

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$ ($\delta \approx 0.25$)

*Л. С. Лобановский**, *И. О. Троянчук*

*Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси
220072, Минск, Республика Беларусь*

*Г. Шимчак***

*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences
PL-02-668, Warsaw, Poland*

О. Прохненко

*Hann Maitner Institute
14109, Berlin, Germany*

Поступила в редакцию 18 мая 2006

Проведено исследование магнитных, электрических, упругих свойств кристаллической и магнитной структуры двойного слоистого перовскита $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$ методом дифракции нейтронов при различных температурах. Анализ данных выполнен в двух кристаллоструктурных моделях. Согласно первой модели, образец состоит из двух кристаллоструктурных фаз с упорядоченным и разупорядоченным расположением кислородных вакансий. Согласно второй модели, в этом соединении формируется новая кристаллоструктурная фаза, которая характеризуется упорядочением кислородных вакансий в плоскости редкоземельного иона в кристаллографической позиции $1c$ ($0, 0, 1/2$) пространственной группы $R\bar{3}m$. Двум кристаллоструктурным моделям соответствует различный тип магнитного упорядочения: в двухфазной кристаллоструктурной модели предполагается смесь ферромагнитной фазы и антиферромагнитной фазы G -типа; в однофазной кристаллоструктурной модели предполагается скошенная антиферромагнитная структура. Из поведения электрических и упругих свойств предпочтение отдается первой модели, тогда как нейтронографические исследования лучше согласуются со второй моделью.

PACS: 72.20.-i, 75.25.+z, 75.50.-y

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интенсивно изучается влияние упорядочения кислородных вакансий на свойства сложных кобальт-содержащих оксидов типа $\text{REBaCo}_2\text{O}_6$ (где RE — редкоземельный ион) с перовскитоподобной структурой. В таких соединениях наблюдается большое количество фазовых переходов, связанных с изменением магнитного порядка, спиновых и орбитальных состояний ионов кобальта [1–3]. В результате таких переходов, индуцированных электромагнитным полем или температурой, магнитные и электрические свойства этих

соединений способны существенно изменяться, что представляет интерес с практической точки зрения.

Особенностью перовскитоподобных соединений типа $\text{REBaCo}_2\text{O}_6$ является то, что в них наблюдается формирование слоистой кристаллической структуры, в которой чередуются слои BaO и REO, разделенные слоями CoO_2 . В результате элементарная ячейка a_p исходной структуры перовскита удваивается вдоль оси c [4].

При синтезе в воздушной среде соединений $\text{REBaCo}_2\text{O}_6$ возникает трудность в получении стехиометрических по кислороду составов. Дефицит кислорода тем больше, чем меньше ионный радиус редкоземельного элемента. Кислородные вакансии, образующиеся в нестехиометрических соединениях,

*E-mail: Lobanov@ifttp.bas-net.by

**H. Szymczak

локализуются в плоскости редкоземельного элемента. При исследовании аниондефицитных соединений $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ разными авторами было обнаружено формирование квадратных пирамид CoO_5 вместо октаэдров CoO_6 , характерных для стехиометрических оксидов $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6.00}$. В результате в пентаэдрическом окружении низкоспиновое состояние ионов кобальта изменяется на промежуточное или высокоспиновое состояние [5, 6].

В соединениях $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0 < \delta < 1$) одновременно присутствует как октаэдрическое, так и пентаэдрическое (в виде квадратных пирамид) кислородное окружение ионов кобальта. При $\delta \approx 0.5$ образованные кислородные вакансии имеют тенденцию к упорядочению. В $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ формируется упорядочение кислородных вакансий в виде каналов в плоскости редкоземельного элемента [6]. При этом происходит удвоение элементарной ячейки также вдоль оси b . При исследовании магнитных свойств таких соединений обнаружены аномалии на температурных зависимостях удельной намагниченности. Аномалии связаны не только с магнитными превращениями типа порядок–беспорядок, но и с изменением спиновых состояний ионов кобальта, которое также отражается на электрических свойствах. Так, для соединений $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ ($\text{RE} = \text{Pr–Ho}$) обнаружен переход диэлектрик–металл, в результате которого величина удельного электросопротивления уменьшалась на порядок [3, 7, 8]. Температура перехода для разных редкоземельных ионов изменялась в интервале 290–360 К. Считается, что этот переход вызван изменением спиновых состояний ионов кобальта, находящихся в октаэдрическом кислородном окружении.

Недавно был предложен другой тип упорядочения кислородных вакансий в соединении $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ [9–11]. В этом соединении предполагается чередование занятых и свободных кислородных позиций в плоскости редкоземельного иона в отношении 1/3. При таком упорядочении кислородных вакансий параметры элементарной ячейки структуры перовскита удваиваются по трем направлениям. Об исследовании электрических свойств этого соединения не сообщалось.

Таким образом, существует тесная связь между типом упорядочения кислородных вакансий и свойствами слоистых перовскитов $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Исследования свойств соединений типа $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ с другим типом редкоземельного иона проведено не было. В этой связи представляет интерес детальное изучение свойств соединения $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ с целью уточнения расположения кислородных вакансий и

его связь с электротранспортными и магнитными свойствами.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образец $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ был синтезирован из оксидов и карбонатов соответствующих элементов, взятых в стехиометрических пропорциях. Предварительный обжиг образца был проведен на воздухе при температуре 1000 °С. После промежуточного помола проводился окончательный синтез образца при температуре 1100 °С в течение 5 ч. Малая скорость охлаждения образца до 250 °С и длительная выдержка (24 ч) при этой температуре способствовали насыщению образца кислородом. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М в K_α -излучении Cu . Нейтронограммы были получены с помощью высокоразрешающего нейтронного порошкового дифрактометра Е9 с германиевым монохроматором при температурах 5 и 250 К. Данные порошковых рентгенограмм и нейтронограммы обрабатывались с помощью программы FullProf по методу Ритвелда [12]. Расчет нейтронограмм проводился в двухпрофильной модели (с одновременным учетом данных низкотемпературной и высокотемпературной нейтронограмм). Измерение магнитных свойств проводилось на вибрационном магнитометре типа «Foner» в температурном интервале 5–250 К. Электрические свойства измерялись стандартным четырехзондовым методом в интервале от 78 до 340 К. В этом температурном интервале также измерялись упругие свойства образца резонансным методом.

Для удобства при работе в многофазной модели обозначение структурных рефлексов на нейтронограммах выполнено относительно элементарной ячейки структуры перовскита a_p .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки степени однофазности и предварительного определения параметров элементарной ячейки нами был проведен рентгенофазовый анализ полученного образца. Рентгенограмма рассчитывалась в пространственных группах $P4/mmm$ (тетрагональная симметрия) и $Pm\bar{3}m$ (ромбическая симметрия элементарной ячейки). Расчет рентгенограммы показал, что лучшее соответствие между экспериментальной рентгенограммой и теоретическими данными достигается в предположении орторомбически искаженной элементарной ячейки структуры

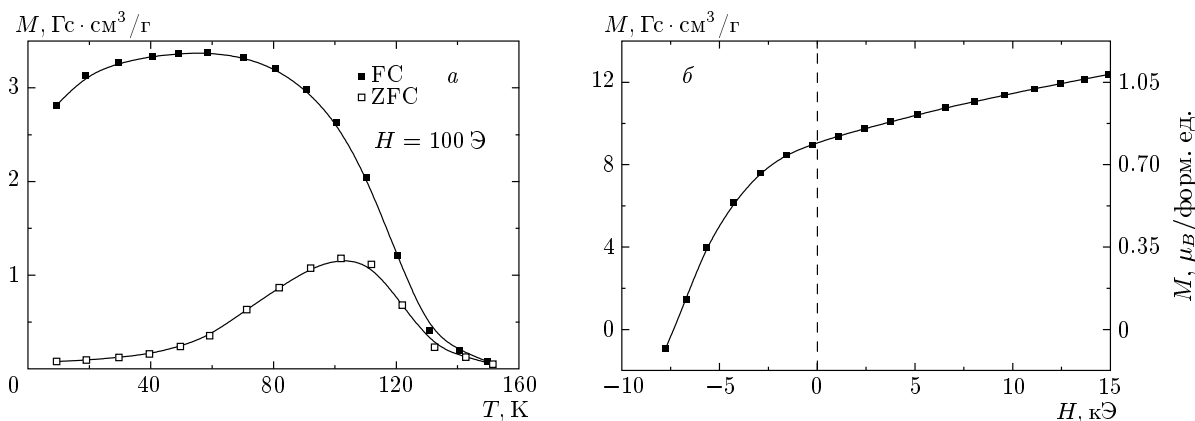


Рис. 1. Температурная зависимость удельной намагниченности, снятая в двух режимах (FC и ZFC) в поле 100 Э (а), полевая зависимость удельной намагниченности, снятая при $T = 5$ К (б)

перовскита. Слабые орторомбические искажения заметны по уширению структурных рефлексов, которые невозможно описать, предполагая только тетрагональное искажение элементарной ячейки.

Магнитные измерения показали, что возникновение спонтанной намагниченности в образце происходит при температуре ниже 140 К (рис. 1а). При исследовании поведения удельной намагниченности в зависимости от магнитной предыстории наблюдалось сильное расхождение между кривыми, снятыми в режиме отогрева после охлаждения во внешнем магнитном поле (FC) и без него (ZFC). Такое поведение температурных зависимостей удельной намагниченности характерно для магнито жестких материалов. Ниже температуры 50 К наблюдалось слабое уменьшение величины намагниченности с понижением температуры. Аналогичное поведение $M(T)$ при низких температурах наблюдалось в других манганитах и кобальтитах со структурой перовскита, содержащих ион неодима в А-позиции структуры перовскита и может быть связано с упорядочением магнитных моментов ионов неодима противоположно суммарному магнитному моменту, образованному ионами кобальта [13].

При измерении полевой зависимости удельной намагниченности установлено, что величина спонтанного магнитного момента в образце составляет около 0.8 магнетона Бора на формульную единицу. В больших магнитных полях при низких температурах насыщение намагниченности не наблюдалось, что может свидетельствовать о неоднородном магнитном состоянии или большой величине магнитной анизотропии (рис. 1б).

Измерение температурной зависимости удельно-

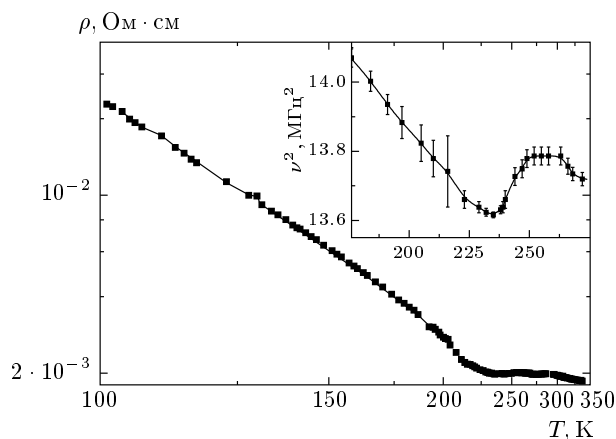


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления твердого раствора $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$. На вставке показана температурная зависимость упругих свойств

го сопротивления образца показало наличие аномалий в поведении электросопротивления при температурах 230 К и 280 К (рис. 2). Ниже 230 К образец является полупроводником с энергией активации около 0.036 эВ. Вблизи 230 К наблюдается переход в квазиметаллическое состояние. Выше этой температуры электросопротивление незначительно зависит от температуры. Исследование упругих свойств (квадрата резонансной частоты звуковых колебаний в образце, который пропорционален модулю Юнга) также обнаружило аномалии в поведении упругих свойств при этих температурах (рис. 2, вставка). Такое поведение упругих и электрических свойств может свидетельствовать о двухфазном состоянии

исследуемого образца, учитывая, что в составах $REBaCo_2O_{5.50}$ (где RE — редкоземельный ион) при переходе металл–диэлектрик ($290\text{ K} \leq T \leq 360\text{ K}$) происходит намного более ярко выраженное изменение этих свойств [3, 7, 8].

Уточнение параметров элементарной ячейки, определение содержания кислорода в образце, а также расшифровка магнитной структуры проводились по данным нейтронографических исследований в различных моделях (рис. 3, 4). В качестве первой модели (рис. 3) рассматривалось двухфазное кристаллоструктурное состояние, включающее кристаллическую ячейку с параметрами примерно $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (пространственная группа $Pm\bar{3}m$, № 47), характерную для соединения $NdBaCo_2O_{5.50}$ (здесь a_p — параметр элементарной ячейки структуры перовскита), и кристаллическую ячейку с параметрами примерно $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пространственная группа $P4/mmm$, № 123), характерную для соединения $LaBaCo_2O_6$ [6, 14, 15]. На удвоение параметров c и b указывает наличие четко выраженных рефлексов $00\frac{1}{2}$ (соотношение пик/фон = 2) и $0\frac{3}{2}\frac{1}{2}$ (соотношение пик/фон = 1.2), соответственно (рис. 3а, вставка).

В результате расчетов нейтронограмм в такой модели (факторы достоверности $\chi_{Glob}^2 = 3.05$, $R_p = 4.23$, $R_{wp} = 5.60$ при 38 варьируемых параметрах) нами установлено (табл. 1), что коэффициент при кислороде составляет 5.75 ± 0.02 .

При более детальном рассмотрении нейтронограммы, полученной при 250 К, и результатов ее обработки в первой модели, нами был обнаружен слабый рефлекс $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ (соотношение сигнал/фон составляло менее 1.10 и незначительно превышало ошибку измерения интенсивности) (рис. 4а, вставка). Наличие такого сверхструктурного рефлекса указывает на удвоение параметра a элементарной ячейки. Следует отметить, что при таком содержании кислорода авторами работ [10, 11, 16] в соединении $PrBaCo_2O_{5.75}$ наблюдалось формирование новой кристаллической структуры со специфическим упорядочением кислородных вакансий и удвоение по трем кристаллографическим направлениям элементарной ячейки структуры перовскита.

Учитывая отмеченные факты, нами также был проведен расчет кристаллической структуры во второй модели, предполагающей удвоение параметров a , b и c элементарной ячейки структуры перовскита (рис. 4). В результате расчетов в такой модели (факторы достоверности $\chi_{Glob}^2 = 2.72$, $R_p = 3.81$, $R_{wp} = 5.11$ при 42 варьируемых параметрах) нами было установлено (табл. 2), что кристаллическую

структуру полученного нами соединения можно также интерпретировать как структуру, характерную для соединения $PrBaCo_2O_{5.75}$ с орторомбическими искажениями элементарной ячейки. Содержание кислорода, полученное при расчете в этой модели, составляло 5.72 ± 0.02 [17]. Преимущественное образование кислородных вакансий происходит в кристаллографической позиции $1c$ пространственной группы $Pm\bar{3}m$. В значительно меньшей степени кислородные вакансии образуются в позициях $1d$ и $1g$.

На нейтронограмме, полученной при низких температурах, наблюдалось изменение интенсивности некоторых структурных рефлексов, что указывало на формирование магнитного упорядочения в исследуемом соединении (рис. 3б, 4б). Расчет магнитной структуры также проводился в двух вариантах, основанных на результатах расчета структурных моделей. В первой модели, основанной на двухфазной кристаллической структуре, предполагалось, что в образце формируется двухфазное магнитное состояние, обусловленное статистическим распределением «дополнительных» ионов кислорода в вакансиях «исходной» фазы $NdBaCo_2O_{5.50}$. В этой модели первая из фаз незначительно отличается по содержанию кислорода от соединения $NdBaCo_2O_{5.50}$ и является антиферромагнитной [6], в то время как во второй фазе содержание кислорода несколько больше и близко к ферромагнитной фазе типа $LaBaCo_2O_{6.00}$ [15]. На наличие антиферромагнитной фазы G -типа в образце указывает ярко выраженный магнитный вклад при низких температурах в отмеченный выше рефлекс $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ (рис. 3б). В свою очередь ферромагнитная компонента в магнитной структуре проявляется на структурных рефлексах (001) и (010) как значительное изменение интенсивности рефлексов при низкой температуре. Ферромагнетизм возникает вследствие существования положительных сверхобменных взаимодействий между $Co^{3+}(3d^6)$ и образованными при внедрении ионов кислорода ионами $Co^{4+}(3d^5)$.

Проведенные расчеты магнитной структуры в такой модели показали, что магнитное состояние представляет собой смесь антиферромагнитной фазы, которой является $NdBaCo_2O_{5.69}$ (72 %), и ферромагнитной фазы $NdBaCo_2O_{5.86}$ (28 %) с величинами магнитного момента 1.03 ± 0.02 и 2.02 ± 0.03 магнетонов Бора на ион кобальта для каждой из фаз, соответственно. Учитывая, что при содержании кислорода 5.75 в этом соединении соотношение Co^{4+}/Co^{3+} составляет 3/1, мы полагаем, что величина магнитного момента антиферромагнитной фазы G -типа соответствует величине, ожидаемой для низкоспино-

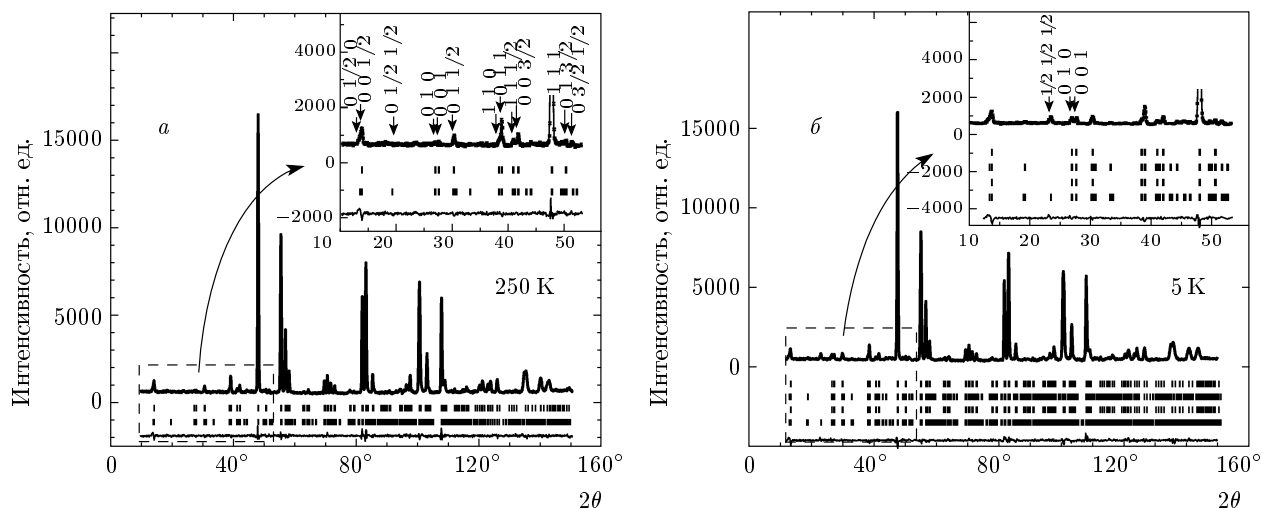


Рис. 3. Нейтронограммы твердого раствора $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$, полученные при $T = 250\text{ K}$ (а) и $T = 5\text{ K}$ (б), обработанные в двухфазной модели (отмечены положения брэгговских рефлексов и кривые разности между экспериментальными и теоретическими данными)

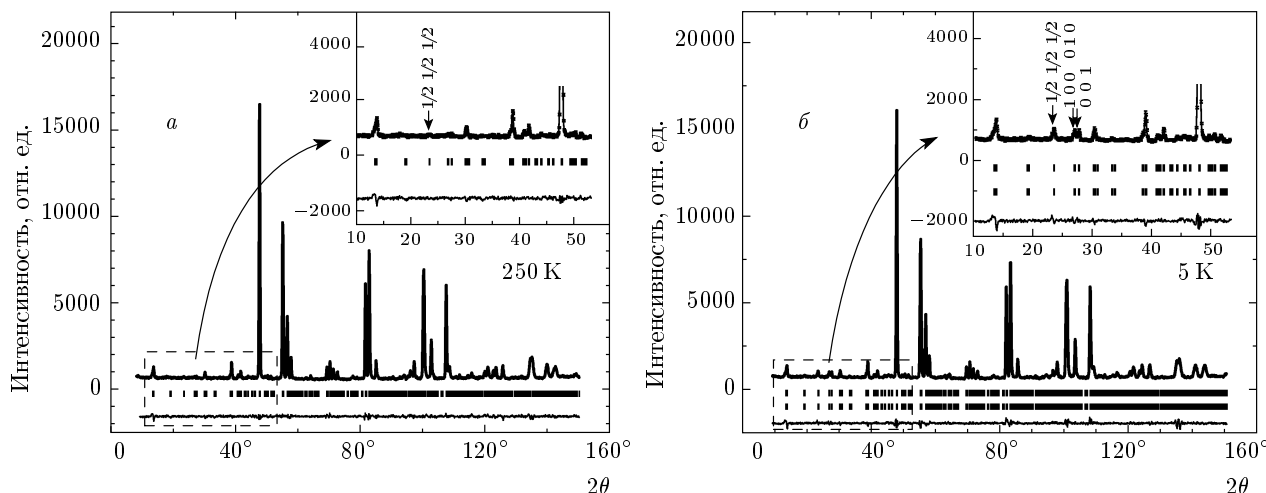


Рис. 4. Нейтронограммы твердого раствора $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50+\delta}$, полученные при $T = 250\text{ K}$ (а) и $T = 5\text{ K}$ (б), обработанные в пространственной группе $Pm\bar{3}m$ в однофазной модели с параметрами примерно $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (отмечены положения брэгговских рефлексов и кривые разности между экспериментальными и теоретическими данными)

вого состояния четырехвалентных ионов кобальта ($S = 1/2$). Величина магнитного момента, приходящаяся на ион кобальта в ферромагнитной фазе, также близка к величине магнитного момента, ожидаемого для промежуточного спинового состояния ионов трехвалентного кобальта ($S = 1$).

По аналогии с результатами работ [10, 11, 16] во второй модели расчет магнитной структуры проводился из тех соображений, что магнитное состояние является однофазным. В такой модели положение

магнитных рефлексов на нейтронограмме, полученной при низкой температуре, соответствовало положению брэгговских рефлексов в выбранной кристаллической ячейке с удвоенными параметрами элементарной ячейки структуры перовскита (рис. 4б), что указывает на идентичность магнитной и структурной элементарных ячеек.

В однофазной модели для одновременного описания ферромагнитного и антиферромагнитного вкладов необходимо предположить формирование некол-

Таблица 1. Представление элементарной ячейки NdBaCo₂O_{5.75} в пространственной группе *Pm3m* (примерно $a_p \times 2a_p \times 2a_p$) при различных температурах ($\chi_{Glob}^2 = 3.05$, $R_p = 4.23$, $R_{wp} = 5.60$)

$T = 5 \text{ K}$					$T = 250 \text{ K}$			
$a = 3.8857(4) \text{ \AA}, b = 7.7964(8) \text{ \AA}, c = 7.5854(8) \text{ \AA}$					$a = 3.8903(5) \text{ \AA}, b = 7.7998(9) \text{ \AA}, c = 7.6051(9) \text{ \AA}$			
Atoms	Pos.	X	Y	Z	X	Y	Z	Occ.
Nd	2p	0.5	0.2542(10)	0.5	0.5	0.2597(11)	0.5	1.0
Ba	2o	0.5	0.2503(12)	0.0	0.5	0.2499(17)	0.0	1.0
Co1	2q	0.0	0.0	0.2482(18)	0.0	0.0	0.2513(39)	1.0
Co2	2r	0.0	0.5	0.2516(19)	0.0	0.5	0.2483(39)	1.0
O1	1a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
O2	1c	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.5	0.51
O3	1e	0.0	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	1.0
O4	1g	0.0	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	1.0
O5	2s	0.5	0.0	0.2867	0.5	0.0	0.2926(3)	1.0
O6	2t	0.5	0.5	0.2603(18)	0.5	0.5	0.2676	1.0
O7	4u	0.0	0.2418(19)	0.2862(16)	0.0	0.2464	0.2804	1.0

Таблица 2. Представление элементарной ячейки NdBaCo₂O_{5.72} в пространственной группе *Pm3m* (примерно $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$) при различных температурах ($\chi_{Glob}^2 = 2.72$, $R_p = 3.81$, $R_{wp} = 5.11$)

$T = 5 \text{ K}$					$T = 250 \text{ K}$			
$a = 7.7715(9) \text{ \AA}, b = 7.7964(9) \text{ \AA}, c = 7.5851(8) \text{ \AA}$					$a = 7.7804(10) \text{ \AA}, b = 7.8001(10) \text{ \AA}, c = 7.6052(9) \text{ \AA}$			
Atoms	Pos.	X	Y	Z	X	Y	Z	Occ.
Nd	4z	0.2581(8)	0.7465(11)	0.5	0.2569(8)	0.7527(11)	0.5	1.0
Ba	4y	0.2530(13)	0.7532(12)	0.0	0.2525(11)	0.7512(17)	0.0	1.0
Co1	2q	0.0	0.0	0.7492(39)	0.0	0.0	0.7489(39)	1.0
Co2	2s	0.5	0.0	0.7500(38)	0.5	0.0	0.7509(39)	1.0
Co3	2r	0.0	0.5	0.7494(40)	0.0	0.5	0.7480(40)	1.0
Co4	2t	0.5	0.5	0.7532(39)	0.5	0.5	0.7544(37)	1.0
O1	1a	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
O2	1b	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	1.0
O3	1c	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.5	0.06
O4	1d	0.5	0.0	0.5	0.5	0.0	0.5	0.93
O5	1e	0.0	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	1.0
O6	1f	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	0.0	1.0
O7	1g	0.0	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	0.89
O8	1h	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
O9	4u	0.0	0.7452(23)	0.7137(18)	0.0	0.7558(23)	0.7128(8)	1.0
O10	4v	0.5	0.7414(19)	0.7236(16)	0.5	0.7580(19)	0.7404(6)	1.0
O11	4w	0.2434(15)	0.0	0.7128(11)	0.2417(21)	0.0	0.7177(11)	1.0
O12	4x	0.2473(19)	0.5	0.7278(11)	0.2425(21)	0.5	0.7090(11)	1.0

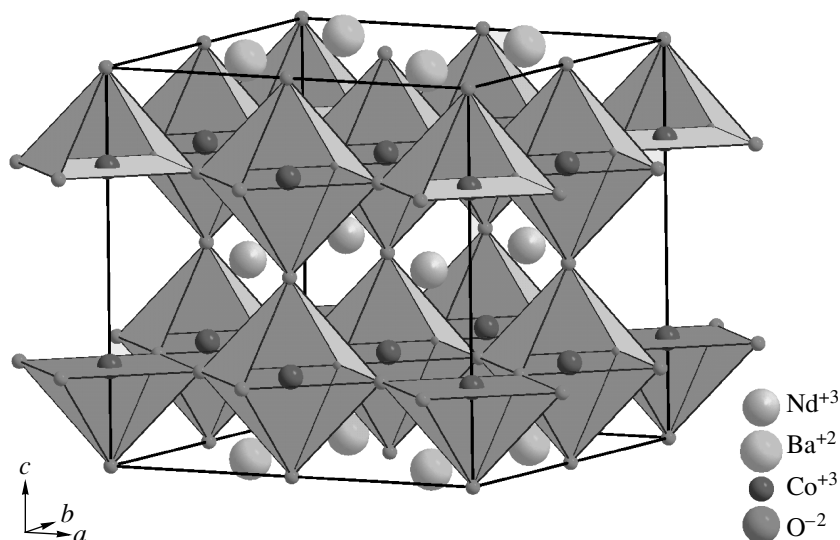


Рис. 5. Элементарная ячейка соединения $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ с параметрами примерно $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$

линейной (скошенной) антиферромагнитной структуры, основанной на антиферромагнитной структуре G' -типа. Аналогичная магнитная структура была предложена в работах [9, 16] при описании магнитных свойств соединения $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$. При расчете магнитной структуры в такой модели мы исходили из того, что магнитные моменты ионов кобальта одинаковы. Исходя из данных измерения удельной намагниченности при низких температурах, можно предположить, что магнитные моменты ионов неодима слегка поляризованы кристаллическим полем, образованным ионами кобальта, и направлены противоположно суммарному магнитному моменту, образованному магнитными моментами этих ионов. В результате расчетов установлено, что в магнитоупорядоченном состоянии магнитная структура представляет собой неколлинеарную (скошенную) структуру с величиной магнитного момента около 1.32 ± 0.07 магнетонов Бора. Угол между магнитными моментами ионов кобальта составляет немногим менее 60° . Следует отметить, что полученная величина магнитного момента несколько выше средней величины спинового вклада $S_{\text{Co}_{LS}^{4+}}$ и $S_{\text{Co}_{IS}^{3+}}$ (около $1.25 \mu_B/\text{Co}$). Различие в величине магнитного момента может быть связано как с несколько ошибочным взаимным расположением магнитных моментов ионов кобальта в скошенной структуре, так и со смешанным спиновым состоянием изовалентных ионов кобальта, находящихся в различной кислородной координации.

Точные величину и направление магнитных моментов ионов неодима в данной модели установить затруднительно. Нам удалось рассчитать лишь суммарный вклад, сформированный ионами неодима. Величина магнитного момента, приходящаяся на ион неодима, при лучших факторах достоверности составляла около 0.2 магнетона Бора, что значительно меньше величины, наблюдаемой в некоторых марганцевых перовскитах [13]. Из расчета магнитной структуры в этой модели следует, что суммарный магнитный момент ионов неодима направлен противоположно суммарному магнитному моменту ионов кобальта. Такое упорядочение магнитных моментов ионов неодима согласуется с результатами измерения магнитных свойств.

Исходя из имеющихся данных затруднительно дать однозначный ответ, какая из моделей магнитной структуры реализуется в исследуемом нами образце. Так, исследования упругих свойств и электросопротивления скорее всего указывают на двухфазное состояние образца. Известно, что в однофазных образцах $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ скачок электропроводности при переходе «металл–диэлектрик» достигает одного порядка, при этом наблюдается ярко выраженный минимум модуля Юнга [8]. В нашем случае аномальное поведение выражено значительно слабее, что может быть в случае, когда лишь часть образца переходит в металлическое состояние. Магнитные свойства в образце также можно описать, основываясь на двухфазной модели. В этой модели температура Кюри ферромагнитной компонен-

ты исследуемого образца обусловлена влиянием ферромагнитной фазы состава $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.86}$ и составляет 140 К, что соответствует температуре Кюри, установленной в соединении $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.85}$ [9, 16]. В свою очередь антиферромагнитная фаза состава $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.69}$ на основе соединения, близкого к $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.50}$, определяет антиферромагнитную компоненту G -типа в магнитных свойствах, которая выражается в наличии магнитного вклада в сверхструктурный пик $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. В подтверждение двухфазной модели может служить тот факт, что величины магнитных моментов ионов кобальта каждой из фаз близки к величинам, теоретически ожидаемым из спинового вклада d -электронов ионов кобальта. На магнитное фазовое расслоение в соединении $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.75}$ указывают также данные работы [9]. Температуры Кюри и Нееля, установленные по изменению интенсивности соответствующих магнитных рефлексов при изменении температуры, различались более чем на 30 К, что не согласуется с представлением об однофазном магнитном состоянии.

Аргументом, противоречащим двухфазной модели и указывающим в пользу формирования упорядочения кислородных вакансий в отношении $1/3$, является наличие слабого сверхструктурного рефлекса $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ на нейтронограмме, полученной при 250 К. Кроме того, факторы достоверности, полученные при обработке нейтронограмм, в однофазной модели несколько лучше, чем в двухфазной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (грант № Ф06Р-127), Европейской комиссии в рамках 6-й программы по интенсификации исследовательской инфраструктуры (№ R13-СТ-2003-505925 (NMI3)), Польского государственного комитета по научным исследованиям (грант № KBN 1 P03В 038 27).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin et al., *App. Phys. Lett.* **71**, 1421 (1997).
2. M. Respaud, C. Frontera, J. L. Garcia-Munoz et al., *Phys. Rev. B* **64**, 214401 (2001).
3. Y. Moritomo, T. Akimoto, M. Takeo et al., *Phys. Rev. B* **61**, R13325 (2000).
4. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin et al., *J. Sol. St. Phys.* **142**, 247 (1999).
5. W. S. Kim, E. O. Chi, H. S. Choi et al., *Sol. St. Comm.* **116**, 609 (2000).
6. J. C. Burley, J. F. Mitchell, S. Short et al., *J. Sol. St. Chem.* **170**, 339 (2003).
7. S. Roy, I. S. Dubenko, M. Khan et al., *Phys. Rev. B* **71**, 024419 (2005).
8. I. O. Troyanchuk, N. V. Kasper, D. D. Khalyavin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6381 (1998).
9. C. Frontera, J. L. Garcia-Muñoz, A. E. Carrillo et al., *Phys. Rev. B* **70**, 184428 (2004).
10. J. L. Garcia-Muñoz, C. Frontera, A. Llobet et al., *Physica B* **350**, e277 (2004).
11. S. Streule, A. Podlesnyak, J. Mesot et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 3317 (2005).
12. J. Rodriguez-Carvajal, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr., Toulouse, France (1990), p. 127.
13. F. Fauth, E. Suard, C. Martin, and F. Millange, *Physica B* **241-243**, 427 (1998).
14. M. Soda, Yu. Yasui, M. Ito et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2857 (2004).
15. T. Nakajima, M. Ichihara, and Yu. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 1572 (2005).
16. C. Frontera, J. L. Garcia-Muñoz, A. E. Carrillo et al., *J. App. Phys.* **97**, 10C106 (2005).
17. Л. С. Лобановский, И. О. Троянчук, Письма в ЖЭТФ **85**, 818 (2005).