
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Научная статья

УДК 544.653.1:621.793

DOI: 10.7868/S3034530825040085

Синтез сложных оксидов в плазме импульсного высоковольтного разряда

В.Г. Курявый✉, И.А. Ткаченко, А.В. Герасименко

Валерий Георгиевич Курявый

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

kvg@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Иван Анатольевич Ткаченко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

tkachenko@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Андрей Владимирович Герасименко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

gerasimenko@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2929-8472>

Аннотация. В статье продемонстрированы два способа быстрого синтеза сложных оксидов в плазме импульсного высоковольтного разряда на воздухе. Одним из них синтезирован композит, содержащий $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Y}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{BaCuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$, из которого путем прокаливания получен композит $\text{CuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$, включающий сверхпроводящую фазу при температурах ниже 87 К. В другом варианте синтезирован композит $\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{NiO/Ni}$. Изучены магнитные свойства полученных веществ. Способы могут быть применены для быстрого синтеза имеющих различный состав оксидных высокотемпературных сверхпроводников и других сложных оксидов с целью поиска новых функциональных материалов.

Ключевые слова: плазмохимия, сложные оксиды, высокотемпературные сверхпроводники, намагниченность

Для цитирования: Курявый В.Г., Ткаченко И.А., Герасименко А.В. Синтез сложных оксидов в плазме импульсного высоковольтного разряда // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 97–108. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040085>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

Original article

Synthesis of complex oxides in plasma of pulsed high-voltage discharge

V.G. Kuryavyi, I.A. Tkachenko, A.V. Gerasimenko

Valerii G. Kuryavyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

kvg@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Ivan A. Tkachenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

tkachenko@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Andrei V. Gerasimenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

gerasimenko(at)@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-2929-8472>

Abstract. This article demonstrates two fast methods for synthesizing complex oxides in air high-voltage pulsed discharge plasma. In one of them, a powder containing $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Y}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{BaCuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$ was synthesized, from which $\text{CuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ composite was obtained by calcination, including a superconducting phase below 87 K. In the other variant, $\text{Cr}_2\text{NiO}_4/\text{NiO/Ni}$ composite was synthesized. The magnetic properties of the obtained substances were studied. The methods can be used for the rapid synthesis of high-temperature superconductors with a variety of oxide compositions and other complex oxides in order to search for new functional materials.

Keywords: plasma chemistry, complex oxides, high-temperature superconductors, magnetization

For citation: Kuryavyi V.G., Tkachenko I.A., Gerasimenko A.V. Synthesis of complex oxides in plasma of pulsed high-voltage discharge. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):97-108. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040085>

Funding: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, FEB RAS, topic N 0205-2022-0003.

Введение

Известно, что сложные оксиды могут обладать многими полезными свойствами [1, 2], в том числе высокотемпературной сверхпроводимостью. Разнообразие свойств сложных оксидов варьируется при изменении состава. К настоящему времени еще нет достаточно полной теории связи состава и свойств этих типов соединений. Для выявления практических применений таких соединений и для теоретических разработок представляют интерес быстрые способы синтеза сложных оксидов разнообразного состава. В данной статье продемонстрированы два таких способа, использующих иницированную на воздухе плазму импульсного высоковольтного разряда. Строение и состав полученных образцов исследованы методами ЭСМ, РФА и СКВИД. Изучено изменение строения и состава одного из образцов при прокаливании.

1. Способы синтеза и методика экспериментальных исследований образцов

Схемы экспериментов приведены на рис. 1. В обоих случаях использовалась двухэлектродная схема. К электродам подводилось импульсное напряжение величиной ~9 кВ, частота следования импульсов 2000 Гц, длительность импульсов ~100 мкс. Эксперимент проводился на воздухе.

В первом варианте (рис. 1, а) электродами служили заостренный медный стержень диаметром 2 мм и медная пластина. Расстояние между электродами варьировалось в ходе эксперимента со значениями 1–5 мм. На пластину насыпался порошок, состоящий из меха-

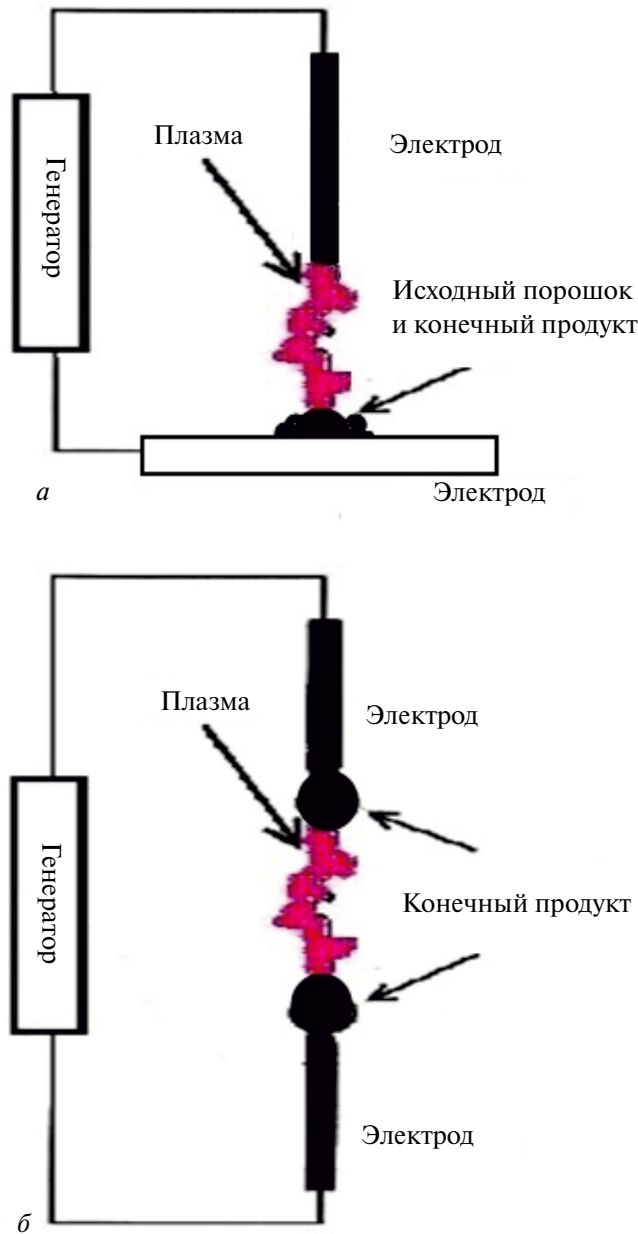


Рис. 1. Схемы установок для получения образцов: а – первый вариант, б – второй вариант

нической смеси, полученной совместным растиранием в агатовой ступке порошков оксидов Y_2O_3 , BaO_2 и CuO , взятых в стехиометрическом соотношении 1:2:3. После возникновения плазменного шнура электрод сканировался над поверхностью порошка. Соответственно, плазма перемещалась по поверхности порошка. При этом в местах приложения плазмы в объеме порошка спекались черные гранулы с поперечными размерами около 0,5 мм. После прекращения эксперимента гранулы выбирались из объема порошка и исследовались.

Во втором варианте (см. рис. 1, б) плазма инициировалась между двумя проволочными нихромовыми электродами ($Ni - 80\%$, $Cr - 20\%$) диаметром 0,4 мм. После того как между электродами возник плазменный шнур, на концах электродов нарастало вещество в виде объемной глобулы. Вещество глобул являлось объектом дальнейших исследований.

Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S5500 (Япония), рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с использованием банка порошковых данных PDF-2. Магнитные характеристики образцов измеряли на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design (США).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Образец 1, полученный при воздействии плазмы на порошок

Образец 1 был получен растиранием гранул, образовавшихся в объеме порошка $Y_2O_3/BaO_2/CuO$, при проведении эксперимента по схеме, изображенной на рис. 1, а.

2.1.1. Строение и состав образца 1

По данным СЭМ порошок составлен из набора удлинённых либо овальных частиц размерами 0,5–2,5 мкм. Более мелкие из этих частиц местами собираются в агломераты (рис. 2).

По данным РФА в состав образца 1 входят CuO , Y_2O_3 , Cu_2O , Y_2BaCuO , $YBa_2Cu_3O_{6,32}$ (рис. 3). Из сравнения состава образца с составом исходного порошка следует, что под воздействием плазмы на механическую смесь оксидов Y_2O_3 , BaO_2 и CuO из этих оксидов синтезированы вещества Cu_2O , Y_2BaCuO и $YBa_2Cu_3O_{6,32}$, два последних являются сложными оксидами.

2.1.2. Магнитные свойства образца 1

Известно, что сложные оксиды $YBa_2Cu_3O_n$ при значениях n , приближающихся к 7, могут переходить при $T < 90$ К в сверхпроводящую фазу [3]. Известно также, что надежным инди-

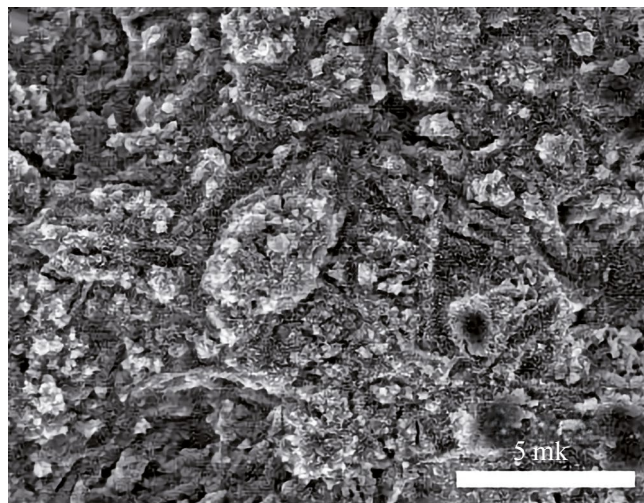


Рис. 2. СЭМ образца 1

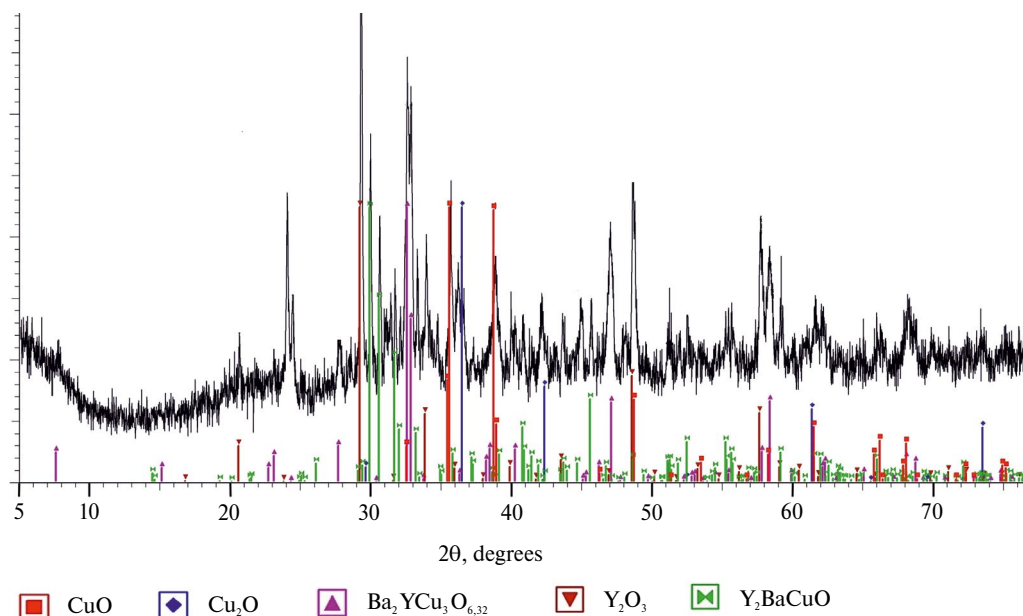


Рис. 3. РФА спектр образца 1

каторм присутствия в образце сверхпроводящей фазы служит наличие характерной петли гистерезиса в полевой зависимости намагниченности образца, отражающей присутствие эффекта Мейснера [4]. С целью проверить наличие либо отсутствие в синтезированном нами образце 1 сверхпроводящей фазы нами была записана полевая зависимость намагниченности при $T = 4$ К (рис. 4).

Вид полевой зависимости намагниченности образца отвечает парамагнитной фазе с примесью ферромагнитной фазы и не отвечает наличию эффекта Мейснера. То есть в образце 1 сверхпроводящая фаза не наблюдается. Для получения образца со сверхпроводящей фазой необходимо доокислить образец с целью повысить значение n . Стандартно это делается путем дополнительного прокалывания образца в кислородной либо воздушной атмосфере.

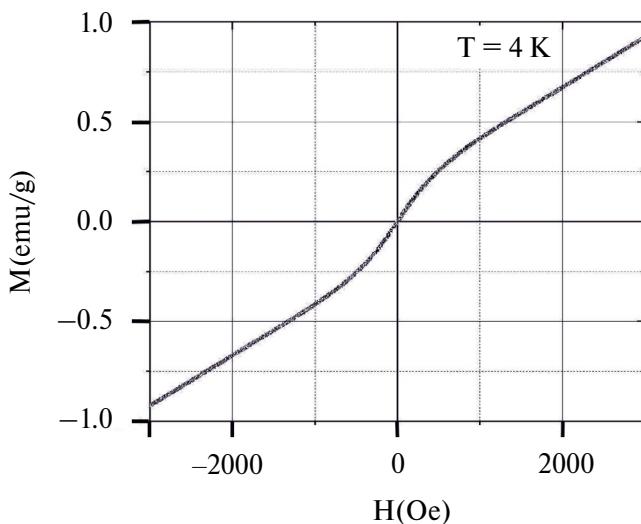


Рис. 4. Полевая зависимость удельной намагниченности $M(H)$ образца 1

2.2. Образец 2, полученный путем прокаливания образца 1 при температуре 900°C

Образец 2 получен прокаливанием образца 1 на воздухе в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 900°C в течение 6 ч.

2.2.1. Структура и состав образца 2

По данным СЭМ образец составлен из частиц осколочного вида размерами 5–100 мкм (рис. 5, а). Сами такие частицы собраны из плотно соприкасающихся и имеющих оплавленный вид гранул размерами 0,3–2,5 мкм (см. рис. 5, б).

По данным РФА образец 2 содержит CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ (рис. 6). Из сравнения составов образца 1 и образца 2 следует, что после прокаливания образца 1 происходит полное преобразование компонент Y_2O_3 , Cu_2O , Y_2BaCuO , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$, сопровождающееся синтезом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$, при этом CuO в составе образца 2 сохраняется. В результате образуется композит CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$. Индекс при кислороде в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ близок по значению к 7, поэтому в образце 2 ожидается высокотемпературная сверхпроводящая фаза.

2.2.2. Магнитные свойства образца 2

С целью проверить наличие в синтезированном образце 2 сверхпроводящей фазы нами была записана полевая зависимость его удельной намагниченности при $T = 4 \text{ K}$ (рис. 7, а).

Зависимость представлена типичной для сверхпроводников петлей магнитного гистерезиса, отражающей наличие эффекта Мейснера. Таким образом, образец 2 обладает

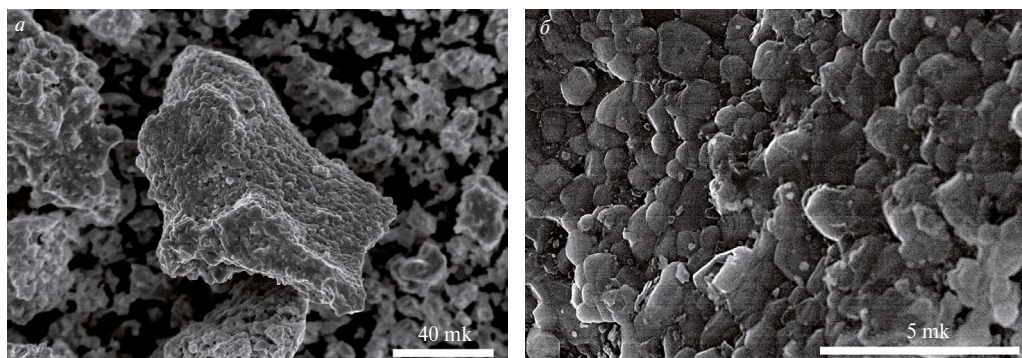


Рис. 5. СЭМ образца 2. Размеры частиц: а – 5–100 мкм, б – 0,3–2,5 мкм

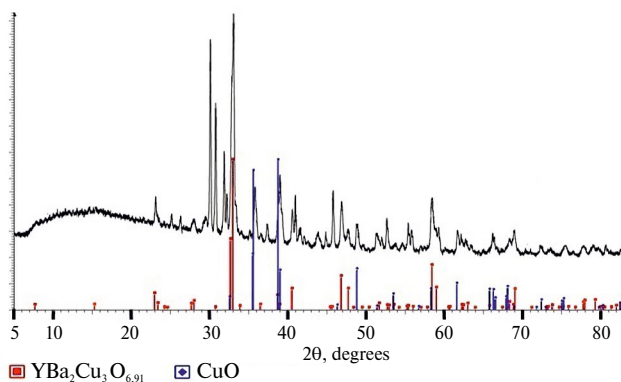


Рис. 6. РФА образца 2

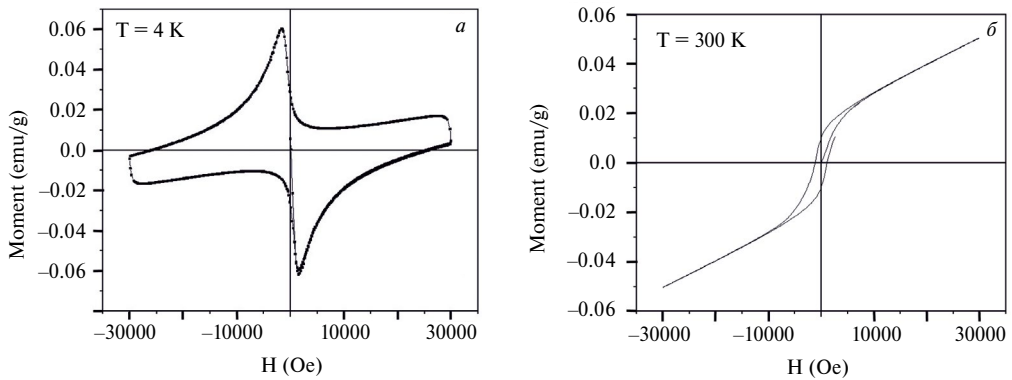


Рис. 7. Полевые зависимости удельной намагниченности $M(H)$ образца 2, записанные при разных температурах: a – $T = 4$ К, b – 300 К

сверхпроводящей фазой. Для того чтобы оценить температуру перехода в сверхпроводящую фазу для образца 2, была записана температурная зависимость его удельной намагниченности (рис. 8). Температура начала перехода в сверхпроводящую фазу нами стандартно оценена по началу спада зависимости $M(T)$, записанной в режиме ZFC [5], и равна 88,7 К.

Была записана полевая зависимость $M(H)$ при $T = 300$ К (см. рис. 7, б). Данная зависимость отвечает наличию в образце ферромагнитной фазы с большой коэрцитивной силой (-1100 Э, 1100 Э). При этом значение $M(H)$ не достигает насыщения даже в полях $35\,000$ Э. Это может отвечать фазе с блокировкой магнитного момента либо наложению двух фаз – ферромагнитной (для которой характерна петля магнитного гистерезиса) и антиферромагнитной (для которой имеет место положительная линейная зависимость $M(H)$). Таким образом, образец 2 при комнатной температуре является высококоэрцитивным ферромагнетиком и переходит ниже $88,7$ К в ВТСП фазу, где ферромагнитная фаза аннулируется.

Соединение $YBa_2Cu_3O_n$ со значением n , близким к 7, является классическим высокотемпературным сверхпроводником (ВТСП) [3]. Обычно получение такого соединения (так и других ВТСП) включает многостадийный процесс отжига, приготовление взвесей, сушку взвесей, каждая из стадий занимает достаточно много времени. В примененном нами плазмохимическом методе для получения ВТСП образцов в количестве, необходимом для исследований, достаточно провести плазмохимический процесс в течение 10–20 мин и затем отжиг при 900°C на воздухе в течение 6 ч. Следует также отметить, что исходные порошки

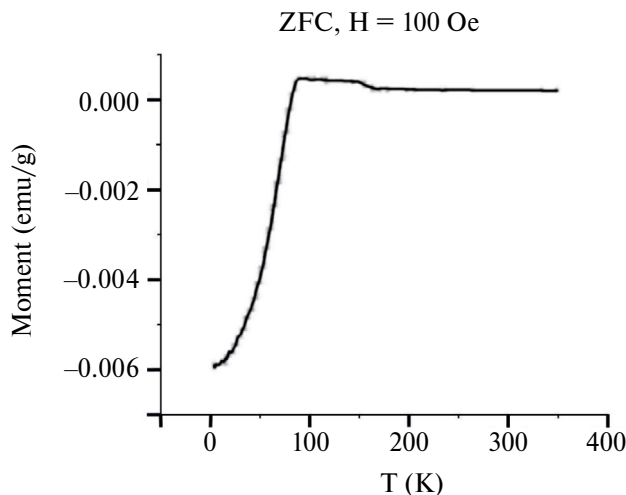


Рис. 8. Температурная зависимость удельной намагниченности образца 2

для плазмохимической обработки легко приготовить в самых различных составах путем простого механического перемешивания в агатовой ступке. Все это открывает перспективы для быстрого синтеза и поиска новых ВТСП. Кроме этого имеется возможность путем введения малых порошковых добавок различных соединений в состав исходной смеси регулировать наличие центров пининга сверхпроводящей фазы и изменять критические токи и другие параметры уже известных ВТСП.

2.3. Образец 3, полученный при окислении электродов Ni/Cr в плазме импульсного высоковольтного разряда

2.3.1. Строение и состав образца 3

Образец 3 был получен растиранием гранул, образовавшихся согласно схеме, приведенной на рис. 1, б, на концах нихромовых электродов после воздействия на электроды плазмы.

По данным ЭСМ образец 3 составлен из частиц осколочного типа с поперечными размерами 0,5–7 мкм (рис. 9).

По данным РФА образец 3 содержит NiCr_2O_4 , NiO , Ni (рис. 10).

Из данных РФА следует, что в составе полученного порошкового композита содержится сложный оксид NiCr_2O_4 , который может использоваться в качестве каталитического материала в окислительном дегидрировании [6], в газовых сенсорах [7], в твердооксидных топливных элементах [8]. В NiCr_2O_4 может проявляться магнитоэлектрический эффект [9].

2.3.2. Магнитные свойства образца 3

Нами изучены температурная $M(T)$ и полевая $M(H)$ зависимости намагниченности образца 3. Температурная зависимость $M(T)$ представлена на рис. 11. Вид этой зависимости отвечает наличию в образце 3 двух ферромагнитных фаз. О существовании более высокотемпературной ферромагнитной фазы можно судить из возрастания намагниченности при понижении температуры в диапазоне 300–90 К (рис. 11) и непосредственно из зависимости $M(H)$, на которой при 300 К наблюдается петля магнитного гистерезиса (рис. 12, а, в). Ферромагнитная компонента, проявляющаяся в образце 3 при температурах выше 90 К, вероятно, вызвана примесью никеля, для которого $T_c = 358$ К, так как для других компонент, входящих в состав образца 3, ферромагнитная фаза при этих температурах согласно литературным данным не ожидается [10].

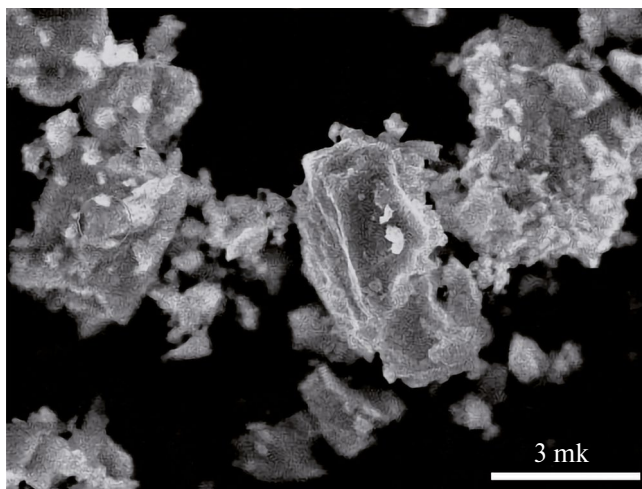


Рис. 9. ЭСМ образца 3

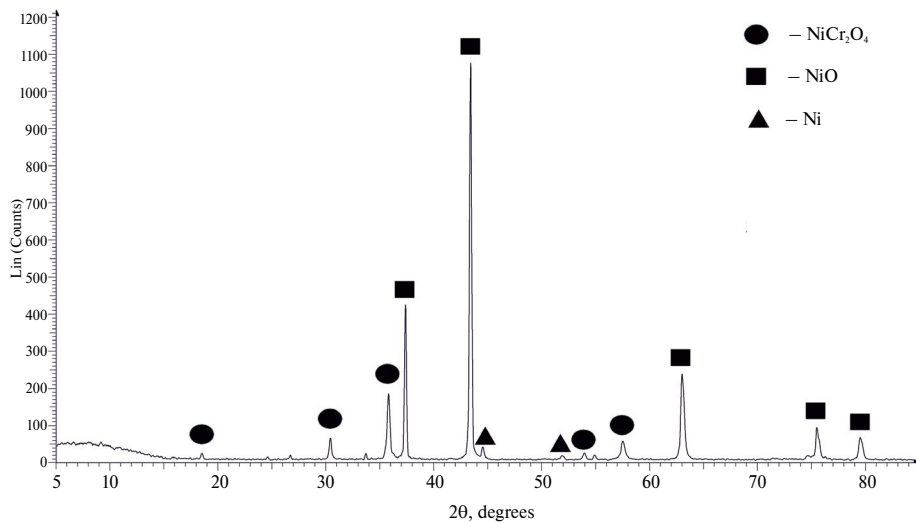


Рис. 10. РФА образца 3

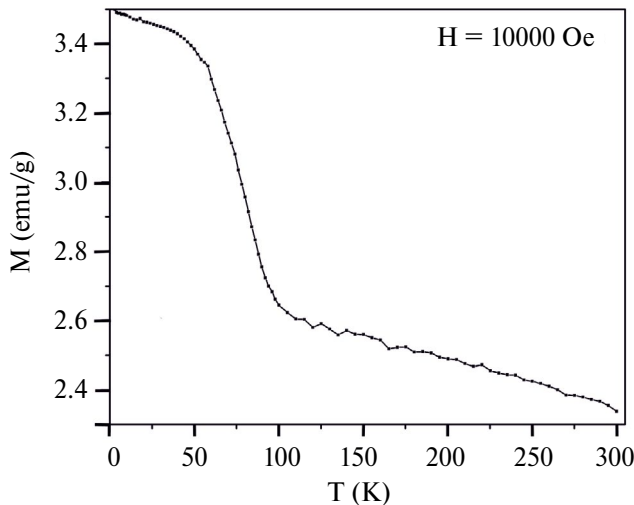


Рис. 11. Температурная зависимость удельной намагниченности образца 3

На существование еще одной, более низкотемпературной ферромагнитной фазы образца 3, реализующейся при температурах ниже 90 К, указывает характерный вид $M(T)$ (см. рис. 11), отвечающий переходу в ферромагнитную фазу в диапазоне 90–60 К, а также непосредственно присутствие при $T = 3 \text{ К}$ петли магнитного гистерезиса на зависимости $M(H)$ (см. рис. 12, а, б). Середина диапазона 90–60 К расположена возле 74 К. Это значение равно известной для NiCr_2O_4 температуре Кюри $T_c = 74 \text{ К}$ [10], поэтому реально полагать, что в диапазоне температур 90–60 К в образце 3 в ферромагнитное состояние переходит входящий в его состав NiCr_2O_4 .

Кроме этого в образце 3 ожидается присутствие антиферромагнитной фазы входящего в его состав NiO . Эта фаза ожидается в образце 3 для всего диапазона исследованных температур, так как температура Нееля NiO равна 523 К.

Следует отметить, что наблюдаемая в образце 3 при $T = 3 \text{ К}$ петля магнитного гистерезиса значительно сдвинута в сторону отрицательных полей (см. рис. 12, б). Это означает, что в образце 3 имеет место обменное смещающее магнитное взаимодействие между соседними

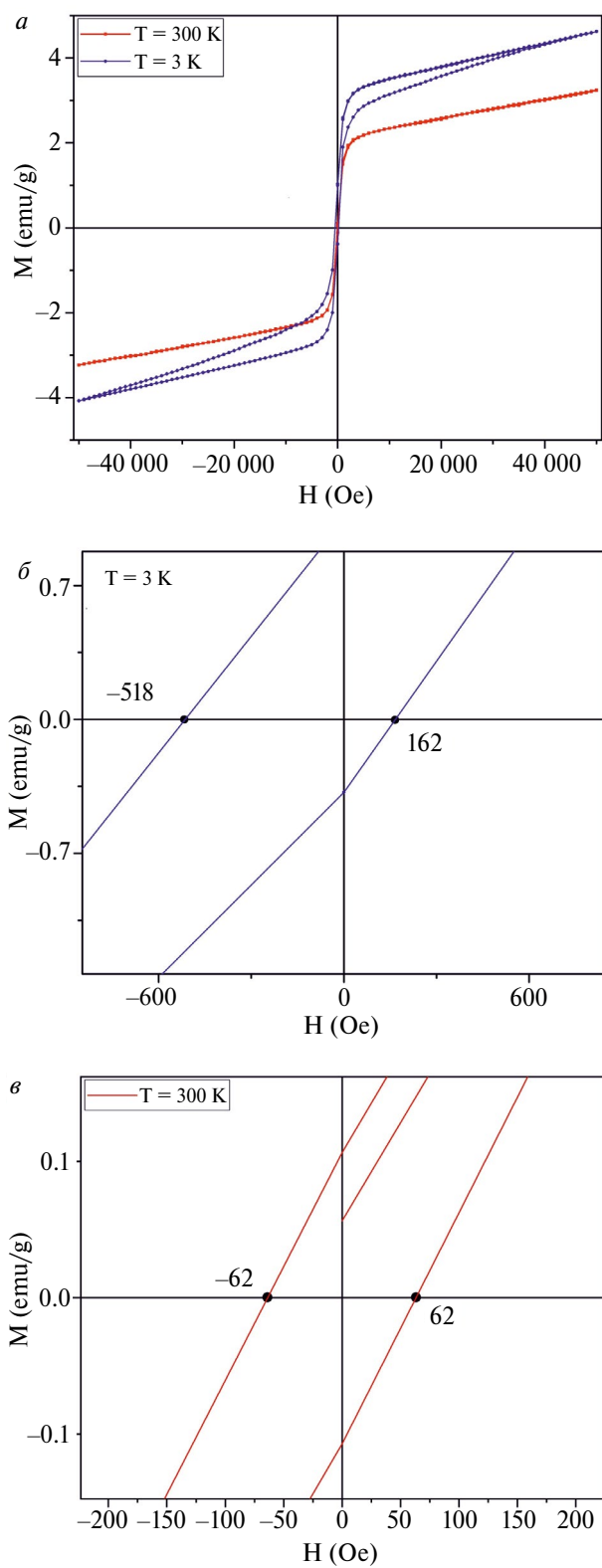


Рис. 12. Полевые зависимости удельной намагниченности $M(H)$ образца 3, записанные при разных температурах

АФМ и ФМ областями [11], и согласуется со сделанными выше выводами о сосуществовании при температурах ниже ~60 К ферромагнитных фаз NiCr_2O_4 и Ni и антиферромагнитной фазы NiO . При этом данные фазы находятся в магнитном взаимодействии внутри объема частиц порошка. Известно, что материалы со смещенной петлей магнитного гистерезиса могут найти применение в различных приборах, таких как магнитные считывающие головки, магнитные запоминающие устройства, датчики, спинтронные устройства, носители лекарств, наноструктурированные постоянные магниты [12].

Выводы

Применены два быстрых способа пробоподготовки и синтеза в воздушной плазме импульсного высоковольтного разряда композитов, содержащих сложные оксиды. Одним из способов синтезирован композит, содержащий $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Y}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{BaCuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$, из которого путем прокаливания получен образец $\text{CuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$, включающий ниже 87 К сверхпроводящую фазу. В другом варианте синтезирован композит $\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{NiO/Ni}$, включающий в монолитном объеме различные области NiCr_2O_4 , Ni и NiO , находящиеся в АФМ/ФМ взаимодействии, приводящем к значительному смещению петли магнитного гистерезиса. Примененные методы перспективны для синтеза материалов, полезные свойства которых связаны со свойствами сложных оксидов, в том числе для синтеза новых либо модифицированных ВТСП.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Абакумов А.М., Антипов Е.В., Ковба Л.М., Копнин Е.М., Путилин С.Н., Панченко Р.В. Сложные оксиды со структурами когерентного срастания // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 8. С. 769–780.
2. Истомин С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипин Е.В. Электродные материалы на основе сложных оксидов d-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов // *Успехи химии*. 2021. Т. 90, № 6. С. 644–676.
3. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 58, No. 9. P. 908–910. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.908. PMID: 10035069.
4. Балаев Д.А., Семенов С.В., Гохфельд Д.М., Петров М.И. Свойства петли малого магнитного гистерезиса гранулярных ВТСП: диапазон существования, остаточная намагниченность и релаксация намагниченности // *Физика твердого тела*. 2024. Т. 66, № 4. С. 02–05.
5. Roal J.J., Dias F.T., Segarra M. Magnetical Response and Mechanical Properties of High Temperature Superconductors, YBaCu_3O_x -X Materials // *Superconductors – Properties, Technology, and Applications* / ed. Acad. Yury Grigorashvili. April 20, 2012. DOI: 10.5772/1810.
6. Sloczynski J., Ziolkowski J., Grzybowska B., Grabowski R., Jachewicz D., Wcislo K., Gengembre L. Oxidative dehydrogenation of propane on $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ and NiCr_2O_4 spinels // *J. Catal.* 1999. Vol. 187. P. 410–418.
7. Honeybourne C.L., Rasheed R.K. Nitrogen dioxide and volatile sulfide sensing properties of copper, zinc and nickel chromite // *J. Mater. Chem.* 1996. Vol. 6. P. 277–283.
8. Schoonman J., Dekker J.P., Broers J.W., Kiewiet N.J. Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells // *Solid State Ion.* 1991. Vol. 46. P. 299–308.
9. Maignan A., Martin C., Singh K., Simon Ch., Lebedev O.I., Turner S. From spin induced ferroelectricity to dipolar glasses: Spinel chromites and mixed delafossites // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 195. P. 41–49.
10. Younisa M., Saleemb M., Atiq S., Naseema S. Magnetic phase transition and magneto-dielectric analysis of spinel chromites: MCr_2O_4 (M = Fe, Co and Ni) // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 10229–10235.
11. Nogues J., Schuller I.K. Exchange Bias // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol. 192, N 2. P. 203–232. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00266-2.
12. Ovejero J.G., Godinho V., Lacroix B., García M.A., Hernando A., Asunción F. Exchange bias and two steps magnetization reversal in porous Co/CoO layer // *Materials & Design*. 2019. Vol. 171. 107691.

REFERENCES

1. Abakumov A.M., Antipov E.V., Kovba L.M., Kopnin E.M., Putilin S.N., Panchenko R.V. Complex oxides with coherent intergrowth structures. *Uspekhi Khimii*. 1995;64(8):769–780. (In Russ.).
2. Istomin S.Ya., Lyskov N.V., Mazo G.N., Antipin E.V. Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetric solid oxide fuel cells. *Uspekhi Khimii*. 2021;90(6):644–676. (In Russ.).
3. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure. *Phys Rev Lett*. 1987;58(9):908–910. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.908. PMID: 10035069.
4. Balaev D.A., Semenov S.V., Gokhfeld D.M., Petrov M.I. Properties of the small magnetic hysteresis loop of granular HTSCs: range of existence, residual magnetization and relaxation of magnetization. *Physics of the Solid State*. 2024;66(4):02–05. (In Russ.).
5. Roal J.J., Dias F.T., Segarra M. Magnetical Response and Mechanical Properties of High Temperature Superconductors, YBaCu₃O₇-X Materials. In: Superconductors – Properties, Technology, and Applications. April 20, 2012. DOI: 10.5772/1810ISBN978-953-51-0545-9.
6. Sloczynski J., Ziolkowski J., Grzybowska B., Grabowski R., Jachewicz D., Wcislo K., Gengembre L. Oxidative dehydrogenation of propane on NixMg1-xAl₂O₄ and NiCr₂O₄ spinels. *J. Catal.* 1999;187:410–418.
7. Honeybourne C.L., Rasheed R.K. Nitrogen dioxide and volatile sulfide sensing properties of copper, zinc and nickel chromite. *J. Mater. Chem.* 1996;6:277–283.
8. Schoonman J., Dekker J.P., Broers J.W., Kwiwet N.J. Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* 1991;46:299–308.
9. Maignan A., Martin C., Singh K., Simon Ch., Lebedev O.I., Turner S. From spin induced ferroelectricity to dipolar glasses: Spinel chromites and mixed delafossites. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012;195:41–49.
10. Younisa M., Saleemb M., Atiq S., Naseema S. Magnetic phase transition and magneto-dielectric analysis of spinel chromites: MCr₂O₄ (M = Fe, Co and Ni). *Ceramics International*. 2018;44:10229–10235.
11. Nogues J., Schuller I.K., Exchange Bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999;192(2):203–232. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00266-2.
12. Ovejero J.G., Godinho V., Lacroix B., García M.A., Hernando A., Asunción F. Exchange bias and two steps magnetization reversal in porous Co/CoO layer. *Materials & Design*. 2019;171. 107691.