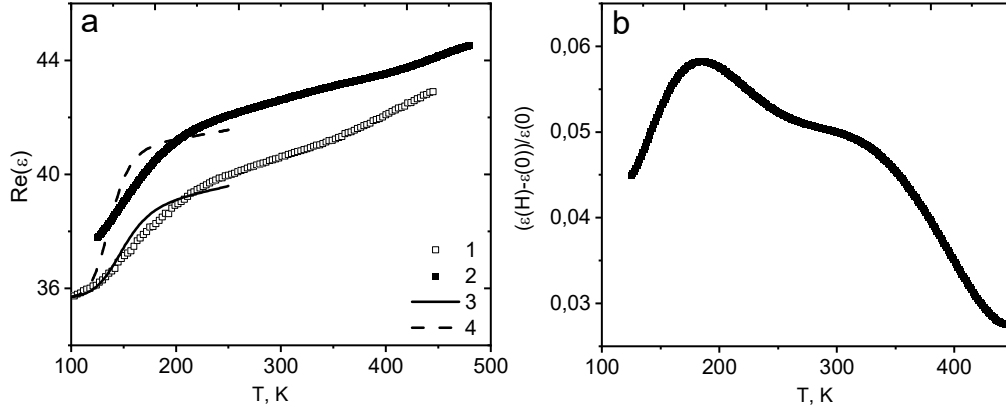


Рис. 4. Действительная часть диэлектрической проницаемости (а) от температуры для твердого раствора  $\text{Mn}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{S}$ , измеренная на частоте 10 кГц без поля (1) и в магнитном поле  $H = 8$  кЭ (2). Подгоночная функция  $\text{Re}(\epsilon) = A/(1 + B\exp(2\Delta E/T)) + \epsilon_0$  с энергией активации  $\Delta E = 900$  К (3), 1050 К (4) (а). Магнитоёмкость в магнитном поле  $H = 8$  кЭ от температуры (b)

Fig. 4. Real part of the dielectric constant (a) on temperature for  $\text{Mn}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{S}$  solid solution, measured at a frequency of 10 kHz without a field (1) and in a magnetic field  $H = 8$  kOe (2). Fitting function  $\text{Re}(\epsilon) = A/(1 + B\exp(2\Delta E/T)) + \epsilon_0$  with activation energy  $\Delta E = 900$  К (3), 1050 К (4) (a). Magnetic capacity in a magnetic field  $H = 8$  kOe depending on temperature (b)

Подгоночная функция

$$\text{Im}(\epsilon) = A_1 \cdot \exp(\Delta E / T) / (1 + B \cdot \exp(2\Delta E / T)); \text{Re}(\epsilon) = \epsilon_0 + C / (1 + B \cdot \exp(2\Delta E / T)) \quad (2)$$

хорошо описывает экспериментальные данные на рис. 4 и 5 в интервале температур 100–250 К.

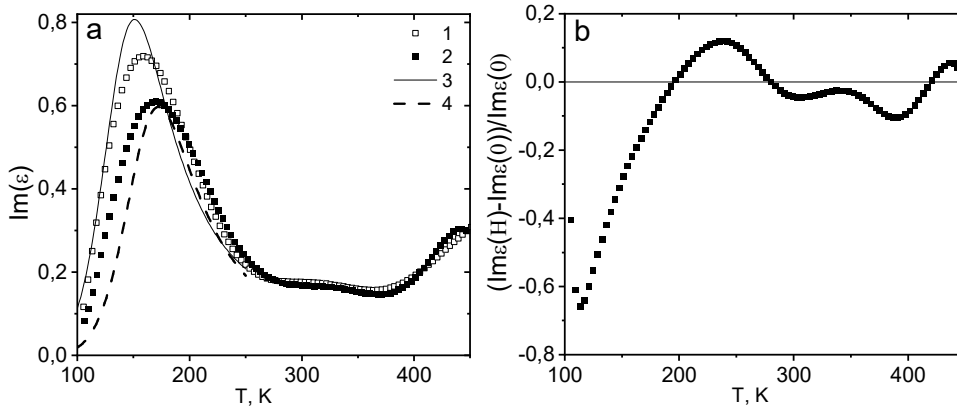


Рис. 5. Мнимая часть диэлектрической проницаемости (а) от температуры для твердого раствора  $\text{Mn}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{S}$ , измеренная на частоте 10 кГц без поля (1) и в магнитном поле  $H = 8$  кЭ (2). Подгоночная функция с энергией активации 900 К (3), 1050 К (4) (а). Относительное изменение мнимой части диэлектрической проницаемости в магнитном поле от температуры (b)

Fig. 5. Imaginary part of the dielectric constant (a) on temperature for  $\text{Mn}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{S}$  solid solution, measured at a frequency of 10 kHz without a field (1) and in a magnetic field  $H = 8$  kOe (2). Fitting function with activation energy 900 К (3), 1050 К (4) (a). Relative change in the imaginary part of the dielectric constant in a magnetic field on temperature (b)

Максимальное уменьшение диэлектрических потерь в магнитном поле наблюдалось в окрестности температуры Нееля и вызвано уменьшением рассеяния заряженных частиц на спиновых флуктуациях, которые подавляются магнитным полем. Рост диэлектрической проницаемости выше комнатной температуры вызван ростом радиуса делокализации электронов и исчезновением орбитально-зарядового упорядочения.

Диэлектрическая проницаемость  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$  описывается формулой (2) в модели Дебая с активационной зависимостью времени релаксации  $\tau_c = \tau_0 \cdot \exp(\Delta E / kT)$ , где  $\Delta E$  – энергия активации ( $\Delta E = 0,17$  эВ).

### Заключение

Замещение ионов марганца редкоземельными ионами в области протекания приводит к существенному отличию диэлектрических свойств. Наличие ионов переменной валентности приводит к увеличению диэлектрической проницаемости в два раза и диэлектрических потерь на порядок по сравнению с  $Mn_{0,8}Gd_{0,2}S$ . Это вызвано флуктуацией валентности и сильной электрон-решеточной связью. При переходе в антиферромагнитное состояние диэлектрические потери уменьшаются в магнитном поле в два раза в  $Mn_{0,8}Gd_{0,2}S$  и не меняются  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$ . Выше комнатной температуры мнимая часть диэлектрической проницаемости увеличивается на порядок в  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$ . Уменьшение реактивного сопротивления в  $Mn_{0,8}Yb_{0,2}S$  в магнитном поле при низких частотах вызвано ростом емкости, а на высоких частотах – ростом индуктивности.

### Библиографические ссылки

1. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects // *Physics* 2009. Vol. 2. P. 20.
2. High Energy Storage Properties and Electrical Field Stability of Energy Efficiency of  $(Pb_{0,89}La_{0,11})(Zr_{0,70}Ti_{0,30})_{0,9725}O_3$  Relaxor Ferroelectric Ceramics / A. Kumar, S. H. Kim, M. Peddigari et al. // *Electron. Mater. Lett.* 2019. Vol. 15. P. 323–330.
3. Mostovoy M. V. Ferroelectricity in Spiral Magnets // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96. P. 067601.
4. Progress in multiferroic and magnetoelectric materials: applications, opportunities and challenges / M. Kumar, S. Shankar, A. Kumar, et. al. // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. Vol. 31. P. 19487–19510.
5. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials // *Nature*. 2006. Vol. 442. P. 759.
6. Ederer C., Spaldin N. A. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. P. 060401.
7. Epitaxial  $BiFeO_3$  multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng et al. // *Science*. 2003. Vol. 299. P. 1719.
8. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // *УФН*. 2012. Т. 182. С. 593–620.
9. Structural and Magnetic Transitions in the  $Bi_2Fe_4O_9/BiFeO_3$  Composite / L. V. Udod, S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov et al. // *J. All. Comp.* 2023. Vol. 957, No 2. P. 170445.
10. Magnetoelectric Effect Driven by Magnetic Domain Modification in  $LuFe_2O_4$  / T. Kambe, Y. Fukada, J. Kano et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 110. P. 117602.
11. Maxwell J. C. *Treatise on Electricity and Magnetism*. 3rd ed. Dover. New York. 1991. P. 5–531.
12. Аплеснин С. С., Ситников М. Н., Живулько А. М. Смена знака магнетоемкости в парамагнитной области в катион-замещенном селениде марганца // *ФТТ*. 2018. Т. 60, Вып. 4. С. 670–676.
13. Parish M. M., Littlewood P. B. Magnetocapacitance in Nonmagnetic Composite Media // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 166602.
14. Effect of the Electrical Inhomogeneity on the Magnetocapacitance Sign Change in the  $Ho_xMn_{1-x}S$  Semiconductors upon Temperature and Frequency Variation / S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, A. M. Kharkov, H. Abdelbaki // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023. Vol. 34. P. 284.

15. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Filipson G. Yu. Magnetic capacitance in variable-valence manganese sulfides // *Phys. Stat. Sol. B*. 2020. Vol. 257, No. 5. P. 1900637.
16. Аплеснин С. С., Ситников М. Н. Магнитотранспортные эффекты в парамагнитном состоянии в  $Gd_xMn_{1-x}S$  // *Письма в ЖЭТФ*. 2014. Т. 100? Вып. 2. С. 104–110.
17. Аплеснин С. С., Ситников М. Н. Магнитоёмкостный эффект в  $Gd_xMn_{1-x}S$  // *ФТТ*. 2016. Т. 58, Вып. 6. С. 1112.
18. Influence of induced electrical polarization on the magnetoresistance and magnetoimpedance in the spin-disordered  $Tm_xMn_{1-x}S$  solid solution / S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, A. M. Kharkov et al. // *Phys. Stat. Sol. B*. 2019. Vol. 256. P. 1900043.
19. Magnetocapacity of manganese sulphides substituted by thulium ions / A. M. Kharkov, M. N. Sitnikov et al. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 822. P. 012024.
20. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / P. Wachter // *Phys. Rev. B*. 1989. P. 132.
21. Optical response of YbS and YbO at high pressures and pressure-volume relation of YbS / K. Syassen, H. Winzen, H. G. Zimmer et al. // *Phys. Rev. B*. 1985. Vol. 32. P. 8246.
22. Photoemission Evidence for Valence Fluctuations and Kondo Resonance in  $YbAl_2$  / M. Matsunami, A. Chainani, M. Taguchi et al. // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 78. P. 195118.
23. Pressure Tuning of an Ionic Insulator into a Heavy Electron Metal: An Infrared Study of YbS // M. Matsunami, H. Okamura, A. Ochiai, T. Nanba // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103. P. 237202.
24. Spin state of cations and magnetoelastic effect in the  $Mn_{1-x}Yb_xS$  / S. S. Aplesnin, A. M. Kharkov, O. B. Romanova et al. // *JMMM*. 2014. Vol. 352. P. 1–5.
25. Magnetoimpedance, Jahn-Teller transitions upon electron doping of manganese sulfide / S. S. Aplesnin, M. N. Sitnikov, A. M. Kharkov et al. // *JMMM*. 2020. Vol. 513. P. 167104.
26. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Sokolov V. V. Gigantic magnetocapacitive effect into  $Yb_xMn_{1-x}S$  // *Abstracts. V Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism»: Nanospintronics Eastmag, Vladivostok*. 2013. С. 33–34.
27. Spin-dependent transport in  $\alpha$ -MnS single crystals / S. S. Aplesnin, L. I. Ryabinkina, G. M. Abramova et al. // *Phys. Sol. St.* 2004. Vol. 46, Is. 11. P. 2067.
28. Understanding the valency of rare earths from first-principles theory / P. Strange, A. Svane, W. M. Temmerman et al. // *Nature* 1999. Vol. 399. P. 756.
29. Simple rules for determining valencies of f-electron systems / L. Petit, A. Svane, Z. Szotek et al. // *J. Phys.: Cond. Mat.* 2001. Vol. 13. P. 8697–8706.
30. Aplesnin S. S., Romanova O. B., Yanushkevich K. I. Magnetoresistance effect in anion-substituted manganese chalcogenides // *Phys. Stat. Sol. B.: Basic Research* 2015. Vol. 252, Is. 8. P. 1792.
31. Universal scaling in the dynamical conductivity of heavy fermion Ce and Yb compounds / H. Okamura, T. Watanabe, M. Matsunami et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. Vol. 76. P. 023703.
32. Annesse E. Definitive Evidence for Fully Occupied 4f Electrons in YbS and Yb Metal // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 70. P. 075117.

## References

1. Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*. 2009, Vol. 2, P. 20.
2. Kumar A., Kim S. H., Peddigari M. et al. High Energy Storage Properties and Electrical Field Stability of Energy Efficiency of  $(Pb_{0.89}La_{0.11})(Zr_{0.70}Ti_{0.30})_{0.9725}O_3$  Relaxor Ferroelectric Ceramics. *Electron. Mater. Lett.* 2019, Vol. 15, P. 323–330.
3. Mostovoy M. V. Ferroelectricity in Spiral Magnets. *Phys. Rev. Lett.* 2006, Vol. 96, P. 067601.
4. Kumar M., Shankar S., Kumar A. et al. Progress in multiferroic and magnetoelectric materials: applications, opportunities and challenges. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020, Vol. 31, P. 19487–19510.



5. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*. 2006, Vol. 442, P. 759.
6. Ederer C., Spaldin N. A. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Phys. Rev. B*. 2005, Vol. 71, P. 060401.
7. Wang J., Neaton J.B., Zheng H. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures. *Science*. 2003, Vol. 299, P. 1719.
8. Pyatakov A. P., Zvezdin A. K. [Magnetoelectric materials and multiferroics]. *UFN*. 2012, Vol. 182, P. 593–620 (In Russ.).
9. Udod L. V., Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. et al. Structural and Magnetic Transitions in the Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/BiFeO<sub>3</sub> Composite. *J. All. Comp.* 2023, Vol. 957, No 2, P. 170445.
10. Kambe T., Fukada Y., Kano J. et al. Magnetoelectric Effect Driven by Magnetic Domain Modification in LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 2013, Vol. 110, P. 117602.
11. Maxwell J. C. Treatise on Electricity and Magnetism. 3rd ed., Dover, New York, 1991, P. 5–531.
12. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Zhivulko A. M. [Change of sign of magnetic capacity in the paramagnetic region in cation-substituted manganese selenide]. *FTT*. 2018, Vol. 60, Is. 4, P. 670–676 (In Russ.).
13. Parish M. M., Littlewood P. B. Magnetocapacitance in Nonmagnetic Composite Media. *Phys. Rev. Lett.* 2008, Vol. 101, P. 166602.
14. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Kharkov A. M., Abdelbaki H. Effect of the Electrical Inhomogeneity on the Magnetocapacitance Sign Change in the Ho<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S Semiconductors upon Temperature and Frequency Variation. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023, Vol. 34, P. 284.
15. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Filipson G. Yu. Magnetic capacitance in variable-valence manganese sulfides. *Phys. Stat. Sol. B*. 2020, Vol. 257, No. 5, P. 1900637.
16. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. [Magnetotransport effects in the paramagnetic state in Gd<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S]. *Letters to JETP*. 2014, Vol. 100, Is. 2, P. 104–110 (In Russ.).
17. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N. [Magnetic capacitance effect in Gd<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S]. *FTT*. 2016, Vol. 58, Is. 6, P. 1112 (In Russ.).
18. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Kharkov A. M., Masyugin A. N., Kretinin V. V., Fisenko O. B., Gorev M. V. Influence of induced electrical polarization on the magnetoresistance and magnetoimpedance in the spin-disordered Tm<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S solid solution. *Phys. Status Solidi B*. 2019, Vol. 256, P. 1900043.
19. Kharkov A. M., Sitnikov M. N. et al. Magnetocapacity of manganese sulphides substituted by thulium ions. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020, Vol. 822, P. 012024.
20. Wachter P. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. *Phys. Rev. B*. 1989, P. 132.
21. Syassen K., Winzen H., Zimmer H. G. et al. Optical response of YbS and YbO at high pressures and pressure-volume relation of YbS. *Phys. Rev. B*. 1985, Vol. 32, P. 8246.
22. Matsunami M., Chainani A., Taguchi M. et al. Photoemission Evidence for Valence Fluctuations and Kondo Resonance in YbAl<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*. 2008, Vol. 78, P. 195118.
23. Matsunami M., Okamura H., Ochiai A., Nanba T. Pressure Tuning of an Ionic Insulator into a Heavy Electron Metal: An Infrared Study of YbS. *Phys. Rev. Lett.* 2009, Vol. 103, P. 237202.
24. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Romanova O. B. et al. Spin state of cations and magnetoelastic effect in the Mn<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>S. *JMMM*. 2014, Vol. 352, P. 1–5.
25. Aplesnin S. S., Sitnikov M. N., Kharkov A. M. et al. Magnetoimpedance, Jahn-Teller transitions upon electron doping of manganese sulfide. *JMMM*. 2020, Vol. 513, P. 167104.
26. Aplesnin S. S., Kharkov A. M., Sokolov V. V. Gigantic magnetocapacitive effect into Yb<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S. Abstracts. V Euro-Asian Symposium Trends in Magnetism: Nanospintronics Eastmag, Vladivostok, 2013, P. 33–34.
27. Aplesnin S. S., Ryabinkina L. I., Abramova G. M. Spin-dependent transport in α-MnS single crystals. *Phys. Sol. St.* 2004, Vol. 46, Is. 11, P. 2067.

28. Strange P., Svane A., Temmerman W. M. et al. Understanding the valency of rare earths from first-principles theory. *Nature*. 1999, Vol. 399, P. 756.

29. Petit L., Svane A., Szotek Z. et al. Simple rules for determining valencies of f-electron systems. *J. Phys.: Cond. Mat.* 2001, Vol. 13, P. 8697–8706.

30. Aplesnin S. S., Romanova O. B., Yanushkevich K. I. Magnetoresistance effect in anion-substituted manganese chalcogenides. *Phys. Stat. Sol. B.: Basic Research*. 2015, Vol. 252, Is. 8, P. 1792.

31. Okamura H., Watanabe T., Matsunami M. et al. Universal scaling in the dynamical conductivity of heavy fermion Ce and Yb compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007, Vol. 76, P. 023703.

32. Annese E. Definitive Evidence for Fully Occupied 4f Electrons in YbS and Yb Metal. *Phys. Rev. B*. 2004, Vol. 70, P. 075117.

© Харьков А. М., Бандурина О. Н., Аплеснин С. С., Воронова Е. Г., 2024

---

**Харьков Антон Михайлович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: khark.anton@mail.ru.

**Бандурина Ольга Николаевна** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: bandurinaon@yandex.ru.

**Аплеснин Сергей Степанович** – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физики; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: aplesnin@sibsau.ru.

**Воронова Евгения Григорьевна** – аспирант, институт космической техники; Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева. E-mail: evg.danilenko@mail.ru.

**Kharkov Anton Mikhailovich** – Cand. Sc., Associate Professor of the Department of Physics; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: khark.anton@mail.ru.

**Bandurina Olga Nikolaevna** – Cand. Sc., Associate Professor of the Department of Physics; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: bandurinaon@yandex.ru.

**Aplesnin Sergey Stepanovich** – Dr. Sc., Professor of the Department of Physics; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: aplesnin@sibsau.ru.

**Voronova Evgenia Grigorievna** – graduate student, Institute of Space Technology; Reshetnev Siberian State University of Science and Technology. E-mail: evg.danilenko@mail.ru.

---