

# ЭФФЕКТ ТРЕНИРОВКИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ОБМЕННО-СМЕЩЕННОМ КОБАЛЬТИТЕ $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$

*Н. И. Солин\*, С. В. Наумов*

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

Поступила в редакцию 12 августа 2020 г.,  
после переработки 26 августа 2020 г.  
Принята к публикации 27 августа 2020 г.

Исследуется 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  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\delta \approx 0.5$ ) эффекты тренировки электросопротивления — изменения электросопротивления при циклическом изменении магнитного поля,  $\rho_{cycl}(N)$ , и вращения образца,  $\rho_{rot}(N)$ , где  $N$  — номер цикла, — являются аналогом эффекта тренировки  $H_{EB}$ . Электросопротивление, как и  $H_{EB}$ , резко изменяется после первого цикла ( $N > 1(2)$ ) и медленнее при последующих циклах, что связано с уменьшением намагниченности ферромагнитных частиц. Результаты объясняются влиянием двух механизмов: в первом намагниченность уменьшается быстро, во втором — медленно. Предполагается, что неравновесное состояние и эффект тренировки взаимосвязаны и обусловлены существованием однодоменных ферромагнитных частиц разного объема  $V$  и зависимостью времени релаксации их намагниченности от объема однодоменных (суперпарамагнитных) частиц,  $\tau \propto \exp(K_{an}V/kT)$ , где  $K_{an}$  — плотность энергии магнитной анизотропии. Природа резкого изменения  $H_{EB}$  и электросопротивления после первых циклов обусловлена близостью энергии  $K_{an}V$  мелких однодоменных частиц к тепловой энергии  $kT$ . В этой модели обменное смещение исчезнет при бесконечном циклическом перемагничивании,  $H_{EB} = 0$ .

DOI: 10.31857/S0044451021020000

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из удивительных и необычных явлений в физике магнитных материалов является эффект обменного смещения, или однонаправленной анизотропии. Необычность проявляется в том, что физические свойства зависят не только от величины, но и от знака напряженности магнитного поля. Эффект может быть описан как однонаправленная анизотропия, которая нарушает симметрию обращения времени. Однонаправленная анизотропия зарождается в гетерогенной среде, содержащей мелкие ферромагнитные (ФМ) частицы в антиферромагнитной (АФМ) матрице при охлаждении в магнитном поле  $H_{cool}$  при температуре выше температуры Нееля  $T_N$ , причем ФМ-частицы должны иметь более высокую температуру магнитного упорядочения,  $T_C > T_N$  [1–8]. Хотя были предприняты зна-

чительные усилия [3–7, 9–13], чтобы понять необычные явления, связанные с эффектом обменного смещения, лежащий в основе его механизм все еще находится в стадии интенсивных дискуссий. Выяснение фундаментальной роли обменного смещения в устройствах спинового клапана и в туннельных устройствах вызвало взрывной рост исследований в системах ФМ/АФМ [7].

Обменное смещение впервые наблюдали Майклджен и Бин в 50-х годах прошлого века по смещению петли гистерезиса намагниченности в мелких ФМ-частицах кобальта с АФМ-оболочкой из оксида кобальта, осажденных в диамагнитную ртуть [1, 2]. Полученные результаты авторы объяснили обменным взаимодействием, возникающим на поверхности раздела между однодоменной ФМ-частицей Со и АФМ-оболочкой СоО. Хотя в этой модели требуется обменное поле на два порядка больше, чем экспериментальное, и природа эффекта пока теоретически не обоснована, само явление обменного смещения широко используется в устройствах спинового кла-

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

пана и туннельных системах, в современных системах записи и хранения информации (см. ссылки в работах [3, 8]).

Одной из нерешенных проблем для 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 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  $H_{EB}$ . Для второго типа тренировочного эффекта уменьшение  $H_{EB}(N)$  описывается эмпирическим выражением  $\Delta H_{EB} \propto N^{-1/2}$  при  $N > 1$  или  $N > 2$ , предложенным в работе [14]. Первый цикл не соответствует степенному соотношению, природа его, как и самого эмпирического выражения, до сих пор не известна [4, 6–8].

Широко распространено мнение, что тренировочный эффект связан с нестабильностью AFM-слоя или интерфейса FM/AFM, созданного в процессе охлаждения в магнитном поле [7, 9, 10, 13]. В модели спиновой релаксации получена рекурсивная формула, связывающая сдвиг первой петли с остальными через некоторые постоянные [10]. Считается, что тренировочный эффект связан с перестройкой спиновой структуры AFM к состоянию равновесия и отражает переориентацию доменов AFM на границе раздела AFM/FM и не имеет отношения к нестабильности FM-структуры [9, 10]. Предполагается, что симметрия анизотропии антиферромагнетика имеет решающее значение для понимания эффектов тренировки первого типа [11]. Ожидается, что эффект тренировки увеличивается в поликристаллах, он мал или отсутствует в монокристаллах (см. ссылки в работе [4]).

Мы предполагали [15], что неравновесное состояние и связанные с ним эффекты тренировки являются естественными явлениями, так как замороженное в магнитном поле состояние структуры FM/AFM отделено от термодинамического равновесного состояния потенциальным барьером [16]. В случае нестационарного состояния циклические изменения магнитного поля проявляются как эффект старения или тренировки  $H_{EB}$ . Установлено, что в кобальтите  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  эффект тренировки  $H_{EB}$  вызван уменьшением намагниченности FM-частиц при циклическом изменении магнитного поля. В зависимости от времени намагниченность  $M(t)$  умень-

шается резко после первого цикла и медленно при последующих циклах  $N$  [15].

Результаты анализировались под влиянием двух механизмов. В первом намагниченность уменьшается быстро в зависимости от времени,  $M(\text{fast}) \propto [1 - \exp(-t/\tau)]$  при  $\tau \approx 600$  с, во втором — медленно,  $M(\text{slow}) \propto t$ , что может соответствовать экспоненциальной зависимости  $1 - \exp(-t/\tau)$  при  $t/\tau \ll 1$ . Была установлена пропорциональность между уменьшениями намагниченности  $M(t)$  FM-частиц и поля обменного смещения  $H_{EB}(t)$ . Временные зависимости  $H_{EB}(t)$  описываются теми же выражениями, что и намагниченность. Результаты объяснены на основе феноменологической модели Майклджона и Бина [1–3], где предсказана линейная зависимость обменного смещения FM-намагниченности гетероструктуры FM/AFM.

Предполагалось, что среда неоднородна и имеются мелкие (однодоменные) и крупные (многодоменные) FM-частицы. Размагничиванием крупных FM-частиц при циклическом изменении магнитного поля объяснялось резкое уменьшение  $M(t)$  и  $H_{EB}(t)$  и отклонение  $H_{EB}(N)$  от известного степенного соотношения  $H_{EB} \propto N^{-1/2}$  при  $N > 1$ .

Данная работа является продолжением исследований природы обменного смещения в слоистых кобальтитах [15, 17]. Известна связь между электросопротивлением и обменным смещением в слоистом кобальтите  $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [17]. В связи с проблемой эффекта тренировки  $H_{EB}$  определенную ясность могли бы внести исследования влияния обменного смещения на электросопротивление при циклических изменениях магнитного состояния. Были изучены электросопротивления при циклическом изменении магнитного поля,  $\rho_{cycl}$ , и при циклическом вращении образца,  $\rho_{rot}$  (отклонении магнитного поля от направления охлаждения), в обменно-смещенном поликристалле  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  с  $\delta \approx 0.5$ .

Установлена аналогия между эффектом тренировки  $\Delta H_{EB}$  и эффектом тренировки электросопротивления при циклическом изменении магнитного поля,  $\Delta \rho_{cycl}$ , и при вращении образца,  $\Delta \rho_{rot}$ . Значения  $\Delta \rho_{cycl}$  и  $\Delta \rho_{rot}$  резко увеличиваются после первых циклов за характерные времена  $\tau \sim 500$  с и медленнее при последующих циклах ( $t > 3 \cdot 10^3$  с). Поведение электросопротивления, как и поля обменного смещения, хорошо описываются эмпирическим выражением  $\Delta \rho_{cycl}, \Delta \rho_{rot}(t) \propto N^{-1/2}$  при  $N > 1(2)$ . Их поведение в зависимости от времени соответствует уменьшению намагниченности FM-кластеров,  $\Delta \rho_{cycl} \sim \Delta \rho_{rot} \sim \Delta M_{FM}(t)$ . Временные зависимости  $\rho(t)$  описываются теми же выражениями,

что и намагниченность:  $\rho(\text{fast}) \propto [1 - \exp(-t/\tau)]$  при  $\tau \approx 500$  с,  $\rho(\text{slow}) \propto t$ . После длительных изменений магнитного поля ( $N \geq 5$ ,  $t > 10^4$  с) изменение электросопротивления оставалось постоянным как при  $H = 0$ , так и при  $H = \text{const}$  за время измерений около 4 ч.

Показано, что многодоменные ФМ-частицы не ответственны за природу тренировочного эффекта первого типа. Неравновесное состояние и эффекты тренировки взаимосвязаны и объясняются существованием в образце однодоменных ФМ-частиц разного объема, в которых в зависимости от объема и энергии однодоменных частиц время релаксации  $\tau_{st}$  намагниченности однодоменных частиц в стационарное состояние может меняться от долей секунды до десятка лет [18]. Оценки времен релаксации согласуются с экспериментом при разумных значениях плотности энергии магнитной анизотропии  $K_{an}$ . Анизотропия поперечного  $\text{AMR}^\perp(\theta)$  и продольного  $\text{AMR}^\parallel(\theta)$  магнитосопротивления определяется энергией однонаправленной (обменной) анизотропии  $E \propto -K \cos \theta$  [1, 2]:

$$\text{AMR}(\theta) \propto 1 \pm \cos \theta,$$

где  $\theta$  — угол отклонения магнитного поля от направления поля обменного смещения, знаки «+» или «-» соответствуют продольному или поперечному магнитосопротивлению.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Слоистые кобальтиты привлекают большое внимание из-за их необычных магнитных, электрических свойств и фазовых переходов. В них обнаружен ряд последовательных переходов: металл–изолятор, парамагнитный (PM), ФМ- и AFM-переходы. Они имеют слоистую кристаллическую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль  $c$ -оси, в которой слои RO (R — редкоземельный ион) и BaO перемежаются слоями  $\text{CoO}_2$  [19, 20]. Вследствие слоистости они являются сильноанизотропными [20]. В зависимости от содержания кислорода ( $0 \leq \delta \leq 1$ ) валентное состояние кобальта в  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5\pm\delta}$  меняется от  $\text{Co}^{2+}$  до  $\text{Co}^{4+}$ . В  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  присутствуют только ионы  $\text{Co}^{3+}$ , которые расположены в кристаллической решетке из равного числа октаэдров  $\text{CoO}_6$  и квадратных пирамид  $\text{CoO}_5$  [19, 20].

Поликристаллические образцы  $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  были синтезированы методом Печини [21]. В качестве исходных компонентов были использованы

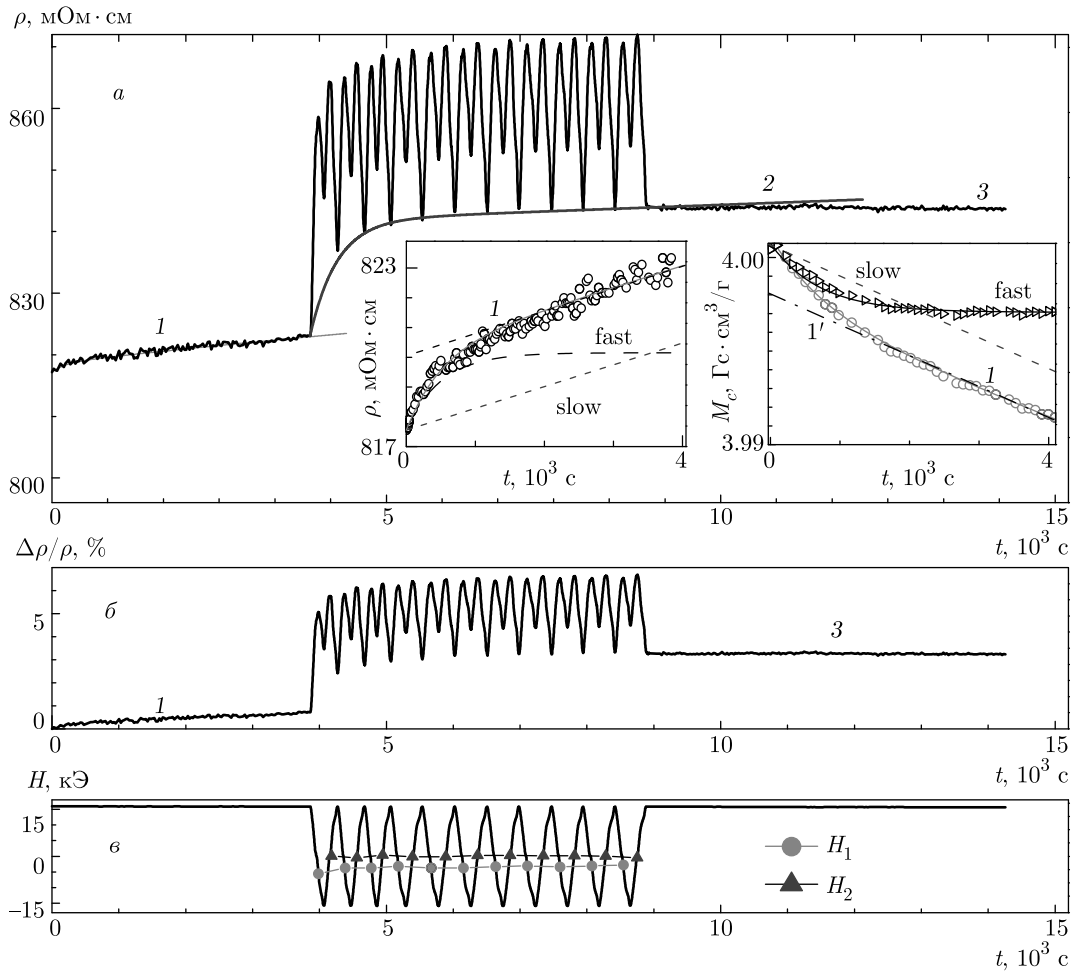
$\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , Co. Реагенты были предварительно прокалены ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $900^\circ\text{C}$ ), высушены ( $\text{BaCO}_3$ ,  $500^\circ\text{C}$ ) и восстановлены в токе водорода (Co,  $600^\circ\text{C}$ ). Определение содержания кислорода  $\delta$  проводилось методом восстановления образца в атмосфере водорода. Приготовленный образец был однофазным с  $\delta = 0.52 \pm 0.02$ , имел орторомбическую структуру (пространственная группа  $Pnmm$ , № 47) с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.874(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.821(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.531(3) \text{ \AA}$  [15]. Определены основные физические параметры обменного смещения поликристалла  $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$ : температура блокировки, ниже которой возникает обменное смещение,  $T_B \approx 200$  К, температура Кюри  $T_C = 277 \pm 2$  К, которая выше температуры AFM-упорядочения  $T_N = 230 \pm 10$  К. Оценены размеры и плотность ФМ-кластеров: образец при  $T < T_N$  представляет AFM-среду с вкраплениями ФМ-кластеров с размерами  $d = 3\text{--}4$  нм с расстояниями между ними около 20 нм [22].

Исследования электросопротивления проведены стандартным четырехконтактным методом на образце в виде параллелепипеда размерами  $5 \times 1.4 \times 1.2 \text{ мм}^3$ , ток направлен вдоль длинной оси образца и перпендикулярно направлению магнитного поля. Магнитные исследования проведены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН с использованием магнитометра MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены временные зависимости электросопротивления поликристалла  $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$  при циклическом изменении магнитного поля. Исследования проведены по схеме, примененной при исследовании эффекта тренировки поля обменного смещения  $H_{EB}$  в работе [15]. Образец охлаждался в магнитном поле  $H = 15$  кЭ от  $T = 300$  К до  $T = 77$  К и вначале выдерживался в таком состоянии в течение  $t \approx 4 \cdot 10^3$  с. Электросопротивление не остается постоянным в магнитном поле  $H = \text{const}$ . После резкого увеличения за время  $t \sim 10^3$  с электросопротивление монотонно увеличивается примерно на 1% за время около  $4 \cdot 10^3$  с (символы 1 на левой вставке к рис. 1а и на рис. 1б).

Аналогичные результаты были обнаружены при исследовании намагниченности  $\text{Gd}\text{BaCo}_2\text{O}_{5.52}$  [15]: (правая вставка на рис. 1а). Временная зависимость намагниченности  $M(t)$  при  $H = \text{const} = 15$  кЭ была



**Рис. 1.** (В цвете онлайн) Временные зависимости: *a* — электросопротивления  $\rho(t)$ ; *б* — относительного изменения электросопротивления  $\Delta\rho/\rho(t) = [\rho(t) - \rho(t = 0)]/\rho(t = 0)$ ; *в* — напряженности магнитного поля  $H(t)$ . Левая вставка на рис. 1*a*: временная зависимость электросопротивления при  $H = 15 \text{ кЭ}$  (1); быстро (fast) и медленно (slow) меняющиеся части электросопротивления; символы — эксперимент; линии — расчет. Правая вставка на рис. 1*a*: временная зависимость намагниченности  $M_c$  при  $H = 15 \text{ кЭ}$  (1); быстро (fast), медленно (slow) меняющиеся части намагниченности  $M_c$ ; символы — эксперимент, линии — расчет. Поликристалл  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  охлажден от  $T = 300 \text{ К}$  до  $T = 77 \text{ К}$  при  $H = 15 \text{ кЭ}$ . На рис. 1*в* символами показаны значения  $H_1$  и  $H_2$  из рис. 2 (см. текст)

объяснена влиянием двух механизмов: в первом намагниченность  $M_c(\text{fast})$  быстро уменьшается за время порядка  $10^3 \text{ с}$  (символы 1), во втором — намагниченность далее уменьшается линейно в зависимости от времени (штрихпунктирная линия 1'). После вычитания линейной части  $M(t)$  можно выделить вклады намагниченности, меняющиеся быстро (fast) и медленно (slow) от времени. Экспериментальные данные для  $M(t)$  при  $H = \text{const}$  (символы 1) хорошо описываются (сплошные линии) выражением

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

при  $\tau_1 \approx 600 \text{ с}$ , где  $m_c(\text{fast}) = -3.7 \text{ мГс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ ,  $m_c(\text{slow}) \approx -1.5 \cdot 10^3 \text{ мГс}\cdot\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$  — соответственно амплитуда и скорость изменения намагниченности от времени при  $H = \text{const}$ . Вклад  $M_c(\text{slow}) \propto t$  может соответствовать экспоненциальной зависимости  $1 - \exp(-t/\tau)$  при  $t/\tau \ll 1$  [15].

Видно, что в целом вид зависимостей электросопротивления  $\rho(t)$  и намагниченности  $M(t)$  совпадает: уменьшение намагниченности приводит к увеличению электросопротивления. Временную зависимость электросопротивления  $\rho(t)$  при  $H_c = 15 \text{ кЭ} = \text{const}$  также можно представить как суперпозицию двух механизмов, вклад которых быстро,

$\rho_c(\text{fast})$ , и медленно,  $\rho_c(\text{slow})$ , изменяется в зависимости от времени. Экспериментальные результаты для  $\rho(t)$  при  $H = \text{const}$  можно довольно хорошо описать (символы 1 — эксперимент, линии — расчет на левой вставке к рис. 1а) выражением

$$\begin{aligned} \rho_c(\text{fast}) &\approx R_c(\text{fast})[1 - \exp(-t/\tau_2)], \\ \rho_c(\text{slow}) &\propto R_c(\text{slow})t \end{aligned} \quad (2)$$

при  $\tau_2 \approx 500$  с,  $R_c(\text{fast}) = 2.6$  мОм·см,  $R_c(\text{slow}) \approx 7.3 \cdot 10^{-4}$  мОм·см/с, где  $R_c(\text{fast})$  и  $R_c(\text{slow})$  — соответственно амплитуда и скорость изменения электросопротивления от времени при  $H = 15$  кЭ. Из вставок к рис. 1 можно оценить, что изменение намагниченностей  $M_c(\text{fast})$  и  $M_c(\text{slow})$  на  $1$  мГс·см<sup>3</sup>/г вызывает изменения электросопротивлений  $\rho_c(\text{fast})$  и  $\rho_c(\text{slow})$  соответственно на 1 и 0.5 мОм·см.

Далее проведены измерения электрического сопротивления при 11 циклах изменения магнитного поля от +15 кЭ до -15 кЭ (время одного цикла  $t_{\text{cycl}} \approx 460$  с). Видно (рис. 1а), что электросопротивление резко (почти на 4%) увеличивается после первого цикла (рис. 1б), значения его не возвращаются в первоначальное состояние и увеличиваются после каждого цикла. Минимальные значения электросопротивления,  $\rho_{\text{min}1}(t)$ , достигаются в поле, при котором образец был охлажден,  $H = 15$  кЭ. Значение электросопротивления  $\rho_{\text{min}1}(t, H = 15$  кЭ) резко возрастает после первого цикла, а после четвертого цикла происходит практически линейный рост  $\rho_{\text{min}1}(t)$  в зависимости от времени (см. кривую 2 рис. 1а). За время 11 циклов изменения магнитного поля электросопротивление  $\rho_{\text{min}1}(t)$  увеличилось примерно на 2.5%. Оно остается постоянным (в пределах точности измерений около 0.05%) после прекращения циклических изменений магнитного поля за время измерений  $t \approx 5 \cdot 10^3$  с при  $H = \text{const} = 15$  кЭ (символы 3 на рис. 1а и 1б).

Отметим, что после 11 циклов изменений магнитного поля на  $\pm 15$  кЭ сопротивление  $\rho(t)$  также оставалось постоянным в течение времени измерений  $t_{\text{meas}} \approx 1.2 \cdot 10^4$  с и при  $H = 0$  (данные не показаны). «Анизотропия» электросопротивления  $\Delta\rho_{\text{an}}^{\text{cycl}}(N) = \rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}}$ , где  $\rho_{\text{max}}$  и  $\rho_{\text{min}}$  — минимальное и максимальное значения электросопротивления для каждого цикла, резко уменьшается (от 42 до 28 мОм·см) за первые 3–5 циклов. При  $N > 5$  ( $t > 3 \cdot 10^3$  с) она остается постоянной.

На рис. 2 приведены зависимости электросопротивления от напряженности магнитного поля для первых двух ( $N = 1$  и  $N = 2$ ) и последнего ( $N = 11$ ) циклов. Петля гистерезиса электросопротив-

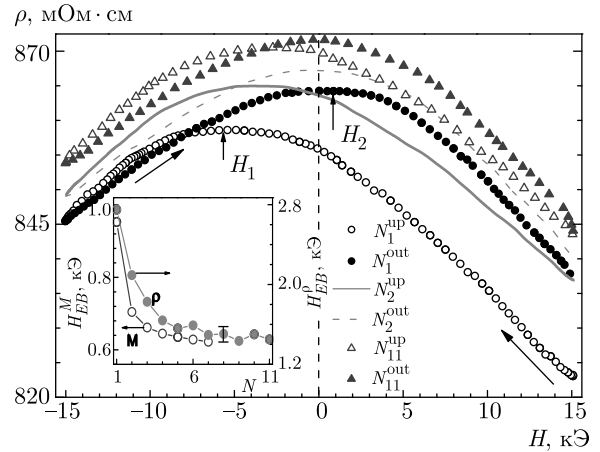


Рис. 2. (В цвете онлайн) Влияние циклического изменения магнитного поля на электросопротивление поликристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ , охлажденного в магнитном поле 15 кЭ от 300 до 77 К. Приведены результаты для  $N = 1, 2, 11$  для восходящей (от 15 до -15 кЭ) и исходящей (от -15 до 15 кЭ) ветвей электросопротивления. Вставка: поля обменного смещения в зависимости от номера цикла, определенные из измерений намагниченности ( $H_{EB}^p$ ) и электросопротивления ( $H_{EB}^M$ )

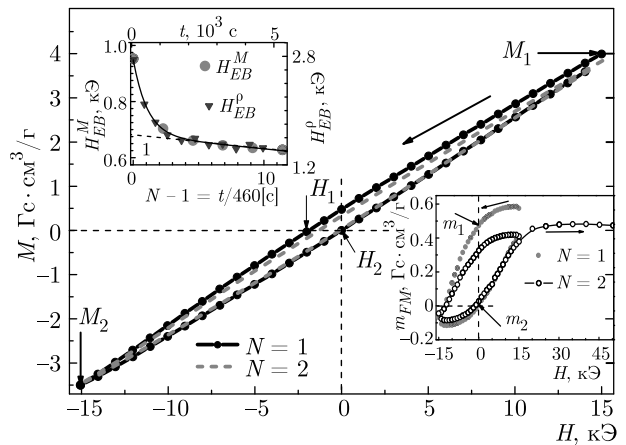


Рис. 3. (В цвете онлайн) Эффект тренировки намагниченности поликристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  для двух циклов изменения магнитного поля от +15 до -15 кЭ. Верхняя вставка — зависимости  $H_{EB}^M$  и  $H_{EB}^p$  от номера цикла  $N$ ; символы — эксперимент, сплошная линия — расчет из выражения (4). Нижняя вставка — полевая зависимость намагниченности FM-частиц для двух циклов намагничивания при вычете AFM- и PM-вкладов

ления  $\rho(H)$ , как и петля гистерезиса намагниченности (рис. 3), смещена относительно  $H = 0$  и имеет асимметричный вид кривой «бабочки» с максимумами  $\rho(H)$  при  $H_1$  и  $H_2$ . Особенностью поведения электросопротивления в магнитном поле яв-

ляется однонаправленность: значение электросопротивления зависит не только от величины, но и от знака напряженности магнитного поля. В направлении магнитного поля, при котором образец был охлажден, значение электросопротивления меньше, чем при противоположном направлении магнитного поля.

Циклические изменения магнитного поля приводят к необычному поведению электросопротивления  $\rho(H)$ : оно с существенным запаздыванием по времени следует значениям напряженности магнитного поля. На первой восходящей ветви ( $N_1^{up}$ ) электросопротивление увеличивается от минимального значения  $\rho_{min1}$  при  $H = 15$  кЭ до максимального значения  $\rho_{max1}$  при  $H_1 \approx -5.8$  кЭ, далее уменьшается до минимального значения  $\rho_{min2} > \rho_{min1}$  при  $H = -15$  кЭ. На исходящей ( $N_1^{out}$ ) ветви  $\rho(H)$  достигает максимального значения  $\rho_{max2} > \rho_{max1}$  при  $H_2 \approx 0.5$  кЭ и минимального значения, существенно отличающегося от исходного значения  $\rho_{min1}$  при  $H = -15$  кЭ (рис. 2). На второй ветви и до  $N = 11$  последующих циклов значения  $\rho_{max1}$ ,  $\rho_{max2}$ ,  $\rho_{min1}$ ,  $\rho_{min2}$  плавно увеличиваются после каждого цикла намагничивания, а значения  $H_1$  и  $H_2$  уменьшаются до  $H_1 \approx -2.6$  кЭ и  $H_2 \approx 0$  при  $N = 11$ . Изменения  $H_1$  и  $H_2$  при циклическом изменении магнитного поля показаны символами на рис. 1в.

Обменное смещение обычно характеризуется обменным полем  $H_{EB}$  [3–8]:

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

где  $H_1$  и  $H_2$  соответствуют значениям магнитного поля, при которых намагниченность петли гистерезиса меняет знак при уменьшении и увеличении напряженности магнитного поля (рис. 3). Полагаем, что поведение электросопротивления  $\rho(H)$  охлажденного в поле  $H = 15$  кЭ поликристалла  $GdBaCo_2O_{5.52}$  определяется намагниченностью образца  $M(H)$  и достигает максимальных значений при минимальных значениях намагниченности,  $M = 0$ . В этом предположении значения  $H_1$  и  $H_2$  на рис. 2 являются аналогами определения  $H_{EB}$  из измерений электросопротивления. На вставке к рис. 2 приведены значения поля обменного смещения  $H_{EB}$ , определенные из магнитных [22] ( $H_{EB}^M$ ) и электрических ( $H_{EB}^p$ ) измерений в зависимости от номера цикла. Видно, что значения  $H_{EB}$ , определенные из магнитных и электрических измерений, различаются почти в 2–3 раза. Такое же различие между  $H_{EB}^p$  и  $H_{EB}^M$  обнаружено в кобальтатах  $Nd_{0.84}Sr_{0.16}CoO_3$  и  $La_{0.88}Sr_{0.12}CoO_3$  [23,24]. Двукратное различие между  $H_{EB}^p$  и  $H_{EB}^M$  отмечено в

плёночной структуре  $Co/CoO$  [25]. В некоторых работах большое различие не обнаружено [26,27].

Полагаем, что объяснение этого казуса лежит в природе намагниченности слоистых кобальтитов и методике определения  $H_{EB}$ . При низких температурах намагниченность слоистых кобальтитов определяется в основном (более 90%) РМ-вкладом редкоземельного иона  $R^{3+}$  и АФМ-вкладом ионов  $Co$  [20,28], а намагниченность ФМ-частиц, вызывающая обменное смещение, мала [15]. В выражении (3) для определения  $H_{EB}$  предполагается противоположная ситуация: намагниченность ФМ-частиц должна быть значительно больше намагниченности матрицы [3–8]. Вследствие этого значения  $H_1$  и  $H_2$  на рис. 3 не соответствуют значениям магнитного поля, при которых намагниченность ФМ-частиц меняет знак. Малой намагниченностью ФМ-частиц по сравнению с намагниченностью матрицы объясняется различие между значениями  $H_{EB}^p$  и  $H_{EB}^M$  (см. вставку на рис. 2).

В большинстве работ по другим кобальтатам (см. ссылки в работе [8]) при определении значения  $H_{EB}$  из магнитных измерений не учитывается АФМ-вклад ионов  $Co$ . Можно предположить, что из электрических измерений определяются истинные значения  $H_{EB}$ , так как намагниченность матрицы кобальтитов не влияет на положения  $H_1$  и  $H_2$ . Для исключения влияния намагниченности матрицы обменное смещение рекомендуется характеризовать асимметрией намагниченности:  $m_{EB} = (m_1 + m_2)/2$ , где  $m_1$  и  $m_2$  значения намагниченности при  $H = 0$ , как показано на нижней вставке к рис. 3 [29].

Зная временные зависимости  $H_1(t_1)$  и  $H_2(t_2)$ , см. рис. 2 и 3, можно с помощью выражения (3) определить временные зависимости  $H_{EB}^p[t = (t_1 + t_2)/2]$  и  $H_{EB}^M[t = (t_1 + t_2)/2]$  из измерений электросопротивления и намагниченности. Результаты для временных зависимостей  $H_{EB}^p$  и  $H_{EB}^M$  от номера цикла  $N$ , приведенные на вставке к рис. 2 и на верхней вставке к рис. 3, изображены символами. Время на нижней оси приведено в единицах длительности цикла измерения электросопротивления для сопоставления времени с номером цикла  $N = t/\tau_{cycle}$ ,  $\tau_{cycle} = 460$  с. Видно, что как  $H_{EB}^M$ , так и  $H_{EB}^p$  сначала резко убывают и при  $t > 3 \cdot 10^3$  с обе величины уменьшаются линейно в зависимости от времени (пунктирная линия 1). В пределах точности измерений временные зависимости  $H_{EB}^M$  и  $H_{EB}^p$  практически совмещены (длительность цикла измерений  $H_{EB}^M$  была равна  $\tau_{cycle} = 1050$  с [15]). Этот результат показывает, что за изменения  $H_{EB}$  ответственно не число циклов, а суммарное время действия цик-

лов. Вычитая линейные части  $H_{EB}(t)$ , мы выделим вклады, меняющиеся быстро,  $H_{EB}(\text{fast})$ , и медленно,  $H_{EB}(\text{slow})$ , — зависящие от времени части полей обменного смещения. Экспериментальные результаты для  $H_{EB}^{\rho}(t)$  (сплошная линия на верхней вставке к рис. 3) удовлетворительно описываются выражениями

$$\begin{aligned} H_{EB}^{\rho}(\text{fast}) &\approx h_{EB}(\text{fast})[1 - \exp(-t/\tau_2)], \\ H_{EB}^{\rho}(\text{slow}) &\propto h_{EB}(\text{slow})t \end{aligned} \quad (4)$$

при  $\tau_2 \approx 500$  с,  $h_{EB}(\text{fast}) = -1.12$  кЭ,  $h_{EB}(\text{slow}) \approx -4.23 \cdot 10^{-5}$  кЭ/с, где  $h_{EB}(\text{fast})$  и  $h_{EB}(\text{slow})$  — соответственно амплитуда и скорость изменения  $H_{EB}^{\rho}$  от времени [15].

На рис. 3 приведен эффект тренировки намагниченности поликристалла  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  для двух циклов изменения магнитного поля от +15 до -15 кЭ из семи проведенных [15]. Видно большое сходство между петлями гистерезиса электросопротивления  $\rho(H)$  на рис. 2 и намагниченности  $M(H)$  на рис. 3. Петля гистерезиса  $M(H)$  несимметрична относительно  $H = 0$  и  $M = 0$ : она сдвинута вверх по намагниченности и влево по напряженности магнитного поля. Намагниченность уменьшается и не возвращается в исходное состояние, однако изменения ее малы (см. значения  $M_1$  и  $M_2$  на рис. 3) по сравнению с изменениями электросопротивления (см. рис. 2). Причина та же: намагниченность ФМ-кластеров мала относительно вклада АФМ-ионов  $\text{Co}$  и РМ-ионов  $\text{Gd}^{3+}$  [15]. На нижней вставке к рис. 3 показана полевая зависимость намагниченности ФМ-кластеров,  $m_{FM}$ , при вычете АФМ-вклада ионов  $\text{Co}^{3+}$  и РМ-подсистемы ионов  $\text{Gd}^{3+}$  [15]. Видно, что после первого цикла намагниченность  $m_{FM}$  при  $H = 15$  кЭ не возвращается в исходное состояние, она уменьшается на  $0.2$  Гс·см<sup>3</sup>/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. Временные зависимости намагниченности ФМ-кластеров были определены [15] из измерений средней намагниченности (рис. 3):

$$\begin{aligned} M_{mid}(t) &= \\ &= [M_1(H = +15 \text{ кЭ}) - M_2(H = -15 \text{ кЭ})]/2. \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 4 приведена (символы — эксперимент, сплошная линия — расчет из (6)) временная зависимость намагниченности  $M_{mid}(t)$  для семи циклов

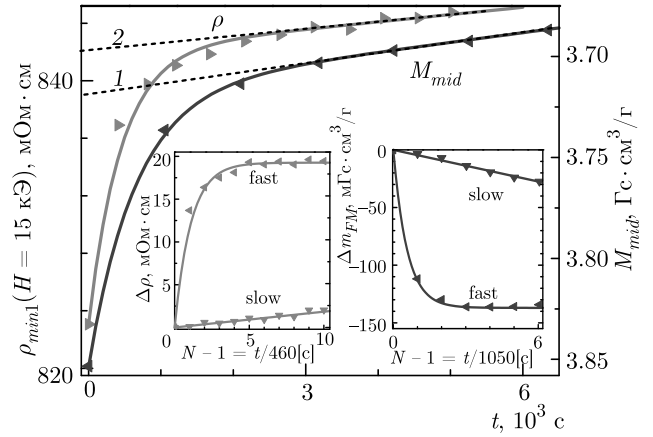


Рис. 4. (В цвете онлайн) Временные зависимости намагниченности  $M_{mid}$  и электросопротивления  $\rho$  при циклическом изменении магнитного поля от +15 до -15 кЭ. Символы — экспериментальные значения  $M(t)$  и  $\rho(t)$  при  $H = 15$  кЭ, линии — расчет (см. текст). Вставки — медленно (slow) и быстро (fast) зависящие от времени части электросопротивления  $\Delta\rho$  и намагниченности ФМ-кластеров,  $\Delta m_{FM}$ . Поликристалл  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ , охлажден в магнитном поле 15 кЭ от  $T = 300$  К до  $T = 77$  К

намагничивания [15]. Значение  $M_{mid}(t)$  после первого цикла резко убывает, далее почти линейно уменьшается со временем. Поведение  $M_{mid}(t)$  обусловлено изменениями намагниченности ФМ-кластеров  $m_{FM}(t)$  на фоне АФМ-вклада ионов  $\text{Co}$  и РМ-подсистемы  $\text{Gd}^{3+}$ . Нет никаких оснований полагать, что АФМ- или РМ-подсистема  $\text{Gd}^{3+}$  зависит от циклических намагничиваний. После вычитания линейной части  $M_{mid}(t)$  (штриховая линия 1 на рис. 4) в работе [15] выделены вклады в намагниченность ФМ-частиц, меняющиеся быстро (fast) и медленно (slow) в зависимости от времени. Эти вклады удовлетворительно описываются (символы — эксперимент, линии — расчет на правой вставке к рис. 4) выражениями

$$\begin{aligned} M_{cycl}(\text{fast}) &\equiv m_{FM}(\text{fast}) = \\ &= m_{cycl}(\text{fast})[1 - \exp(-t/\tau_1)], \end{aligned} \quad (6)$$

$$M_{cycl}(\text{slow}) \equiv m_{FM}(\text{slow}) \propto m_{cycl}(\text{slow})t$$

при  $\tau_1 \approx 575 \pm 25$  с,  $m_{cycl}(\text{fast}) = -137$  мГс·см<sup>3</sup>/г, где  $m_{cycl}(\text{fast})$  и  $m_{cycl}(\text{slow})$  — соответственно амплитуда и скорость изменения намагниченности ФМ-кластеров от времени [15].

На рис. 4 приведена временная зависимость электросопротивления  $\rho_{min1}$  ( $H = 15$  кЭ) для 11 циклов перемагничивания (символы — эксперимент, сплошная линия — расчет из выраже-

ния (7)) по данным рис. 1. Видно, что зависимости  $M_{mid}(t)$  и  $\rho(t)$  имеют одинаковый характер. За время  $t \approx (2-3) \cdot 10^3$  с намагниченность резко уменьшается, а электросопротивление резко увеличивается, далее  $M_{mid}(t)$  и  $\rho(t)$  медленно меняются в зависимости от времени (штриховые линии 1 и 2). Временную зависимость электросопротивления  $\rho(t)$  при циклическом перемагничивании также можно представить как суперпозицию двух механизмов, вклад которых быстро (fast), медленно (slow) и линейно изменяется в зависимости от времени. Вычитая линейную часть  $\rho(t)$  (штриховая линия 2 на рис. 4), можно выделить вклады электросопротивления, меняющиеся быстро,  $\rho_{cycl}(fast)$ , и медленно,  $\rho_{cycl}(slow)$ , в зависимости от времени. На вставке к рис. 4 эти вклады показаны символами. Экспериментальные результаты для  $\rho(t)$  удовлетворительно описываются (сплошные линии 2 на рис. 1а и на левой вставке к рис. 4) выражениями

$$\begin{aligned} \rho_{cycl}(fast) &\approx R_{cycl}(fast)[1 - \exp(-t/\tau_2)], \\ \rho_{cycl}(slow) &\propto R_{cycl}(slow)t \end{aligned} \quad (7)$$

при  $\tau_2 \approx 500$  с,  $R_{cycl}(fast) = 18.9$  мОм·см,  $R_{cycl}(slow) \approx 3.1 \cdot 10^{-4}$  мОм·см/с, где  $R_{cycl}(fast)$  и  $R_{cycl}(slow)$  — соответственно амплитуда и скорость изменения электросопротивления от времени.

Видно также, за изменения  $M(t)$  и  $\rho(t)$ , по-видимому, ответственно не число циклов, а суммарное время действия циклов. За время  $t \approx 3 \cdot 10^3$  с происходят основные изменения намагниченности за 2-3 цикла ( $\tau_{cycl} = 1050$  с), в то время как для достижения таких же изменений электросопротивления нужно проделать 5-6 циклических изменений магнитного поля ( $\tau_{cycl} = 460$  с). Для сопоставления значений  $\Delta\rho$  и  $\Delta m_{FM}$  с номером цикла  $N$  время на вставках приведено в единицах длительности цикла.

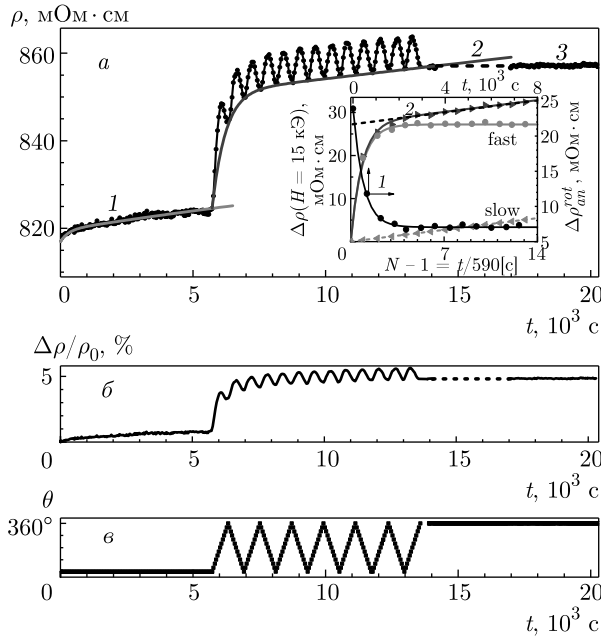
Быстро меняющиеся от времени вклады в намагниченность,  $M_{cyc}(fast)$ , и в электросопротивление,  $\rho_{cycl}(fast)$ , описываются выражениями (2), (6) и (7) с немного различающимися (около 15%) временами затухания  $\tau$ . Результаты можно объяснить тем, что электросопротивление не прямо пропорционально зависит от намагниченности, а определяется некоторой функциональной зависимостью от намагниченности. Из сравнения выражений (2) и (6) видно, что при циклическом перемагничивании амплитуда быстро меняющейся части электросопротивления увеличивается примерно в 7 раз по сравнению с той же амплитудой при  $H = const$ ,  $R_{cycl}(fast)/R_{cycl}(fast) \approx 7$ , а амплитуда медленно меняющейся части электросопротивления даже умень-

шается,  $R_{cycl}(slow)/R_{cycl}(slow) \approx 0.5$ . Из вставок на рис. 4 можно оценить, что уменьшение намагниченности  $\Delta m_{FM}$  на 10 мГс·см<sup>3</sup>/Г вызывает увеличение электросопротивлений  $\rho_{cycl}(fast)$  и  $\rho_{cycl}(slow)$  примерно на соответственно 1.4 и 0.8 мОм. Эти оценки подтверждают, что за быстрое (fast) и медленное (slow) изменения свойств поликристалла GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5.52</sub> ответственны разные механизмы.

Следующим этапом было изучение влияния на электросопротивление отклонения магнитного поля от направления, в котором образец был охлажден, т.е. от направления поля обменного смещения. Ток был направлен вдоль длинной оси и перпендикулярно направлению магнитного поля, т.е. исследовалось поперечное магнитосопротивление. Исследования проведены по аналогичной схеме. Образец сначала охлаждался в магнитном поле  $H = 15$  кЭ от  $T = 300$  К до  $T = 77$  К и выдерживался в таком состоянии в течение  $t \approx 6 \cdot 10^3$  с. После этого измерения электросопротивления проведены при повороте образца на  $\theta = 30^\circ$  примерно через 50 с. После достижения  $\theta = 360^\circ$  вращение образца совершалось в противоположном направлении. Проведено 13 циклов ( $t_{cycl} = 590-600$  с) таких измерений за время около 8000 с.

Временная зависимость электросопротивления  $\rho_{rot}(t)$  при 77 К и  $\theta = 0$  и  $H = const = 15$  кЭ (символы 1 на рис. 5) такая же, как и на рис. 1: после резкого начального роста электросопротивление далее монотонно увеличивается за время измерений  $t \approx 6 \cdot 10^3$  с (символы и линия 1) и описывается также выражением (2). Удивительно (см. рис. 5), что качественно эффект тренировки вращения при  $H = 15$  кЭ  $= const$  очень похож на эффект тренировки электросопротивления при циклическом перемагничивании (см. рис. 1). Видно (рис. 5а), что электросопротивление также резко (примерно на 3%) растет после первого цикла (рис. 5б), значения его увеличиваются и не возвращаются в первоначальное состояние после каждого цикла. Минимальные значения электросопротивления  $\rho_{min}(t)$  достигаются в направлении поля, при котором образец был охлажден,  $\theta = 0$  ( $360^\circ$ ). Максимальное значение  $\rho_{max}$  электросопротивления принимает при  $\theta \approx 180^\circ$  после 5-6 полных оборотов вращения образца. Значения  $\rho_{min}$  и  $\rho_{max}$  резко возрастают после первого цикла, а после четвертого цикла происходит практически линейный рост  $\rho_{min}$  в зависимости от времени (см. кривую 2 на рис. 5а). Электросопротивление  $\rho_{min}$  увеличивается на 5% от своего начального состояния после прекращения вращения образца, и оно остается неизменным за время измерения до





**Рис. 5.** (В цвете онлайн) Эффект тренировки электросопротивления для 13 циклов вращения образца. а) Зависимость электросопротивления от времени; вставка (левая и нижняя оси) — медленно (slow) и быстро (fast) зависящие от времени части электросопротивления  $\Delta\rho(H = 15 \text{ кЭ}, \theta = 0(360^\circ))$  от номера  $N$  цикла вращения, символы 2 — эксперимент, линии — расчет из выражения (8), а также (правая и верхняя оси) — временная зависимость анизотропии вращения  $\Delta\rho_{an}^{rot}(t) = \rho_{max} - \rho_{min}$ , символы — эксперимент, линия 1 — расчет из выражения (9). б) Относительное изменение электросопротивления  $\Delta\rho(t) = \rho(t) - \rho(t = 0)$ . в) Временная зависимость угла отклонения магнитного поля от направления охлаждения. Поликристалл  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$ , охлажден в магнитном поле 15 кЭ от  $T = 300 \text{ К}$  до  $T = 77 \text{ К}$

$t \geq 6 \cdot 10^3 \text{ с}$  (штриховая линия и символы 3 на рис. 5а) в пределах точности измерений  $\pm 0.05 \%$ .

На вставке к рис. 5а символами 2 приведена временная зависимость изменения электросопротивления  $\Delta\rho$  при  $H = 15 \text{ кЭ}$  и  $\theta = 0 (360^\circ)$  при циклическом вращении. Время приведено в единицах длительности цикла для сопоставления времени с номером цикла  $N = t/\tau_{cycl}$ . Электросопротивление  $\Delta\rho(t)$  резко растет за первые три цикла. При  $N > 5-6$  ( $t > 3 \cdot 10^3 \text{ с}$ ) происходит медленное, линейное от времени, увеличение значений  $\Delta\rho$ . Временную зависимость электросопротивления  $\Delta\rho$  при циклическом вращении образца также можно представить как суперпозицию двух механизмов, вклад которых быстро (fast) и медленно (slow) изменяется в зависимости от времени. Вычитая линейную часть  $\Delta\rho(t)$  (штри-

ховая линия), мы выделили вклады электросопротивления, меняющиеся быстро,  $\rho_{cycl}(fast)$ , и медленно  $\rho_{cycl}(slow)$ , в зависимости от времени. На вставке к рис. 5а символами показаны эти вклады в  $\Delta\rho$  при циклическом вращении образца и  $\theta = 0 (360^\circ)$ . Экспериментальные результаты для  $\rho(t)$  довольно хорошо описываются (сплошная линия 2 на рис. 5 и сплошные линии на вставке к рис. 5) выражениями

$$\begin{aligned} \rho_{rot}(fast) &\approx R_{rot}(fast)[1 - \exp(-t/\tau_2)], \\ \rho_{rot}(slow) &\approx R_{rot}(slow)t \end{aligned} \quad (8)$$

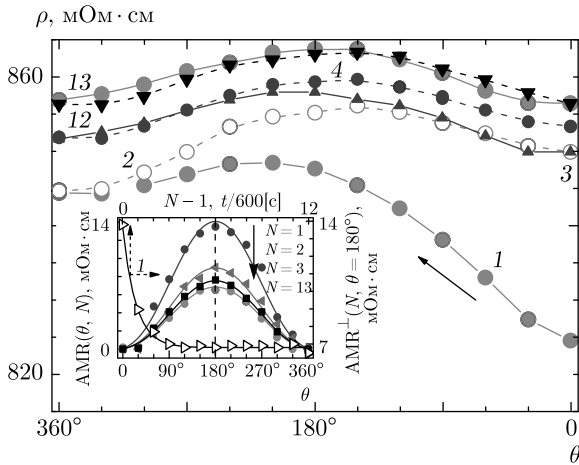
при  $\tau_2 \approx 500 \text{ с}$ ,  $R_{rot}(fast) = 27.4 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ ,  $R_{rot}(slow) \approx 6.47 \cdot 10^{-4} \text{ МОм} \cdot \text{см}/\text{с}$ , где  $R_{rot}(fast)$  и  $R_{rot}(slow)$  — соответственно амплитуда и скорость изменения электросопротивления от времени при циклическом вращении образца. Вклады  $R_{rot}(slow) \propto t$  в (8), как и  $R_{cycl}(slow)t$  в (7), могут соответствовать экспоненциальной зависимости  $1 - \exp(-t/\tau)$  при  $t/\tau \ll 1$ .

Из выражений (2) и (8) следует, что скорости изменения электросопротивления от времени при вращении образца при постоянных значениях  $H = \text{const} = 15 \text{ кЭ}$  примерно одинаковы,  $R_{rot}(slow) \approx R_{cycl}(slow)$ . Та же самая скорость (см. выражение (7)) при циклическом перемагничивании примерно в 2 раза меньше. Амплитуда изменения электросопротивления при циклическом перемагничивании  $R_{cycl}(fast)$  в 1.5 раза меньше, чем амплитуда  $R_{rot}(fast)$  при вращении образца. Можно предположить, что эти особенности связаны с изменениями намагниченности ФМ-частиц при циклическом перемагничивании (возможно, связанные с потерями на гистерезис).

На вставке к рис. 5 символами 1 приведена временная зависимость «анизотропии» вращения электросопротивления  $\Delta\rho_{an}^{rot}(t) = \rho_{max} - \rho_{min}$ , где  $\rho_{min}$  и  $\rho_{max}$  — минимальное и максимальное значения электросопротивления на каждом цикле вращения. Анизотропия резко уменьшается за первые 3–4 цикла вращения и принимает постоянное значение  $\Delta\rho_{an}^{rot}(t) \approx 7.0 \pm 0.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}/\text{с}$  при  $N > 5-6$  ( $t > 5 \cdot 10^3 \text{ с}$ ) в пределах точности наших измерений. Зависимость анизотропии вращения магнитосопротивления от времени (и от номера цикла) хорошо описывается выражением (время приведено в единицах длительности цикла для сопоставления времени с номером цикла  $N = t/\tau_{cycl}$ )

$$\Delta\rho_{an}^{rot}(t, N) = 23.9 - 16.9[1 - \exp(-t/\tau_2)] \quad (9)$$

при  $\tau_2 \approx 500 \text{ с}$  (сплошная линия 1 на вставке к рис. 5).



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Угловая зависимость электропроводности  $\rho(\theta, H = 15 \text{ Э})$ , где  $\theta$  — угол отклонения магнитного поля от направления поля охлаждения (символы — эксперимент, линии — для наглядности) при циклическом вращении образца для  $N = 1-4$  и  $N = 12, 13$ . Вставка: угловая зависимость анизотропии магнитосопротивления при  $H = 15 \text{ кЭ}$  для  $N = 1-3, 13$ , символы — эксперимент, линии — расчет из (10), а также временная зависимость анизотропии поперечного магнитосопротивления  $\text{AMR}^\perp(\theta)$  при  $\theta = 180^\circ$ , символы — эксперимент, линии — расчет из (12). Поликристалл  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.52}$  охлажден в магнитном поле 15 кЭ от  $T = 300 \text{ К}$  до  $T = 77 \text{ К}$

На рис. 6 приведена угловая зависимость электропроводности  $\rho(\theta, 15 \text{ кЭ})$  при отклонении образца от направления поля, в котором он был охлажден, для  $N = 1-4$ , и  $N = 12, 13$  по данным рис. 5. Как и следовало ожидать, на анизотропию магнитосопротивления накладывается зависимость электропроводности от времени (см. рис. 5). Видно, что при каждом повороте на  $360^\circ$  электропроводность увеличивается, значения его не возвращаются в исходное состояние, а наибольшие изменения его происходят после первых двух циклов:  $N = 1, 2$ . После вычитания из  $\rho(\theta)$  (рис. 6) зависящего от времени электропроводности  $\Delta\rho(t)$  при  $H = 15 \text{ кЭ}$  и  $\theta = 0$  ( $360^\circ$ ) (кривая 2 на вставке к рис. 5) выделена угловая зависимость анизотропии поперечного магнитосопротивления  $\text{AMR}^\perp(\theta)$  в зависимости от номера цикла. На вставке к рис. 6 (левая ось) символами приведены угловые зависимости  $\text{AMR}^\perp(\theta)$  для первых трех ( $N = 1-3$ ) и последнего ( $N = 13$ ) циклов. Видно резкое уменьшение  $\text{AMR}^\perp(N)$  после первого цикла и слабое изменение этой величины при  $N > 3$ . Угловая зависимость  $\text{AMR}^\perp(\theta)$  удовлетворительно описывается (сплошные линии на вставке к рис. 6) энергией обменной анизотропии  $E \propto -K \cos \theta$  [1, 2]:

$$\begin{aligned} \text{AMR}^\perp(\theta) &= \text{AMR}^\perp(N, \theta = 180^\circ)(1 - \cos \theta) = \\ &= 2\text{AMR}^\perp(N, \theta = 180^\circ) \sin^2(\theta/2), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\text{AMR}^\perp(N, \theta = 180^\circ)$  — поперечная анизотропия магнитосопротивления при  $\theta = 180^\circ$  и значении  $N$ ,  $\theta$  — угол отклонения магнитного поля от направления поля обменного смещения.

В данной работе изучено поперечное магнитосопротивление, когда направления тока и магнитного поля были взаимно перпендикулярны. В этом случае величина  $\text{AMR}^\perp(\theta)$  имеет минимальное значение при  $\theta = 0$ , максимальное — при  $\theta = 180^\circ$ . В работе [25] приведены экспериментальные данные угловой зависимости продольного магнитосопротивления (ток и поле направлены в плоскости пленки) для слоистой структуры  $\text{Co}/\text{CoO}$ . Данные работы [25] для продольной анизотропии магнитосопротивления хорошо описываются выражением

$$\begin{aligned} \text{AMR}^\parallel(\theta) &= [\text{AMR}^\parallel(\theta = 0)](1 + \cos \theta) = \\ &= 2[\text{AMR}^\parallel(\theta = 0)] \cos^2(\theta/2). \end{aligned} \quad (11)$$

В этом случае продольная анизотропия магнитосопротивления  $\text{AMR}^\parallel_{an}(\theta)$  имеет минимальное значение при  $\theta = 180^\circ$ , а максимальное — при  $\theta = 0$ .

Анизотропия поперечного магнитосопротивления  $\text{AMR}^\perp(\theta = 180^\circ)$  убывает (символы 1 на вставке к рис. 6) с увеличением циклических изменений и при  $N > 5$  ( $t > 3 \cdot 10^3 \text{ с}$ ) в пределах точности наших измерений остается постоянной. Временная зависимость  $\text{AMR}^\perp(t, \theta = 180^\circ)$  удовлетворительно описывается выражением

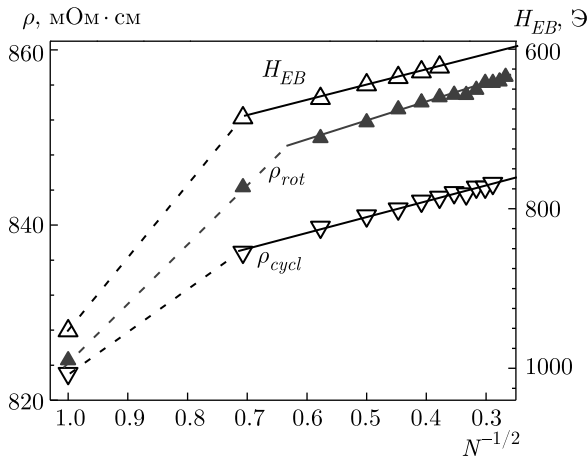
$$\text{AMR}^\perp(t, \theta = 180^\circ) = 13.8 - 7.0[1 - \exp(-t/\tau_2)] \quad (12)$$

при  $\tau_2 \approx 500 \text{ с}$  (символы — эксперимент, линия 1 — расчет, см. вставку к рис. 6). Время приведено в единицах длительности цикла для сопоставления времени с номером цикла  $N = t/\tau_{cycl}$ .

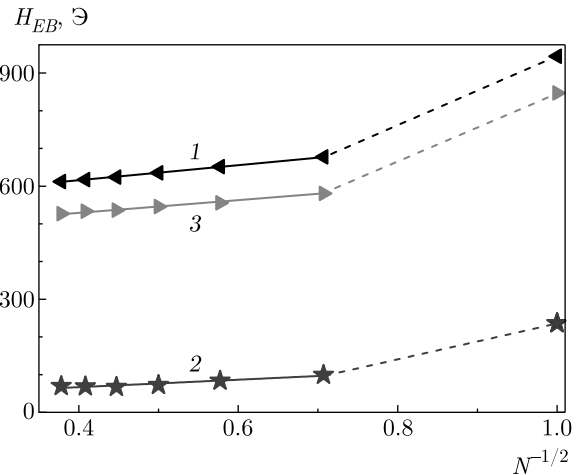
«Анизотропия» электропроводности

$$\Delta\rho_{an}^{cycl}(N) = \rho_{max} - \rho_{min}$$

резко уменьшается за время  $t \approx 3 \cdot 10^3 \text{ с}$  ( $N \leq 5$ ) как при циклическом изменении магнитного поля (см. рис. 1), так и при вращении образца,  $\Delta\rho_{an}^{rot}(t, N)$  (см. выражение (9) и вставку на рис. 5). Далее они остаются постоянными. Такое поведение анизотропий как продольного магнитосопротивления  $\text{AMR}^\perp(t)$ , так и электропроводности,  $\Delta\rho_{an}^{cycl}(t, N)$  и  $\Delta\rho_{an}^{rot}(t, N)$ , показывает, что намагниченность FM-частицы уменьшается за время  $t \approx 3 \cdot 10^3 \text{ с}$  ( $N \leq 5$ );



**Рис. 7.** Эффекты тренировки поля обменного смещения  $H_{EB}$  [15] и электросопротивления при циклическом намагничивании и вращения. Поликристалл  $GdBaCo_2O_{5.52}$  охлажден от 300 до 77 К при  $H = 15$  кЭ



**Рис. 8.** Эффекты тренировки поля обменного смещения  $H_{EB}$  намагниченного (1), размагниченного при  $T = 270$  К  $> T_N$  (2) и намагниченного в поле 50 кЭ (3) поликристалла  $GdBaCo_2O_{5.52}$  (см. текст)

далее при циклических изменениях магнитного состояния в течение времени  $t \approx 5 \cdot 10^3$  с намагниченность не меняется ( $N \leq 13$ ).

После 11 циклов изменений магнитного поля  $\pm 15$  кЭ сопротивление поликристалла  $GdBaCo_2O_{5.52}$  (см. рис. 1) оставалось постоянным в течение времени измерений  $t_{meas} \approx 1.2 \cdot 10^4$  с при  $H = 0$ . Такое поведение  $\rho(t)$  показывает, что время релаксации ФМ-частиц во много раз больше времени измерений:  $\tau \gg t_{meas} \approx 1.2 \cdot 10^4$  с.

Обычно связь между  $H_{EB}$  и  $N$  при эффекте тренировки задается известным эмпирическим выражением при  $N > 1$  или  $N > 2$  [14]:

$$H_{EB}(N) = H_{EB}^{eq} + K_H / N^{1/2}, \quad (13)$$

где  $H_{EB}^{eq}$  — равновесное значение  $H_{EB}$  при бесконечном цикле намагничивания,  $K_H$  — некоторая постоянная величина. Для установления аналогии между эффектами тренировки электросопротивления и поля обменного смещения  $H_{EB}$  временные зависимости электросопротивления при циклическом изменении магнитного поля (см. рис. 4) и вращении образца (см. рис. 5) изображены на рис. 7 степенным соотношением (13). Видно, что эффекты тренировки поля обменного смещения  $H_{EB}$  [15] и электросопротивления имеют одинаковый характер: они резко изменяются после первого цикла, а при последующих циклах описываются известным эмпирическим выражением [14]

$$\rho_{cycl}(N), \rho_{rot}(N) \propto N^{-1/2}$$

при  $N > 1$  или  $N > 2$ . Одинаковый характер поведения  $\rho(N)$  и  $H_{EB}(N)$  показывает, что они являются аналогами  $H_{EB}$ , а причиной эффекта тренировки электросопротивления и  $H_{EB}$  являются одни и те же механизмы.

В работе [15] предполагалось, что среда неоднородна и в ней имеются мелкие (однодоменные) и крупные (многодоменные) ФМ-частицы. Природа первого типа эффекта тренировки (резкое уменьшение  $M(t) \propto H_{EB}(t)$  после первого цикла и отклонение  $H_{EB}(N)$  от известного эмпирического соотношения  $H_{EB}(N) \propto N^{-1/2}$ ) объяснялось превращением крупных ФМ-частиц в многодоменное состояние и размагничиванием их при циклическом изменении магнитного поля. Для проверки этого предположения проведены измерения эффекта тренировки поля обменного смещения  $H_{EB}$  поликристалла  $GdBaCo_2O_{5.52}$  в магнитном поле  $\pm 15$  кЭ без процесса и с процессом размагничивания. В первом случае образец, как обычно, охлаждался при  $H = 15$  кЭ от 300 до 77 К (символы 1 на рис. 8). Во втором случае при  $T_N < T = 270$  К  $< T_C$  образец размагничивался циклическим уменьшением напряженности и изменением знака магнитного поля в течение примерно 30 мин от 15 кЭ до  $H \approx 0$  и  $M \approx 0$  (символы 2 на рис. 8). Видно, что в размагниченном образце величины  $H_{EB}$  уменьшаются почти на порядок. Далее размагниченный образец был намагничен (при 77 К) в магнитном поле 50 кЭ и измерялся эффект тренировки  $H_{EB}$  (символы 3 на рис. 8). Значения  $H_{EB}$  увеличились, но были меньше примерно на 100 Э от

значений  $H_{EB}$  исходного неразмагниченного образца. Видно, что эффекты тренировки  $H_{EB}$  описываются эмпирическим выражением (13).

Предполагаем, что при охлаждении в поле 15 кЭ образуются FM-частицы разных размеров — мелкие однодоменные и крупные многодоменные — и все они вызывают обменное смещение (символы 1 на рис. 8). При охлаждении ниже  $T_N$  при  $H = 0$  крупные размагниченные FM-частицы с  $M = 0$  не создают обменного смещения. Однодоменные FM-частицы при  $H \approx 0$  выстраиваются в противоположных направлениях, создают  $H_{EB}$  разного знака и также не создают сдвига петли гистерезиса ниже  $T_N$ , что объясняет малые значения  $H_{EB}$  (символы 2 на рис. 8). Циклическое перемагничивание в поле 15 кЭ, по-видимому, не может их разъединить. Только в магнитном поле 50 кЭ они разъединяются. Предполагаем, что уменьшение  $H_{EB}$  до 100 Э связано с размагничиванием крупных многодоменных FM-частиц, и очевидно, что они не ответственны за резкое уменьшение  $H_{EB}$  после первого цикла.

В большинстве теорий по обменному смещению считается, что эффект тренировки обусловлен нестабильностью AFM-подсистемы [5–10, 13]. Известное выражение для двухслойных FM–AFM-структур [3, 9, 10],

$$H_{EB} = -J \frac{S_{AF} S_{FM}}{t_{FM} M_{FM}}, \quad (14)$$

описывает зависимость поля смещения от обменной связи  $J$  между намагниченностями FM-слоя ( $S_{FM}$ ) и интерфейса AFM/FM ( $S_{AF}$ ),  $t_{FM}$  и  $M_{FM}$  — соответственно толщина и намагниченность насыщения FM-слоя. Поскольку FM-слой гетероструктуры AFM/FM насыщается после каждой петли, обычно предполагается, что последовательное уменьшение магнитного момента интерфейса может происходить только из-за AFM-составляющей. Хотя этот феноменологический подход не затрагивает микроскопического происхождения намагниченности интерфейса, такая запись обменного смещения предполагает, что тренировочный эффект может происходить только от обучения  $S_{AF}$  [9].

Авторы работ [1, 2] для объяснения своей модели рассматривали изолированную однодоменную сферическую FM-частицу в AFM-оболочке. В этом отношении наш эксперимент соответствует этой модели: AFM-среда, FM-частицы размером 3–4 нм на удалении 20 нм [22]. Обменное взаимодействие между атомами, расположенными по разные стороны границы фаз, при охлаждении в магнитном поле ниже  $T_N$  вызывает корреляцию спинов FM-частиц

и AFM-матрицы вдоль направления магнитного поля. Происходит закрепление (пиннинг) намагниченности в интерфейсе FM/AFM, которое действует как некоторое эффективное поле, что вызывает смещение петли гистерезиса [2]. Обменное поле смещения в этой модели рассматривается как баланс между зеемановской энергией FM-частиц и поверхностной энергией обменного взаимодействия интерфейса [29]:

$$N_V g \mu_B H_{EB} = - \frac{N_i J_i m_i}{g \mu_B}, \quad (15)$$

где  $N_V$  и  $N_i$  — число спинов внутри соответственно объема FM-слоя и неупорядоченной AFM-оболочки,  $J_i$  — постоянная обмена,  $m_i$  — намагниченность интерфейса,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g$  — гиромангнитный фактор. Выражение (14) для двухслойных структур FM–AFM легко восстанавливается путем внесения соответствующих замен в выражении (15), например,  $N_i/N_V \rightarrow a/t_{FM}$ , где  $a$  — параметр решетки [29]. Из выражения (15) очевидно, что эффект тренировки может происходить вследствие нестабильности как FM-, так и AFM-подсистемы. Видно также, что уменьшение числа спинов  $N_V$  внутри объема FM-слоя уменьшает  $H_{EB}$ .

Неель указывал, что в малых невзаимодействующих однодоменных частицах время релаксации намагниченности зависит от их объема и необходимо учитывать спонтанные вращения намагниченности из-за тепловых флуктуаций, которые вызывают своего рода магнитное броуновское движение [18]. Однодоменные частицы в целом очень похожи на парамагнитный атом, имеющий большой магнитный момент. Чтобы показать сходство и различие, Бин назвал их «суперпарамагнетиками» [30]. После выключения магнитного поля остаточная намагниченность  $M(t)$  однодоменных частиц уменьшается со временем по экспоненциальному закону [18]:

$$M(t) = M(0) \exp(-t/\tau), \quad (16)$$

где  $M(0)$  — начальное значение намагниченности. Время магнитной релаксации  $\tau$  однодоменных частиц, как установил также Неель, следует закону Аррениуса и увеличивается с понижением температуры [18]:

$$\tau = \tau_0 \exp(K_{an} V/kT), \quad (17)$$

где предэкспоненциальный множитель  $\tau_0 \approx 10^{-9}$  с — время спонтанных изменений намагниченности из-за тепловых флуктуаций [30],  $V$  — объем частицы и  $K_{an}$  — плотность энергии магнитной анизотропии. Время релаксации сильно зависит от объема частицы. В зависимости от

отношения  $K_{an}/kT$  время магнитной релаксации однодоменной частицы может меняться от нескольких секунд до нескольких лет [18].

В первых работах 1956–57 гг. авторы открытия обменного смещения в структуре Co/CoO для объяснения своей модели рассматривали однодоменную частицу как источник создания маленького постоянного магнетика [1, 2]. Впоследствии были обнаружены обменное смещение во многих соединениях и сплавах, не похожих на структуру Co/CoO [3, 31]. Майклджен в обзорной статье 1962 г. [32] уже не подчеркивал однодоменность ФМ-частиц. В работах [3–13] и в других известных нам работах в настоящее время нигде не используется однодоменность ФМ-частиц. Полагаем, что причина связана с временным масштабом измерительного процесса [33]. В большинстве работ по обменному смещению обычно осуществляется регистрация поля  $H_{EB}$  после первого цикла его изменения с температурой или от поля охлаждения и т. п. [3–13]. В таких работах однодоменность ФМ-частиц (т. е. временной масштаб измерительного процесса и релаксация намагниченности ФМ-частицы в течение определенного времени) не важна. Обнаружение обменного смещения во многих соединениях и сплавах при обычных временах измерений  $t_{meas} \sim 10^2\text{--}10^3$  с показывает, что время релаксации намагниченности ФМ-частиц  $\tau \geq t_{meas}$ . При достаточно быстрых измерениях, когда переходы между минимумами энергии не успевают произойти, на кривой перемагничивания может наблюдаться гистерезис [33], и возможна регистрация обменного смещения в короткоживущих суперпарамагнитных частицах. Однодоменность и времена релаксации важны, когда изучаются длительные процессы, например, при исследованиях эффекта тренировки.

После нескольких ( $N \sim 4\text{--}5$ , или  $t > 3 \cdot 10^3$  с) циклических изменений магнитного состояния образца анизотропии электросопротивления  $\Delta\rho_{an}^{rot}(t, N)$  и магнитосопротивления  $AMR^\perp(t, N)$  (см. вставки на рис. 5 и 6), а также анизотропия электросопротивления  $\Delta\rho_{an}^{cycl}(t, N)$  (см. рис. 1) уменьшаются и принимают постоянные значения. При этом  $\rho(t) = \text{const}$  при  $H = 0$  за время измерений  $t_{meas} \sim 10^4$  с. Предполагаем, что при циклических изменениях магнитного состояния происходит размагничивание ФМ-частиц малого объема. Кобальтит  $GdBaCo_2O_{5.52}$  переходит из одного неравновесного состояния ( $\tau \sim 500$  с) в другое (стационарное или неравновесное) состояние с  $\tau \gg t_{meas} \sim 10^4$  с.

Впервые в слоистых кобальтитах смещенная петля гистерезиса намагниченности и однонаправ-

ленная анизотропия электросопротивления были обнаружены в поликристаллах и монокристаллах  $EuBaCo_2O_{5.5}$  [17]. Предполагалось, что неравновесное состояние и обменное смещение являются случайными явлениями. Однако в приготовленных на воздухе образцах  $RBaCo_2O_{5.5+\delta}$ , где  $R = Gd, Tb$ , эффект однонаправленной анизотропии не был обнаружен [17]. 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 [22]. Известно, что в кобальтитах  $R_{1-x}Me_xCoO_3$ , где  $Me$  — двухвалентный металл, двойной обмен между ионами  $Co^{3+}$  и  $Co^{4+}$  ведет к образованию ФМ-кластеров и что эти случайно легированные оксиды создают ансамбль ФМ-областей. Предполагалось, 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  $Co^{4+}$  [22]. Влияние избытка кислорода на фазовое расслоение в слоистых кобальтитах отмечалось и ранее [20]. Из исследований влияния поля охлаждения  $H_{cool}$  на обменное смещение  $H_{EB}$  и из намагниченности ФМ-частиц  $m_{FM}$  после первого цикла (нижняя вставка на рис. 3) в работе [22] был оценен магнитный момент ФМ-частиц  $\mu_{FM} \approx (1\text{--}2) \cdot 10^3 \mu_B$ , их размер  $d_{FM} \approx 3\text{--}4$  нм и расстояние между ними примерно 20 нм. Неявно предполагалось, что все частицы имеют одинаковый размер. По-видимому, существует целый набор разного размера ФМ-частиц, и они по-разному влияют на обменное смещение.

Предполагаем, что результаты эффекта тренировки связаны с существованием в исследованном поликристалле  $GdBaCo_2O_{5.52}$  однодоменных частиц, время размагничивания которых изменяется в больших пределах от  $\tau \sim 500$  с до  $\tau \gg 10^4$  с. Нам неизвестны значения кристаллографической анизотропии  $GdBaCo_2O_{5.52}$ . Вследствие своей слоистости, это соединение обладает высокой анизотропией, и можно предположить, что значения  $K_{an} \sim 10^6\text{--}10^7$  эрг/см<sup>3</sup> являются разумными. Оценки по выражениям (16), (17) показывают, что время релаксации намагниченности при размерах ФМ-частицы от 2 до 10 нм может меняться от нескольких секунд до лет в широком интервале  $K_{an} \sim 10^6\text{--}10^7$  эрг/см<sup>3</sup>. Неравновесное состояние слоистых кобальтитов, зависимость их намагниченности, электросопротивления от времени [15, 17, 22] связаны с влиянием мелких ФМ-частиц. Крупные

ФМ-частицы с  $\tau \gg 10^4$  с ответственны за медленные изменения намагниченности, электросопротивления,  $H_{EB}$  и других параметров.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изолированной однодоменной сферической ФМ-частицы в АФМ-окружении эффект тренировки может происходить вследствие нестабильности как ФМ-, так и АФМ-подсистемы. За изменением поля обменного смещения  $H_{EB}$  в эффекте тренировки ответственно не число циклов, а суммарное время действия циклов. Эффект тренировки электросопротивления при циклическом изменении магнитного поля,  $\rho_{cycl}(N)$ , и вращении образца,  $\rho_{rot}(N)$ , в обменно-смещенном кобальтите  $GdBaCo_2O_{5.52}$  является аналогом эффекта тренировки поля обменного смещения  $H_{EB}(N)$ . Эти эффекты описываются известным эмпирическим выражением

$$H_{EB}(N) \propto \Delta\rho_{cycl}(N) \propto \Delta\rho_{rot}(N) \propto N^{-1/2},$$

$$N > 1(2).$$

Поведение этих величин обусловлено уменьшением намагниченности ФМ-частиц. Результаты объясняются влиянием двух механизмов. В первом намагниченность уменьшается быстро, во втором — медленно.

Предполагается, что среда неоднородна, что имеются крупные (многодоменные) и однодоменные ФМ-частицы разного размера. Крупные (многодоменные) ФМ-частицы не ответственны за эффект тренировки первого типа (резкое уменьшение поля обменного смещения после первого цикла). Природа первого типа тренировочного эффекта объясняется близостью энергии мелких однодоменных частиц  $K_{an}V$  к тепловой энергии  $kT$ , где  $K_{an}$  — плотность энергии магнитной анизотропии.

**Благодарности.** Авторы благодарны А. В. Королеву за проведение магнитных измерений.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального агентства научных организаций России (тема «Спин» № АААА-А18-118020290104-2) и при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-02-00461).

#### ЛИТЕРАТУРА

- W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. **102**, 1413 (1956).
- W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. **105**, 904 (1957).
- A. E. Berkowitz and K. Takano, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 552 (1999).
- J. Nogues and I. K. Schuller, J. Magn. Magn. Mater. **192**, 203 (1999).
- R. L. Stamps, J. Phys. D **33**, R247 (2000).
- M. Kiwi, J. Magn. Magn. Mater. **234**, 584 (2001).
- F. Radu and H. Zabel, Springer Tracts Mod. Phys. **227**, 97 (2008).
- K. Giri and T. K. Nath, J. Nanosci. and Nanotechn. **14**, 1209 (2014).
- C. Binek, Phys. Rev. B **70**, 014421 (2004).
- A. Hochstrat, Ch. Binek, and W. Kleemann, Phys. Rev. B **65**, 092409 (2002).
- A. Hoffmann, Phys. Rev. Lett. **93**, 097203 (2004).
- P. Miltényi, M. Gierlings, J. Keller et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 4224 (2000).
- A. P. Malozemoff, Phys. Rev. B **37**, 7673 (1988); J. Appl. Phys. **63**, 3874 (1988).
- D. Paccard, C. Schlenker, O. Massenet et al., Phys. Stat. Solidi (b) **16**, 301 (1966).
- Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин, ЖЭТФ **155**, 321 (2019).
- К. Б. Власов, Н. В. Волкенштейн, С. В. Вонсовский и др., Изв. АН СССР, сер. физ. **28**, 423 (1964).
- Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин и др., Письма в ЖЭТФ **104**, 44 (2016).
- L. Neel, Rev. Mod. Phys. **25**, 293 (1953); Ann. Geophys. **5**, 99 (1949).
- A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., J. Sol. St. Chem. **142**, 247 (1999).
- A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Yoichi Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).
- M. P. Pechini, US Patent No. 3330697 (1967).
- Н. И. Солин, С. В. Наумов, С. В. Телегин и др., ЖЭТФ **152**, 1286 (2017).
- M. Patra, S. Majumdar, and S. Giri, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 486003 (2009).
- M. Patra, S. Majumdar, and S. Giri, Eur. Phys. Lett. **87**, 58002 (2009).

25. B. H. Miller and E. Dan Dahlberg, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 393216 (1996).
26. C. Leighton, M. Song, J. Nogués et al., *J. Appl. Phys.* **88**, 344 (2000).
27. H. Fulara, S. Chaudhary, and S. C. Kashyap, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 142408 (2012).
28. Н. И. Солин, С. В. Наумов, В. А. Казанцев, *ЖЭТФ* **157**, 824 (2020).
29. D. Niebieskikwiat and M. B. Salamon, *Phys. Rev. B* **72**, 174422 (2005).
30. C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* **26**, 1381 (1955).
31. J. S. Kouvel, *J. Phys. Chem. Sol.* **16**, 107 (1960).
32. W. H. Meiklejohn, *J. Appl. Phys.* **33**, 1328 (1962).
33. А. К. Звездин, К. А. Звездин, *Природа* №9, 8 (2001).