

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.И. Ульянова-Ленина

На правах рукописи

БОЛТАКОВА Наталья Викторовна

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ МИКРОСТРУКТУРА
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Казань 2005

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела Казанского государственного университета им. В.И. Ульянова-Ленина.

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Башкиров Шамиль Шагивалеевич,
кандидат физико-математических наук,
доцент Зарипова Ландыш Дамировна.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Камзин Александр Сергеевич,
доктор физико-математических наук,
профессор Юльметьев Ренат Музипович.

Ведущая организация: Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского Казанского Научного
Центра Российской Академии Наук.

Защита диссертации состоится «28» апреля 2005 г. в «14³⁰» на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан « » марта 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор

Ерёмин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Постоянное расширение области применения железосодержащих оксидов требует создания соединений с различными свойствами. Многообразие катионных замещений в перовскитоподобных кристаллах открывает большие возможности для получения веществ с новыми свойствами. При этом необходимо тщательно изучить их физические свойства. Мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом изучения магнитной и химической неэквивалентности атомов в кристалле, так как сверхтонкая структура мессбауэровских спектров оказывается весьма чувствительной даже к небольшим изменениям в ближайшем окружении резонансного ядра.

Целью данной работы является изучение кристаллической и магнитной микроструктуры редкоземельных перовскитов с катионными замещениями. Это достигается путем исследования влияния катионного распределения, валентных состояний катионов и структурных вакансий кислорода на сверхтонкую структуру мессбауэровских спектров.

Научная новизна

Проведены мессбауэровские исследования ортоферритов $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и сложных оксидов с кислороддефицитными структурами перовскита типа 4-1-5 $\text{Pr}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{13-\delta}$ ($x = 1, 1,5; \delta = 0, 0,5$), 8-8-20 $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ ($y = 1,6-4, x = 1,6-3, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и 1-2-3 $\text{YBa}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{2,88}\text{Fe}_{0,12}\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($y = 0,25, 0,5; x = 0,06, 0,12, \delta \approx 0,5$). Использовался также рентгеноструктурный анализ. Исследуемые образцы интересны тем, что в них происходит одновременное замещение нескольких катионных позиций, к тому же данные соединения относятся к твердым растворам гетеровалентного замещения.

На основании расчета вероятностей комбинаций катионного окружения во второй координационной сфере железа показано, что катионы железа и молибдена статистически распределены по октаэдрическим позициям в оксидах $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$. Уточнены валентные состояния ионов железа в этих соединениях.

Изучены особенности структурного и магнитного упорядочения атомов железа в оксидах с дефектной структурой перовскита типа 8-8-20 и 4-1-5. Для оксидов 8-8-20 изучена обратная зависимость магнитного упорядочения от концентрации ионов железа. Уточнены валентные состояния ионов железа в этих соединениях.

Исследовано катионное распределение в оксидах со структурой кислород дефицитного перовскита типа 1-2-3. Установлена роль различных замещений в структурном упорядочении этих оксидов.

По результатам данных, полученных по всем сериям исследованных перовскитоподобных структур, построена диаграмма квадрупольное расщепление - изомерный сдвиг. На основе анализа полученной диаграммы установлены закономерности, общие всем исследованным соединениям. Выявлены взаимосвязи магнитного упорядочения атомов железа и их структурной координации, а также кислородных вакансий структуры и валентности ионов

железа.

Практическая значимость

Детальное исследование влияния катионных замещений в перовскито-подобных кристаллах на магнитные и кристаллические свойства посредством изучения их магнитной микроструктуры, обнаруженные экспериментально и установленные при этом зависимости могут быть использованы для разработки новых материалов с определенными свойствами. При этом имеется в виду получение соединений, имеющих определенные сочетания различных свойств, интересные с точки зрения возможных применений. Полученные данные могут представлять интерес для оптимизации технологического процесса производства соединений, обладающих рассматриваемыми типами структур. Также данная работа носит методический характер и может быть полезна при изучении сложных оксидов, обладающих не только рассматриваемыми типами структур, но и другими анион-дефицитными структурами, производными от перовскита.

Основные положения, выносимые на защиту

Катионы железа, ответственные за магнитное упорядочение во всех исследуемых оксидах со структурами, производными от перовскита, располагаются в октаэдрических позициях.

Увеличение кислородного дефицита (относительно стехиометрии перовскита) приводит к понижению симметрии структурных многогранников и смещению валентного состояния ионов железа от «+3» к «+4» в ряду исследованных типов перовскитоподобных структур.

Апробация работы. Результаты работы представлялись на следующих конференциях: V Всероссийская научная конференция «Оксиды. Физико-химические свойства» (Екатеринбург, 2000 г.); VII Международная конференция «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика» (Казань, 2000 г.); VI Научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов РТ (Казань, 2001 г.); VIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Санкт-Петербург, 2002 г.); IX Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Екатеринбург, 2004 г.); VIII Международная конференция по физике твердого тела (Алматы, Казахстан, 2004 г.).

В период с 2000 по 2005 г.г. результаты исследований также обсуждались на ежегодных отчетных конференциях Казанского государственного университета.

Публикация результатов исследований. По теме диссертации опубликованы 2 статьи в центральной печати, 1 – в электронном издании, 2 – в сборниках статей, 11 тезисов докладов на региональных, всероссийских и международных конференциях.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 125 наименований. Работа содержит 13 таблиц и 31 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведены описание структуры исследуемых объектов, обзор современных теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению кристаллической и магнитной микроструктуры перовскитоподобных кристаллов, влиянию различных замещений на магнитные, электрические и структурные свойства этих соединений. Здесь же приводится описание методики эксперимента.

Обширную группу кристаллов, свойства которых активно изучаются специалистами по физике твердого тела, составляют соединения, в которых основными элементами структуры являются октаэдры BX_6 (B – катион, X – анион), сочлененные друг с другом разными способами и содержащие катионы средних размеров. Среди таких октаэдрических структур особое место занимают перовскиты и родственные им семейства перовскитоподобных кристаллов. Именно в таких кристаллах, начиная с 1987 г., активно велся поиск новых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), что привело к обнаружению многих новых структурных типов, в той или иной степени родственных перовскиту. Многообразие катионных замещений в этих соединениях, а также активный поиск новых типов структур привлекли в последние годы особое внимание физиков и химиков. При этом имеется в виду получение не столько новых ВТСП, сколько соединений с особыми физическими свойствами, таких как сегнетоэлектрики, сегнетоэластики, материалы, имеющие фазовые переходы металл-диэлектрик и прочие сочетания свойств, интересные для возможных приложений.

В известных к настоящему времени структурных типах сейчас нелегко разобраться, если не попытаться установить закономерности в этом многообразии и понять возможности и направления дальнейших исследований. Большая заслуга в направлении систематизации известных соединений и прогноза новых принадлежит Александрову К.С. и Безносикову Б.В. Им удалось на основе известных структурных данных о строении перовскитоподобных кристаллов построили систему взаимного родства (иерархию) между различными структурными типами. Она стала результатом проведенного анализа более 700 публикаций, посвященных структурам перовскитоподобных кристаллов.

В данной работе был использован подход, при котором к перовскитоподобным пакетам относятся такие построения из октаэдров или их остатков в анион-дефицитных структурах, которые можно достроить до пакетов из n слоев октаэдров, вводя катионы или анионы на места соответствующих вакансий¹. На рис. 1 приведены четыре ряда таких пакетов в порядке нарастания числа катионов B , содержащихся в их элементарных «ячейках» (числа слоев n) и формулы приведенных фрагментов. При этом имеется в виду, что в реальных кристаллах позиции A , B и X могут быть заняты разным ионами, в том числе и гетеровалентными.

¹ Александров К.С. Иерархия перовскитоподобных кристаллов / К.С. Александров, Б.В. Безносиков // ФТТ. – 1997. - Т. 39, № 5. - С. 785-808.

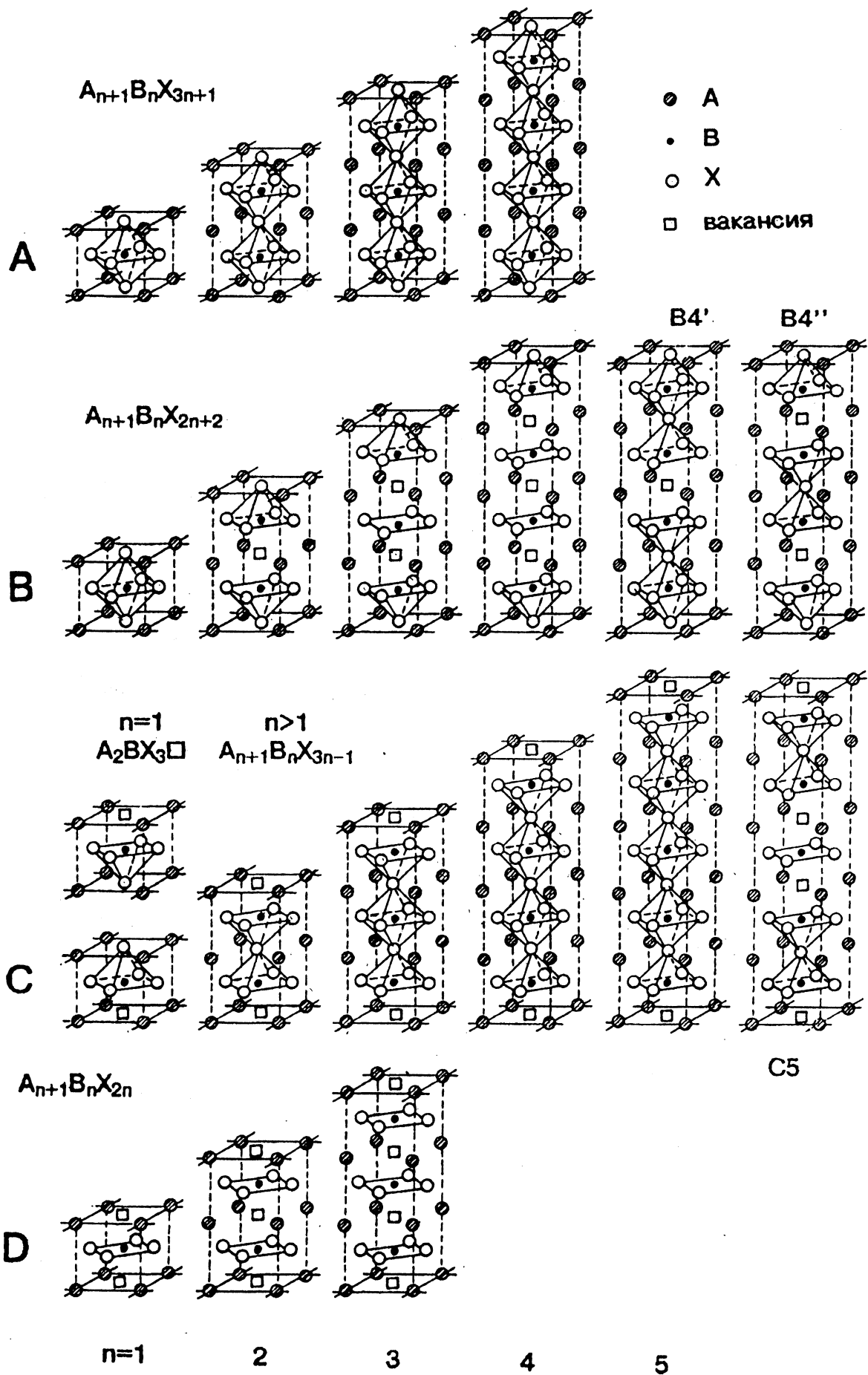


Рис. 1. Перовскитоподобные пакеты в слоистых структурах¹

Во второй главе приводятся результаты мессбауэровских исследований ортоферритов $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Полученные при комнатной температуре мессбауэровские спектры состоят из секстетов. Для их интерпретации использовалась модель, включающая в себя набор компонент, каждая из которых соответствует одной из возможных комбинаций катионного окружения во второй координационной сфере данного иона железа². Результаты оптимизации данной модели приведены в табл. 1. В первом столбце таблицы дано обозначение компонент спектра, где цифра означает число ионов Mo в ближайшем окружении данного иона Fe. Сопоставление значений в двух последних столбцах таблицы подтверждает близкое к статистическому распределение ионов Fe и Mo в структуре рассматриваемых ортоферритов.

Таблица 1

Мессбауэровские параметры для $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при $T = 300 \text{ K}$

Компонента	Ln	H		QS, мм/с	IS, мм/с	S, %	S _C , %
		$\times 10^6$ а/м	кЭ				
S0	La	39,2	493	-0,03	0,42	12,4	8,8
	Ce	39,2	493	-0,12	0,43	10,8	
	Pr	38,8	488	-0,13	0,41	12,8	
	Nd	38,8	488	-0,18	0,40	10,5	
S1	La	38,5	484	0,00	0,46	24,8	26,3
	Ce	38,5	484	-0,07	0,48	26,2	
	Pr	38,0	477	-0,10	0,45	24,0	
	Nd	38,1	479	-0,08	0,44	25,8	
S2	La	37,7	474	0,03	0,49	28,3	32,9
	Ce	37,7	474	-0,06	0,51	28,6	
	Pr	37,3	469	-0,05	0,50	30,0	
	Nd	37,3	469	-0,07	0,47	34,6	
S3	La	37,0	465	0,03	0,52	23,7	21,9
	Ce	37,0	465	-0,03	0,55	24,2	
	Pr	36,3	456	-0,06	0,52	25,0	
	Nd	36,4	458	-0,06	0,52	20,4	
S4	La	35,8	450	0,04	0,56	10,8	8,2
	Ce	35,8	450	-0,04	0,57	10,2	
	Pr	34,7	436	-0,06	0,54	8,1	
	Nd	34,9	438	-0,01	0,57	8,8	

Обозначения (погрешность не более): H – локальное магнитное поле ($0,1 \times 10^6$ а/м, 1,5 кЭ), QS – квадрупольное расщепление (0,04 мм/с), IS – изомерный сдвиг (0,02 мм/с, здесь и далее относительно $\alpha\text{-Fe}$), S – относительная интенсивность компоненты (3%), S_C – рассчитанная интенсивность компоненты (0,05%).

² Башкиров Ш.Ш. Магнитная микроструктура ферритов / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. – Казань, КГУ. – 1978. – 182 с.

Зависимость значения локального магнитного поля на ядре магнитных ионов H в зависимости от катионного окружения приведена в таблице 1. Значения полей попарно совпадают у лантанового с цериевым образцом и у празеодимового с неодимовым. Такое же совпадение значений H наблюдается и для незамещенных ортоферритов³. Установлено, что тип иона Ln в исследуемых ортоферритах не оказывает заметного влияния на величину изменения локального магнитного поля на ядре железа при замещении во второй координационной сфере одного иона железа ионом молибдена. Величина ΔH составляет примерно 10 кЭ на один замещающий диамагнитный ион вплоть до замещения половины ионов железа на молибден. При большем замещении эта величина возрастает (табл. 1).

Величины квадрупольного расщепления всех секстетов подтверждают октаэдрическую координацию катионов Fe. Величины изомерного сдвига секстетов свидетельствуют о наличии только ионов Fe^{3+} , что уточняет данные о валентных состояниях ионов железа, полученные для этих образцов ранее другими методами⁴, в которых предполагалось наличие в них также ионов Fe^{2+} .

Для $CeFe_{2/3}Mo_{1/3}O_3$ проведены низкотемпературные мессбауэровские измерения при температуре кипения жидкого азота. В полученном спектре исчез секстет S4, но появился новый, обозначенный SX, с заметно меньшим полем относительно остальных магнитных компонент. Кроме того, появился также и дублет, обозначенный нами DX. Изомерные сдвиги всех составляющих спектра соответствуют катионам Fe^{3+} .

Третья глава посвящена анализу вопросов ионного упорядочения в перовскитоподобных замещенных кислородно-дефицитных купратах со структурой типа 4-1-5 и 8-8-20. Методом мессбауэровской спектроскопии исследовались катионные состояния железа в сложных оксидах со структурой перовскита 4-1-5 и 8-8-20, имеющих общую формулу $Pr_4BaCu_{5-x}Fe_xO_{13-\delta}$ и $Ln_{8-y}Sr_yCu_{8-x}Fe_xO_{20}$ (Ln = La, Pr, Nd) соответственно.

Кристаллические структуры типа 4-1-5 и 8-8-20 представляют собой взаимосвязанные цепочки октаэдров CuO_6 и квадратных пирамид CuO_5 , простирающихся вдоль оси c (рис. 2). Отличие структур состоит в способе соединения структурных многогранников, а также наличием в структуре 8-8-20 цепочек из плоских квадратных групп. Редкоземельные и щелочноземельные элементы располагаются в межполиэдровых пустотах: упорядоченно в структуре 4-1-5 и статистически в структуре 8-8-20. Более того, в структуре 4-1-5 отношение Ln/Ba фиксировано.

³ M.Eibchütz, S.Shtrikman, D.Treves. Mössbauer Studies of Fe^{57} in Ortoferrites // Phys. Rev. – 1967. – V.156, № 2. – P.562-577.

⁴ Базуев Г.В. Синтез, структура и свойства новых сложных оксидов $LnFe_{2/3}Mo_{1/3}O_3$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd) со структурой перовскита / Г.В. Базуев, В.Г. Зубков, Г.П. Швейкин // Ж. неорг. химии. – 1996. – Т. 41, № 12. – С. 2000-2005.

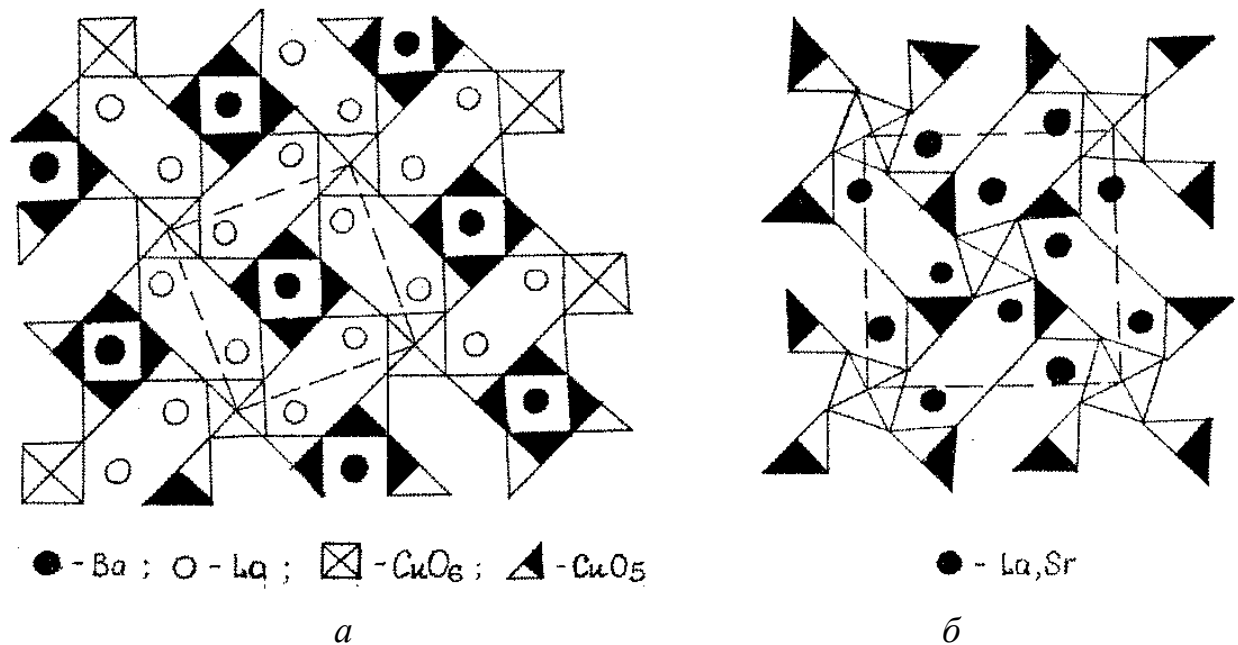


Рис. 2. Кристаллическая структура перовскитоподобных оксидов 4-1-5 (а) и 8-8-20 (б).

Спектры исследованных дефектных перовскитов весьма разнообразны. От парамагнитных - состоящих только из дублетов, до спектров, содержащих магнитоупорядоченную фазу, т.е. в которых четко наблюдаются секстеты.

На рис. 3 приведены мессбауэровские спектры исследуемых соединений типа 4-1-5, полученные при комнатной температуре, параметры спектров приведены в таблице 2. По величине IS видно⁵, что все железо находится в состоянии Fe^{3+} . В основном (61–69 %) железо распределено по октаэдрам структуры - компоненты D_2 и S_1 . Остальная часть атомов Fe занимает пирамидальные позиции. Преимущественное занятие катионами железа октаэдрических позиций понятно, так как, входя в данную структуру, оно замещает медь в состоянии Cu^{3+} , которая располагается в октаэдрах⁶. По полученным данным видно, что компонента D_1 , соответствующая пирамидальному окружению катионов железа присутствует в обоих образцах независимо от относительного содержания замещающего металла. Например, в соединении $Pt_4BaCu_4FeO_{12.5}$ железо замещает 20 % меди и, поэтому, могло бы полностью располагаться в октаэдрических позициях, количество которых составляет 1/5 часть от всех имеющихся для атомов Cu (рис. 2, а). То есть даже тогда, когда теоретически все железо может расположиться в октаэдрических позициях, часть его все же занимает и пирамидальные.

⁵ Menil F. Systematic trends of ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra ... / F. Menil // J. Phys. Chem. Solids. - 1985. - V.46, № 7. - P.763-789.

⁶ Базуев Г.В. Синтез и исследование нового купрата $Ln_{8-x}Ca_xCu_{8-y}M_yO_{20-\delta}$ ($M = Ni, Co, Ga, Fe$) со структурой дефектного перовскита / Г.В. Базуев, Н.В. Лукин, Н.А. Кирсанов, А.И. Пономарев, К.Р. Крылов, Т.Б. Чарикова // Сверхпроводим.: физика, химия, техника. - 1993. - Т.6, №8.-С.1663-1670.

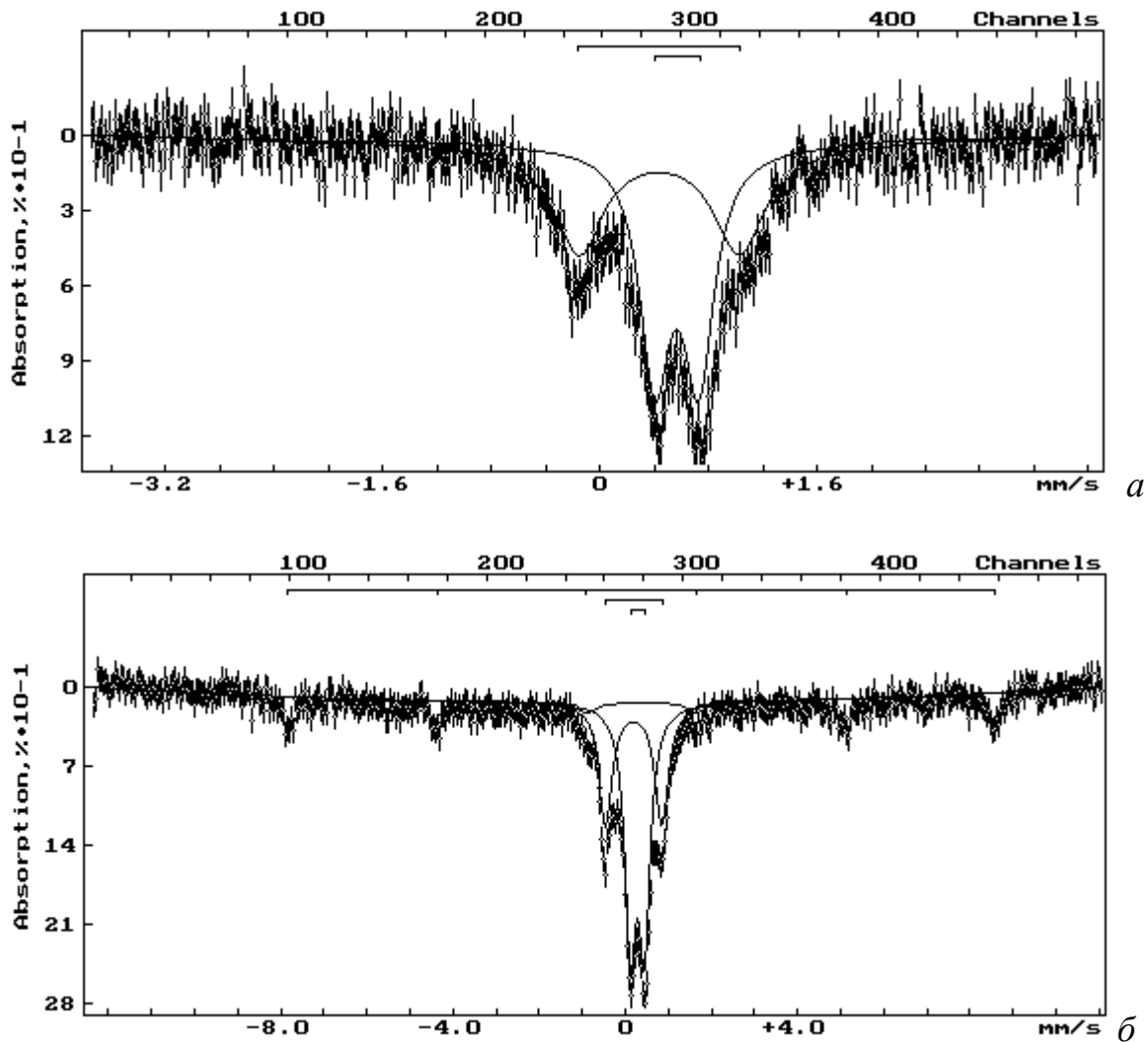


Рис. 3. Мессбауэровские спектры оксидов $Pr_4BaCu_4FeO_{12,5}$ (а) и $Pr_4BaCu_{3,5}Fe_{1,5}O_{13}$ (б); калибровка шкалы относительно нитропруссид натрия (а) и α -Fe (б).

Таблица 2

Мессбауэровские параметры для оксидов типа 4-1-5

Соединение	Компонента	IS, мм/с	QS, мм/с	H		W, мм/с	S, %
				$\times 10^6$ а/м	кЭ		
$Pr_4BaCu_4FeO_{12,5}$	D ₁	0,19	1,21	-	-	0,39	39
	D ₂	0,32	0,33	-	-	0,28	61
$Pr_4BaCu_{3,5}Fe_{1,5}O_{13}$	D ₁	0,21	1,31	-	-	0,39	31
	D ₂	0,30	0,33	-	-	0,31	46
	S ₁	0,37	-0,01	40,4	508	0,52	23

Погрешность (не более): IS - 0,02 мм/с, QS - 0,03 мм/с, H - $0,1 \times 10^6$ а/м (1 кЭ), W - полуширина линии на половине ее высоты - 0,04 мм/с, S 3 %.

Исследованные купраты типа 8-8-20 $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в зависимости от x имеют различные спектры: как состоящие только из дублетов, так и имеющие наряду с парамагнитными компонентами - магнитные (рис. 4, 5, табл. 3).

Спектры кислород-дефицитных перовскитоподобных оксидов $\text{La}_4\text{Sr}_4\text{Cu}_5\text{Fe}_3\text{O}_{20}$ и $\text{La}_{4,5}\text{Sr}_{3,5}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ (рис. 4, б) содержат три парамагнитных дублета D_1 (8÷9 %), D_2 (69÷73 %) и D_3 (19÷22 %), соответствующих трем неэквивалентным положениям ионов железа. В соответствии с изомерными сдвигами дублеты D_1 и D_2 приписаны ионам Fe^{3+} ($0,21 \pm 0,04$ мм/с), D_3 – ионам Fe^{4+} ($-0,02 \pm 0,04$ мм/с). Значения QS этих дублетов позволяют отнести первый дублет к ионам железа в пирамидальных позициях ($1,40 \div 1,50 \pm 0,12$ мм/с), а остальные – к ионам железа в октаэдрах ($0,42 \div 0,51 \pm 0,07$ мм/с) в соответствии с симметрией этих позиций.

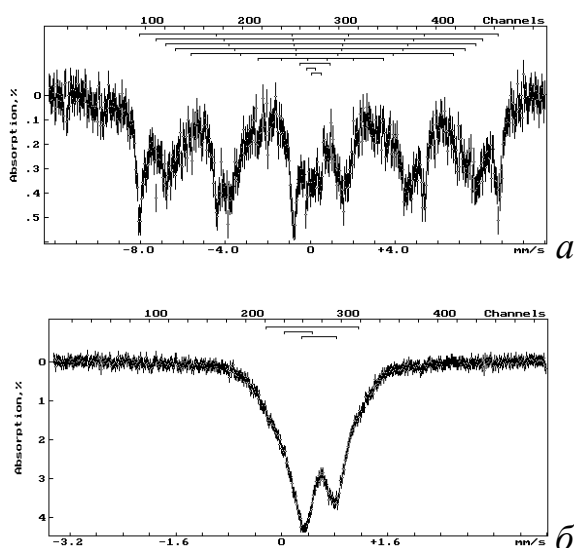


Рис. 4. Мессбауэровские спектры $\text{La}_{6,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Cu}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{20}$ (а), $\text{La}_4\text{Sr}_4\text{Cu}_5\text{Fe}_3\text{O}_{20}$ (б); калибровка шкалы относительно $\alpha\text{-Fe}$ (а) и нитропруссиды натрия (б).

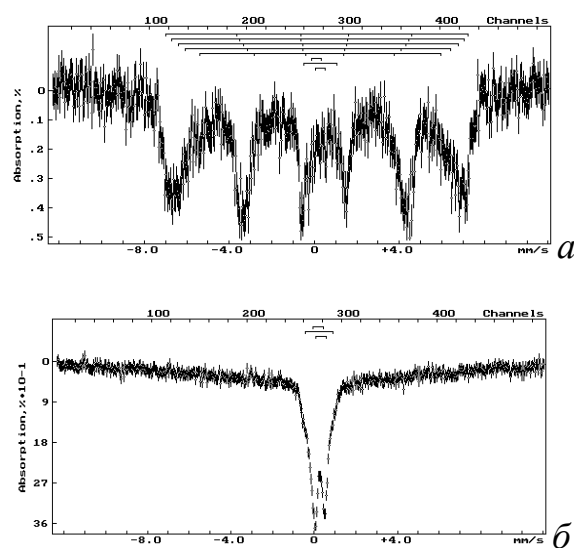


Рис. 5. Мессбауэровские спектры $\text{Pr}_{5,2}\text{Sr}_{2,8}\text{Cu}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{20}$ (а) $\text{Pr}_{4,4}\text{Sr}_{3,6}\text{Cu}_{5,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_{20}$ (б); калибровка шкалы относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Таблица 3

Характерные значения мессбауэровских параметров для оксидов 8-8-20

Компонента	IS, мм/с	QS, мм/с	H		Ион, координация
			$\times 10^6$ а/м	кЭ	
D_1	$0,21 \div 0,26$	$1,34 \div 1,50$	-	-	Fe^{3+} , пир.
D_2	$0,27 \div 0,32$	$0,44 \div 0,51$	-	-	Fe^{3+} , окт.
D_3	$-0,02 \div 0,13$	$0,42 \div 0,49$	-	-	Fe^{4+} , окт.
S_{La}	$0,40 \div 0,44$	$-0,06 \div 0,23$	14,5-41,6	182-523	Fe^{3+} , окт.
S_{Pr}	$0,30 \div 0,38$	$-0,37 \div 0,25$	15,1-35,0	190-440	Fe^{3+} , окт.

S_{Nd}	0,29 ÷ 0,32	-0,36 ÷ 0,28	17,9-34,3	225-431	Fe^{3+} , окт.
----------	-------------	--------------	-----------	---------	------------------

Образец $La_{6,4}Sr_{1,6}Cu_{6,4}Fe_{1,6}O_{20}$ имеет мессбауэровский спектр, представленный как суперпозиция шести секстетов ($\approx 81\%$) и трех дублетов ($\approx 9\%$) (рис. 4, а). Последние аналогичны дублетам образцов $La_4Sr_4Cu_5Fe_3O_{20}$ и $La_{4,5}Sr_{3,5}Cu_6Fe_2O_{20}$. Все секстеты характерны октаэдрическому окружению Fe^{3+} ($QS = 0,02 \div 0,16 \pm 0,07$ мм/с, $IS = 0,40 \div 0,43 \pm 0,04$ мм/с, $H = 14,5 \div 38,0 \pm 0,2 \times 10^6$ а/м ($182 \div 477 \pm 2$ кЭ)). Параметры одного из секстетов ($QS = -0,06 \pm 0,07$ мм/с, $IS = 0,43 \pm 0,04$ мм/с, $H = 41,6 \pm 0,2 \times 10^6$ а/м (523 ± 2 кЭ), $S = 29 \pm 4\%$) являются характерными для оксида железа $\gamma-Fe_2O_3$ ⁷ (возможно не прореагировавшего при синтезе). Остальные же секстеты отвечают ионам железа с различным числом аналогичных ионов в ближайшем окружении.

Для соединения $La_{4,5}Sr_{3,5}Cu_6Fe_2O_{20}$ также были проведены низкотемпературные исследования. На спектре, полученном при температуре кипения жидкого азота (≈ 80 К) видно слабое проявление магнитной структуры, дублеты все еще являются основными составляющими спектра. Достоверно выделить магнитные компоненты не представляется возможным. Можно лишь отметить, что по характеру расположения возможные секстеты отвечают ионам Fe^{3+} с октаэдрическим кислородным окружением. Процентное содержание компонент D_1 и D_3 остается практически неизменным (7 и 21 % соответственно). Изменяется (уменьшается примерно на треть) только площадь дублета D_2 , соответствующего октаэдрическому окружению ионов Fe^{3+} . То есть магнитное упорядочение происходит именно в части этих узлов.

Спектр соединения $Pr_{4,4}Sr_{3,6}Cu_{5,6}Fe_{2,4}O_{20}$ состоит из трех дублетов, которые, так же как и в лантановой серии сохраняются в спектрах всех празеодимовых образцов. Поскольку данный оксид обладает наибольшим содержанием железа в своей серии и не вызывает подозрений на неоднородность, можно говорить о том, что предел замещений x для серии с Pr смещается в большую сторону по сравнению с предыдущей серией. Выделенные дублеты в спектре образца $Pr_{4,4}Sr_{3,6}Cu_{5,6}Fe_{2,4}O_{20}$ аналогичны дублетам лантановых купратов (табл. 3).

Спектры образцов $Pr_{4,8}Sr_{3,2}Cu_6Fe_2O_{20}$ и $Pr_{5,2}Sr_{2,8}Cu_{6,4}Fe_{1,6}O_{20}$ содержат секстеты с параметрами, характерными для катионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении и вышеуказанные дублеты (табл. 3).

Мессбауэровский спектр образца $Nd_{4,8}Sr_{3,2}Cu_6Fe_2O_{20}$ состоит из нескольких секстетов и трех дублетов, характерных за исключением компоненты D_3 , для катионов Fe^{3+} . Параметры спектра показывают, что около 5 % ионов железа имеют пирамидальное окружение (дублет D_1), а остальные ионы железа распределены по октаэдрическим позициям. Мессбауэровский спектр $Nd_{5,2}Sr_{2,8}Cu_{6,4}Fe_{1,6}O_{20}$, также показывает наличие магнитных компонент.

Таким образом, можно выделить общие всем трем сериям особенности спектров (катионного распределения), связанные с произведенными замеще-

⁷ Химические применения мессбауэровской спектроскопии. Под ред. В.И. Гольданского. Москва, «Мир». – 1970. – 502 с.

ниями. Несмотря на разнообразие спектров, можно выделить компоненты, характерные представителям всех трех серий. Вместе с тем, на эти компоненты накладывается влияние различий по лантаноиду, что прослеживается по изменению параметров спектров.

По значениям изомерных сдвигов все компоненты отвечают ионам Fe^{3+} , за исключением дублета D_3 , который соответствует ионам Fe^{4+} (до 20 %). Наличие катионов Fe^{4+} вполне вероятно из-за смешанной валентности меди в этих соединениях. Основная часть железа располагается в октаэдрах структуры (84–97 %), остальная часть соответствует квадратному пирамидальному окружению катионов железа (дублет D_1). Данный дублет присутствует в спектрах всех образцов, так же как и для соединений 4-1-5, независимо от концентрации железа. Так в соединениях, где железо замещает 25 % меди и меньше ($x = 1,6-2$), оно могло бы полностью располагаться в октаэдрических позициях, количество которых составляет 1/4 часть от всех имеющихся для атомов Cu (рис. 2, б). Однако наблюдается небольшое, иногда сравнимое с погрешностью определения относительной площади компонент, количество железа и с пирамидальным окружением.

Наличие секстетов можно объяснить присутствием в образцах областей с повышенным содержанием железа. В ряду Ln-Pr-Nd для магнитных компонент характерно уменьшение диапазона полей и их «вложенность» друг в друга: 182-523 кЭ ($14,5-41,6 \times 10^6$ а/м), 190-440 кЭ ($15,1-35,0 \times 10^6$ а/м), 225-431 кЭ ($17,9-34,3 \times 10^6$ а/м) соответственно. Всем секстетам соответствуют атомы железа, обладающие только октаэдрическим окружением. Разница квадрупольных расщеплений секстетов обусловлена разной степенью искажения октаэдров, имеющих различное число ионов меди и железа во второй координационной сфере.

Следует особо отметить наличие магнитноупорядоченной фазы в рассмотренных кислородно-дефицитных перовскитах даже при таких относительно малых концентрациях железа. Причем, магнитное упорядочение проявляется в соединениях с меньшим содержанием железа, что проявляется в возникновении и росте магнитных компонент в спектрах; то есть рост концентрации магнитных ионов приводит не к магнитному упорядочению системы, а, наоборот - к его исчезновению. Это проявляется для всех трех серий. Так мессбауэровские спектры оксидов $\text{La}_4\text{Sr}_4\text{Cu}_5\text{Fe}_3\text{O}_{20}$, $\text{La}_{4,5}\text{Sr}_{3,5}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ и $\text{Pr}_{4,4}\text{Sr}_{3,6}\text{Cu}_{5,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_{20}$ состоят из трех парамагнитных дублетов, которые частично сохраняются в спектрах остальных исследуемых купратов наряду с возникающими секстетам. В спектрах же образцов $\text{La}_{6,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Cu}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{20}$, $\text{Pr}_{5,2}\text{Sr}_{2,8}\text{Cu}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{20}$ и $\text{Nd}_{4,8}\text{Sr}_{3,2}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$ основную часть составляют секстеты.

Такое поведение магнитных составляющих мессбауэровских спектров, во-первых, могло быть вызвано неоднородностью образцов. Поэтому мы провели рентгеновские исследования, которые показали, что исследуемые оксиды однофазны. Все пики дифрактограмм описываются в рамках тетрагональной сингонии с пространственной группой $P4/mbm$, что находится в согласии с литературными данными для подобных соединений⁶. Полученные

данные для одной из серий приведены в таблице 4.

Таблица 4

Данные рентгеновской дифракции для празеодимовой серии оксидов 8-8-20

hkl	$\text{Pr}_{5,2}\text{Sr}_{2,8}\text{Cu}_{6,4}\text{Fe}_{1,6}\text{O}_{20}$		$\text{Pr}_{4,8}\text{Sr}_{3,2}\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{O}_{20}$		$\text{Pr}_{4,4}\text{Sr}_{3,6}\text{Cu}_{5,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_{20}$	
	$d_{\text{эксп}}$, нм	$d_{\text{выч}}$, нм	$d_{\text{эксп}}$, нм	$d_{\text{выч}}$, нм	$d_{\text{эксп}}$, нм	$d_{\text{выч}}$, нм
0 0 1	0,40	0,39	0,40	0,39	0,39	0,39
2 2 0	0,39	0,38	0,39	0,38	0,38	0,38
2 1 1	0,31	0,30	0,31	0,30	0,30	0,30
2 2 1	0,28	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
4 0 0	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
4 1 0	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
3 2 1	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
4 0 1	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
4 1 1	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
4 3 0	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
0 0 2	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
4 4 0	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,19
6 3 0	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
4 0 2	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
4 1 2	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
7 2 0	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
a , нм	1,09		1,08		1,08	
c , нм	0,39		0,39		0,39	
V , нм ³	0,46		0,45		0,46	

Обозначения (погрешность не более): h, k, l – индексы отражений; $d_{\text{эксп}}$, $d_{\text{выч}}$ – экспериментальное (0,07 нм) и вычисленное (0,04 нм) межплоскостные расстояния соответственно; $I_{\text{отн}}$ – относительная интенсивность пиков; a, c – параметры элементарной ячейки (0,04 нм); V – объем элементарной ячейки (0,12 нм³).

В качестве одного из возможных, предполагается следующее объяснение. Известно, что в кислород-дефицитных структурах атомы железа имеют склонность к принятию высококоординированных позиций⁸, в том числе и за счет привлечения в места своей дислокации дополнительных атомов кислорода из других позиций. Следовательно, каждый атом железа, привлекая в свое расположение дополнительный атом кислорода, одновременно увеличивает координационное число соседней позиции, а значит и вероятность того, что эта позиция также будет занята атомом железа. В итоге при малых кон-

⁸ Genouel R. / R. Genouel, C. Michel, N. Nguyen, M. Hervieu, B. Raveau // J. Solid. State Chem. – 1995. - V.115. - P.469-475.

центрациях железа, его атомы образуют равномерно распределенные кластеры, то есть в структуре образуются области, где замещение меди железом повышенное. В этих областях происходит магнитное упорядочение атомов железа, обуславливающее наличие магнитных компонент в спектрах образцов. При увеличении концентрации магнитных атомов в образце происходит более равномерное распределение железа по структуре.

В четвертой главе приводятся результаты мессбауэровских исследований железосодержащих иттриевых перовскитов со структурой типа 1-2-3. Методом мессбауэровской спектроскопии исследованы две серии соединений $YBa_{2-y}La_yCu_{2,88}Fe_{0,12}O_{6,95}$ и $Y_{1-y}Ca_yBa_{2-y}La_yCu_{3-x}Fe_xO_{6,95}$ ($y = 0,25, 0,5; x = 0,06, 0,12$; тип 1-2-3). Исследуемые соединения относятся к твердым растворам (ТР) гетеровалентного замещения, где происходит заполнение Y^{3+} -позиций катионами Ca^{2+} , а Ba^{2+} -позиций катионами La^{3+} и Cu-позиций – катионами железа. При приготовлении образцов было использовано обогащенное железо ($\approx 24,5\%$ ^{57}Fe), что позволило повысить качество снимаемых спектров.

Исходный состав $YBa_2Cu_3O_7$ имеет медный остов, состоящий из двух слоев пирамид $Cu(2)O_5$, связанных через общие вершины с квадратами $Cu(1)O_4$ (рис. 6). Элементарная ячейка имеет ромбическую симметрию; при заполнении позиций атомов O(1) и O(5) на 50 % - структура становится тетрагональной. Обе формы отвечают состоянию окисления меди Cu^{2+} в CuO_5 -пирамидах и Cu^{3+} в CuO_4 -квадратах.

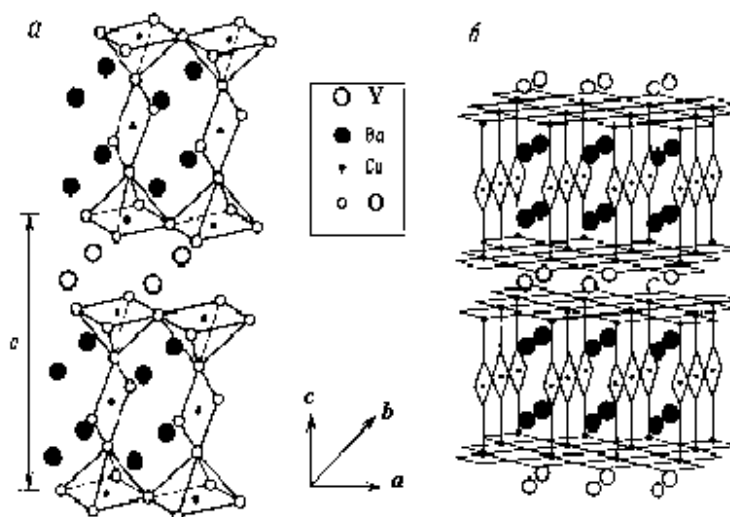


Рис. 6. Кристаллическая структура $YBa_2Cu_3O_7$ (а), вид структуры с выделением цепочек $Cu(1)$ и слоев $Cu(2)$ (б).

В мессбауэровских спектрах всех образцов магнитное сверхтонкое расщепление резонансных линий отсутствует. Вид спектров (при комнатной температуре) для некоторых из исследуемых оксидов 1-2-3 приведен на ри-

сунке 7. Спектры представляют собой суперпозицию, по крайней мере, четырех парамагнитных дублетов D_1 , D_2 , D_3 и D_4 различной интенсивности, соответствующих четырем неэквивалентным положениям атомов железа в структуре. В таблице 5 приведены полученные параметры мессбауэровских спектров исследуемых твердых растворов 1-2-3. Предполагается, что железо замещает медь в позициях $Cu(1)$, принимая различные координации.

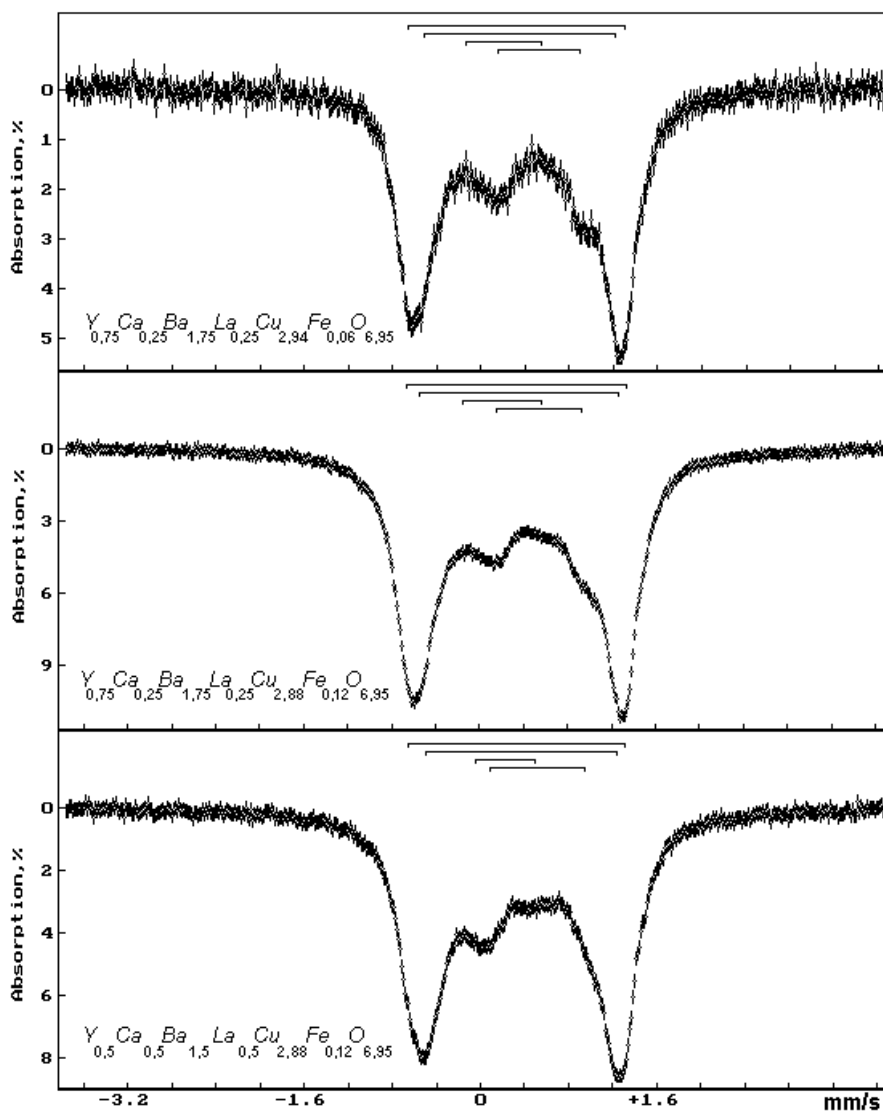


Рис. 7. Мессбауэровские спектры кальций содержащих оксидов 1-2-3.

Таблица 5

Параметры мессбауэровских спектров исследуемых соединений 1-2-3

Компонента	IS, мм/с	QS, мм/с	W, мм/с
D_1	0,06÷0,08 ±0,03	1,94÷2,01 ±0,04	0,20÷0,27 ±0,07
D_2	0,09÷0,13 ±0,03	1,66÷1,82 ±0,04	0,35÷0,40 ±0,07

D ₃	-0,06÷-0,03 ±0,03	0,55÷0,77 ±0,04	0,48÷0,52 ±0,07
D ₄	0,27÷0,38 ±0,03	0,48÷0,85 ±0,04	0,20÷0,35 ±0,07

По значениям QS выделенные дублеты соотносятся с кристаллографическими позициями следующим образом. Компоненты D₁ и D₂ принадлежат атомам железа в узлах Cu(1), имеющим, соответственно, координацию плоского квадрата (к.ч. = 4) и квадратной пирамиды (к.ч. = 5)⁹. Компонента D₃ может принадлежать ионам железа, имеющим координацию октаэдра в узлах Cu(1)¹⁰ либо располагающимся в области доменных границ^{9, 11}. Этот дублет имеет схожие значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления с параметрами компоненты, относящейся к ионам железа в узлах Cu(2) и появляющейся в спектрах образцов YBa₂Cu_{3-y}Fe_yO_{6+δ} при отгонке кислорода либо из-за высокой концентрации железа⁹. В нашем случае концентрация железа достаточно мала, а индекс кислорода близок к 7, поэтому мы исключаем подобное соотношение и считаем, что дублет D₃ отвечает октаэдрическому окружению ионов Fe в позиции Cu(1).

Все вышерассмотренные компоненты, по всей вероятности, принадлежат ионам Fe в четырехвалентном состоянии¹⁰. Компонента D₄ имеет заметно бóльшую величину IS, поэтому мы отнесли ее к трехвалентным ионам железа¹². Судя по значению квадрупольного расщепления, данные атомы имеют октаэдрическую координацию в узлах Cu(1). Значения QS данного дублета сильно увеличиваются при переходе к кальциевым образцам (с 0,48-0,67 мм/с до 0,75-0,85 мм/с).

Образцам с бóльшим содержанием лантана характерно увеличение доли высококоординированных узлов (к.ч. > 4). Это можно объяснить тем, что в результате замещения катионов Ba²⁺ катионами La³⁺ для сохранения электронейтральности происходит дозаполнение кислородных позиций O(5)¹³.

В кальций содержащих образцах суммарная площадь дублетов D₃ и D₄ (т.е. доля атомов железа с октаэдрическим окружением) остается постоянной (32-33%), возрастая (за счет компоненты D₃) при переходе к не содержащим кальций образцам. Также в кальциевых образцах заметно возрастание «пирамидальной» составляющей. Таким образом, в кальциевых образцах имеется

⁹ Любутин И.С. Трансформация мессбауэровских спектров в системе YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y при отгонке кислорода и магнитно-упорядоченные состояния ионов железа / И.С. Любутин, В.Г. Терзиев, С.В. Лучко, А.Я. Шапиро, А.М. Балагуров, Г.А. Бонч-Осмоловский // СФХТ. - 1992. - Т. 5, № 10. - С. 1842-1854.

¹⁰ Евстюхина И.А. Перераспределение кислорода в ВТСП YBa₂(Cu_{0,99}Fe_{0,01})₃O_{7-y} / И.А. Евстюхина, И.В. Бойдаченко, О.В. Тымчук, С.С. Гладкий, А.О. Комаров, В.С. Круглов // СФХТ. - 1992. - Т. 5, № 12. - С. 2280-2286.

¹¹ Шабашов В.А. Наблюдение структуры легированной ⁵⁷Fe сверхпроводящей керамики YBa₂Cu₃O_{7-δ} при высоком давлении «in situ» методом ЯГР / В.А. Шабашов, В.В. Сагардзе, А.Г. Голиков, Т.М. Лапина // СФХТ. - 1993. - Т. 6, №5. - С. 1043-1049.

¹² Стукан Р.А. Изучение методом гамма-резонансной спектроскопии ВТСП соединений EuBa₂Cu₃O_y, допированных железом / Р.А. Стукан, В.Е. Прусаков, А.Г. Книжник, О.В. Кононов, Е.Ф. Макаров // СФХТ. - 1991. - Т. 4. - № 12. - С. 2368-2373.

¹³ Базуев Г.В. Твердые растворы Ln_{1-x}Ca_xBa_{2-x}La_xCu₃O_{7-δ} (Ln = La, Pr, Nd, Lu) / Г.В. Базуев, Н.А. Кирсанов, Д.Г. Келлерман // СФХТ. - 1991. - Т. 4, №6. - С. 1187-1193.

определенное ограничение на возникновение структурных октаэдров в позициях Cu(1). Это может быть связано с явлением упорядоченного расположения ионов La^{3+} и Ca^{2+} одновременно по Y- и Ba-позициям. Такое расположение для твердых растворов $\text{Ln}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ возможно для тетрагональной фазы¹³ при $y > 0,5$. Видимо замещение атомов меди на железо приводит к тому, что рассматриваемое упорядочение катионов La^{3+} и Ca^{2+} происходит при меньших значениях y . Таким образом, ионы Ca^{2+} , занимая Ba-позиции, не способствуют притоку дополнительного кислорода, вследствие чего сдерживается рост доли атомов железа с октаэдрическим окружением.

Анализируя данные по значениям квадрупольного расщепления, можно заметить, что с ростом индексов замещения в основном наблюдается уменьшение значений квадрупольного расщепления (за исключением дублета D_4 в спектрах кальциевых образцов). Исходя из этого, можно предположить, что образцам с индексами 0,5 характерна более симметричная структура. Но говорить о наличии перехода из ромбической фазы в тетрагональную нельзя, поскольку нельзя утверждать, что образцы с $x = 0,25$ ромбические. Вследствие сложного характера замещений (по всем трем катионным позициям) не исключено, что все исследуемые образцы обладают тетрагональной симметрией.

Проведенные исследования показали, что при таких сложных замещениях Fe обладает к.ч. 6 даже при столь малых концентрациях (0,06 и 0,12), причем относительное содержание данного типа узлов остается постоянным в кальцийсодержащих образцах. Железо в основном находится в состоянии Fe^{4+} (78-98 %) и небольшая часть в виде Fe^{3+} . Замещения любого из катионов приводит к сокращению числа атомов железа, имеющих квадратное кислородное окружение. Катионы лантана способствуют росту количества ионов железа с к.ч. выше 4. Кальций сдерживает рост «октаэдрических» узлов, способствуя увеличению доли пирамидального окружения.

В заключении дан обобщенный итог проделанной работы, указаны возможные пути решения возникших в ходе исследования задач, а также приведены основные результаты и выводы.

После рассмотрения полученных данных внутри исследуемых групп данные по всем исследуемым перовскитоподобным образцам были объединены. В рассмотрение были взяты квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг, полученные при комнатной температуре. Эти параметры были нанесены на диаграмму квадрупольное расщепление - изомерный сдвиг (рис. 8), которая помогла выявить некоторые общие закономерности. Точки диаграммы сгруппировались таким образом, что позволяют визуальнo разбить плоскость диаграммы на секторы. Для удобства восприятия проведены штриховые прямые, разделяющие диаграмму на области, соответствующие определенному типу иона и координации.

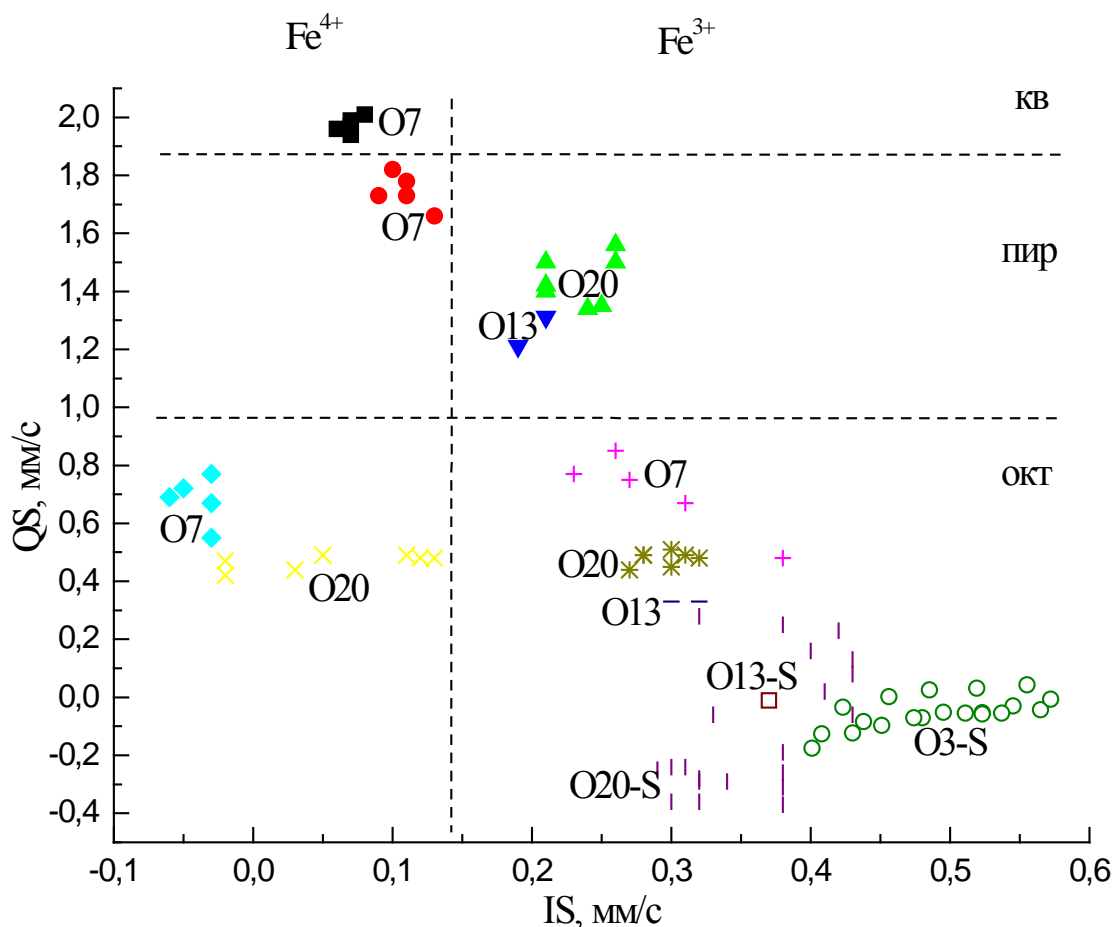


Рис. 8. Мессбауэровские параметры исследуемых оксидов. Обозначения: кислородное окружение атома железа: кв – квадрат, пир – пирамида, окт – октаэдр; тип структуры: O7 – 1-2-3, O20 – 8-8-20, O13 – 4-1-5, O3 – ортоферриты; S – секстеты.

Основные результаты и выводы.

1. Катионы железа, ответственные за магнитное упорядочение во всех исследуемых оксидах располагаются в октаэдрических позициях. Атомы железа в структурах, производных от перовскита преимущественно располагаются в октаэдрических позициях, далее по «численности» следуют квадратные пирамиды и плоские квадраты.

2. Увеличение кислородного дефицита (относительно стехиометрии перовскита) приводит к понижению симметрии структурных многогранников (наиболее симметричные многогранники в ортоферритах, далее в порядке нарастания деформации следуют соединения типа 4-1-5, 8-8-20 и 1-2-3) и смещению валентного состояния ионов железа от «+3» к «+4».

3. Исследованы ортоферриты $\text{LnFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd). Показано, что катионы Fe и Mo статистически распределены по октаэдрическим

позициям структуры. Уточнено, что железо в данных соединениях находится только в виде Fe^{3+} . Установлено, что тип иона Ln в исследуемых ортоферритах не оказывает заметного влияния на величину изменения локального магнитного поля на ядре железа при замещении во второй координационной сфере одного иона железа ионом молибдена. ΔH составляет примерно 10 кЭ на один замещающий диамагнитный ион вплоть до замещения половины ионов железа на молибден.

4. Исследованы кислород-дефицитные перовскиты $\text{Ln}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{8-x}\text{Fe}_x\text{O}_{20}$ ($y = 1,6-4$, $x = 1,6-3$, Ln = La, Pr, Nd) и $\text{Pr}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{13}$ ($x = 1, 1,5$; $\delta = 0, 0,5$). В данных соединениях железо в основном располагается в октаэдрических позициях и частично в пирамидальных. В оксидах 4-1-5 железо находится только в виде Fe^{3+} , в соединениях типа 8-8-20 – преимущественно в валентном состоянии Fe^{3+} и небольшая часть в виде Fe^{4+} . В оксидах 8-8-20 ионы Fe^{4+} обладают только октаэдрической кислородной координацией.

5. Исследование магнитной микроструктуры в соединениях типа 8-8-20 показало, что магнитное упорядочение возникает при уменьшении концентрации железа.

6. Исследованы перовскиты гетеровалентного замещения со структурой типа 1-2-3 $\text{YBa}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_{2-y}\text{La}_y\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($y = 0,25, 0,5$, $x = 0,06, 0,12$, $\delta \approx 0,05$). Железо замещает медь только в позициях Cu(1), принимая различные кислородные координации. Преимущественно железо находится в валентном состоянии Fe^{4+} и лишь небольшая часть в виде Fe^{3+} . Катионы лантана способствуют росту количества ионов железа с к.ч. выше 4. Кальций сдерживает рост «октаэдрических» узлов, способствуя увеличению доли пирамидального окружения.

Работа над диссертацией выполнена при финансовой поддержке НИОКР РТ 06-6.1-142, CRDF (REC-007), НШ-1708.2003.2, ГНВЦ «Протон».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Башкиров Ш.Ш. Структурное и магнитное упорядочение в сложных оксидах со структурой перовскита / Ш.Ш. Башкиров, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, Г.В. Базуев, Н.В. Болтакова // Изв. АН. Сер. Физическая. - 2001. - Т. 65, № 7. - С. 962-964.
2. Зарипова Л.Д. Влияние кислородного дефицита на катионные состояния железа в ряду оксидов, имеющих различные типы структур, производных от перовскита / Л.Д. Зарипова, Н.В. Болтакова, А.А. Валиуллин, Ш.Ш. Башкиров // Письма в ЖТФ. - 2005. – Т. 31, № 1. – С.50-53.
Zaripova L.D. Effect of Oxygen Deficiency on the Cationic States of Iron in the Series of Oxides with Various Perovskitelike Structures / L.D. Zaripova, N.V. Boltakova, A.A. Valiullin, Sh.Sh. Bashkirov // Technical Physics Letters. - V. 31, № 1. – 2005. - P. 25–26 (Translated from Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskogo Fiziki. - V. 31, № 1. – 2005. - P. 50–53).
3. Зарипова Л.Д. Мессбауэровские исследования катионного распределения в перовскитоподобных оксидах / Л.Д. Зарипова, Н.В. Болтакова, А.А. Валиуллин, Ш.Ш. Башкиров // ЖТФ. – 2005. – Т. 75, № 4. - С. 85-90 (Принята к печати).
4. Башкиров Ш.Ш. Структурное упорядочение в сложных оксидах со структурой перовскита / Ш.Ш. Башкиров, Л.Д. Зарипова, Т.И. Чупахина, А.А. Валиуллин, Н.В. Болтакова // Труды V Всероссийской научной конференции «Оксиды. Физико-химические свойства». - Екатеринбург, 31.01.-4.02.2000. - С. 82-85.
5. Башкиров Ш.Ш. Структурное и магнитное упорядочение в многокомпонентных перовскитоподобных оксидах / Ш.Ш. Башкиров, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, Н.В. Болтакова // Юбилейный сборник избранных трудов членов Академии наук Республики Татарстан. Под ред. Н.А. Сахибуллина. – Казань: Фолиантъ, 2002. – С. 51-59.
6. Башкиров Ш.Ш. Мессбауэровские исследования некоторых систем перовскитоподобных оксидов / Ш.Ш. Башкиров, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, Н.В. Болтакова // Электронный журнал «Исследовано в России», 2004, 252-261, <http://zhurnal.apc.relarn.ru/articles/2004/025.pdf>.
7. Башкиров Ш.Ш. Структурное и магнитное упорядочение в сложных оксидах со структурой перовскита / Ш.Ш. Башкиров, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, Г.В. Базуев, Н.В. Болтакова // Тезисы докладов международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика». - Казань, 26.06-1.07.2000. - С.12.
8. Башкиров Ш.Ш. Катионное распределение в кислородно-дефицитных перовскитах / Ш.Ш. Башкиров, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, Т.И. Чупахина, Н.В. Болтакова // Тезисы докладов международной конференции «Эффект Мессбауэра: магнетизм, материаловедение, гамма-оптика». - Казань, 26.06-1.07.2000. - С. 130.
9. Болтакова Н.В. Исследование системы $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-y}La_yCu_{2,88}Fe_{0,12}O_{7-\delta}$ ($\delta \approx 0,05$) методом мессбауэровской спектроскопии / Н.В. Болтакова, Л.Д. За-

рипова // IV Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов, Казань, 11-12 декабря 2001 года: Тезисы докладов. Физико-математическое направление. Казань: Изд-во «Мастер Лайн», 2002. - С. 26.

10. Башкиров Ш.Ш. Влияние катионного замещения на структурное упорядочение в иттриевых купратах / Ш.Ш. Башкиров, А.А. Валиуллин, Л.Д. Зарипова, Н.В. Болтакова // Тезисы докладов VIII Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». - Санкт-Петербург, 8-12.07.02. - С. 35.
11. Болтакова Н.В. Кристаллическая и магнитная микроструктура железосодержащих перовскитов по данным мессбауэровской спектроскопии / Н.В. Болтакова // Тезисы докладов XVI Межвузовской студенческой конференции «Актуальные проблемы естествознания», Москва - Нижний Новгород, 31.05-2.06.02г. РГОТУПС. - С. 18.
12. Bashkirov Sh.Sh. Quadrupole splitting – isomer shift diagram for the perovskite oxides / Sh.Sh. Bashkirov, A.A. Valiullin, L.D. Zaripova, N.V. Boltakova // Abstracts of ICAME 2003 - Muscat, 21-25 September, 2003. - T5/29.
13. Болтакова Н.В. Перспективы исследования материалов со структурой перовскита / Н.В. Болтакова // Материалы Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Инновации в науке, технике, образовании и социальной сфере». - Казань, 31.10 – 1.11.03. – С. 137.
14. Зарипова Л.Д. Мессбауэровские исследования некоторых перовскитоподобных оксидов / Л.Д. Зарипова, А.А. Валиуллин, Н.В. Болтакова, Ш.Ш. Башкиров // Тезисы IX Международной конференции «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения». - Екатеринбург, 21-25.06.04г. – С. 11.
15. Zaripova L.D. Cathion states of iron in complicated oxides with various derivative types of structure from perovskite / L.D. Zaripova, N.V. Boltakova, A.A. Valiullin, Sh.Sh. Bashkirov // Материалы 8-ой Международной конференции «Физика твердого тела», 23-26 августа 2004г., Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2004. – С. 417-419.
16. Zaripova L.D. Mössbauer and x-ray studies of the oxigen-deficient perovskite-related oxides with 8-8-20 structure / L.D. Zaripova, N.V. Boltakova, Sh.Sh. Bashkirov, A.A. Valiullin, A.S. Khramov // Материалы 8-ой Международной конференции «Физика твердого тела», 23-26 августа 2004г., Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2004. – С. 430-431.
17. Болтакова Н.В. Мессбауэровские исследования оксидов со структурой 8-8-20 / Н.В. Болтакова // Сборник тезисов Юбилейной научной конференции физического факультета, 10 ноября 2004 г., Казань: Физический факультет КГУ, 2004. – С. 61.