

ЭФФЕКТ ТРЕНИРОВКИ ОБМЕННОГО СМЕЩЕНИЯ В КОБАЛЬТИТЕ $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$

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 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 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 Майклджона 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 Со и АФМ-оболочкой СоО [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 электропроводности 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 τ_{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 GdO и BaO перемежаются слоями 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 Co^{2+} до Co^{4+} . В $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ присутствуют только ионы Co^{3+} , которые расположены в кристаллической решетке, состоящей из равного числа октаэдров CoO_6 и квадратных пирамид 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 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 Gd_2O_3 , BaCO_3 , Co . Реагенты были предварительно прокалены (Gd_2O_3 , 900°C), высушены (BaCO_3 , 500°C) и восстановлены в токе водорода (Co , 600°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°C при непрерывном перемешивании до полимеризации с получением вязкого материала. Этот материал нагревался в печи при 140°C в течение 4 ч для получения аморфного полимера. После нагрева до 250°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°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 $R\bar{4}mm$.

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 Gd^{3+} [29]. Учет вклада ионов Gd^{3+} приводит к такому же уменьшению намагниченности ионов 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

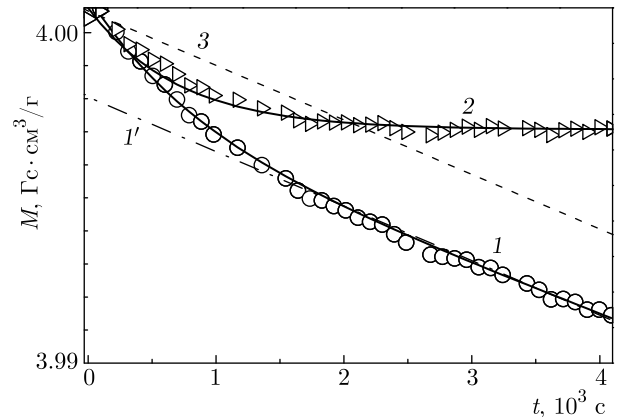


Рис. 1. Временные зависимости намагниченности поликристалла (символы 1) $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при 77 К и $H = 15$ кЭ после охлаждения при $H = 15$ кЭ от 300 К. Кривая 2 ($M_c(\text{fast})$) и линии 1', 3 ($M_c(\text{slow})$) — быстро и медленно уменьшающиеся части намагниченности. Символы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

$$\begin{aligned} M_c(\text{fast}) &= m_c(\text{fast}) [1 - \exp(-t/\tau_1)], \\ M_c(\text{slow}) &\sim R_c(\text{slow})t \end{aligned} \quad (1)$$

при $\tau_1 \sim 550\text{--}600$ с, $m_c(\text{fast}) = -3.7$ мГс · см³/г, $R_c(\text{slow}) \approx -1.5 \cdot 10^{-3}$ мГс · см³/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-

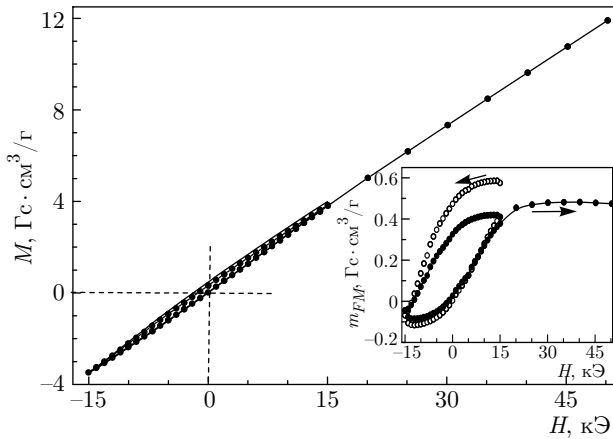


Рис. 2. Полевая зависимость намагниченности поликристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при 77 К. Вставка: полевая зависимость намагниченности ФМ-частиц для двух циклов намагничивания: $\circ$ — первый цикл; $\bullet$ — второй цикл

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 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ 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 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ действуют как идеальный невзаимодействующий парамагнетик с парамагнитной температурой $\Theta = 0$ К в АФМ-подрешетке Co . В $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ 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 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ слабое, тем не менее, по-видимому, оно есть. При 10 К вклад ионов Gd^{3+} в намагниченность $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 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 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ может происходить АФМ-упорядочение ионов Gd^{3+} .

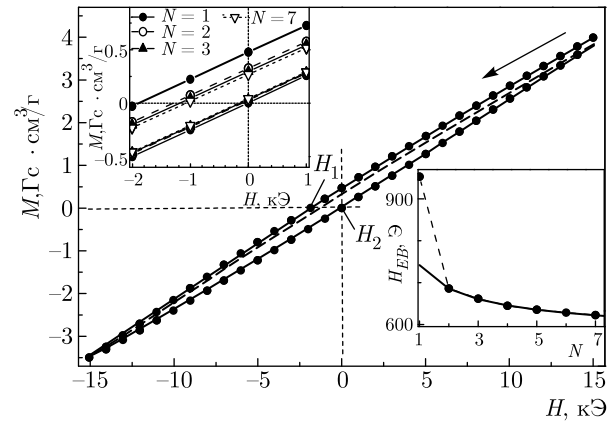


Рис. 3. Эффект тренировки поликристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ для двух циклов изменения магнитного поля от 15 кЭ до –15 кЭ: точки — первый цикл; сплошная кривая — второй цикл. Верхняя вставка: низкополевая часть эффекта тренировки в увеличенном масштабе для различных значений N . Нижняя вставка: 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 χ_{extr} — экстраполированное значение восприимчивости из линейного поведения $M(H)$ в сильных полях [19, 29]. Используя χ_{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 $0.2 \text{ мГс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ (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 $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ [18]. Самое сильное уменьшение намагниченности происходило после первого переключения.

На рис. 3 приведены результаты исследований эффекта тренировки поликристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ 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 $M(H = \pm 15 \text{ кЭ})$ 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 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ 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.

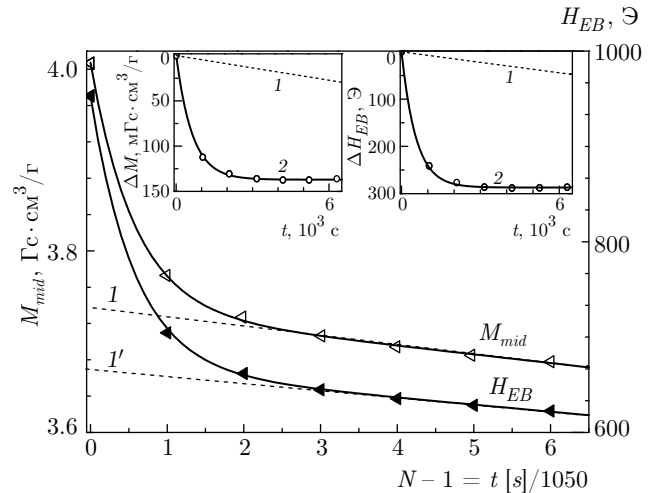


Рис. 4. Временные зависимости средней намагниченности M_{mid} , поля обменного смещения H_{EB} поликристалла $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ при циклическом изменении магнитного поля. Символы — результаты эксперимента, сплошные линии — расчет из формулы (5). Вставки: временные зависимости медленно (линии 1 — $M_{cyc}(\text{slow})$ и $H_{EB}^{cyc}(\text{slow})$) и быстро (2 — $M_{cyc}(\text{fast})$ и $H_{EB}^{cyc}(\text{fast})$) 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 перемagnetизации 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/τ_{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 зависимости

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, μ_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 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 Co^{3+} – Co^{4+} . Двойной обмен между ионами Co^{3+} и 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 $\mu_{\text{FM}} \approx (1-2) \cdot 10^3 \mu_B$, их размер $d_{\text{FM}} \approx 3-4$ 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 $d > d_{\text{cr}}$), 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 $M_{\text{cyc}}(\text{fast})$, 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 $H_{\text{EB}}(N)$ 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 Майклдждона 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).