

Однонаправленная анизотропия электросопротивления в “112” кобальтите $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$

Н. И. Солин¹⁾, С. В. Наумов, С. В. Телегин, А. В. Королев

Институт физики металлов им. Мухоморова УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 18 мая 2016 г.

После переработки 1 июня 2016 г.

В $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ обнаружено новое для оксидов кобальта и марганца явление – электросопротивление зависит не только от величины напряженности магнитного поля, а также от его знака. Симметричным или смещенным петлям гистерезиса электросопротивления соответствуют аналогичные петли гистерезиса намагниченности в зависимости от способа охлаждения. Угловые зависимости электросопротивления описываются выражением $\Delta\rho \sim \sin\theta$, где угол $\theta = 0$ соответствует направлению намагниченности, при котором образец был охлажден. Результаты объясняются обменным взаимодействием ферромагнитной (FM) и антиферромагнитной (AFM) фазы. При циклическом изменении температуры или магнитного поля электросопротивление $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ возрастает и не возвращается в исходное состояние. Метастабильное состояние $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ объясняется кинетическими явлениями при фазовом переходе 1-го рода FM–AFM.

DOI: 10.7868/S0370274X16130105

Интерес к соединениям на основе оксида кобальта вызван в значительной степени обнаружением колоссального магнитосопротивления (MR) в дырочных манганитах лантана [1, 2]. FM металлическое состояние кобальтитов $\text{R}_{1-x}\text{Me}_x\text{CoO}_3$, (R, Me – редкоземельный и щелочной металл) так же, как в манганитах, возникает при $x = 0.25–0.3$ из смешанной валентности ионов Co ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$). При малых концентрациях Me ($x < 0.18$) свойства кобальтитов и манганитов во многом схожи и MR обусловлено фазовым расслоением на кластеры [3, 4]. Для кобальтитов характерны малые значения MR. Переход металл-изолятор в кобальтитах, в отличие от манганитов, не связан с магнитным упорядочением, который в кобальтитах происходит, как правило, при более низких температурах. Разница в поведении – следствие магнитно-активного характера матрицы в случае манганитов и нейтрального в случае кобальтитов [5, 6]. В диамагнитной матрице кобальтитов происходит только коалесценция (слипание) кластеров, в AFM матрице манганитов кластеры с матрицей связаны обменным взаимодействием, что вызывает переход металл-неметалл и высокие значения MR манганитов. Увеличение размера магнитных поляронов при понижении температуры или в магнитном поле объясняет необычные транспортные свойства слоистых манганитов

[7]. Другой особенностью оксидов кобальта является возможность существования ионов Co в различных спиновых состояниях и управления ими за счет непрерывного изменения содержания кислорода δ [8].

Обнаружение “гигантских” значений MR в “112” перовскитах $\text{R}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} \equiv \text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R \equiv Eu, Gd) [1, 8, 9] вызвали заметный интерес кобальтитам с $x = 0.5$. Ионы кобальта и марганца стимулируют разные типы упорядочения. В манганитах $\text{R}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{MnO}_3$ происходит зарядовое упорядочение [10]. В кобальтитах $\text{R}_{0.5}\text{Me}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (или “112” кобальтитах $\text{R}\text{MeCo}_2\text{O}_{6-\delta}$) зарядовое упорядочение отсутствует, происходит упорядочение катионных и кислородных подрешеток [2]. Соединения $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имеют слоистую кристаллическую структуру перовскита, состоящую из слоев, расположенных вдоль с оси, в которой слой RO и BaO упорядоченно перемежаются слоями CoO_2 . Вследствие слоистости они являются сильно анизотропными [11]. В слоистых кобальтитах, как и в манганитах, характерно существование перехода металл-изолятор, и нескольких магнитных переходов. Последние обычно объясняются как переходы в парамагнитное (PM), FM и AFM состояние с FM составляющей [2, 12]. Впервые представление о существовании в гетерогенной структуре FM–AFM однонаправленной (обменной) анизотропии было введено в работе [13]. Известен

¹⁾e-mail: solin@imp.uran.ru

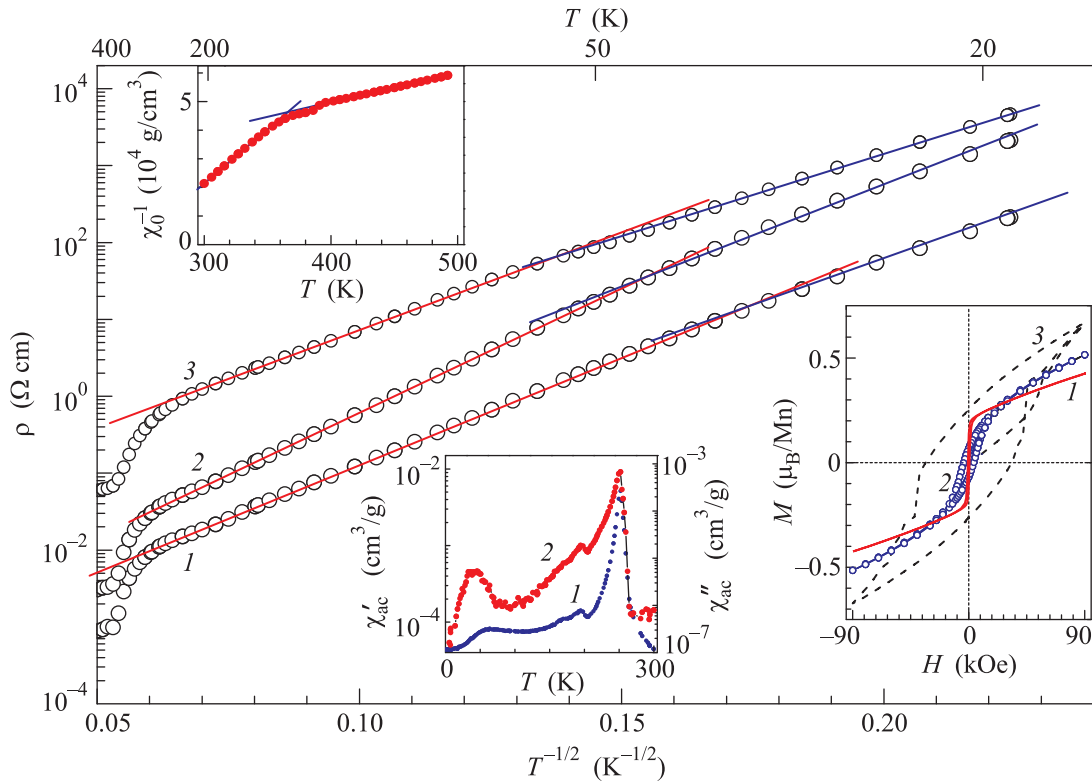


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости электросопротивления поликристаллов $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (1), $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.4}$ (2) и монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.4}$ (3). Верхняя вставка – температурная зависимость парамагнитной восприимчивости $\chi^{-1} \sim T$ при $H = 10$ кЭ, нижняя левая вставка – температурные зависимости парамагнитной восприимчивости χ'_{ac} – 1 и χ''_{ac} – 2, нижняя правая вставка – петли гистерезиса намагниченности при 210, 100 и 2 К (кривые 1–3), соответственно, для монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.4}$

широкий класс веществ, в которых наблюдалось такое явление (см. [14, гл. 23, с. 792, ссылки 218–251]). Феноменологическая теория гетерогенных веществ с обменносвязанными FM и AFM фазами разработана в работах [15, 16] Теории и объяснения экспериментов основаны на обменной модели анизотропии [13].

В данной работе сообщается об обнаружении в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ однонаправленной анизотропии электросопротивления ρ , нового явления, не обнаруженного в редкоземельных оксидах марганца и кобальта. Значение $\rho(H)$ в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ зависит не только от величины напряженности (H) магнитного поля, но также от его знака. Эффект сопровождается смещением петли гистерезиса намагниченности. Результаты объясняются на основе модели обменной анизотропии [13]. Оксиды кобальта $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при низких температурах находятся в метастабильном состоянии. При циклическом изменении температуры или магнитного поля электросопротивление возрастает. Результаты обсуждаются в связи с кинетическими явлениями при фазовом переходе 1-го рода FM–AFM.

Образцы и методики исследований. Особенности приготовления поликристаллов и выращивания монокристаллов, их аттестация, результаты рентгеноструктурного и элементного анализа исследуемых образцов приведены в работах [17, 18]. В качестве исходных компонентов были использованы Eu_2O_3 , BaCO_3 , Co . Монокристаллы выращены методом бестигельной зонной плавки на установке УРН-2-3П (МЭИ). Элементный анализ образцов выполнен на сканирующем электронном микроскопе Inspect F (FEI) с энергодисперсионным спектрометром EDAX. Для определения абсолютного содержания кислорода использовался метод восстановления водородом до исходных оксидов Eu_2O_3 , BaO и металлического кобальта [17]. Магнитные и электрические исследования проведены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН с использованием установки PPMS и магнитометра MPMS-5XL (QUANTUM DESIGN). Исследования электросопротивления проведены стандартным 4-х контактным методом, контакты приготовлены из In ультразвуковым паяльником. В монокристалле ток I направлен вдоль легкой плоскости ab (вдоль плоскости скола), $H \perp I$, $H \parallel c$.

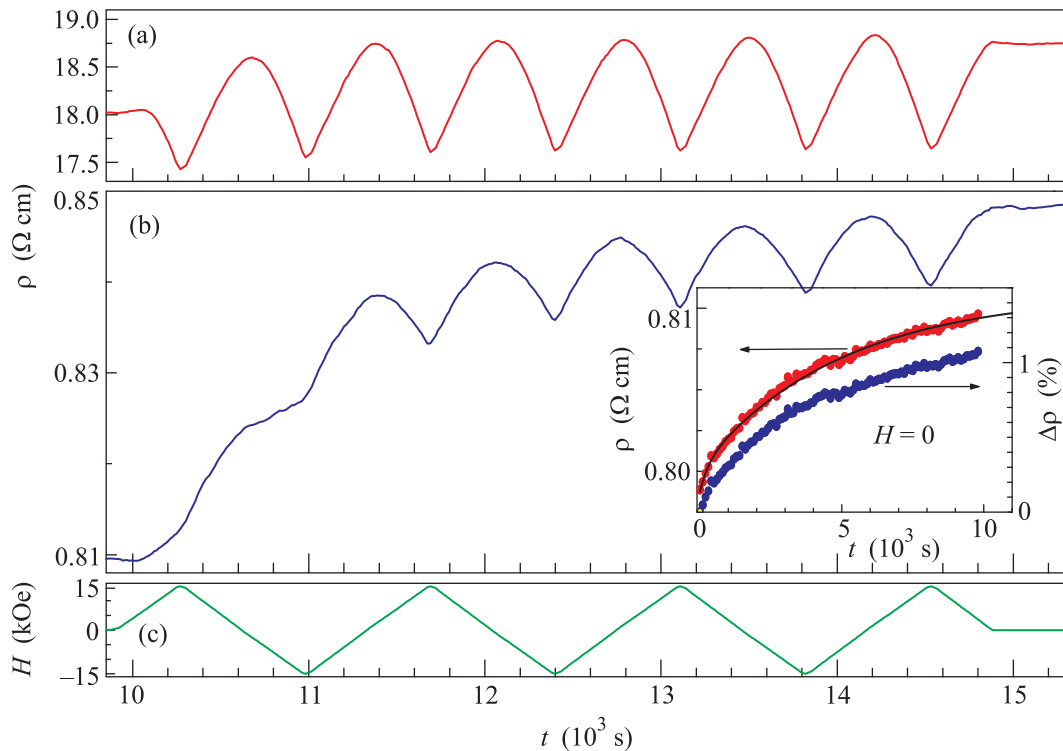


Рис. 2. (Цветной онлайн) Временные зависимости электросопротивления при циклическом изменении напряженности магнитного поля (рис. 2с) монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.4}$ (а) и поликристалла $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ (б), после выдержки при $H = 0$ в течение $t \approx 10^4$ с. Вставка: $\rho(t)$ и $\Delta\rho(t) = [\rho(t) - \rho(t=0)]/\rho(t=0)$. ZFC, 77 К

Результаты и обсуждение. Для поликристаллов и монокристалла резкое увеличение $\rho(T)$ происходит ниже температуры $T_{\text{MI}} \approx 350 \pm 5$ К (рис. 1), совпадающей с температурой структурного перехода [17]. РМ восприимчивость выше и ниже T_{MI} описывается законом Кюри–Вейса $\chi_0(T) \sim \mu_{\text{eff}}^2/(T - \theta)$ с эффективным моментом $\mu_{\text{eff}} = 6.27$ и $3.2 \mu_B$ и с РМ температурой Кюри $\theta \approx -103$ и 240 К, соответственно (верхняя вставка рис. 1). Изменение наклона РМ восприимчивости происходит вблизи $T_{\text{MI}} \approx 350\text{--}360$ К. Результаты согласуются с интерпретацией изменения характера проводимости ниже T_{MI} переходом части ионов Co^{+3} от высокого спинового ($S = 2$) к промежуточному спиновому состоянию ($S = 1$) при охлаждении [2, 12].

Поведение действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости $\chi_{\text{ac}}(H = 0)$ на частоте 8 кГц (нижняя левая вставка рис. 1), гистерезисный вид полевой зависимости намагниченности $M(H)$ ниже 210 К (нижняя правая вставка рис. 1), отрицательное значение $\theta \approx -103$ К – согласуются с возникновением ниже $T_C \approx 260\text{--}270$ К FM состояния, переходящего ниже $T_N \sim 230$ К в AFM состояние с FM компонентой [2, 12]. Низкотемпературные

особенности $\chi_{\text{ac}}''(T)$ и $\chi_{\text{ac}}'(T)$ согласуются возникновением ниже $T_{\text{FM2}} \sim 50$ К второй FM компоненты [2, 11, 12]. Природа FM компоненты не ясна, обычно она объясняется возникновением слабого или скошенного AFM. При низких температурах намагниченность меняется ступенчатыми скачками (нижняя правая вставка рис. 1), характерными для мартенситных превращений [12, 19]. Основные свойства исследованных кристаллов согласуются с известными литературными данными [2, 12].

Влияние магнитного состояния на $\rho(T)$ $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ хорошо видно из температурной зависимости $\log \rho \sim T^{-1/2}$ (рис. 1). Изменение спинового состояния Co стимулирует переход металл–полупроводник при $T_{\text{MI}} \sim 350\text{--}360$ К. Электросопротивление резко возрастает примерно на порядок в интервале $T = 350 \div 250$ К $\sim T_C$. Ниже $T \sim 230$ К $\sim T_N$ хорошо выполняется линейная зависимость $\log \rho T \sim T^{-1/2}$ в двух интервалах температур: от 200 до $T_{\text{FM2}} \sim 50$ К и от 50 К и ниже.

Линейные зависимости $\log \rho \sim (T_0/T)^{1/2}$ обнаружены в гранулярных композитах [20], в кобальтигах и манганитах [4, 21–23] и объясняются туннелированием носителей между металлическими гранулами

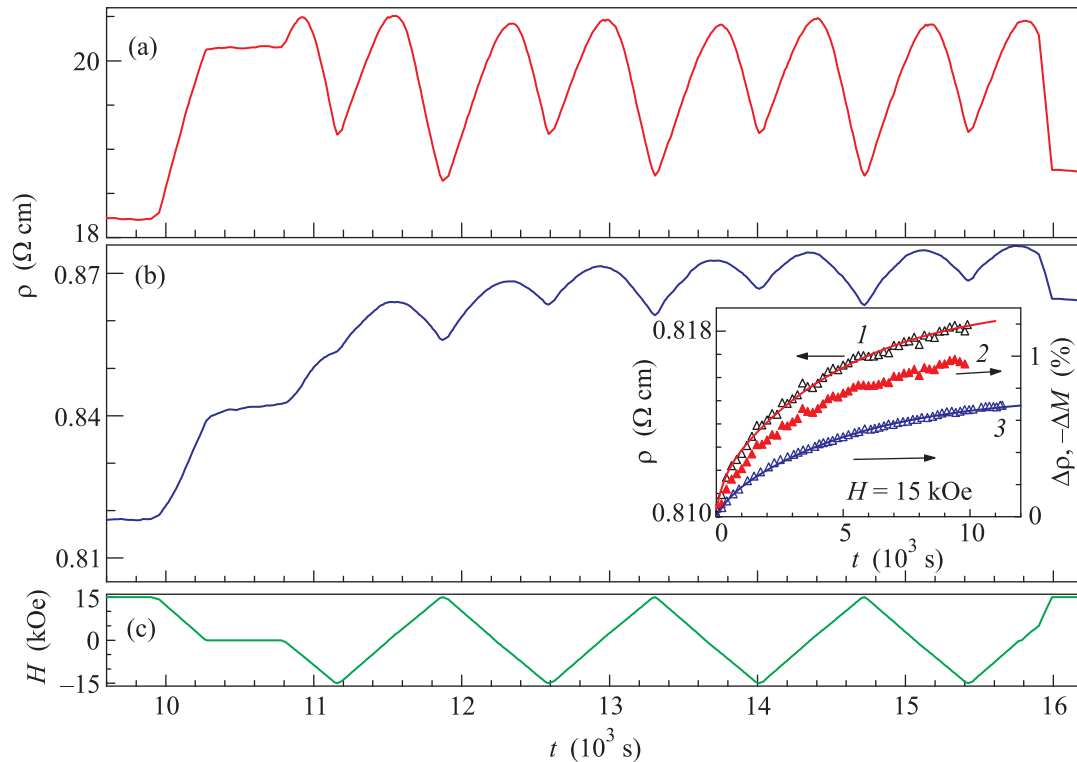


Рис. 3. (Цветной онлайн) Временные зависимости электросопротивления после охлаждения при $H = 15$ кЭ. FC, 77 К. Обозначения те же, что и на рис. 2. Вставка – $\rho(t)$ – (1), $\Delta\rho(t) = [\rho(t) - \rho(t = 0)]/\rho(t = 0)$ – (2) и $\Delta M(t) = [M(t) - M(t = 0)]/M(t = 0)$ – (3) при 77 К и $H = 15$ кЭ

(кластерами) [20]. Из значений $T_0 \sim 1/R_{cl}$, используя методики [20–23], оценены размеры FM кластеров $R_{cl} \approx 30\text{--}100$ Å. Эти оценки согласуются с предварительными данными из магнитных измерений (методики см. [7, 23]).

Низкотемпературное состояние исследованных образцов не является состоянием теплового равновесия: магнитные и электрические свойства зависят от времени t . На рис. 2 и 3 приведены результаты исследований $\rho(t)$ монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.4}$ и поликристалла $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ при $T = 77$, проведенные по следующей схеме. Образцы охлаждались от 300 до 77 К в режиме ZFC без магнитного поля (рис. 2) или в режиме FC в магнитном поле $H = 15$ кЭ (рис. 3) и выдерживались при этих условиях в течение примерно до 10^4 с. После этого магнитное поле менялось от +15 до –15 кЭ со скоростью 100 Э/с, как показано на рис. 2с и 3с.

Из вставки рис. 2 видно, что в режиме ZFC сопротивление после достижения 77 К не остается постоянным, оно увеличивается примерно на 1% за время порядка 10^4 с. Обычно изменения $\rho(t)$ наблюдаются при переключении магнитного поля с одного значения на другое значение поля [24]. Отметим, что

временные зависимости $\rho(t)$ возникают без переключения магнитного поля только при изменении температуры. При циклическом изменении магнитного поля электросопротивление монокристалла возрастает с незначительным, а электросопротивление поликристалла с существенным запаздыванием по времени при изменении направления и значения напряженности магнитного поля. Только после 4–5 циклов изменения направления магнитного поля электросопротивление в основном следует за изменениями магнитного поля. Из рис. 2а и б можно оценить, что после выдержки при 77 К и нескольких циклов переключения магнитного поля электросопротивление образцов увеличивается примерно на 5–6% от первоначального значения.

После этих процедур образцы нагревались до 300 К, потом охлаждались в магнитном поле 15 кЭ до 77 К. Из вставки рис. 3 видно, что в режиме FC при $H = 15$ кЭ сопротивление и намагниченность после достижения 77 К не остаются постоянными, электросопротивление увеличивается, а намагниченность уменьшается примерно на 1% за $t \approx 10^4$ с. Видно существенное запаздывание электросопротивления поликристалла по времени при изменении напряжен-

ности магнитного поля (рис. 3b). Неожиданной особенностью поведения электросопротивления исследованных кобальтитов в режиме FC является их однонаправленность. После нескольких циклов изменения направления магнитного поля электросопротивление зависит от знака напряженности магнитного поля. В направлении магнитного поля, при котором образец был охлажден, значение электросопротивления меньше, чем в противоположном направлении магнитного поля (рис. 4).

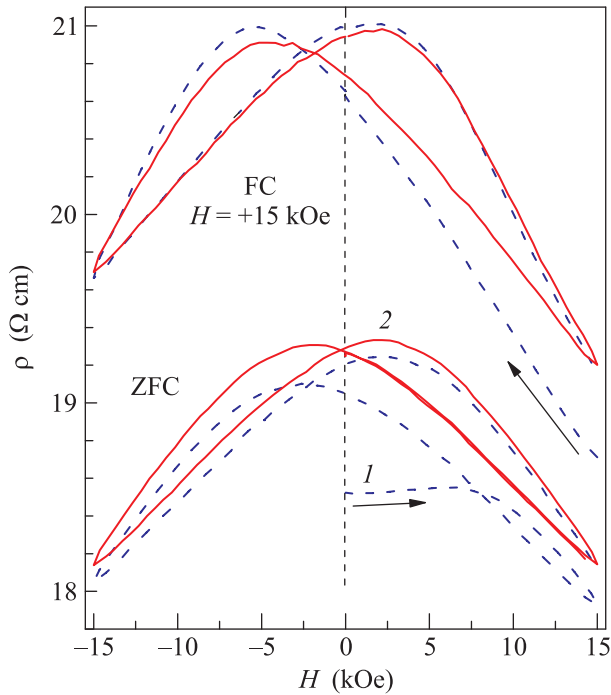


Рис. 4. (Цветной онлайн) Полевые зависимости электросопротивления от напряженности магнитного поля $\rho(H)$ монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.4}$ после охлаждения при $H = 0$ (ZFC) и $H = +15$ кЭ (FC) при 77 К. Пунктиры – 1-й цикл намагничивания, сплошные линии – после 4-го цикла намагничивания

Очень необычно, что циклические изменения магнитного поля или температуры приводят к увеличению электросопротивления. Электросопротивление увеличивается при уменьшении температуры или включении магнитного поля, и значение ρ не возвращается в первоначальное состояние. Например, в режиме FC значение электросопротивления увеличилось от первоначальных значений выше 10%: от $\rho = 0.80$ до $\rho = 0.87$ Ом для поликристалла, от $\rho = 17.8$ до $\rho = 20.4$ Ом для монокристалла (рис. 2–4).

На рис. 4 приведены полевые зависимости электросопротивления от напряженности магнитного по-

ля $\rho(H)$ монокристалла в режимах ZFC и FC. Видно, что поведение $\rho(H)$ имеет гистерезисный характер. В режиме ZFC при первоначальном включении магнитного поля до $H = 6\text{--}7$ кЭ электросопротивление (пунктирная кривая) почти не зависит от напряженности магнитного поля, после нескольких переключений магнитного поля $\rho(H)$ превращается в симметричную кривую бабочки с максимумами ρ при коэрцитивной силе $H_C \approx \pm 2.15$ кЭ (сплошная кривая). В режиме FC петля гистерезиса $\rho(H)$ смещена относительно $H = 0$ и имеет асимметричный и однонаправленный вид кривой бабочки с максимумами ρ при $H_C = \pm 2.15$ и $H_C = -4.65$ кЭ.

Петли гистерезиса электросопротивления сопровождаются аналогичными симметричными и смещенными петлями магнитного гистерезиса. При охлаждении в режиме ZFC петля гистерезиса намагниченности при 77 К симметрична с $H_C \approx \pm 1.55$ кЭ (не показана). При охлаждении в режиме FC при 77 К петля несимметрична и сдвигается на 450 Э, при 50 К – 1500 Э. Поведение намагниченности $M(H)$ в режиме ZFC характерно для скошенного AFM или для слабого FM (верхняя вставка рис. 5): при $H > H_a \sim 20$ Э намагниченность линейно зависит от напряженности магнитного поля, $M(H) \approx M_{\text{FM}} + \chi_0 H$.

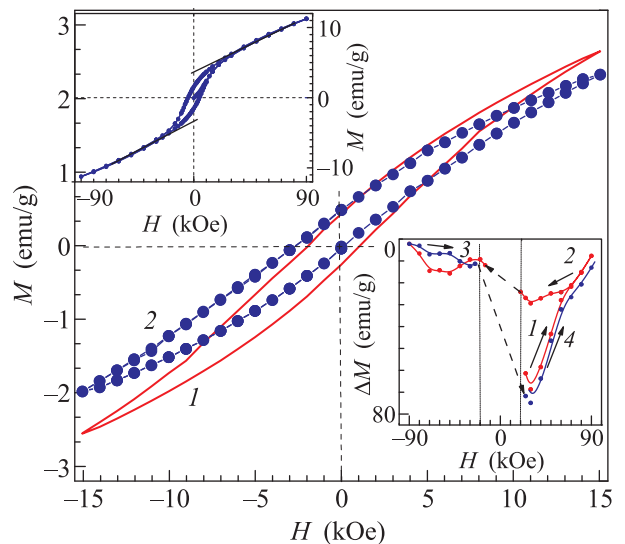


Рис. 5. (Цветной онлайн) Смещенные петли гистерезиса намагниченности монокристалла $\text{EuBaCo}_{1.9}\text{O}_{5.4}$ при 77 К (1) и 50 К (2) после охлаждения при $H = 15$ кЭ. Верхняя вставка – петля гистерезиса намагниченности при 77 К в режиме ZFC. Нижняя вставка – уменьшение намагниченности после циклических изменений магнитного поля

Для характеристики временных эффектов, температурного гистерезиса, метастабильных состояний в данном классе материалов широко используется термин “магнитное стекло” (“*magnetic glass*”) [24, 25]. При циклическом изменении температуры или магнитного поля электросопротивления $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ увеличивается в десятки раз, оно сопровождается уменьшением намагниченности и временными эффектами [26]. Предполагается, что при фазовом переходе 1-го рода FM–AFM в “магнитных стеклах” процесс перехода в AFM состояние задерживается (“приостанавливается” – “*arrest*”), при охлаждении до низких температурах FM кластеры сохраняются, и возникает метастабильное состояние (“*arrested state*”) [25]. Такая модель может качественно объяснить полученные нами результаты.

Приведенные на вставках рис. 2 и 3 изменения электросопротивления от времени в режимах ZFC и FC удовлетворительно описываются двумя экспонентами: $\Delta\rho(t) \sim \rho_1[1 - \exp(-t/\tau_1)] + \rho_2[1 - \exp(-t/\tau_2)]$ примерно с одинаковыми значениями: $\tau_1 = (5 \pm 0.3) \cdot 10^3$ и $\tau_2 = 100\text{--}300$ с, $\rho_2/\rho_1 \approx 0.1$ (сплошные кривые). Изменения намагниченности от времени также описывается двумя экспонентами с теми же значениями τ_1 и τ_2 , что и для изменения электросопротивления (на вставках рис. 2 и 3: символы – эксперимент, сплошная кривая – расчет). Эти результаты позволяют предположить, что при охлаждении до низких температур при $H = 0$ FM кластеры сохраняются, которое не соответствует равновесному AFM состоянию $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и FM кластеры распадаются. Дискретный или непрерывный спектр распределения энергетических барьеров, разделяющих локальные минимумы свободной энергии равновесных состояний, определяют экспоненциальное или логарифмическое поведение релаксации [27]. Распад FM кластеров и установление равновесия в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ происходит за счет экспоненциальных электронных процессов. Магнитное поле, по крайней мере, до 15 кЭ, по-видимому, не влияет на эти процессы и уменьшение намагниченности, увеличение $\rho(t)$ при $H = 0$ и $H = 15$ кЭ описывается с приблизительно одинаковыми дискретными параметрами диффузии (рис. 2 и 3). Состояние системы, обладающей однонаправленной анизотропией, метастабильно [16].

Можно предположить, что существует обменное взаимодействие, удерживающее FM кластеры с AFM матрицей. При некоторых значениях магнитного поля может происходить “отцепление” FM кластеров от AFM фазы [19]. Такие превращения наиболее четко проявляются при низких температурах. Ступен-

чатые скачки намагниченности при $T = 2$ К (нижняя правая вставка рис. 1), обнаруженные в манганитах, кобальтитах, в магнитокалорических материалах, объясняются мартенситными превращениями при фазовых переходах 1-го рода FM–AFM [12, 19]. В интерфейсе между FM и AFM фазами существует напряжение [26]. При циклическом изменении направления магнитного поля релаксация внутренних напряжений делает мартенситное превращение необратимым. В результате происходит уменьшение намагниченности, увеличение электросопротивления и временные эффекты при каждом цикле [26]. Возможно, такие же процессы ответственны за увеличение электросопротивления в исследованных образцах. При изменении H от +9 до 90 кЭ происходит уменьшение намагниченности после каждого цикла. Самое сильное уменьшение намагниченности происходит после 1-го переключения (вставки рис. 5).

Эксперименты по однонаправленной анизотропии, которые проявлялись в смещении петли гистерезиса намагниченности в системе Co–CoO, и первоначальная теория этого явления, были выполнены в работе [13]. Результаты объясняются обменным взаимодействием, возникающим на поверхности раздела FM и AFM матрицы в гетерогенной среде. Предполагается, что FM частица должна быть однодоменной, и она должна иметь более высокую температуру Кюри, чем температура Нееля T_N AFM среды. При охлаждении ниже T_N происходит антипараллельное выстраивание спинов в AFM фазе. И обменное взаимодействие между атомами, расположенными по разные стороны границы фаз, вызывает корреляцию спинов FM частиц и AFM матрицы вдоль направления магнитного поля. Однодоменная частица создает намагниченность в AFM фазе в направлении приложенного поля, вызывая смещение петли гистерезиса [13].

Другим проявлением однонаправленной анизотропии являются анизотропия крутящего момента. Если для частиц с одноосной анизотропией крутящий момент описывается выражением $T = K_{\text{una}} \cos 2\theta$, то для частиц с однонаправленной анизотропией, как показывают эксперименты, он хорошо описывается выражением $T = K_{\text{exa}} \sin \theta$, где K_{una} и K_{exa} – энергии одноосной и однонаправленной анизотропии, θ – угол между направлениями намагниченности и магнитного поля [13].

На рис. 6 приведены угловые зависимости электросопротивления поликристалла и монокристалла относительно направления магнитного поля, при котором образец был охлажден от $T = 300$ К $> T_N$ при $H = 11$ кЭ. Эксперимент (фигуры) хо-

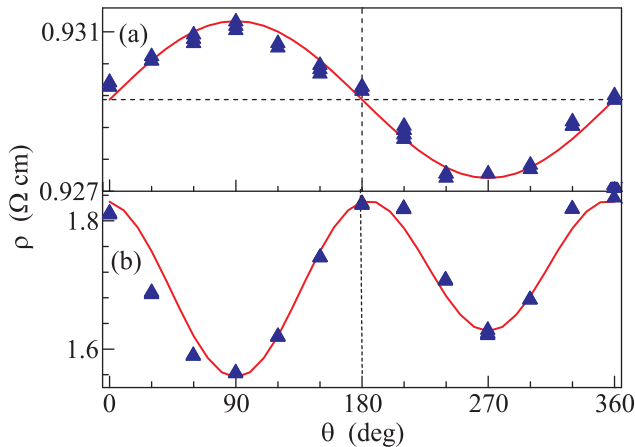


Рис. 6. (Цветной онлайн) Угловые зависимости электросопротивления поликристалла (а) и монокристалла (б) при 77 К и $H = 11.5$ кЭ, точки – эксперимент, сплошные кривые – расчет. Угол $\theta = 0$ соответствует направлению намагниченности, при котором образец был охлажден

рошо описывается для поликристалла выражением $\Delta\rho$ (Ом) $\sim 0.002 \cdot \sin\theta$ и для монокристалла № 2 выражением $\Delta\rho$ (Ом) $\sim 0.02 \cdot \sin\theta + 0.12 \sin^2\theta$ (сплошные линии). Результаты согласуются тем, что в поликристаллах отсутствует ярко выраженная одноосная анизотропия, в отличие от монокристаллов, где она хорошо видна на рис. 5. Хорошо известно [14, гл. 25], что магнитосопротивление в магнитных материалах обусловлено изменением намагниченности. Естественно, анизотропия намагниченности приводит к анизотропии MR.

Таким образом, результаты однонаправленной анизотропии $\rho(H)$ $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ в основном могут быть объяснены в модели обменной анизотропии [13]. Природа существования однодоменных частиц в $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ не ясна. В манганитах фазовое расслоение происходит из-за выигрыша в обменной энергии. Если концентрация носителей недостаточна для превращения AFM кристалла в FM металл, носители могут локализоваться в отдельных частях кристалла и образовать там ферромагнитное состояние (кластеры). Основная концепция фазового расслоения кобальтитов состоит в неоднородном распределении ионов La [28]. В $\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ кластеры могут возникнуть за счет кислородных вакансий, неупорядоченностей в подрешетках. Общепринято, что двойной обмен между ионами Co^{3+} и Co^{4+} ведет к образованию FM-кластеров и что эти случайно легированные оксиды создают пространство FM областей, внедренных в магнитно неактивную среду. Во всех исследованных нами образцах в той или иной ме-

ре признаки однонаправленной анизотропии (в том числе метастабильное состояние в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ и $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$) нами были обнаружены. Можно предположить, что метастабильное состояние и однонаправленная анизотропия не случайные явления, а следствие особенностей фазового перехода 1-го рода FM-AFM и сохранения FM кластеров при низких температурах и они присущи двойным слоистым кобальтитам с общей формулой $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема “Спин”, # 01201463330) при частичной поддержке РФФИ (проект # 14-02-00432).

Авторы выражают благодарность Д.А. Шишкину за магнитные измерения при высоких температурах.

1. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).
2. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, *J. Sol. St. Chemistry* **142**, 247 (1999).
3. J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
4. J. Wu, J. W. Lynn, C. J. Glinka, J. Burley, H. Zheng, J. F. Mitchell, and C. Leighton, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 037201 (2005).
5. V. A. Ryzhov, A. V. Lazuta, P. L. Molkanov, V. P. Khavroni, A. I. Kurbakov, V. V. Runov, Ya. M. Mukovskii, A. E. Pestun, and R. V. Privezentsev, *JMMM* **324**, 3432 (2012).
6. В. А. Рыжов, А. В. Лазута, В. П. Хавронин, П. Л. Молканов, Я. М. Муковский, А. Е. Пестун, *ФТТ* **56**(1), 74 (2014).
7. N. I. Solin, *JMMM* **401**, 677 (2016).
8. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, *Phys. Rev. B* **71**, 134414 (2005).
9. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin, H. Szymczak, and M. Baran, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3380 (1998).
10. Y. Tokura, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tomioka, and A. Asamitsu, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3184 (1996).
11. Z. X. Zhou, S. McCall, C. S. Alexandern, J. E. Crow, P. Schlottmann, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, G. L. Bychkov, and R. P. Guertin, *Phys. Rev. B* **70**, 024425 (2004).
12. B. Raveau, Ch. Simon, V. Pralong, V. Caignaert, and F.-X. Lefevre, *Sol. State Comm.* **139**, 301 (2006).
13. W. H. Meikljohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.* **105**, 904 (1957).
14. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, М. (1971).
15. К. Б. Власов, А. И. Мицек, *ФММ* **14**(1), 487 (1962).
16. К. Б. Власов, Н. В. Волкенштейн, С. В. Вонсовский, А. И. Мицек, М. И. Турчинская, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **28**, 423 (1964).

17. С. В. Телегин, С. В. Наумов, О. Г. Резницких, Е. И. Патраков, ФТТ **57**, 2222 (2015).
18. T. I. Arbuzova, S. V. Telegin, S. V. Naumov, E. I. Patrakov, and O. G. Reznitskih, Sol. State Phenomena **215**, 83 (2014).
19. V. Hardy, S. Majumdar, S. J. Crowe, M. R. Lees, D. McK. Paul, L. Hervé, A. Maignan, S. Hébert, C. Martin, C. Yaicle, M. Hervieu, and B. Raveau, Phys. Rev. B **69**, 020407 (R) (2004).
20. P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie, Phys. Rev. **31**, 44 (1973).
21. R. Mahendiran and A. K. Raychaudhuri, Phys. Rev. B **54**, 16044 (1996).
22. Н. И. Солин, Письма в ЖЭТФ **91**, 744 (2010).
23. Н. И. Солин, ЖЭТФ **141**, 109 (2012).
24. T. Sarkar, V. Pralong, and B. Raveau, Phys. Rev. B **83**, 214428 (2011).
25. P. Chaddah, K. Kumar, and A. Banerjee, Phys. Rev. B **77** 100402(R) (2008).
26. R. Mahendiran, B. Raveau, M. Hervieu, C. Michel, and A. Maignan, Phys. Rev. B **64**, 064424 (2001).
27. С. Л. Гинзбург, *Необратимые явления в спиновых стеклах*, Наука, М. (1989), 152 с.
28. R. Caciuffo, D. Rinaldi, and G. Barucca, PRB **59**, 1068 (1999).