

# ЭФФЕКТ ТРЕНИРОВКИ ОБМЕННОГО СМЕЩЕНИЯ В КОБАЛЬТИТЕ $GdBaCo_2O_{5.5}$

*Н. И. Солин\**, *С. В. Наумов*, *С. В. Телегин*

*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук  
620108, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 23 июля 2018 г.,  
после переработки 6 августа 2018 г.  
Принята к публикации 15 августа 2018 г.

Выясняется природа эффекта тренировки в соединениях с обменным смещением, заключающегося в уменьшении поля обменного смещения  $H_{EB}$  при циклическом изменении магнитного поля. Показано, что в кобальтите  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  с  $\delta \approx 0.5$  эффект тренировки вызван уменьшением намагниченности. В зависимости от времени намагниченность  $M(t)$  резко уменьшается после первого цикла и медленно при последующих циклах  $N$ . Установлена прямая связь (пропорциональность) между уменьшением намагниченности  $M(t)$  ферромагнитных частиц и изменением поля  $H_{EB}(t)$ . Предполагается, что при охлаждении образца в магнитном поле образуются мелкие (однодоменные) и крупные ферромагнитные кластеры в антиферромагнитном окружении. Превращением крупных ферромагнитных кластеров в многодоменное состояние при циклическом изменении магнитного поля объяснено резкое уменьшение величин  $M(t)$  и  $H_{EB}(t)$  и отклонение зависимости  $H_{EB}(N)$  от известного степенного соотношения  $\Delta H_{EB} \propto N^{-1/2}$  при  $N > 1$ . Результаты согласуются с феноменологической моделью Майклдждона и Бина, где предсказана линейная зависимость обменного смещения от ферромагнитной намагниченности структуры ферромагнетик/антиферромагнетик.

DOI: 10.1134/S0044451019020123

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Физические свойства однородного ферромагнетика (ФМ) являются четной функцией намагниченности и не зависят от того, как направлен вектор намагниченности — вдоль данного кристаллографического направления или против него. В некоторых веществах при определенных условиях кристаллографические направления могут быть неэквивалентными в магнитном отношении. В этом случае говорят об однонаправленной анизотропии. Однонаправленность проявляется в том, что физические свойства среды зависят не только от величины, но и от знака напряженности магнитного поля. Однонаправленную анизотропию, или обменное смещение (exchange bias, EB), впервые наблюдали Майклджон и Бин по смещению петли гистерезиса намагниченности в мелких ФМ-частицах кобальта с антиферромагнитной (АФМ) оболочкой из оксида кобальта, осажденных в диамагнитную ртуть. Результаты объясня-

лись обменным взаимодействием, возникающим на поверхности раздела между однодоменной ФМ-частицей Co и АФМ-оболочкой CoO [1, 2]. Однонаправленная анизотропия зарождается в гетерогенной среде, содержащей однодоменные ФМ-частицы в АФМ-матрице при охлаждении в магнитном поле  $H_{cool}$  при температуре выше температуры Нееля  $T_N$ , причем ФМ-частицы должны иметь более высокую температуру ФМ-упорядочения,  $T_C > T_N$  [1–8].

В 60–90 гг. прошлого века был исследован широкий класс веществ, в которых наблюдалось явление обменного смещения. В начальной стадии исследования этого явления имели познавательный характер — усилия были направлены на проведение фундаментальных исследований и на накопление информации для понимания природы явления (см. ссылки в работах [3, 9]). Авторы открытия обменного смещения [1, 2] уже в своих первых работах утверждали о практической значимости этого явления. В последние десятилетия этот эффект начал широко использоваться в ряде технологических применений. Например, он применяется для улучшения качества постоянных магнитов, в

\* E-mail: solin@imp.uran.ru

магнитных записывающих устройствах, в системах хранения информации современных компьютеров и др. (см. ссылки в работах [3, 8]). Выяснение фундаментальной роли обменного смещения в устройствах спинового клапана и туннельных устройствах вызвало взрывной рост исследований в системах ФМ/АФМ [7].

Магниторезистивные системы, проявляющие эффект обменного смещения, особенно интересны, так как могут обеспечить дополнительную степень свободы для управления процессом проводимости в устройствах спинтроники. Однако этот эффект в магниторезистивных дырочных манганитах не был обнаружен. Он наблюдался в основном в кобальтитах  $R_{1-x}Me_xCoO_3$  [8], где  $R$  и  $Me$  — ионы соответственно редкоземельных и щелочных металлов, и в электронных манганитах [10, 11] с невысокими магниторезистивными свойствами. Причина заключается в магнитоактивном характере матрицы в случае дырочных манганитов и нейтральном в случае кобальтитов и электронных манганитов. Обменному смещению, по-видимому, как показывают уже первые эксперименты [1, 2], благоприятствует существование ФМ/АФМ-структур в диамагнитной матрице. В гаусманите обменное смещение возникает при замещении большей части ионов  $Mn$  диамагнитными ионами  $Zn$  или  $Mg$  [12]. Колоссальному магнитосопротивлению благоприятствует существование ФМ-кластеров в АФМ-матрице. В дырочных манганитах ФМ-кластеры связаны обменным взаимодействием с АФМ-матрицей, что приводит к увеличению размера кластеров и высокому магнитосопротивлению [13, 14]. Увеличение размера магнитных кластеров (поляронов) при понижении температуры или в магнитном поле объясняет необычные транспортные свойства слоистых манганитов: переход металл–неметалл и высокие значения магнитосопротивления [15]. В диамагнитной матрице кобальтитов происходит только коалесценция (слипание) кластеров [16, 17], и им свойственны невысокие значения магнитосопротивления.

В слоистом кобальтите  $EuBaCo_2O_{5.5}$  обнаружены однонаправленная анизотропия электросопротивления и смещенная петля гистерезиса намагниченности в АФМ-состоянии. Оксиды кобальта  $EuBaCo_2O_{5.5}$  при низких температурах находятся в метастабильном состоянии — магнитные и электрические свойства зависят от времени [18]. Предполагалось, что обменное смещение и метастабильное состояние  $EuBaCo_2O_{5.5}$  — не случайные явления, и они могут быть присущи магниторезистивным редкоземельным кобальтитам с общей фор-

мулой  $RBaCo_2O_{5+\delta}$ . Однако в приготовленных на воздухе поликристаллах  $RBaCo_2O_{5+\delta}$ , где  $R = Gd$  или  $R = Tb$ , эффект однонаправленной анизотропии не был обнаружен [18]. Позже было установлено, что обменное смещение возникает при отжиге  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  в кислороде в дырочном ( $\delta > 0.5$ ) кобальтите при наличии около 3–4% ионов  $Co^{4+}$  в основной матрице из ионов  $Co^{3+}$  и исчезает при отжиге в атмосфере аргона в электронном ( $\delta < 0.5$ ) кобальтите [19]. Известно, что в кобальтитах  $R_{1-x}Me_xCoO_3$  двойной обмен между ионами  $Co^{3+}$  и  $Co^{4+}$  ведет к образованию ФМ-кластеров и что эти случайно легированные оксиды создают ансамбль ФМ-областей. Предполагается, что и в слоистых кобальтитах обменное смещение также обусловлено фазовым расслоением на ФМ-кластеры в АФМ-матрице из-за двойного обмена между ионами  $Co^{3+}$  и  $Co^{4+}$  [19]. Влияние избытка кислорода на фазовое расслоение в слоистых кобальтитах отмечалось и ранее [20].

Одной из нерешенных проблем соединений с обменным смещением является природа эффекта тренировки [4, 7]. Этот эффект проявляется в уменьшении поля обменного смещения  $H_{EB}$  и установлении его равновесного значения  $H_{EB}^{eq}$  при бесконечном циклическом изменении магнитного поля [4–8]. Существуют два типа тренировочного эффекта: один между первым и вторым циклами, а другой — с большим числом циклов  $N$  [4]. Изменение  $H_{EB}$  после первого цикла происходит очень резко, а последующие циклы производят более медленные изменения величины  $H_{EB}$ . Для второго типа тренировочного эффекта уменьшение  $H_{EB}(N)$  хорошо описывается эмпирическим выражением  $\Delta H_{EB} \propto N^{-1/2}$  при  $N > 2$ , предложенным в работе [21]. Первый цикл не соответствует степенному соотношению, причина его до сих пор не известна [4, 6–8].

Для систем с обменным смещением характерно их метастабильное состояние [12]. Нестационарный эффект обменного смещения показывает, что спиновая структура находится в неравновесном состоянии. Замороженная в магнитном поле структура ФМ/АФМ с обменным смещением находится в неравновесном состоянии, так как она отделена от термодинамического равновесного состояния потенциальным барьером, ширина и высота которого определяются энергией магнитной анизотропии АФМ-подсистемы [22]. Можно ожидать, что в зависимости от соотношения приложенного магнитного поля  $H_{cool}$  и полей анизотропии  $H_{AFM}^a$  и  $H_{FM}^a$  стационарное состояние с обменным смещением структуры будет устанавливаться за некоторое конечное

время  $\tau_{st}$ . В случае нестационарного состояния при  $t < \tau_{st}$  циклические изменения магнитного поля могут проявляться как эффект старения  $H_{EB}$  или эффект тренировки. Можно полагать, что последний является естественным явлением для соединений с обменным смещением и что равновесное значение  $H_{EB}^{eq}$  устанавливается не за бесконечное, а за конечное время, определяемое параметрами структуры. Имеются эксперименты в пользу этого предположения. Известно, что эффект тренировки зависит от скорости  $r_s$  развертки и числа  $N$  циклов перемагничивания. С уменьшением  $r_s$  и при увеличении  $N$  (т. е. продолжительности измерений) эффект тренировки уменьшается [23] и  $H_{EB}$  практически перестает зависеть от  $N$  (см. рис. 2 в работе [24]). Определенную ясность в проблемах эффекта тренировки могли бы внести исследования установления стационарных состояний и временных зависимостей физических величин при перемагничивании соединений с обменным смещением.

В работе [19] были приведены некоторые результаты исследований обменного смещения и эффекта тренировки в поликристалле  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ . Настоящая работа посвящена выяснению природы эффекта тренировки в кобальтите  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ . При  $T = 77$  К были исследованы временные зависимости намагниченности  $M(t)$  поликристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  при  $H = \text{const}$  и при циклическом перемагничивании. Характер изменения намагниченности со временем приблизительно одинаков для обоих случаев: намагниченность резко уменьшается за характерное время  $\tau_1 \approx 600$  с, далее медленно уменьшается. Похожие изменения зависимости  $M(t)$  были обнаружены и в  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [18]. Поведение поля  $H_{EB}$  обменного смещения в кобальтите  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  в зависимости от числа  $N$  переключений характерно для соединений с обменным смещением: поле  $H_{EB}$  резко уменьшается после первого цикла намагничивания, медленное изменение его при последующих циклах  $N$  описывается известным степенным выражением  $\Delta H_{EB} \propto N^{-1/2}$ . Показана взаимосвязь временных зависимостей  $H_{EB}(t)$  и  $M(t)$  при циклическом намагничивании. Обнаружено, что циклическое изменение магнитного поля приводит к уменьшению намагниченности  $M(t)$  ФМ-частиц и поля обменного взаимодействия  $H_{EB}(t)$ . Установлена прямая связь (пропорциональность) между уменьшением намагниченности  $M(t)$  и изменениями  $H_{EB}(t)$ . Результаты, полученные для  $H_{EB}$ , обсуждаются на основе феноменологической модели Майклджона и Бина, где предсказана линейная зависимость обменного

смещения от намагниченности ФМ-кластеров на поверхности интерфейса ФМ/АФМ. Природа первого типа тренировочного эффекта (резкое уменьшение  $H_{EB}$  после первого цикла) объясняется существованием ФМ-кластеров разных размеров (многодоменных и однодоменных) в АФМ-окружении и изменением доменного состояния крупных кластеров при циклическом намагничивании.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Слоистые кобальтиты  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  имеют кристаллическую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль оси  $c$ . Слои  $\text{GdO}$  и  $\text{BaO}$  перемежаются слоями  $\text{CoO}_2$ . Вследствие слоистости они являются сильноанизотропными [20, 25]. В зависимости от содержания кислорода,  $0 \leq \delta \leq 1$ , валентное состояние кобальта в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  меняется от  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^{4+}$ . В  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  присутствуют только ионы  $\text{Co}^{3+}$ , которые расположены в кристаллической решетке, состоящей из равного числа октаэдров  $\text{CoO}_6$  и квадратных пирамид  $\text{CoO}_5$ . В соединении с  $\delta = 0.5$  обнаружен ряд последовательных переходов: металл–диэлектрик–изолятор, парамагнетик–ФМ–АФМ. В отличие от манганитов, переход металл–изолятор в слоистых кобальтитах не связан с магнитным упорядочением. Он сопровождается изменениями спинового состояния  $\text{Co}^{3+}$ , которое является предметом многочисленных исследований [20, 25–29].

Поликристаллические образцы  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  были синтезированы методом Печини [30]. В качестве исходных компонентов были использованы  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Co}$ . Реагенты были предварительно прокалены ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $900^\circ\text{C}$ ), высушены ( $\text{BaCO}_3$ ,  $500^\circ\text{C}$ ) и восстановлены в токе водорода ( $\text{Co}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ). Исходные компоненты растворялись в разбавленной азотной кислоте, затем был добавлен эквимольный раствор лимонной кислоты и этиленгликоля в соотношении 3:1 на ион кобальта. Полученная смесь нагревалась до  $80^\circ\text{C}$  при непрерывном перемешивании до полимеризации с получением вязкого материала. Этот материал нагревался в печи при  $140^\circ\text{C}$  в течение 4 ч для получения аморфного полимера. После нагрева до  $250^\circ\text{C}$  образец выдерживался при этой температуре в течение 2 ч до обугливания полученной полимерной резины. Затем образцы были подвергнуты ступенчатому отжигу в интервале температур  $900$ – $1150^\circ\text{C}$  с промежуточным диспергированием. После окончания синтеза все образцы медленно

охлаждались со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Полученные образцы являются однофазными с пространственной орторомбической группой  $Pnmm$ .

Ранее [19] при исследованиях намагниченности были определены основные физические параметры и особенности обменного смещения поликристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ : температурные и полевые зависимости поля обменного смещения  $H_{EB}$ , энергия обменной связи  $J_i$  интерфейса АФМ/ФМ, температура блокировки  $T_B \approx 200$  К, ниже которой возникает обменное смещение, температура Кюри  $T_C = 277 \pm 2$  К, которая выше температуры АФМ-упорядочения  $T_N \approx 230 \pm 10$  К. Оценены размеры и плотность ФМ-кластеров: образец при температуре  $T < T_N$  представляет собой АФМ-среду с вкраплениями ФМ-кластеров с размерами  $d \sim 3\text{--}4$  нм с расстояниями между ними порядка 20 нм. Магнитные исследования проведены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН с использованием магнитометра MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования временных, полевых и циклических изменений величин  $M$  и  $H_{EB}$  в поликристалле  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  с  $\delta \approx 0.5$  проведены следующим образом. Образец охлаждался в магнитном поле  $H = 15$  кЭ от  $T = 300$  К до  $T = 77$  К и выдерживался в таком состоянии в течение более 1 ч. На рис. 1 показана символами 1 временная зависимость намагниченности  $M(t)$  поликристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  при 77 К и  $H = 15$  кЭ. Вид кривой  $M(t)$  примерно такой же, как и для  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [18]: намагниченность сначала быстро уменьшается, далее почти линейно (прямая линия 1') уменьшается в зависимости от времени. Относительное изменение намагниченности за исследованное время мало,  $\Delta M/M \sim 0.2\%$ . Это обусловлено тем, что в намагниченность  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  около 75% вносит парамагнитный ион  $\text{Gd}^{3+}$  [29]. Учет вклада ионов  $\text{Gd}^{3+}$  приводит к такому же уменьшению намагниченности ионов  $\text{Co}^{3+}$ , как и в  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ,  $\Delta M/M \sim 1\%$ . Такое поведение намагниченности  $M(t)$  показывает, что в состоянии наведенной однонаправленной анизотропии даже без циклического перемагничивания (при  $H = \text{const}$ ) образец находится в метастабильном состоянии, как и предсказывалось в работе [22].

Временную зависимость намагниченности  $M(t)$  на рис. 1 можно представить как суперпозицию двух механизмов: в первом намагниченность быстро уменьшается за время порядка  $10^3$  с, во втором

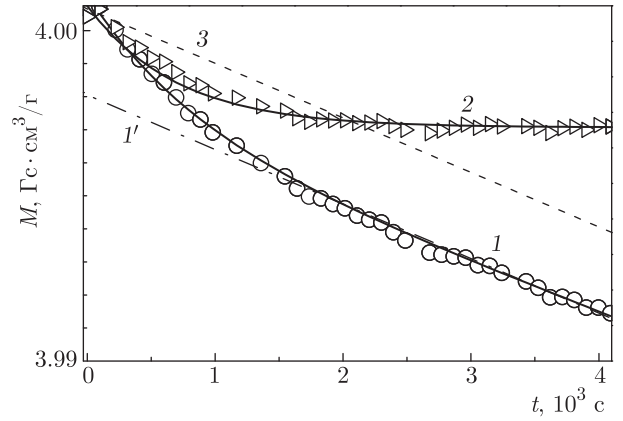


Рис. 1. Временные зависимости намагниченности поликристалла (символы 1)  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  при 77 К и  $H = 15$  кЭ после охлаждения при  $H = 15$  кЭ от 300 К. Кривая 2 ( $M_c(\text{fast})$ ) и линии 1', 3 ( $M_c(\text{slow})$ ) — быстро и медленно уменьшающиеся части намагниченности. Символы — результаты эксперимента, линии — результаты расчета

намагниченность уменьшается линейно в зависимости от времени (линия 1'). Вычитая линейную часть  $M(t)$ , выделяем вклады намагниченности, меняющиеся со временем быстро,  $M(\text{fast})$  (символы 2), и медленно,  $M(\text{slow})$  (прямая 3). Эти вклады при  $H = \text{const}$  хорошо описываются выражениями

$$M_c(\text{fast}) = m_c(\text{fast}) [1 - \exp(-t/\tau_1)], \quad (1)$$

$$M_c(\text{slow}) \sim R_c(\text{slow})t$$

при  $\tau_1 \sim 550\text{--}600$  с,  $m_c(\text{fast}) = -3.7$  мГс · см<sup>3</sup>/г,  $R_c(\text{slow}) \approx -1.5 \cdot 10^{-3}$  мГс · см<sup>3</sup>/г·с, где  $m_c(\text{fast})$  и  $R_c(\text{slow})$  — соответственно амплитуда и скорость изменения намагниченности со временем. На рис. 1 символами показаны экспериментальные данные, сплошные линии — результаты расчета из выражения (1). Вклад  $M_c(\text{slow}) \propto t$  может соответствовать экспоненциальной зависимости  $\exp(-t/\tau_2)$  при  $t/\tau_2 \ll 1$ . В  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  скорость изменения  $M(t)$  также характеризовалась двумя временами релаксации [18].

Далее проводились циклические изменения магнитного поля со скоростью развертки 30 Э/с. После двух циклов намагничивания от 15 до  $-15$  кЭ была измерена намагниченность до 50 кЭ. В низких полях ( $H < 15$  кЭ) наблюдается гистерезисное поведение  $M(H)$  и линейное поведение  $M(H)$  в высоких полях до 50 кЭ (рис. 2). Петля гистерезиса смещена и несимметрична относительно  $H = 0$  и  $M = 0$ . Намагниченность при охлаждении без магнитного поля (в режиме ZFC) имеет нормальную, несмещенную петлю гистерезиса с цен-

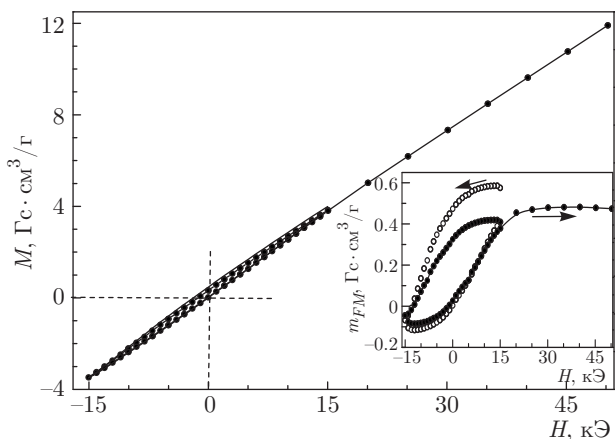


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности поликристалла  $GdBaCo_2O_{5.52}$  при 77 К. Вставка: полевая зависимость намагниченности ФМ-частиц для двух циклов намагничивания:  $\circ$  — первый цикл;  $\bullet$  — второй цикл

тром в нулевом поле [19]. Результаты исследований намагниченности в режиме ZFC в этой работе не обсуждаются. Особенности гистерезисного поведения  $M(H)$  обусловлены обменным взаимодействием ФМ-кластеров с АФМ-матрицей. Линейное поведение  $M(H)$  обусловлено вкладом парамагнитных ионов  $Gd^{3+}$  и АФМ-ионов  $Co^{3+}$  [29]. Большой вклад парамагнитных ионов  $Gd^{3+}$  в намагниченность  $GdBaCo_2O_{5.5}$  отмечен во многих работах [20, 25–28]. Измеренная намагниченность  $m(H)$  определяется выражением

$$m(H) = m_{FM} + m_{Gd} + m_{AFM}, \quad (2)$$

где  $m_{FM}$  — намагниченность ФМ-кластеров,  $m_{Gd}$  — намагниченность ионов  $Gd^{3+}$ ,  $m_{AFM}$  — намагниченность АФМ-матрицы ионов  $Co^{3+}$ .

Обычно предполагается, что ионы  $Gd^{3+}$  в кобальтатах  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  действуют как идеальный невзаимодействующий парамагнетик с парамагнитной температурой  $\Theta = 0$  К в АФМ-подрешетке  $Co$ . В  $GdBaCo_2O_{5.5}$  при  $T > 1.7$  К упорядочение ионов  $Gd^{3+}$  не обнаружено [20, 25–28]. Исследованиями полевых и температурных зависимостей намагниченности показано [29], что взаимодействие ионов  $Gd-Co$ ,  $Gd-Gd$  в кобальтите  $GdBaCo_2O_{5.52}$  слабое, тем не менее, по-видимому, оно есть. При 10 К вклад ионов  $Gd^{3+}$  в намагниченность  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  описывается функцией Бриллюэна с  $S = 7/2$  и  $\Theta = -1.4$  К. АФМ-вклад ионов  $Co^{3+}$  при 10 К мал, что характерно для АФМ-поликристаллов при  $T \ll T_N$  [9]. Полагаем, что при  $T \leq 1.7$  К в  $GdBaCo_2O_{5.5}$  может происходить АФМ-упорядочение ионов  $Gd^{3+}$ .

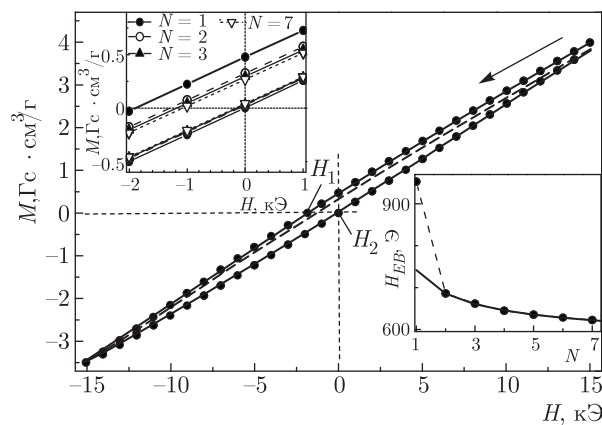


Рис. 3. Эффект тренировки поликристалла  $GdBaCo_2O_{5.52}$  для двух циклов изменения магнитного поля от 15 кЭ до -15 кЭ: точки — первый цикл; сплошная кривая — второй цикл. Верхняя вставка: низкополевая часть эффекта тренировки в увеличенном масштабе для различных значений  $N$ . Нижняя вставка: зависимости  $H_{EB}$  от номера цикла  $N$ , штриховая линия и символы — эксперимент, сплошная линия — расчет

При высоких температурах имеем

$$m_{Gd} + m_{AFM} = \chi_{extr} H,$$

где  $\chi_{extr}$  — экстраполированное значение восприимчивости из линейного поведения  $M(H)$  в сильных полях [19, 29]. Используя  $\chi_{extr}$ , легко определить  $m_{FM}(H)$ .

На вставке к рис. 2 показана полевая зависимость намагниченности ФМ-кластеров  $m_{FM}$  при вычете АФМ-вклада  $Co^{3+}$  и парамагнетизма ионов  $Gd^{3+}$ . Видно, что после второго цикла намагниченность  $m_{FM}$  при  $H = 15$  кЭ не возвращается в исходное состояние, она уменьшается на 0.2 мГс·см³/Г (более 30%) по сравнению с намагниченностью первого цикла и практически не зависит от  $H$  до 50 кЭ. Намагниченность при  $H = -15$  кЭ также уменьшается, но гораздо меньше. Этот эксперимент показывает, что намагниченность ФМ-кластеров уменьшается при циклическом перемагничивании. Уменьшение намагниченности после каждого цикла обнаружено и в  $EuBaCo_2O_{5.5}$  [18]. Самое сильное уменьшение намагниченности происходило после первого переключения.

На рис. 3 приведены результаты исследований эффекта тренировки поликристалла  $GdBaCo_2O_{5.52}$  для семи циклов ( $N = 7$ ) изменения магнитного поля от 15 кЭ до -15 кЭ при 77 К. Для ясности изображения на рис. 3 приведены величины  $M(H = \pm 15$  кЭ) для  $N = 2$ . На верхней вставке к

рис. 3 в увеличенном масштабе показан типичный для систем с обменным смещением эффект тренировки. Видно, что петля гистерезиса несимметрична относительно  $H = 0$  и  $M = 0$ : она сдвинута вверх по намагниченности и влево по напряженности магнитного поля. Поле обменного смещения  $H_{EB}$  обычно определяется выражением [3–8]

$$H_{EB} = (H_1 + H_2)/2, \quad (3)$$

где  $H_1$  и  $H_2$  (см. рис. 3) соответствуют значениям магнитного поля, при которых намагниченность петли гистерезиса меняет знак при уменьшении и увеличении напряженности магнитного поля.

Наиболее резкое уменьшение  $H_{EB}$  (около 250 Э) происходит после первого цикла. На втором и последующих  $N$  циклах значения  $H_{EB}$  монотонно и медленно уменьшаются (нижняя вставка к рис. 3). Монотонное уменьшение  $H_{EB}(N)$  является одним из основных признаков систем с однонаправленной анизотропией, и оно является основным признаком эффекта тренировки. Интересно отметить (см. рис. 3), что сдвиг намагниченности идет за счет верхней ветви  $M(H)$ , нижние ветви первого, второго и последующих циклов намагничивания практически идут по одной линии. Такое поведение характерно для соединений с обменным смещением [4–8]. Экспериментально обнаружено, что связь между  $H_{EB}$  и  $N$  задается простым степенным соотношением при  $N > 1$  [21]:

$$H_{EB}(N) = H_{EB}^{eq} + K_H/N^{1/2}. \quad (4)$$

Полученные результаты удовлетворительно описываются выражением (4) при  $H_{EB}^{eq} = 510$  Э и  $K_H = 193$  Э (сплошная линия на нижней вставке к рис. 3). Равновесное значение  $H_{EB}^{eq}$  почти в 2 раза меньше своего начального значения  $H_{EB} = 940$  Э. Длительные ( $N \sim 50$ ) эксперименты показывают, что коэффициент степенного соотношения заметно отличается от  $1/2$  [24] и зависит от числа циклов и скорости развертки [23]. Природа резкого уменьшения  $H_{EB}$  после первого цикла и отклонения его от степенного соотношения до сих пор не известна [4, 6–8].

Таким образом, в кобальтите  $GdBaCo_2O_{5.52}$  присутствуют все особенности эффекта тренировки, характерные для структур с обменным смещением. Видно (см. рис. 3), что кривая  $M(H)$  сдвинута в сторону меньших значений, на втором цикле намагниченность не возвращается в исходное состояние (см. рис. 2). Образец при постоянных температуре и магнитном поле находится в метастабильном состоянии: намагниченность его зависит от времени (см.

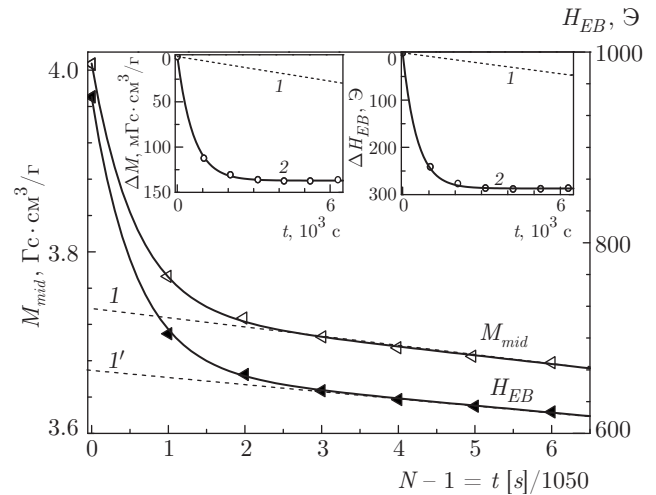


Рис. 4. Временные зависимости средней намагниченности  $M_{mid}$ , поля обменного смещения  $H_{EB}$  поликристалла  $GdBaCo_2O_{5.52}$  при циклическом изменении магнитного поля. Символы — результаты эксперимента, сплошные линии — расчет из формулы (5). Вставки: временные зависимости медленно (линии 1 —  $M_{cyc}(slow)$  и  $H_{EB}^{cyc}(slow)$ ) и быстро (2 —  $M_{cyc}(fast)$  и  $H_{EB}^{cyc}(fast)$ ) зависящие от времени вклады намагниченности  $M_{mid}(t)$  и поля обменного смещения  $H_{EB}(t)$ , символы 2 — результаты эксперимента, сплошные линии 2 — расчет из формулы (5);  $T = 77$  К

рис. 1). Для установления влияния циклического перемангничивания на метастабильное состояние средняя намагниченность определена выражением

$$M_{mid} = \frac{1}{2} [M_1(H = +15 \text{ кЭ}) + M_2(H = -15 \text{ кЭ})].$$

Зная временные зависимости  $M_1(t_1)$  и  $M_2(t_2)$ ,  $H_1(t_3)$  и  $H_2(t_4)$ , легко определить значения  $M_{mid}[t = (t_1 + t_2)/2]$ , а также и  $H_{EB}[t = (t_3 + t_4)/2]$  из выражения (3) для каждого цикла. На рис. 4 приведены временные зависимости  $M_{mid}(t)$  и  $H_{EB}(t)$  для семи циклов изменения магнитного поля. Для сопоставления величин  $M_{mid}$  и  $H_{EB}$  в одном временном масштабе все их значения были сдвинуты во времени примерно до  $t_{cyc}/4 \approx 250$  с. Для сопоставления значений  $M_{mid}$  и  $H_{EB}$  с номером  $N$  цикла время приведено в единицах длительности цикла  $t/\tau_{cyc}$ ,  $\tau_{cyc} = 1050$  с.

Видно, что циклическое изменение магнитного поля сопровождается уменьшением намагниченности (кривая  $M_{mid}$  на рис. 4): за время первого цикла значение  $M_{mid}(t)$  резко и сильно уменьшается, далее почти линейно и слабо уменьшается со временем (линия 1 на рис. 4). Аналогично ведет поле обменного смещения  $H_{EB}(t)$  (кривая на рис. 4). В пределах точности измерений временные зависимо-

сти  $M_{mid}$  и  $H_{EB}$  могут быть практически совмещены. Эти результаты показывают, что имеется прямая связь (пропорциональность) между уменьшением ФМ-намагниченности и уменьшением  $H_{EB}$ . Во время первого цикла происходит сильное уменьшение намагниченности, которое, по-видимому, и является причиной сильного уменьшения  $H_{EB}$  после первого цикла. Слабому уменьшению намагниченности при последующих циклах соответствует малое уменьшение  $H_{EB}$ . В гетероструктуре Fe/NiO также найдена пропорциональность (для  $N > 1$ ) между обменным смещением и полным моментом насыщения ФМ-частиц [31]. Результаты обсуждались в модели Майклджона и Бина, где предсказана линейная зависимость обменного смещения от ФМ-намагниченности на поверхности антиферромагнетика [1–3].

Результаты показывают, что и при циклическом изменении магнитного поля сохраняются два механизма релаксации намагниченности: с нелинейной (или быстрой) и с линейной (или медленной) зависимостями намагниченности от времени. На вставках к рис. 4 приведены быстро и медленно уменьшающиеся вклады  $H_{EB}(t)$  и  $M_{mid}(t)$  (символы — результаты эксперимента). Нелинейный вклад выделен вычитанием линейных частей  $H_{EB}$  и  $M_{mid}$  (линии 1 и 1' на рис. 4) из значений  $H_{EB}(t)$  и  $M_{mid}(t)$ . При циклическом изменении магнитного поля быстрые ( $M_{cyc}(fast)$ ,  $H_{EB}^{cyc}(fast)$ ) и медленные ( $M_{cyc}(slow)$ ,  $H_{EB}^{cyc}(slow)$ ) вклады по аналогии с выражением (1) записаны в виде

$$\begin{aligned} M_{cyc}(fast) &= m_{cyc}(fast)[1 - \exp(-t/\tau_1)], \\ M_{cyc}(slow) &\sim R_{cyc}(slow)t, \\ H_{EB}^{cyc}(fast) &\approx h_{cyc}(fast)[1 - \exp(-t/\tau_1)], \\ H_{EB}^{cyc}(slow) &\sim S_{cyc}(slow)t, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $m_{cyc}(fast)$  и  $h_{cyc}(fast)$  — амплитуды,  $R_{cyc}(slow)$  и  $S_{cyc}(slow)$  — скорости изменения соответственно  $M(t)$  и  $H_{EB}(t)$  от времени. Линейные по времени зависимости  $M_{cyc}(slow)$  и  $H_{EB}^{cyc}(slow)$  могут соответствовать экспоненциальному поведению,  $\exp(-t/\tau_2)$ , при  $t/\tau_2 \ll 1$ . Временные зависимости  $M_{cyc}(fast)$  и  $H_{EB}^{cyc}(fast)$  хорошо описываются экспонентами выражения (5) при почти одинаковом времени релаксации  $\tau_1 \approx 575 \pm 25$  с:

$$\begin{aligned} m_{cyc}(fast) &= -137 \text{ мГс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}, \\ R_{cyc}(slow) &= -2.5 \cdot 10^{-3} \text{ мГс} \cdot \text{см}^3/\text{Г} \cdot \text{с}, \\ h_{cyc}(fast) &= -287 \text{ Э}, \quad S_{cyc}(slow) = -7 \text{ мЭ}/\text{с} \end{aligned}$$

(линии 1 и 2 на вставках к рис. 4). Похожая подгонка величины  $H_{EB}$  экспонентами в зависимости

не от времени, а от числа циклов  $N$ , проведена в работе [7].

На вставке к рис. 2 видно, что намагниченность ансамбля ФМ-кластеров уменьшается почти в 1.5 раза за первые 2 цикла. Это соответствует тому, что за большую часть изменения  $H_{EB}$  за 7 циклов намагничивания ответственна быстро меняющаяся часть намагниченности  $M_{cyc}(fast)$  (символы 2 на вставке к рис. 4). Из сравнения выражений (1) и (5) можно заключить, что характерные времена релаксации  $\tau_1 \approx 600$  с практически не зависят от циклических изменений. Скорости медленно меняющейся части намагниченности  $R(slow)$  также слабо различаются: они (в пределах точности определения) практически одинаковы:  $R_c(slow) \approx R_{cyc}(slow) \approx (2 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} \text{ мГс} \cdot \text{см}^3/\text{Г} \cdot \text{с}$ . Из сравнения выражений (1) и (5) видно, что при циклическом перемагничивании почти в 40 раз увеличивается амплитуда быстро меняющейся части намагниченности,  $m_{cyc}(fast)/m_c(fast) \approx 40$ . Из вставок к рис. 4 и из выражений (5) можно оценить, что уменьшение намагниченности на  $1 \text{ мГс} \cdot \text{см}^3/\text{Г}$  вызывает уменьшение  $H_{EB}$  примерно на 2 Э для обоих механизмов.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Однонаправленная анизотропия в системе Co-CoO обнаружена, объяснена, и первоначальная модель этого явления была предложена авторами открытия эффекта обменного смещения [1, 2]. Результаты объяснены обменным взаимодействием, возникающим на поверхности раздела ФМ-частицы и АФМ-оболочки. В феноменологическом подходе Майклджона и Бина обменное смещение определяется выражением [1–3, 31]

$$H_{EB} = -\frac{J S_{AFM} S_{FM}}{\mu_0 t_{FM} M_0}, \quad (6)$$

где  $J$  — обменный параметр,  $S_{AFM}$  и  $S_{FM}$  — соответственно намагниченности антиферромагнетика и ферромагнетика,  $\mu_0$  — магнетон Бора,  $t_{FM}$  — толщина (размер) ФМ-частицы,  $M_0$  — спонтанная намагниченность ФМ-частицы. Предполагается, что ФМ-частица является однодоменной и имеет более высокую температуру Кюри, чем температура Нееля  $T_N$  АФМ-среды. При охлаждении в магнитном поле при  $T < T_N$  происходит антипараллельное выстраивание спинов в АФМ-фазе. При этом обменное взаимодействие между атомами, расположенными по разные стороны границы фаз, вызывает корреляцию спинов ФМ-частиц и АФМ-матрицы

вдоль направления магнитного поля. Происходит закрепление (пиннинг) намагниченности в интерфейсе ФМ/АФМ, которое действует как некоторое эффективное поле, вызывая смещение петли гистерезиса [2]. Для удаления смещения петли гистерезиса нужны достаточно сильные поля: около 150 кЭ в сплавах Ni-Mn [22] и до 100 кЭ в поликристалле  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  [19]. Смещение петли гистерезиса не изменялось даже в полях 70 кЭ в системе Co-CoO [2] и в электронных манганитах [10, 11].

Нет никаких оснований полагать, что АФМ- или парамагнитная подсистема  $\text{Gd}^{3+}$  зависят от циклических намагничиваний. Интерфейс встроен в слой между ФМ и АФМ, он имеет небольшой объем, поэтому дает незначительный вклад в намагниченность [7]. Из выражения (2) следует, что при циклическом изменении магнитного поля уменьшается намагниченность ФМ-частиц. На рис. 4 видна прямая связь (даже пропорциональность) между изменениями намагниченности и обменным смещением в соответствии с выражением (6) феноменологической модели обменного смещения Майклдждона и Бина. Особенно это утверждение относится к быстро меняющейся части намагниченности.

Отметим, что приготовленное на воздухе соединение  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  при  $\delta < 0.5$  не обладало эффектом обменного смещения. Он появляется после отжига образца в атмосфере кислорода при  $\delta > 0.5$ . Предполагается, что в зависимости от условий отжига возникают случайно распределенные комплексы ионов  $\text{Co}^{3+}$ - $\text{Co}^{4+}$ . Двойной обмен между ионами  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{4+}$  ведет к образованию ФМ-кластеров, и эти случайно легированные оксиды создают ансамбль ФМ-областей разного размера, внедренных в АФМ-матрицу. Из исследований влияния магнитного поля  $H_{cool}$  на обменное смещение  $H_{EB}$  и из намагниченности  $m_{FM}$  ансамбля ФМ-частиц после первого цикла (нижняя вставка к рис. 3) в работе [19] были оценены магнитный момент ФМ-частиц  $\mu_{FM} \approx (1-2) \cdot 10^3 \mu_B$ , их размер  $d_{FM} \approx 3-4$  нм и расстояние между ними около 20 нм. Неявно предполагалось, что все частицы имеют одинаковый размер. По-видимому, существует целый набор ФМ-частиц разного размера, и они по-разному влияют на обменное смещение.

В настоящее время еще недостаточно выяснено, какие механизмы способствуют эффекту тренировки [4, 6-8]. Несколько механизмов предложены для объяснения причины этого эффекта. В модели спиновой релаксации получена рекурсивная формула, связывающая сдвиг первой петли с остальными через некоторые постоянные [32]. Предполагается, что

симметрия анизотропии антиферромагнетика имеет решающее значение для понимания эффектов тренировки первого типа [33]. Широко распространено мнение о том, что эффект тренировки связан с нестабильным состоянием АФМ-слоя или интерфейса ФМ/АФМ, созданного процессом охлаждения в магнитном поле [7]. Ожидается, что эффект тренировки увеличивается в поликристаллах и он мал (или отсутствует) в монокристаллах (см. ссылки в работе [4]).

Большинство моделей обменного смещения и эффекта тренировки предполагает, что среда однородна, т.е. размеры ФМ-кластеров и АФМ-оболочки везде одинаковы. Мы полагаем, что в исследованном нами поликристалле имеются мелкие (однодоменные) и крупные (многодоменные) ФМ-частицы, и они могут быть причинами эффектов тренировки первого типа в поликристаллах  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ . Известно, что ниже некоторого критического размера  $d_{cr}$  образец становится однодоменным [9]. Полагаем, что намагниченные в магнитном поле крупные (размерами  $d > d_{cr}$ ), как и однодоменные ФМ-частицы, связаны обменным взаимодействием с АФМ-окружением и создают обменное смещение. Очевидно, что равновесное состояние крупной частицы — многодоменное состояние. При циклическом изменении магнитного поля возникнет ситуация, когда намагниченность крупной частицы уменьшается до  $M = 0$ , которая приводит, согласно выражению (6), к исчезновению обменного смещения. Быстро меняющаяся часть намагниченности  $M_{cyc}(fast)$ , представленная на вставке к рис. 4, связана с превращением крупных ФМ-кластеров в многодоменное состояние. Характерное время  $\tau_1 \approx 600$  с может зависеть от скорости перестройки доменной структуры, от размеров и распределения размеров крупных частиц и от других факторов. Мы отмечали (см. рис. 3), что сдвиг намагниченности  $H_{EB}(N)$  идет за счет только верхней (нисходящей) ветви  $M(H)$ . В работе [7] предполагается, что за нисходящие и восходящие петли гистерезиса ответственны разные механизмы. Мы полагаем, что на нисходящих ветвях  $M(H)$  происходит переход крупных кластеров в многодоменное состояние с уменьшением намагниченности, а на восходящей ветви  $M(H)$  этот процесс притормаживается.

Одинаковый характер поведения зависимости  $M(t)$  при  $H = \text{const}$  и при циклическом намагничивании, по-видимому, указывает на их общий источник — наличие крупных ФМ-частиц, причем в первом случае изменения  $M(t)$  почти на два по-



рядка меньше (см. рис. 1 и рис. 4). Известно, что ФМ-частицы  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  обладают анизотропией, которая увеличивается при понижении температуры [20]. Полагаем, что вследствие поликристалличности все ориентации ФМ-частиц равномерно распределены по образцу. При охлаждении в магнитном поле от  $T \approx T_C$  все ФМ-частицы (мелкие, крупные, с разной ориентацией анизотропии) выстраиваются вдоль направления приложенного магнитного поля. При установлении фиксированной температуры с анизотропией  $H_{FM}^a > H_{cool} = \text{const}$  ФМ-частицы, направление анизотропии которых не совпадает с направлением поля, будут отклоняться от замороженного направления и стремиться к своему равновесному состоянию, уменьшая намагниченность. Кроме того, из всего ансамбля некоторым направлениям крупных ФМ-частиц будет выгоднее переходить в многодоменное состояние. Такими процессами можно объяснить резкое и небольшое уменьшение намагниченности на рис. 1.

Линейная зависимость  $M(t)$  обусловлена тем, что замороженная в магнитном поле структура ФМ/АФМ находится в неравновесном состоянии, так как она отделена от термодинамического равновесного состояния потенциальным барьером [22]. Установление равновесного состояния, определяемое этими процессами, происходит за более длительное время, чем время проведения эксперимента.

Скорости линейно зависящих от времени частей намагниченности при  $H = \text{const}$  и при циклическом намагничивании,  $R_c(\text{slow})$  и  $R_{cyc}(\text{slow})$ , слабо, но тем не менее различаются. Полагаем, что процессы закрепления однодоменных частиц и нестабильного состояния интерфейса ФМ/АФМ могут играть важную роль в эффекте тренировки [4, 7].

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа направлена на выяснение природы эффекта тренировки обменного смещения. Теория и эксперимент показывают, что спиновая структура соединений с обменным смещением находится в неравновесном состоянии, обусловленном тем, что замороженное в магнитном поле состояние отделено от термодинамического равновесного состояния потенциальным барьером. Работа исходит из положения, что вследствие этого эффект тренировки является естественным явлением для структур с обменным смещением. Исследованы временные зависимости намагниченности  $M(t)$  поликристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  при  $H_{cool} = \text{const}$  и при циклическом

изменении магнитного поля. Обнаружено, что образец находится в метастабильном состоянии как при постоянном магнитном поле, так и при циклическом его изменении. Временную зависимость намагниченности  $M(t)$  можно представить как существование быстро уменьшающейся со временем намагниченности на фоне линейно зависящей от времени намагниченности. Характер изменения намагниченности со временем приблизительно одинаков для обоих случаев: намагниченность резко уменьшается за характерное время  $\tau_1 \approx 600$  с, далее медленно уменьшается. Циклические изменения магнитного поля приводят к уменьшению намагниченности почти на два порядка.

Поведение  $H_{EB}$  в  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  от числа циклических изменений  $N$  характерно для структур с обменным смещением:  $H_{EB}$  резко уменьшается после первого цикла намагничивания, медленное изменение его при последующих циклах  $N$  описывается известным степенным выражением  $\Delta H_{EB} \propto N^{-1/2}$ . Обнаружено, что циклическое изменение магнитного поля приводит к резкому уменьшению намагниченности  $M(t)$  после первого цикла и к медленному уменьшению при последующих циклах.

Показано, что уменьшение намагниченности при циклическом изменении магнитного поля связано с уменьшением намагниченности ФМ-частиц. Установлена прямая связь (пропорциональность) между уменьшением намагниченности  $M(t)$  и изменениями  $H_{EB}(t)$ . Результаты для  $H_{EB}(t)$  объясняются на основе феноменологической модели Майклджона и Бина, где предсказана линейная зависимость обменного смещения от намагниченности ФМ-частиц на поверхности интерфейса ФМ/АФМ.

В отличие от большинства моделей предполагается, что среда неоднородна и имеются мелкие (однодоменные) и крупные ФМ-частицы. Природа эффекта тренировки первого типа (резкое уменьшение  $M(t)$  и  $H_{EB}(t)$  после первого цикла и отклонение  $H_{EB}(N)$  от известного эмпирического соотношения  $H_{EB} \propto N^{-1/2}$ ) объясняется превращением крупных ФМ-частиц в многодоменное состояние при циклическом изменении магнитного поля.

Авторы благодарны А. В. Королеву за проведение магнитных измерений и Е. В. Мостовщиковой за очень плодотворные обсуждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин» Г.р. № АААА-А18-118020290104-2) и при поддержке программы УрО РАН 18-10-2-37.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **102**, 1413 (1956).
2. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 904 (1957).
3. A. E. Berkowitz and K. Takano, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 552 (1999).
4. J. Nogues and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
5. R. L. Stamps, *J. Phys. D* **33**, R247 (2000).
6. M. Kiwi, *J. Magn. Magn. Mater.* **234**, 584 (2001).
7. F. Radu and H. Zabel, *Springer Tracts Mod. Phys.* **227**, 97 (2008).
8. K. Giri and T. K. Nath, *J. Nanosci. and Nanotechnol.* **14**, 1209 (2014).
9. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1984).
10. D. Niebieskikwiat and M. B. Salamon, *Phys. Rev. B* **72**, 174422 (2005).
11. J. V. Markovich, I. Fita, A. Wisniewski et al., *J. Appl. Phys.* **116**, 093903 (2014).
12. I. S. Jacobs and J. S. Kouvel, *Phys. Rev.* **122**, 412 (1961).
13. Э. Л. Нараев, *УФН* **166**, 833 (1996).
14. E. Dagotto, *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
15. N. I. Solin, *J. Magn. Magn. Mater.* **401**, 677 (2016).
16. V. A. Ryzhov, A. V. Lazuta, P. L. Molkanov et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3432 (2012).
17. В. А. Рыжов, А. В. Лазута, В. П. Хавронин и др., *ФТТ* **56**(1), 74 (2014).
18. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин и др., *Письма в ЖЭТФ* **104**, 44 (2016).
19. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин и др., *ЖЭТФ* **152**, 1286 (2017).
20. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
21. D. Paccard, C. Schlenker, O. Massenet et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **16**, 301 (1966).
22. К. Б. Власов, Н. В. Волкенштейн, С. В. Вонсовский и др., *Изв. АН СССР, сер. физ.* **28**, 423 (1964).
23. H. Xi, R. M. White, S. Mao et al., *Phys. Rev. B* **64**, 184418 (2001).
24. S. Sahoo, S. Polisetty, Ch. Binek et al., *J. Appl. Phys.* **101**, 053902 (2007).
25. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin et al., *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).
26. Z. X. Zhou, S. McCall, C. S. Alexander et al., *Phys. Rev. B* **70**, 024425 (2004).
27. M. Respaud, C. Frontera, J. L. García-Muñoz et al., *Phys. Rev. B* **64**, 214401 (2001).
28. C. Frontera, J. L. García-Muñoz, A. Llobet et al., *Phys. Rev. B* **65**, 180405(R) (2002).
29. Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, *Письма в ЖЭТФ* **107**, 206 (2018).
30. M. P. Pechini, US Patent 3330697 (1967).
31. A. Hochstrat, Ch. Binek, and W. Kleemann, *Phys. Rev. B* **65**, 092409 (2002).
32. C. Binek, *Phys. Rev. B* **70**, 014421 (2004).
33. A. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 097203 (2004).