

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И
ОСОБОЧИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РАН

На правах рукописи

НИКОЛАЙЧИК ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗ В СИСТЕМАХ Ва-Vi-O И К-Ва-Vi-O
МЕТОДАМИ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

05.27.01 – твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Диссертация
на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Черноголовка 2009

Оглавление	2
Введение	5
Глава 1. Кристаллическая структура и свойства оксидов систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O (литературный обзор)	
1.1. Оксид Vi_2O_3 и оксиды с высокой ионной проводимостью на его основе.	18
1.2. Ромбоэдрические оксиды системы Ва-Vi-O.	25
1.3. Перовскитоподобные оксиды систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O.	28
1.4. Выводы к Главе 1.	49
Глава 2. Методические вопросы.	
2.1. Синтез оксидов систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O.	51
2.2. Приготовление образцов для исследования в электронном микроскопе.	53
2.2.1. Приготовление образцов для дифракционных и аналитических исследований.	54
2.2.2. Приготовление образцов для наблюдения изображений высокого разрешения.	56
2.2.3. Приготовление образцов для исследования оксидов с сильно анизотропной структурой	57
2.3. Определение катионного состава оксидов при исследовании в электронном микроскопе.	59
2.4. Методы математического моделирования для выявления кристаллической структуры.	66
Глава 3. Исследование перовскитовых оксидов системы Ва-Vi-O.	
3.1. Исследование богатых висмутом оксидов.	
3.1.1. Электронно-дифракционный анализ.	72
3.1.2. Электронно-микроскопическое исследование методом высокого разрешения.	83
3.1.3. Модели кристаллических структур оксидов 4:5, 2:3 и 1:2.	92
3.1.4. Модели кристаллических структур оксидов 7:8, 3:4 и 3:5.	102

3.1.5. Трехмерная модель структуры оксида 1:4.	104
3.1.6. Применение методов электронной кристаллографии для расшифровки трехмерной упорядоченной структуры оксида 4:13 с большим размером сверхъединицы.	108
3.1.7. Структура образцов из двухфазных областей, образованных богатыми висмутом оксидами и перовскитом BaBiO_3 .	121
3.2. Электронно-дифракционное исследование дискретных богатых барием оксидов.	125
3.3. Фазовые диаграммы системы Ва-Ві-О в области существования перовскитовых оксидов.	133
3.4. Структура образцов из двухфазных областей, образованных богатыми барием оксидами и перовскитом BaBiO_3 .	138
3.5. О природе материалов с кажущейся структурой твердого раствора.	149
3.6. Выводы к Главе 3.	154
Глава 4. Исследование кислорододефицитных оксидов BaBiO_{3-x}.	
4.1. Электронно-стимулированная десорбция кислорода из BaBiO_3 .	156
4.2. Образование кислорододефицитных фаз BaBiO_{3-x} при изотермических отжигах BaBiO_3 в аргоне.	159
4.3. Структура кислорододефицитных фаз BaBiO_{3-x} .	164
4.4. Выводы к Главе 4.	167
Глава 5. Исследование перовскитовых оксидов системы К-Ва-Ві-О.	
5.1. Введение.	168
5.2. Упорядоченные перовскитоподобные фазы $\text{KBa}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$.	170
5.3. Формирование структурно-упорядоченных KBaViO -оксидов при электролизе расплава системы $\text{KOH-Ba(OH)}_2\text{-Vi}_2\text{O}_3$.	174
5.3.1. Оксиды I без сверхструктуры и со сверхструктурой с вектором $\mathbf{q}=\frac{1}{2}[001]$.	175
5.3.2. Оксиды II с вектором сверхструктуры $\mathbf{q}=\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$.	178
5.3.3. Оксиды III с вектором сверхструктуры $\mathbf{q}=\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$.	180

5.3.4. Оксиды IV с вектором сверхструктуры $q=1/5[002]$.	181
5.4. Влияние облучения на фазовый состав и структуру упорядоченных KBaBiO-оксидов.	182
5.4.1. Оксиды I с вектором сверхструктуры $q=1/2[001]$.	186
5.4.2. Оксиды II с вектором сверхструктуры $q=1/2\langle 111 \rangle$.	186
5.4.3. Оксиды III с вектором сверхструктуры $q=1/2\langle 110 \rangle$.	188
5.4.4. Оксиды IV с вектором сверхструктуры $q=1/5[002]$.	188
5.5. Исследование структуры оксидов I с вектором сверхструктуры $q=1/2[001]$.	189
5.6. О природе структурной и электронной неоднородности высокотемпературных сверхпроводящих оксидов и манганитов с гигантским магнитосопротивлением.	198
5.7. Выводы к Главе 5.	210
Глава 6. Исследование богатых висмутом оксидов бария-висмута с неперовскитовой структурой.	
6.1. Введение.	212
6.2. Оксиды бария-висмута с ромбоэдрической структурой.	
6.2.1. Оксиды со структурой на основе элементарной ромбоэдрической ячейкой с симметрией $R\bar{3}m$.	213
6.2.2. Оксид Ba:Bi=1:15 с ромбоэдрической ячейкой с симметрией $R3c$ ($R\bar{3}c$).	221
6.3. Оксиды бария-висмута со структурой α -, γ - и ϵ - Bi_2O_3 .	225
6.4. О термической устойчивости Bi_2O_3 .	231
6.5. Выводы к Главе 6.	234
Заключение и выводы	235
Литература	241

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Оксиды металлов переменной валентности являются материалами микроэлектроники и используются для создания электронных приборов разных типов. В этом классе материалов наблюдаются переходы металл-диэлектрик, высокотемпературная сверхпроводимость, магнетизм различной природы, суперионная проводимость. Природа этих явлений до конца не выяснена, что обуславливает интенсивное изучение различных металл-оксидных систем. Свойства оксидов металлов переменной валентности определяются катионным составом и кислородным содержанием, которые могут относительно легко варьироваться. В основе технологии получения оксидов лежат фазовые диаграммы металл-оксидных систем.

Родственные системы Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O, содержащие элемент переменной валентности висмут в двух степенях окисления +3 и +5, привлекают научный и практический интерес вследствие существования в них оксидов с рекордно высокой проводимостью ионов кислорода в области низких и средних температур (суперионная проводимость) и сверхпроводящих оксидов, на основе которых созданы электронные приборы, работающие на эффекте Джозефсона. Известные данные о структурах оксидов систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O [1-3], полученные такими методами структурного анализа, как рентгеновская и нейтронная порошковая дифракция, сформировали представление о кристаллической структуре этих оксидов, как о твердых растворах замещения бария висмутом (или висмута барием) в оксидах системы Ва-Vi-O или бария калием в оксидах системы К-Ва-Vi-O. Из этого представления следует, что сверхпроводящие КВаViO-оксиды (висмутатные сверхпроводники) имеют изотропную кубическую структуру, что порождает их фундаментальное противопоставление медь-содержащим оксидным сверхпроводникам, обладающим анизотропной слоистой структурой. Противоположная точка зрения о существовании в этих системах оксидов дискретного состава с катионно-

упорядоченной структурой, в том числе и существование сверхпроводящих КВаВіО-оксидов со слоевой структурой, была высказана в работах [4-5].

Представление об истинной структуре оксидов систем Ва-Vі-О и К-Ва-Vі-О не могло быть получено без привлечения просвечивающей электронной микроскопии в силу принципиально важных особенностей, присущих этой методике в сравнении с рентгеновской и нейтронной дифракцией. Просвечивающая электронная микроскопия обладает высокой разрешающей способностью, что дает возможность исследования многофазных образцов, содержащих малые, вплоть до нанометровых размеров, кристаллиты различных фаз. Другая особенность электронной микроскопии обусловлена тем, что взаимодействие электронов с веществом значительно более сильное (в сотни и тысячи раз), чем рентгеновских лучей и нейтронов. Это приводит к появлению интенсивных дифракционных пиков на картинах электронной дифракции при прохождении электронов даже через очень тонкие образцы. При этом сверхструктурные отражения, изначально слабые вследствие малости их структурной амплитуды, сильно возрастают относительно основных отражений и легко детектируются, поэтому, метод электронной дифракции исключительно чувствителен к детектированию сверхструктурного упорядочения. Согласно работе [5] предполагаемые оксиды дискретного состава систем Ва-Vі-О и К-Ва-Vі-О принадлежат единому перовскитоподобному гомологическому ряду и отличаются друг от друга типом сверхструктурного упорядочения. В связи с этим для исследования этих систем необходимо применение просвечивающей электронной микроскопии.

В процессе выполнения данной работы открыто большое число оксидов систем Ва-Vі-О и К-Ва-Vі-О с упорядоченной структурой. Обнаружено, что в областях двухфазного равновесия формируются образцы, содержащие нанометровые кристаллиты разных фаз, что создает иллюзию существования твердого раствора при структурном исследовании таких образцов. В работе исследованы кристаллические структуры ряда оксидов, в том числе структура сверхпроводящих КВаВіО-оксидов, представление о которой принципиально

важно для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости. Все это стало возможным благодаря впервые примененному в практике изучения металл-оксидных систем методу просвечивающей электронной микроскопии на всех этапах исследований, включая контроль фазового состава синтезируемого продукта, построение диаграмм фазовых равновесий, обнаружение и идентификация в этих системах дискретных соединений, исследование структуры дискретных фаз и двухфазных оксидов методами дифракционной и высокоразрешающей электронной микроскопии.

Результаты исследования систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O дают основание полагать, что систематическое применение просвечивающей электронной микроскопии для исследования других, не только оксидных, систем на основе элементов переменной валентности также может привести к принципиальному пересмотру известных представлений о характере фазовых равновесий и кристаллической структуре соединений. Таким образом, исследование оксидных систем открывает перспективы в создании новых материалов и элементной базы для микро- и наноэлектроники, что представляется весьма актуальным.

Цель работы состояла в исследовании фазового состава и структуры оксидов систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O методами аналитической, дифракционной и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии в связи с их сверхпроводящими и суперионными свойствами.

Научные задачи:

1. Разработка методики элементного анализа исследуемых систем в просвечивающем электронном микроскопе по характеристическому рентгеновскому излучению, которая обеспечивала бы требуемую высокую точность определения катионного состава.

2. Идентификация ранее неизвестных дискретных фаз с упорядоченной структурой по их катионному составу и картинам электронной дифракции, содержащим уникальные типы сверхструктурных отражений.

3. Выявление по данным электронно-дифракционного анализа областей однофазной кристаллизации, термической стабильности дискретных фаз и форм сосуществования двух фаз.

4. Исследование обнаруженных фаз в высокоразрешающем электронном микроскопе и моделирование их структур методами электронной кристаллографии с учетом катионного состава.

5. Электронно-микроскопическое исследование структуры мелкокристаллитных оксидов, формирующихся в условиях двухфазного равновесия; моделирование дифракции электронов в среде, содержащей случайную последовательность большого количества сдвиговых дефектов.

Научная новизна:

1. Установлено, что в системе Ва-Vi-O существует большое количество дискретных соединений с уникальной для каждого соединения упорядоченной структурой, а не широкие области твердых растворов, как это считалось ранее.

2. На основе исследования структуры богатых висмутом перовскитоподобных оксидов системы Ва-Vi-O методом высокоразрешающей электронной микроскопии построены модели упорядоченных структур оксидов, формирующихся сочетанием перовскитовых ячеек и характерных для каждого оксида структурных блоков.

3. Обнаружено существование кислорододефицитных фаз BaViO_{3-x} с упорядоченным расположением кислородных вакансий, состав которых может быть аппроксимирован рядом $\text{Ba}_{2n}\text{Vi}^{3+}_{n+1}\text{Vi}^{5+}_{n-1}\text{O}_{6n-1}$.

4. Обнаружено, что в системе Ва-Vi-O оксиды с кажущейся структурой твердого раствора формируются в двухфазных областях, образованных богатыми барием оксидами с перовскитоподобной структурой и перовскитом BaViO_3 , и состоят в действительности из нанометровых кристаллитов.

5. Выдвинута гипотеза о том, что двухфазное состояние высокотемпературных оксидных сверхпроводников, включая и сверхпроводники системы К-Ва-Vi-O, обусловлено сосуществованием в них нанометровых

кристаллитов сверхпроводящей (металлической) и сопутствующей несверхпроводящей (полупроводниковой) фаз, образующихся при синтезе в областях двухфазного равновесия соответствующих фазовых диаграмм.

6. Обнаружены несверхпроводящие фазы гомологического ряда $\text{KVa}_m\text{-}_1\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ с упорядоченной перовскитоподобной структурой в образцах, полученных методом твердофазного синтеза.

7. Выделены группы полученных методом электролиза перовскитовых KVaViO -оксидов, различающиеся составом, типом сверхструктурных отражений и сверхпроводящими свойствами.

8. Обнаружено, что сверхпроводящий катионно-упорядоченный KVaViO -оксид имеет слоистую структуру. Это позволяет объединить висмутатные и купратные сверхпроводники в единый класс сверхпроводников и указывает на существование единого механизма высокотемпературной сверхпроводимости с немагнитной природой спаривания.

9. Обнаружены новые неперовскитоподобные фазы в системе Va-Vi-O в области составов вблизи оксида Vi_2O_3 и исследована их структура.

Практическая ценность:

1. Предложен комплексный подход для выявления фазовых соотношений и построения фазовых диаграмм сложных металл-оксидных систем с элементом переменной валентности, включающий наряду с традиционными методами (структурным - рентгеновская порошковая дифракция, аналитическим - локальный рентгеноспектральный анализ, и физико-химическими - визуально-политермический, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы) также просвечивающую электронную микроскопию. Такой подход является научной основой получения как образцов оксидов для научных исследований, так и создания технологии получения промышленных оксидных материалов. На основе этого подхода, например, может быть решена проблема двухфазности высокотемпературных металл-оксидных сверхпроводников.

2. Построена исчерпывающая фазовая диаграмма системы Ва-Vi-O при различных парциальных давлениях кислорода, которая является руководством для целенаправленного синтеза двойных барий-висмутовых оксидов заданного состава и структуры. В частности, сведения о характере фазовых соотношений в области составов вблизи оксида Vi_2O_3 необходимы для синтеза оксидов с высокой проводимостью ионов кислорода, которые могут быть использованы в разнообразных электрохимических устройствах (топливные элементы, твердотельные газовые насосы и сенсоры, системы утилизации выхлопных газов и т.д.).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Существование большого количества упорядоченных фаз дискретного катионного состава в двойной системе Ва-Vi-O.

2. Модели упорядоченных структур перовскитовых оксидов системы Ва-Vi-O составов Ва:Vi=4:5-4:13.

3. Существование кислорододефицитных фаз ВаViO_{3-x} , содержащих упорядоченное расположение кислородных вакансий.

4. Двухфазная нанокристаллитная структура богатых барием оксидов, синтезированных в областях фазовой диаграммы, образованных дискретными богатыми барием оксидами и перовскитом ВаViO_3 .

5. Гипотеза о причине двухфазного состояния высокотемпературных оксидных сверхпроводников и перовскитовых манганитов с эффектом колоссального магнитосопротивления.

6. Существование несверхпроводящих фаз ряда $\text{KVa}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ с упорядоченной перовскитоподобной структурой.

7. Существование оксидов различных составов и структуры, полученных электролизом расплава системы $\text{KOH-Va(OH)}_2\text{-Vi}_2\text{O}_3$.

8. Модель слоистой структуры сверхпроводящих KVaViO -оксидов с вектором сверхструктуры $q=1/2[001]$, объединяющая висмутатные и купратные

оксидные сверхпроводники в единый класс сверхпроводников, обладающих кристаллографически сходной структурой.

9. Существование новых оксидов с неперовскитоподобной структурой в богатой висмутом области системы Ва-Vi-O.

Личный вклад автора состоит в постановке задач электронно-микроскопических исследований, проведении экспериментальных аналитических, дифракционных и высокоразрешающих электронно-микроскопических исследований, в трактовке и анализе полученных данных, включая выполнение расчетов, что позволило выявить и идентифицировать фазовый состав и кристаллическую структуру исследованных образцов.

Апробация работы. По результатам работы представлено 40 докладов на следующих конференциях и симпозиумах:

- XIII International Congress on Electron Microscopy, Paris, France, 1994.
- 9th Oxford Conference on Microscopy of Semiconducting Materials, Oxford, UK, 1995.
- International Conference “Stripes, Lattice Instabilities and High- T_c Superconductivity”, Rome, Italy, 1996.
- IX Trilateral German-Russian-Ukrainian Seminar on High-Temperature Superconductivity, Gabelbach, Germany, 1996.
- 5th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, and High-Temperature Superconductors, Beijing, China, 1997.
- VIII Симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черногловка, 1997.
- V Всероссийская научная конференция “Оксиды. Физико-химические свойства”, Екатеринбург, 2000.
- III Национальная кристаллохимическая конференция, Черногловка, 2003.

- Euro-Summer Schools on Electron Crystallography, Barcelona, Spain, 2001, Москва, 2003.
- 4th, 5th, 6th International Workshops “High-temperature superconductors and novel inorganic materials engineering”, Москва, 1998, Москва-Санкт-Петербург, 2001, Москва, 2004.
- Fifth International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors and Related Materials (New³SC-5), Chongqing, China, 2004.
- VIII, IX, X, XI, XII Национальные конференции по росту кристаллов, Москва, 1998, 2000, 2002, 2004, 2006.
- International Conference EUROMAT 2007, Nürnberg, Germany.
- Международные конференции "Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости", Звенигород, 2004, 2006, 2008.
- Международные симпозиумы "Порядок, беспорядок и свойства оксидов", Сочи, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008.
- XVI, XVII, XIX, XX, XXI, XXII Российские конференции по электронной микроскопии, Черногловка, 1996, 1998, 2002, 2004, 2006, 2008.

Перечень статей опубликованных по теме диссертационной работы:

1. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Зорина Л.В., Барковский Н.В., Федотов В.К., Зверьков С.А. Новый гомологический ряд $Va_m V_{i_{m+n}} O_y$ ($m=1,2,\dots$; $n=0,1,2,3,\dots$). Журнал Неорганической Химии, 1996, **41**(5), 709-720.
2. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Кислорододефицитные фазы $Va_{2n} V_{i_{n+1}}^{+3} V_{i_{n-1}}^{+5} O_{6n-1}$ ($n=1,2,\dots$). Журнал Неорганической Химии, 1997, **42**(6), 905-914.
3. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Фазовая диаграмма системы $VaO-ViO_{1.5}-ViO_{2.5}$ (30-55.5 мол.% $ViO_{1.5}$) в высокотемпературной области (1000-1150°C) при $P(O_2)=0.21$ атм. Журнал Неорганической Химии, 1997, **42**(9), 1550-1556.

4. Николайчик В.И., Клинкова Л.А., Ходос И.И. Сверхструктура оксидов гомологического ряда $Ba_{m+n}Bi_mO_y$ - $Ba_mBi_{m+n}O_y$. Известия РАН. Серия физическая, 1997, **61**(10), 1945-1953.
5. Nikolaichik V.I., Klinkova L.A. Discrete compounds of homologous series $Ba_mBi_{m+n}O_y$ - $Ba_{m+n}Bi_mO_y$ and disordered materials in the Ba-Bi-O system. Physica C, 1997, **282-287**, 443-444.
6. Nikolaichik V.I., Klinkova L.A. Two-component structure of metal-oxide superconductors. Journal of Superconductivity, 1997, **10**(4), 431-434.
7. Николайчик В.И., Клинкова Л.А. Аналитическая электронная микроскопия металл-оксидных материалов системы Ba-Bi-O. Известия РАН. Серия физическая, 1998, **62**(3), 510-516.
8. Klinkova L.A., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V., Fedotov V.K. Thermal stability of the perovskite $BaBiO_3$. Journal of Solid State Chemistry, 1999, **146**, 439-447.
9. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Фазовые соотношения в системе Ba-Bi-O (20-80 мол.% $BiO_{1.5}$) при $P(O_2)=0.01, 0.21$ и 1 атм. Журнал Неорганической Химии, 1999, **44**(12), 2116-2133.
10. Березин В.А., Николайчик В.И., Волков В.Т., Горбатов Ю.Б., Левашов В.И., Клименко Г.Л., Тулин В.А., Матвеев В.Н., Ходос И.И. Магнитосопротивление наномостиков из лантан-стронциевого манганита. Письма в Журнал Технической Физики, 1999, **25**(10), 42-50.
11. Николайчик В.И. Структурная неоднородность материала перовскитовых манганитов как исходная причина наблюдаемого в них эффекта гигантского отрицательного магнитосопротивления. Известия РАН. Серия физическая, 1999, **63**(7), 1296-1300.
12. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Упорядоченные перовскитоподобные фазы $KBa_{m-1}Bi_{m+n}O_y$. Журнал Неорганической Химии, 2000, **45**(10), 1605-1612.

13. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. О существовании дискретного ряда сверхпроводящих фаз $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$. Журнал Неорганической Химии, 2001, **46**(5) 715-726.
14. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Фазообразование и роль жидкой фазы в процессе синтеза сверхпроводящих оксидов в системе К-Ва-Ві-О. Журнал Неорганической Химии, 2001, **46**(10), 1589-1600.
15. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Фазообразование при низкотемпературном синтезе сверхпроводящих оксидов КВаВіО в расплаве КОН. Журнал Неорганической Химии, 2001, **46**(10), 1601-1614.
16. Nikolaichik V.I., Amelinckx S., Klinkova L.A., Barkovskii N.V., Lebedev O.I., Van Tendeloo G. HREM study of compounds in the Bi-rich part of the Ba-Bi-O system. Journal of Solid State Chemistry, 2002, **163**, 44-64.
17. Клинкова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Формирование структурно упорядоченных КВаВіО-оксидов при электролизе расплава системы КОН-Ва(ОН)₂-Ві₂О₃. Журнал Неорганической Химии, 2002, **47**(6), 853-870.
18. Клинкова Л.А., Ушида М., Мацуи Й., Николайчик В.И., Барковский Н.В. О некубической слоевой структуре сверхпроводящих $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ оксидов. Журнал Неорганической Химии, 2003, **48**(2), 181-186.
19. Николайчик В.И., Амелинкс С., Клинкова Л.А., Барковский Н.В., Лебедев О.И., Ван Тендело Г. Электронно-микроскопическое исследование богатых висмутом оксидов системы Ва-Ві-О. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003, №3, 72-79.
20. Николайчик В.И., Зу К.Д., Ховмюллер С., Клинкова Л.А. Применение методов электронной кристаллографии для расшифровки трехмерной упорядоченной структуры с большим размером сверхъядчейки.

Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2003, №3, 80-86.

21. Николайчик В.И., Учида М., Мацуи И., Клинова Л.А., Барковский Н.В. Электронно-микроскопическое исследование структуры упорядоченного сверхпроводника $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2003, №3, 87-91.
22. Klinkova L.A., Uchida M., Matsui Y., Nikolaichik V.I., Barkovskii N.V. Noncubic layered structure of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ superconductor. Physical Review B, 2003, **67**, 140501-140504(R).
23. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Зависимость состава анодного осадка оксидов бария-висмута (III, V)-калия от содержания кислорода при электролизе расплава системы $KOH-BaBi_2O_4(BaO_2)-Bi_2O_3$. Журнал Неорганической Химии, 2004, **49**(4), 549-554.
24. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Фазообразование в системе $KOH-BaO_2-KI(I_2)-Bi_2O_3$. Журнал Неорганической Химии, 2004, **49**(7), 1192-1197.
25. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Критическая роль кислорода в возникновении сверхпроводимости в оксидах бария-висмута (III, V)-калия. Журнал Неорганической Химии, 2005, **50**(5), 729-739.
26. Nikolaichik V.I., Klinkova L.A. Electron diffraction studies of superconductors of the K-Ba-Bi-O system and related oxides. International Journal of Modern Physics B, 2005, **19**(1-3), 239-241.
27. Николайчик В.И. О разрешающей способности просвечивающей электронной микроскопии при исследовании упорядоченных структур. Известия РАН. Серия физическая, 2005, **69**(4), 507-511.
28. Николайчик В.И., Клинова Л.А., Барковский Н.В. Электронно-микроскопическое исследование ромбоэдрических оксидов системы

- Ва-Ві-О, богатых висмутом. Известия РАН. Серия физическая, 2005, **69**(4), 512-515.
29. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К., Амелинкс С., Лебедев О.И., Ван Тендело Г. Фазовые соотношения в богатой висмутом области системы Ва-Ві-О (50-80 мол.% ВіО_{1.5}). Известия РАН. Серия физическая, 2005, **69**(7), 994-996.
30. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Фазовая диаграмма системы ВаО-ВіО_{1.5} в области 80-100 мол.% ВіО_{1.5} при P(O₂)=0.21 КПА. Журнал Неорганической Химии, 2006, **51**(7), 1-11.
31. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Фазовые соотношения в богатой висмутом области (80-100 мол.% ВіО_{1.5}) при P(O₂)=0.21 атм. Известия РАН. Серия Физическая, 2006, **70**(4), 578-581.
32. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Влияние состава атмосферы на процесс фазообразования в системе Ва-Ві-О. Известия РАН. Серия физическая, 2007, **71**(5), 614-617.
33. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Новые оксиды бария-висмута со структурой ВаВі₄О₇ и ВаВі₁₅О₂₃. Журнал Неорганической Химии, 2007, **52**(9), 1426-1432.
34. Николайчик В.И., Клинова Л.А., Барковский Н.В. Применение просвечивающей электронной микроскопии для исследования фазовых соотношений в богатой висмутом области системы Ва-Ві-О. Известия РАН. Серия физическая, 2007, **71**(10), 1519-1524.
35. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. Оксиды бария-висмута со структурой α-, γ- и ε-Ві₂О₃. Журнал Неорганической Химии, 2007, **52**(11), 1774-1782.
36. Клинова Л.А., Николайчик В.И., Барковский Н.В., Федотов В.К. О термической устойчивости Ві₂О₃. Журнал Неорганической Химии, 2007, **52**(12), 1937-1945.

37. Nikolaichik V.I., Klinkova L.A. Electron microscopic characterization of nanostructured perovskite oxides. *Practical Metallography*, 2008, **45**(9), 456-460.

Глава 1. Кристаллическая структура и свойства оксидов систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O (литературный обзор).

1.1. Оксид Vi_2O_3 и оксиды с высокой ионной проводимостью на его основе.

Давний интерес к оксиду висмута Vi_2O_3 и оксидам на его основе обусловлен тем, что Vi_2O_3 обладает самой большой ионной проводимостью среди класса оксидных твердых электролитов [6-10]. Эти твердые вещества, в которых электрический ток переносится преимущественным образом ионами кислорода с величиной ионной проводимости $\sigma_i \sim 10^{-2}-10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ сопоставимой с величинами проводимости жидких электролитов. Твердые электролиты на основе Vi_2O_3 привлекают научный и практический интерес для использования в разнообразных электрохимических устройствах [11-19].

Согласно литературным данным различных источников, оксид Vi_2O_3 существует в четырех модификациях: α , β , γ и δ [20-42]. В работе [43] сообщалось о существовании пятой модификации ω - Vi_2O_3 , синтезированной в пленочном виде при напылении Vi_2O_3 на подложку BeO . Однако нельзя исключить, что пленка содержала бериллий, и, таким образом, обнаруженный авторами [43] оксид, может, в действительности, являться фазой системы Li-Be-O . Более того, существование модификации ω - Vi_2O_3 было поставлено под сомнение в работе [44], где было установлено, что профиль рентгеновской порошковой дифракции синтезированного в [43] оксида может быть представлен как суперпозиция профилей двух модификаций γ - Vi_2O_3 со слегка различающимися параметрами кристаллической ячейки.

При комнатной температуре устойчивой является модификация α - Vi_2O_3 , имеющая моноклинную структуру [20-24,29,35-36,39,42]. Переход Vi_2O_3 в состояние с высокой ионной проводимостью (суперионное состояние) происходит при 730°C в результате фазового перехода первого рода из модификации α - Vi_2O_3 сразу в модификацию δ - Vi_2O_3 , имеющей кубическую структуру [25-26,28].

Метастабильные модификации β - и γ - Bi_2O_3 могут быть получены различными процедурами.

Модификация β - Bi_2O_3 с тетрагональной структурой формируется:

1) в интервале температур 330-650°C при охлаждении Bi_2O_3 от высоких температур, когда Bi_2O_3 находится в состоянии δ - Bi_2O_3 . Ниже 330°C модификация β - Bi_2O_3 превращается в α - Bi_2O_3 [40].

2) осаждением продукта окисления металлического висмута в потоке кислорода [20,23,32].

3) кристаллизацией из кипящего щелочного раствора [30].

Модификация γ - Bi_2O_3 с объемноцентрированной кубической структурой формируется:

1) при охлаждении Bi_2O_3 от высоких температур ниже 630°C, при этом γ - Bi_2O_3 может существовать вплоть до комнатной температуры [26,40].

2) при отжиге Bi_2O_3 в запаянной платиновой ампуле [32] или в вакууме [41].

3) отжигом модификации β - Bi_2O_3 при 750-800°C с последующим быстрым охлаждением [23].

Измерения проводимости модификаций оксида Bi_2O_3 выявили следующие данные о природе и величинах их электропроводности. Модификация α - Bi_2O_3 является электронным полупроводником p-типа при температурах до 550-650°C. При более высоких температурах α - Bi_2O_3 становится электронным полупроводником n-типа с характерным значением проводимости $\sigma_e \sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 650°C [45-47]. Температура смены типа проводимости α - Bi_2O_3 зависит от давления кислорода: тем больше давление кислорода, чем выше температура. Модификации β , γ и δ - Bi_2O_3 являются ионными проводниками [48-50]. Ионная проводимость β - и γ - Bi_2O_3 невысока: их значения σ_i равны, соответственно, $2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и $5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 650°C. Напротив, ионная проводимость δ - Bi_2O_3 является рекордно высокой среди оксидных твердых электролитов: $\sigma_i \sim 1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 730°C [9].

Наибольший интерес исследователей привлекает модификация $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ с кубической структурой и с высокой ионной проводимостью. В литературе излагается два подхода к описанию кристаллической структуры $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$.

Первый подход связан с именем известного кристаллохимика Силлена [20], который получил образцы кубической модификации Vi_2O_3 расплавленным методом, исследовал их структуру при комнатной температуре и предложил первую модель распределения ионов кислорода в $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ по имеющимся позициям. Согласно его модели, кристаллическая решетка $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ описывается в рамках пространственной группы $\text{Pn}3\text{m}$ (No.224) с примитивной кристаллической ячейкой, содержащей две кислородные вакансии (на 6 кислорода в ячейке $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ приходится 8 свободных позиций) упорядоченным образом вдоль кристаллографических направлений $\langle 111 \rangle$. Эта модель была подтверждена в работе [27], где был получен образец $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ в виде пленки и картина электронной дифракции наблюдалась при комнатной температуре. Возможность описания структуры $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ по модели Силлена также упоминается в работе [37] в связи с тем что, выбор пространственной группы $\text{Pn}3\text{m}$ обусловлен существованием слабого отражения с индексами 110, которое могло быть не замечено исследователями приписавшими структуре $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$ другую пространственную группу (см. ниже).

Более распространен в литературе второй подход к описанию кубической модификации $\delta\text{-Vi}_2\text{O}_3$. Он связан с представлением ее структуры в рамках структурного типа дефектного флюорита CaF_2 с гранецентрированной решеткой (пространственная группа $\text{Fm}3\text{m}$ No.225), в которой ионы кислорода разупорядочены. Этот подход был высказан изначально в работах, где дифракционные картины наблюдались *in-situ* при высоких температурах. В рамках второго подхода предложен ряд моделей, различающихся по типам позиций занимаемых ионами кислорода статистическим образом. В работе [25] была предложена модель, в которой 6 ионов кислорода распределяются по 8 позициям симметрии $8c$. В работах [39,51-52] предположено распределение кислорода по 32 позициям симметрии $32f$. В работах [53-54] предложено

распределение кислорода одновременно в позициях 8c и 32f. Структура чистого $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ не стабилизируется при охлаждении от высоких температур до комнатной. Такая структура может быть получена только для оксидов, содержащих кроме висмута другие металлы (см. ниже). В рамках второго подхода высокая ионная проводимость $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ объясняется наличием большого количества кислородных вакансий и путей диффузии для ионов кислорода в сочетании с высокой стереоскопической активностью изолированной электронной пары иона Bi^{3+} [55].

Неопределенность положения кислорода в оксиде $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ побудила исследовать ее структуру методами исследования ближнего порядка в работах [56-59]. Результаты этих исследований выявили несоответствие моделей структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ предложенных в работах с использованием структурных методов исследования дальнего порядка. Было предположено, что это несоответствие является следствием существования кластерной структуры $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [58-64].

Согласно данным масс-гравиметрического анализа, кислородное содержание всех модификаций Bi_2O_3 одинаково. В то же время, из существования взаимных превращений модификаций, например, при отжиге в вакууме, можно сделать вывод, что какое-то изменение кислородного содержания Bi_2O_3 при изменении температуры вероятно имеет место, но это изменение меньше предела чувствительности метода масс-гравиметрического анализа. Возможно, что именно различное кислородное содержание модификации $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при высокой и низкой (комнатной) температуре объясняет существование двух подходов к описанию ее структуры. Косвенным признаком существования изменения кислородного содержания Bi_2O_3 является зависимость типа проводимости модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ от давления кислорода [45-47]. Возможность варьирования кислородного содержания в других модификациях $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ высказывалась во многих работах, например, соответственно, [66], [37] и [27].

При электронографическом исследовании продукта окисления пленок металлического висмута в атмосфере кислорода были обнаружены оксиды висмута с кислородным содержанием меньшим, чем в Bi_2O_3 . Согласно данным электронно-дифракционного анализа существуют оксид BiO с ромбоэдрической структурой [67], оксиды $\text{Bi}_2\text{O}_{2.3-2.4}$ [68] и $\text{Bi}_2\text{O}_{2.7-2.8}$ [69] с тетрагональной структурой.

В работе [65] в колонне электронного микроскопа наблюдалось появление сверхструктурных отражений (по отношению к основным отражениям пространственной группы $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) на образцах Bi_2O_3 , нагреваемых выше температуры перехода в δ -модификацию, что вероятно связано с десорбцией кислорода из Bi_2O_3 в вакуум. Среди таких сверхструктурных отражений наблюдались и отражения характерные для пространственной группы $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$. Последние наблюдались на пленках, получаемых окислением пленок металлического висмута [27], которые, по-видимому, не были доведены до конечного окисленного состояния. Это позволяет предположить, что пространственная группа $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ может быть ассоциирована с кислорододефицитным состоянием $\text{Bi}_2\text{O}_{3-x}$.

В литературе известно значительное число работ, посвященных исследованию фазовых равновесий двойных висмут-содержащих металл-оксидных систем и синтезу оксидов этих систем составов близких к Bi_2O_3 . Одной из основных мотивацией таких исследований является стремление стабилизировать высокотемпературную фазу с высокой ионной проводимостью со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ до более низких температур с помощью легирования. Сама идея стабилизации в буквальном смысле слова была поставлена под сомнение в работах [70-71], где утверждается, что, несмотря на сходство дифракционных картин, высоко- и низкотемпературные фазы имеют разную природу. Более того, было показано, что даже в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, где высоко- и низкотемпературные фазы формально схожи, можно синтезировать низкотемпературную фазу с сингонией, отличающейся от кубической [72-74]. Тем не менее, в практическом плане идея стабилизации удалась в том смысле,

что величины ионной проводимости двойных и более сложных оксидов могут значительно превышать величину ионной проводимости Bi_2O_3 до его перехода в суперионное состояние [9]. Кроме того, в оксидах сложного состава повышение ионной проводимости с ростом температуры часто происходит монотонно (фазовый переход второго рода), без скачков характерных для фазовых переходов первого рода, что важно для практических применений. Однако абсолютное значение ионной проводимости $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ не было превышено в оксидах сложного состава.

Одними из наиболее часто изучаемых являются оксиды систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$, где RE – редкоземельный элемент [70-100]. Было обнаружено, что кристаллические структуры этих оксидов составов близких к Bi_2O_3 ($0 < \text{отношение RE:Bi} < 1:3$) имеют или изотропную кубическую (аналогично $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) или анизотропную (слоевую) ромбоэдрическую или близкую к ней гексагональную структуру. Двойные оксиды лантаноида-висмута с изотропной структурой характерны для редкоземельных элементов с малым ионным радиусом (например, иттрия), лантаноидам с большим ионным радиусом (неодим, лантан) присущи оксиды со слоевой структурой. Возможно взаимное превращение изотропной фазы в слоевую фазу при низкотемпературном отжиге в ограниченном интервале температур [72-74].

В большинстве работ считается, что структура кубических двойных оксидов лантаноида-висмута, синтезированных по стандартной процедуре твердофазного керамического синтеза за обычное время (менее 24 часов), является твердым раствором, в котором имеются статистически совместные позиции ионов висмута и редкоземельного элемента, кислородные вакансии при этом также располагаются случайным образом [70-88]. Альтернативной гипотезой явилось предположение о существовании мелкокристаллитной структуры с размером кристаллитов в несколько элементарных ячеек, в которых кислородные вакансии и катионы упорядочены [89]. При очень длительных отжигах (несколько сотен и даже тысяч часов) на картинах электронной дифракции образцов кубических оксидов появляются сверхструктурные

отражения [90-91], при этом ионная проводимость уменьшается [92-93]. Природа сверхструктурных отражений связывается с катионным упорядочением [90] или с упорядочением кислородных вакансий [91-96].

Похожая ситуация имеет место для оксидов лантаноида-висмута с ромбоэдрической структурой. Исследования структуры методами рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции в течение длительного времени давали основание полагать, что структура этих оксидов является также твердым раствором [48, 97-99]. Однако в недавней работе [100], в которой был использован метод просвечивающей электронной микроскопии, было обнаружено наличие сверхструктурных отражений на дифракционных картинах оксидов с ромбоэдрической структурой, которое авторы связали с возможным существованием катионного упорядочения. Авторы [100] не предложили, тем не менее, какой-либо модели упорядочения, по-видимому, из-за того, что не имели технической возможности определять катионный состав *in-situ* в электронном микроскопе и связать элементный состав с конкретным типом сверхструктурных отражений.

Активно исследовались оксиды систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$, где М – щелочноземельный элемент (Ca, Sr) [101-111]. По аналогии со структурами оксидов редкоземельных элементов с большим ионным радиусом, для двойных оксидов (щелочноземельный элемент-висмут-кислород) характерны слоистые анизотропные структуры с ромбоэдрической сингонией т.к. щелочноземельные элементы имеют большие ионные радиусы. В работах [101-110] на основании данных рентгеновской и нейтронной дифракции структуры этих оксидов рассматривались как твердый раствор с наличием статистически совместных позиций ионов щелочноземельного элемента и висмута в одной из плоскостей кристаллической ячейки. Однако применение просвечивающей электронной микроскопии [111] обнаружило существование сверхструктурных отражений на картинах электронной дифракции, что указывает на упорядоченное расположение катионов в сверхъячейке.

Интерес к оксидам на основе Bi_2O_3 обусловил исследование многих других двойных оксидных систем: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{P}, \text{Ta}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_3$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Se}, \text{Zr}, \text{Ru}, \text{Sn}, \text{Te}, \text{Ir}, \text{Pt}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Sc}, \text{Ga}, \text{In}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), а также и тройных систем из комбинаций двойных [6-8]. Для большинства этих систем предполагается существование областей твердых растворов.

1.2. Ромбоэдрические оксиды системы Ва-Vi-O.

Первое исследование оксидов системы Ва-Vi-O (для удобства изображения фаз в этой системе в виде соотношения Ва:Vi ее можно представлять как систему ВаО-ViO_{1.5}, где ViO_{1.5} - обозначение для оксида Bi_2O_3) было проведено известным кристаллохимиком Ауривиллиусом еще в 1943 г. [1]. Используя метод порошковой рентгеновской дифракции, он изучал фазовый состав богатых висмутом образцов и установил существование двух типов оксидов – с тетрагональной и ромбоэдрической структурой. Ромбоэдрические оксиды имеют большее содержание висмута, чем тетрагональные, их граничный состав со стороны висмута вплотную примыкает к Bi_2O_3 .

Ромбоэдрическим оксидам был приписан формульный состав $\text{Ba}_{9x}\text{Vi}_{9(1-x)}\text{O}_{4.5(3-x)}$ ($x=0.115\text{-}0.20$) с отношением Ва:Vi=1:4-1:7.7, они содержат 80.-88.5 мол.% $\text{ViO}_{1.5}$ [1]. Они имеют слоевую ромбоэдрическую структуру твердого раствора, описываемую ячейкой с пространственной группой $R\bar{3}m$ (No.166). В гексагональной установке ячейка для состава $x=0.20$ имеет параметры $a=4.010$, $c=28.630$ Å и содержит девять металл-кислородных слоев вдоль оси c . Двойные слои висмута чередуются с одинарными слоями, содержащими статистически совместные позиции висмута и бария (рис.1). В последующей работе [112], также выполненной методом рентгеновской порошковой дифракции для состава 84.4 мол.% $\text{ViO}_{1.5}$, приводится описание кристаллической структуры ромбоэдрических оксидов с близкими параметрами ячейки ($a=4.005$, $c=28.540$ Å), но с существенно отличающимися, в сравнении с

работой [1], факторами заполнения катионных позиций, которые предполагают наличие катионных вакансий.

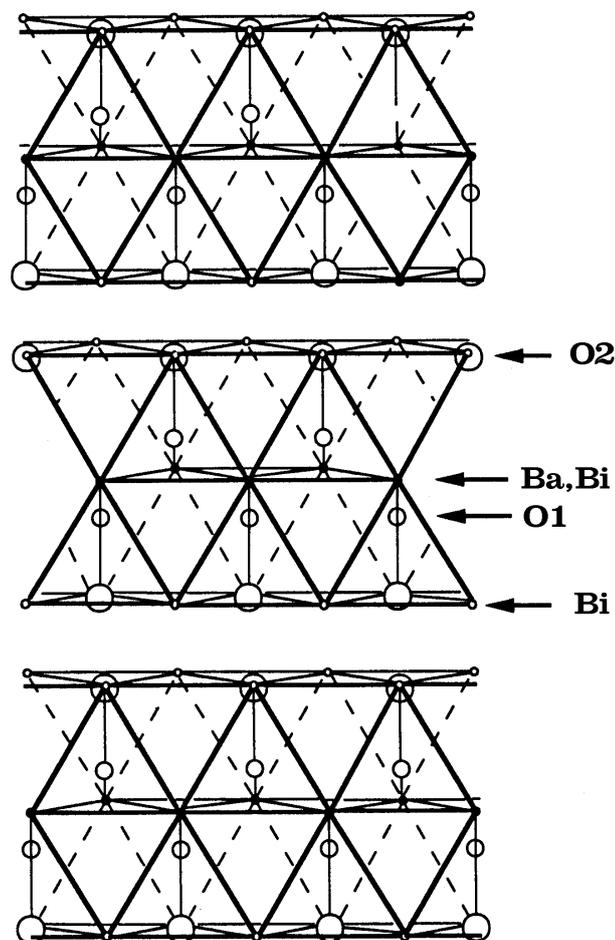


Рис.1 Структура ромбоэдрических оксидов бария-висмута $Ba_{9x}Bi_{9(1-x)}O_{4,5(3-x)}$ ($x=0.115-0.20$, что соответствует $Ba:Bi=1:4-1:7.7$) согласно работам [1, 112].

Были выполнены работы по построению фазовой диаграммы системы $BaO-BiO_{1.5}$, с целью выявления области существования ромбоэдрической фазы. Методами визуально-политермического и высокотемпературного рентгенофазового анализов исследована область 88-100 мол.% $BiO_{1.5}$ и ориентировочно определены границы двухфазной области, состоящей из ромбоэдрической фазы и оксида $BiO_{1.5}$ [26]. В работе [113] построена фазовая диаграмма системы $BaO-BiO_{1.5}$ в области 66-100 мол.% $BiO_{1.5}$ с помощью методов рентгенофазового, дифференциально-термического, локального рентгеноспектрального и химического анализов. На этой диаграмме ромбоэдрическая фаза занимают область 70-90 мол.% $BiO_{1.5}$. В этих работах по-

прежнему считалось, что ромбоэдрическая фаза имеет структуру твердого раствора.

Существенный прогресс в понимании структуры ромбоэдрических оксидов был достигнут в работе [114]. Выполненное в этой работе электронно-микроскопическое исследование образцов состава 80.20, 85.86 и 90.11 мол.% $\text{BiO}_{1.5}$ подвергнутых процедурам длительных отжигов (240 часов) обнаружило в них различные типы дифракционных картин ромбоэдрической фазы. Образцы наблюдались в зонах близких по ориентации к зоне [001], которая формировалась естественным образом в силу расщепления кристаллов оксидов на тонкие пластинки перпендикулярно оси c . На большинстве исследуемых частиц наблюдалась сверхструктурная модуляция с вектором сверхструктуры определенным в [113] как $q=1/7\langle 210 \rangle$, ориентированным вдоль шести (без учета знака) эквивалентных направлений $\langle 210 \rangle$. При высокоразрешающем электронно-микроскопическом исследовании таких частиц была обнаружена нанокристаллитная структура с размерами кристаллитов ≈ 5 нанометров и разнонаправлено ориентированной сверхструктурной модуляцией. На дифракционных картинах отдельных частиц присутствовала половина сверхструктурных рефлексов, что могло свидетельствовать о монокристалльной структуре таких частиц на размерах порядка несколько микрон. Часть частиц не показывала сверхструктурных отражений. В используемом в [114] электронном микроскопе отсутствовала система элементного анализа, что не позволило установить корреляцию между элементным составом частиц и типом картин электронной дифракции. Тем не менее, автор [114] предположил наличие катионного упорядочения в отдельных кристаллитах.

Богатые висмутом оксиды бария-висмута составов близких к Bi_2O_3 обладают очень высокими значениями проводимости ионов кислорода после перехода в суперионное состояние в интервале достаточно низких температур 560-580°C [115-116]. Это делает их особенно привлекательными для технического использования в области низких и средних температур 600-800°C, т.к. они являются уникальным классом материалов для этого диапазона

температур. Для технического применения требуется решить, в частности, задачу стабильности оксидов бария-висмута в окислительной атмосфере, их физико-химической и технологической совместимости с другими материалами, используемыми в электрохимических устройствах. Для этого, в свою очередь необходимо иметь представление об истинной картине фазовых соотношений, структуре фаз и фазовых превращениях в богатой висмутом части системы BaO-ViO_{1.5} при различных парциальных давлениях кислорода. Сходство в поведении электропроводности оксидов бария-висмута и Vi₂O₃ позволяет предположить единую природу их ионной проводимости.

1.3. Перовскитоподобные оксиды систем Ba-Vi-O и K-Ba-Vi-O.

Перовскитоподобным оксидам системы Ba-Vi-O в работе [1] был приписан формульный составов Ba_{2x}Vi_{2-2x}O_{3-x} с $x=0.26-0.45$ (Ba:Vi=9:11-1:3), содержащих 55-74 мол.% ViO_{1.5}. Согласно [1] они имеют структуру твердого раствора с наличием статистически общих позиций бария и висмута со степенью их заполнения адекватно катионному составу (рис.2).

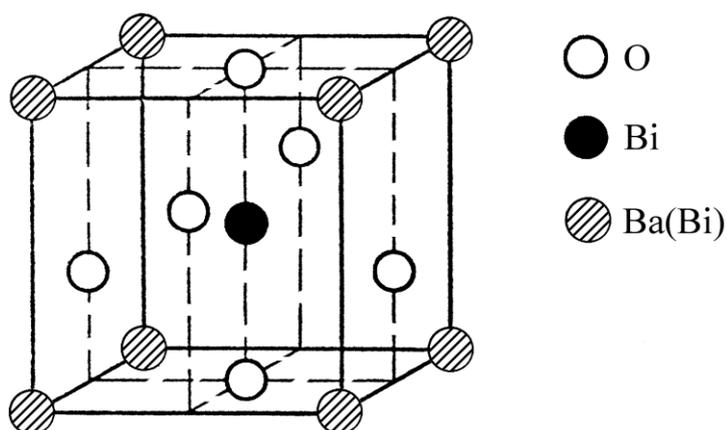


Рис.2. Кристаллическая ячейка тетрагональных оксидов бария-висмута Ba_{2x}Vi_{2-2x}O_{3-x} ($x=0.26-0.45$, Ba:Vi=9:11-1:3) [1].

Кристаллическая ячейка является объемноцентрированной тетрагональной (параметры $a=4.34$ и $c=4.48$ Å при $x=0.26$). Степень тетрагонального искажения максимальна, если образцы закаливаются на воздухе от температуры плавления

(850-1000°C). Она уменьшается при последующем отжиге на воздухе при 550°C ($a=4.34$, $c=4.36$ Å при $x=0.26$) вплоть до образования практически кубической структуры при $x=0.45$. Существование структуры твердого раствора также предполагалось в [117]. В то же время, в исследованиях [118-120] структуры богатых висмутом фаз вблизи состава Ва:Ви=1:3 с использованием просвечивающей электронной микроскопии показано, что их структура является упорядоченной. Согласно [118-119], одному и тому же составу Ва:Ви=1:3 отвечают три структурных модификации, устойчивые при разных температурах.

Большой интерес к тетрагональным оксидам бария-висмута и в целом к системе Ва-Ви-О, содержащей оксид ВаВиО₃ с перовскитовой структурой особого типа (см. ниже), появился в связи с открытием в 1975 г. сверхпроводимости в родственной системе Ва-Рб-Ви-О и опубликованием статьи (High-temperature superconductivity in the ВаРб_{1-x}Ви_xО₃ system [121]), содержащей в названии широко известные в настоящее время слова “высокотемпературная сверхпроводимость”.

Было обнаружено, что сверхпроводящие ВаРбВиО-оксиды имеют особые свойства, несмотря на то, что их критическая температура $T_c=12$ К была меньше по сравнению с рекордно высокой для того времени $T_c=23$ К в интерметаллидном соединении Nb₃Sn. Главной особенностью сверхпроводимости в ВаРбВиО-оксидах являлось то, что их критическая температура достигалась при необычно низкой концентрации носителей тока в сравнении с концентрациями носителей в сверхпроводящих металлах и интерметаллидных соединениях. Это косвенным образом указывало на большую силу взаимодействия в ВаРбВиО-оксидах приводящего к спариванию электронов, и порождало надежду на достижение более высоких критических температур в каком-либо родственном классе оксидов. Считается, что сверхпроводящие ВаРбВиО-оксиды имеют структуру твердого раствора вследствие замещения висмута свинцом в перовските ВаВиО₃.

В 1986 г. была открыта сверхпроводимость с $T_c=34\text{K}$ в перовскитовых оксидах купратной системы La-Ba-Cu-O [122]. Это открытие инициировало бурный рост исследований. Поиск купратных сверхпроводников с более высокими критическими температурами привел к обнаружению основных семейств сверхпроводников: REBaCuO (RE-редкоземельный элемент) с $T_c=90\text{K}$ [123], Bi(Tl)CaSrCuO с $T_c=110-120\text{K}$ [124], HgBaCuO с рекордными $T_c=133\text{K}$ [125] при нормальных условиях и $T_c=166\text{K}$ [126] при внешнем давлении в несколько Mbar.

В настоящее время в широком масштабе проводятся как научные исследования различных свойств высокотемпературных сверхпроводников, включая выявление действующего в них механизма сверхпроводимости, так и прикладные исследования. Предложенные теории высокотемпературной сверхпроводимости можно условно разделить [127] на три группы, где определяющее взаимодействие для спаривания электронов связано с: 1) решеткой ионов (фононный механизм) [128]; 2) зарядом (механизм зарядовых флуктуаций) [129]; 3) спином (механизм спиновых флуктуаций) [130].

Исследования механизма спиновых флуктуаций обусловлены тем, что медь является d-элементом, ее ион может нести некомпенсированный магнитный момент. Исходные родительские оксиды купратных сверхпроводников представляют собой антиферромагнитные изоляторы с дальним порядком упорядочения магнитных спинов. Было обнаружено [131] сохранение в купратных сверхпроводниках локальных антиферромагнитных моментов в сверхпроводящем состоянии, что порождает предположение об их участии в механизме спаривания.

После открытия Беднорца и Мюллера [122] внимание исследователей было снова обращено на висмутатную систему Ba-Bi-O, с которой начались исследования явления сверхпроводимости в перовскитовых оксидах. Исходя из предположения, что замещение висмута как элемента, с которым связывается существование сверхпроводимости в висмутатных сверхпроводниках, на свинец

не самым благоприятным образом отвечает максимальным T_c , возникла идея заместить в перовските $BaBiO_3$ электрически неактивный барий на калий. Зоны из электронных орбиталей бария не содержат носителей тока, сами орбитали бария не гибридизируются с орбиталями кислорода. Было обнаружено [132], что $KBaBiO$ -оксиды действительно обладают сверхпроводящими свойствами с критической температурой $T_c=30-32K$, которая превышала критические температуры элементарных сверхпроводников и сверхпроводящих интерметаллидов известных в то время (недавно было обнаружено существование сверхпроводимости с $T_c=40K$ у интерметаллида MgB_2 , и $T_c=55K$ у соединений $REFeAsO$). В этой связи, а также в связи со сходством фундаментальных физических свойств висмутатных сверхпроводников со свойствами купратных, сверхпроводящие $KBaBiO$ -оксиды также относятся к разряду высокотемпературных сверхпроводников.

Структура перовскита $BaBiO_3$ с параметром псевдокубической перовскитовой ячейки $a_p \approx 4.35 \text{ \AA}$ в течение длительного времени была предметом дискуссий. Были предложены различные типы кристаллических ячеек, различающихся типом искажений идеального кубического перовскита – триклинным [133], моноклинным [134-135], ромбическим [136-137], тетрагональным [138]. Такое различие в первых описаниях структуры $BaBiO_3$, объясняется, по-видимому, разной технологией получения этого оксида в разных работах, что приводило к формированию различного продукта синтеза, а также ограниченной информативностью метода рентгеновской дифракции для исследования структуры оксидов содержащих тяжелые элементы.

После открытия сверхпроводимости в системе $Ba-Pb-Bi-O$ было проведено тщательное исследование структуры $BaBiO_3$ методом дифракции нейтронов [139-140]. В отличие от рентгеновской дифракции, где рассеивающие факторы пропорциональны атомному номеру, рассеивающие факторы нейтронов для легкого элемента кислорода и тяжелых элементов бария и висмута сопоставимы по величине, что позволяет определять положение ионов кислорода с высокой точностью. Было установлено, что при комнатной температуре структура

перовскита BaBiO_3 является моноклинной, в нем присутствуют два типа ионов висмута, различающихся координацией окружающих их ионов кислорода. Это отличает перовскит BaBiO_3 от подавляющего числа других перовскитов ABO_3 , в которых присутствуют кристаллографически одинаковые позиции для элемента В. Полагая, что формальная степень окисления висмута +4 в BaBiO_3 нестабильна и не встречается среди других висмутовых соединений, авторы [139-140] назвали первый тип ионов висмута ионом в степени окисления +3 (Bi^{3+}), а второй тип ионов висмута - ионом висмута в степени окисления +5 (Bi^{5+}). Предположение о существовании разновалентных ионов висмута в BaBiO_3 ранее высказывалось в работах [134,136,141-142], но конкретная кристаллографическая модель структуры с существованием разновалентных ионов висмута была предложена в [139-140]. Модель работ [139-140] подтверждалась в ряде других исследований [143-149]. Однако в недавней работе [150] на основании анализа полуширины пиков порошковой рентгеновской дифракции утверждалось, что BaBiO_3 может иметь триклинную симметрию, но с параметрами триклинной ячейки очень близкими к параметрам моноклинной.

Согласно [139-140], ион висмута, обозначенный как Bi^{3+} , имеет вокруг себя октаэдрическое расположение ионов с увеличенными длинами связей висмут-кислород равными 2.23 Å. Другой ион висмута, обозначенный как Bi^{5+} , также октаэдрически окружен ионами кислорода, но с уменьшенными длинами связей висмут-кислород равными 2.03 Å. Различный размер кислородных октаэдров в перовскитовой ячейке принято называть искажениями кислородных октаэдров дыхательного типа. Ионы Bi^{3+} и Bi^{5+} , располагаются в ячейке по кубическим плоскостям {001} упорядоченно в шахматном порядке, что создает сверхструктурное упорядочение в форме т.н. волны зарядовой плотности разновалентных ионов $\text{Bi}^{3+}\text{-Bi}^{5+}\text{-Bi}^{3+}\text{-Bi}^{5+}$ по кубическим плоскостям {111} с периодом $4d_{222}=2d_{111}$. Было также установлено, что кислородные октаэдры при комнатной температуре развернуты на небольшой угол вокруг кубического направления [110]. Такой тип искажений кислородных октаэдров (развороты

или наклоны) в перовскитовой ячейке принято называть вращательным. Комбинация дыхательного и вращательного искажения формирует при комнатной температуре ячейку BaBiO_3 с моноклинной симметрией, описываемой в рамках пространственной группы $I2/m$ (No.12) с параметрами $a_m=6.19 \text{ \AA} \approx \sqrt{2}a_p$, $b_m=6.15 \text{ \AA} \approx \sqrt{2}a_p$, $c_m=8.68 \text{ \AA} \approx 2a_p$ (рис.3).

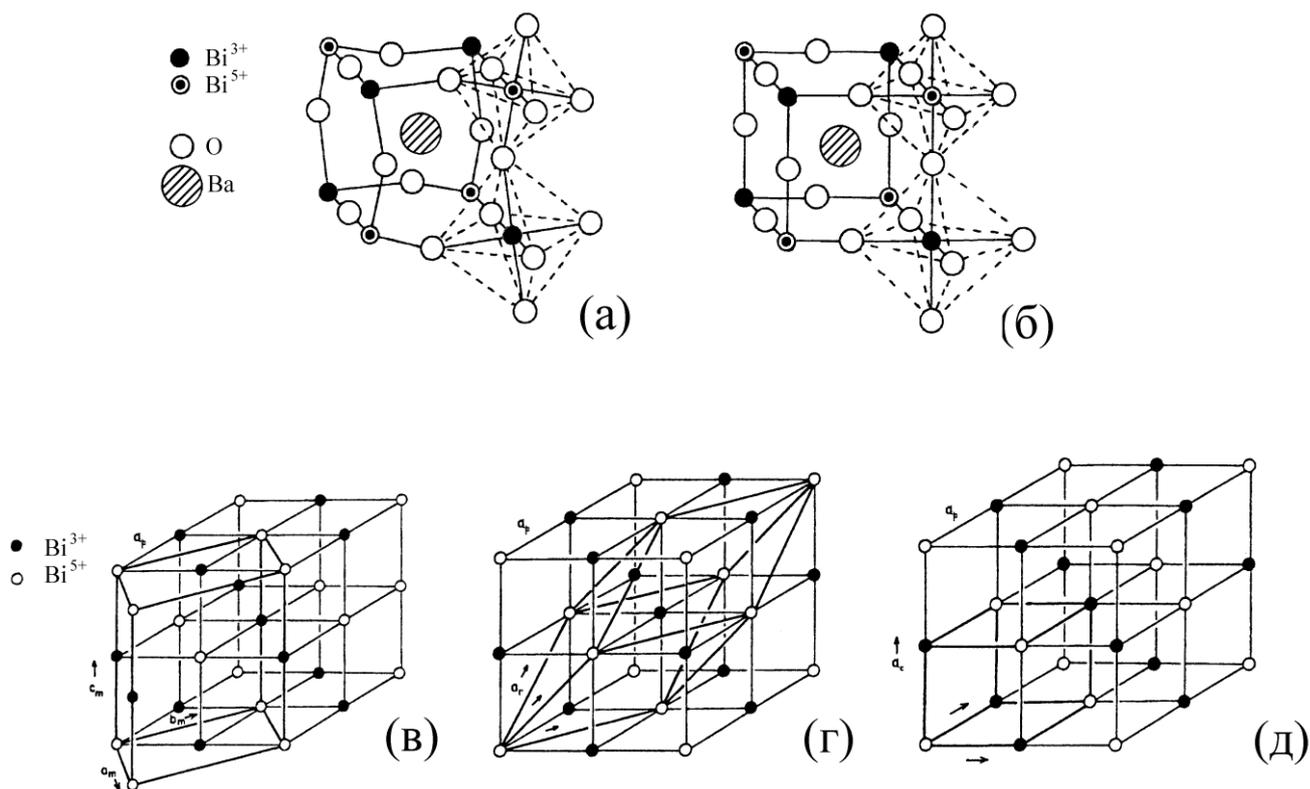


Рис.3. Кристаллические ячейки оксида BaBiO_3 с перовскитовой структурой согласно [139-140]. Схематическое изображение кислородных октаэдров в моноклинной (а) и кубической (б) ячейках. Связь параметров моноклинной (в), ромбоэдрической (г) и кубической (д) ячеек с параметром элементарной ячейки перовскита a_p .

При температуре 130°C структура BaBiO_3 претерпевает фазовый переход первого рода со сменой моноклинной симметрии на ромбоэдрическую, описываемую в рамках пространственной группы $R\bar{3}m$ (No.166) с параметрами $a_r=6.15 \text{ \AA} \approx \sqrt{2}a_p$, $\alpha=60.3^\circ$. В терминах кислородных октаэдров это соответствует смене их вращения относительно кубического направления $[110]$ в кристаллической ячейке моноклинной фазы к вращению вокруг направлению

[111] в ячейке ромбоэдрической фазы. В интервале температур 450-650°C BaBiO_3 претерпевает еще один фазовый переход [140, 151], по-видимому, второго рода, из ромбоэдрической структуры в кубическую, описываемую пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (No.225) с параметром $a_c=8.7 \text{ \AA} \approx 2a_p$. При этом считается, что вращательная деформация исчезает, но сохраняется дыхательная, т.е. сохраняется разделение ионов висмута на разновалентное состояние Bi^{3+} - Bi^{5+} . Кубическая ячейка BaBiO_3 с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ представляет собой удвоенную ячейку перовскита.

При нагревании на воздухе выше 550°C BaBiO_3 начинает терять кислород. Процесс потери кислорода из BaBiO_3 изучался в ряде работ [152-160], в которых были предложены различные схемы. В [152] с использованием методов термогравиметрического и рентгенофазового анализов изучалась потеря кислорода из BaBiO_3 в атмосфере с различным парциальным давлением кислорода. Было предположено, что потеря происходит постадийно с образованием трех кислорододефицитных фаз: $\text{BaBiO}_3 \rightarrow \text{BaBiO}_{2.97} \rightarrow \text{BaBiO}_{2.80} \rightarrow \text{BaBiO}_{2.55}$. Фаза $\text{BaBiO}_{2.97}$ сохраняет моноклинную структуру. Фазы $\text{BaBiO}_{2.80}$ и $\text{BaBiO}_{2.55}$ обладают перовскитоподобной структурой: первая характеризуется кубической структурой с удвоенной ячейкой перовскита ($a=8.70 \text{ \AA}$), вторая – удвоенной тетрагональной ячейкой ($a=8.784, c=8.977 \text{ \AA}$). О существовании трех кислорододефицитных фаз, но слегка другого состава сообщалось в работе [159]. Согласно работе [154], выполненной с использованием дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, потеря кислорода происходит следующим образом: $\text{BaBiO}_3 \rightarrow \text{BaBiO}_{2.95} \rightarrow \text{BaBiO}_{3-x}$, где последняя перовскитовая фаза с $x=0.085-0.328$ является фазой переменного состава. Согласно исследованиям [155-156], выполненным методом дифракции нейтронов, потеря кислорода протекает в виде: $\text{BaBiO}_3 \rightarrow \text{BaBiO}_{2.95} \rightarrow \text{BaBiO}_{y1} + \text{BaBiO}_{y2}$, где BaBiO_{y1} – кубическая фаза ($a=4.399$ [154], $a=8.787$ [155]), BaBiO_{y2} – тетрагональная фаза ($a=6.293, c=9.054 \text{ \AA}$ [154], $a=6.287, c=9.029 \text{ \AA}$ [155]). Конечным продуктом процесса потери кислорода является тетрагональная фаза красного цвета состава близкого к $\text{BaBiO}_{2.50}$ со структурой тетрагональных

оксидов $\text{Ba}_{2x}\text{Bi}_{1-2x}\text{O}_{3-x}$ [152,157-158] или моноклинная фаза желтого цвета с неперовскитовой структурой [157,160]. Потеря кислорода из BaBiO_3 сопровождается увеличением удельного электросопротивления [161].

Во всех работах [152,154-160], кроме работы [153], предполагалось, что потеря кислорода из его позиций в BaBiO_3 происходит равномерно со статистическим распределением кислородных вакансий. Лишь в одной работе [153], где с использованием метода просвечивающей электронной микроскопией исследовался кислорододефицитный продукт состава $\text{BaBiO}_{2.77}$ и было обнаружено существование сверхструктурных отражений с вектором $q=1/6\langle 110 \rangle$, авторы связали кислорододефицитное состояние с образованием упорядоченной вакансионной структуры.

Предложенная в работах [139-140] схема структуры BaBiO_3 с существованием ионов висмута в двух степенях окисления +3 и +5 является идеализированной, т.к. не устраняет ряд противоречий. В частности, как отметили сами авторы [139], октаэдрическая координация иона Bi^{3+} в BaBiO_3 является необычной и не встречается в других соединениях, в которых для Bi^{3+} характерна координация на вершине искаженной пирамиды, образующейся вследствие неэквивалентности связей висмут-кислород и существования изолированной пары электронов $6s^2$. Исследования валентного состояния висмута в BaBiO_3 методом фотоэлектронной спектроскопии [162-163] и наблюдение тонкой структуры края поглощения [164] края не обнаружили существования разновалентного состояния висмута. Теоретические расчеты электронной структуры BaBiO_3 с использованием развитых методов расчета зонной структуры твердых тел также показали, что разница в зарядовом состоянии висмута очень мала [165-166]. Наблюдения спектров рамановского рассеяния, частоты пиков которого определяются симметрией кристаллической структуры, демонстрируют [167], что пространственная группа $I2/m$ модели работ [139-140] с наличием центра инверсии не может соответствовать структуре BaBiO_3 . Фотоэлектронная спектроскопия показывает [168], что все ионы висмута находятся в BaBiO_3 в валентном состоянии +3, которому не

соответствует определенная в [138-139] координация связей висмут-кислород. Все эти противоречия указывают, что истинная электронная и кристаллическая структура BaBiO_3 – основного родительского оксида для висмутатных сверхпроводников, остаются невыясненными. По-видимому, для понимания электронного состояния BaBiO_3 необходимо рассматривать возможность существования кислорода в состоянии O_2^{2-} [169-170].

Идеализированная модель структуры BaBiO_3 [139-140] с наличием разновалентных ионов висмута является основой для интерпретации свойств KBaBiO -оксидов в большинстве экспериментальных и теоретических работ. Несмотря на ее приближенный характер, она, тем не менее, позволяет продвинуться в понимании ряда свойств этого перовскита и родственных к нему структур.

Главным следствием модели разновалентных ионов висмута является объяснение полупроводникового характера природы проводимости и диамагнитных свойств BaBiO_3 . Если бы ион висмута в BaBiO_3 имел одну формальную степень окисления +4 (определяемую с учетом того, что барий и кислород имеют степени окисления +2 и –2, соответственно), фундаментальные электронные свойства BaBiO_3 были бы радикально отличны от экспериментально наблюдаемых. Во-первых, это было бы соединение с металлическим типом проводимости, т.к. его ячейка содержала бы нечетное число электронов. Во-вторых, ион Bi^{4+} содержит неспаренный электрон, и т.к. остальные ионы O^{2-} и Ba^{2+} содержат спаренные электроны, это должно было бы обеспечить появление у BaBiO_3 парамагнитных свойств. Однако, согласно модели работ [139-140], упорядоченное расположение ионов висмута в разной степени окисления +3 и +5 формирует т.н. волну зарядовой плотности, которая порождает непрямую энергетическую щель в электронном спектре BaBiO_3 шириной 200 meV [171], определяющей его тип проводимости как полупроводниковый, что соответствует эксперименту. В зонной структуре BaBiO_3 присутствует также прямая энергетическая щель шириной 2 эВ [172], определяющая его оптические свойства. Ионы Bi^{3+} и Bi^{5+} содержат только

спаренные электроны, что объясняет экспериментально наблюдаемое наличие диамагнитных свойств у BaBiO_3 [173-174] и отсутствие в нем локальных магнитных моментов [175].

Первые работы [176-177] по определению структуры KBaBiO -оксидов были выполнены при исследовании керамических образцов, полученных твердофазным синтезом, т.е. отжигами смесей порошков исходных реагирующих компонентов содержащих калий, барий и висмут. При исследовании методами рентгеновской [176] и нейтронной [177] дифракции, установлено, что KBaBiO -оксиды имеют структуру твердого раствора, выглядящую как частичное замещение ионов бария среднестатистическим образом в его позициях в перовските BaBiO_3 на ионы калия. Представление о структуре твердого раствора KBaBiO -оксидов отражается в распространенном в литературе формульном написании этих оксидов в виде $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$.

По данным нейтронной дифракции при исследовании керамических образцов [3] была построена T-x фазовая диаграмма системы K-Ba-Bi-O (рис.4), из которой видно, что оксиды $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ занимают непрерывный ряд твердых растворов в интервале $0 < x \leq 0.5$.

При комнатной температуре в области малых значений оксиды $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ наследуют моноклинную структуру ($I2/m$) перовскита BaBiO_3 . Далее с увеличением x симметрия повышается до ромбической $Ibmm$. В области значений $x \approx 0.35$ происходит переход в фазу с кубической симметрией $Rm\bar{3}m$ и параметром $a_p \approx 4.35 \text{ \AA}$. Кубическая структура сохраняется вплоть до предела растворимости калия в перовските $x=0.50$ с изменением параметра ячейки по закону Vegarda. При анализе структурных превращений в рамках модели кислородных октаэдров эта цепь превращений выглядит следующим образом. При малых значениях x в кристаллической ячейке оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ с симметрией $I2/m$ присутствуют вращательная и дыхательная деформация кислородных октаэдров, с последней связывается существование разновалентного состояния ионов висмута $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{5+}$. При средних значениях x в ячейке с симметрией $Ibmm$ присутствует только вращательная деформация, что

должно указывать на исчезновение разновалентного состояния ионов висмута. При переходе к кубической фазе $Pm\bar{3}m$ в кристаллической ячейке отсутствуют все виды деформаций кислородных октаэдров.

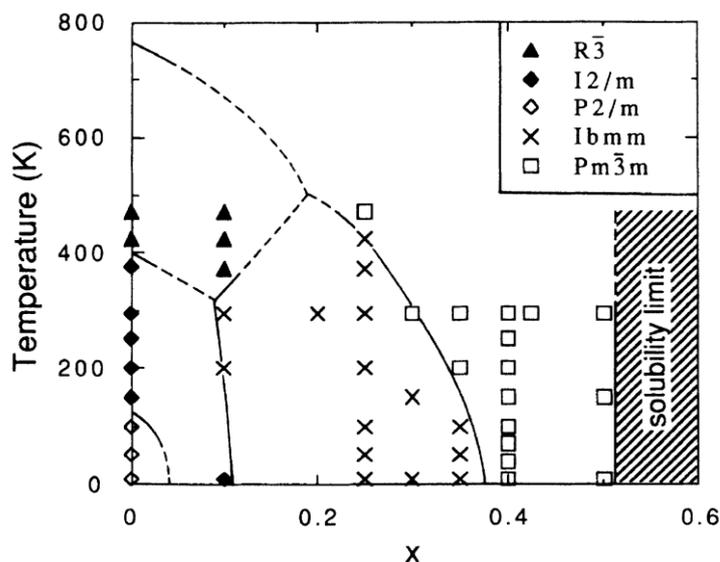


Рис.4. Фазовая диаграмма системы К-Ва-Вi-О содержащей согласно [3] перовскитовый твердый раствор $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ с кристаллической ячейкой различной симметрии: $R\bar{3}$ (No.146) - ромбоэдрическая, $I2/m$ (No.12) и $P2/m$ (No.10) – моноклинные, $Ibm m$ (No.74) – ромбическая, $Pm\bar{3}m$ (No.221) – кубическая. x – содержание калия, предел растворимости калия ($x=0.5$) отмечен штриховой областью.

Сверхпроводящие свойства имеют оксиды $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ с кубической структурой. Они обладают металлическим типом проводимости в нормальном состоянии. Оксиды с меньшим содержанием калия являются диэлектриками и не обладают сверхпроводящими свойствами. Согласно [3], наступление сверхпроводимости при увеличении содержания калия возникает скачком в момент перехода в кубическую фазу, и максимальная критическая температура $T_c=30K$ [3] ($T_c=34K$ [178]) существует как раз вблизи этого перехода. При увеличении содержания калия критическая температура уменьшается.

Структурная модель кубического твердого раствора $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ была впервые предложена для керамических оксидов, полученных по одностадийной, а затем по двухстадийной технологии [179]. Последний тип технологии

обеспечивает получение компактных образцов, однофазных с точки зрения дифракционных методов дальнего порядка. Модель твердого раствора подтверждалась последующими рентгенографическими исследованиями монокристаллических образцов, полученных методом роста из расплава [180-181], а также образцов [182], полученных методом электролиза [183]. Согласно [180] предполагалось даже, что при малом содержании калия он может замещать висмут. Модель твердого раствора была подтверждена результатами нескольких электронно-микроскопических исследований [184-188], т.к. не было обнаружено присутствие сверхструктурных отражений на картинах электронной дифракции, которые могли бы указывать на другую модель структуры. Было показано лишь, что под действием электронного облучения в BaBiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, появляется наведенная сверхструктура, связанная с электронно-стимулированной десорбцией кислорода из этих оксидов и образованием упорядоченного расположения кислородных вакансий.

Представление о сверхпроводящих $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ оксидов как сверхпроводниках с кубической изотропной структурой, полученное в первоначальных структурных исследованиях, послужило основой для интерпретации их физических свойств в большинстве работ. Оно широко цитируется, включено в обзоры, посвященные сверхпроводникам $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [189-190]. В частности, прямым следствием изотропной модели считается объяснение существования металлических свойств у кубической фазы из-за отсутствия в ней волны зарядовой плотности в виде разновалентного состояния ионов висмута $\text{Bi}^{3+}\text{-Bi}^{5+}$ (отсутствие дыхательной деформации кислородных октаэдров), которая могла бы породить энергетическую щель в электронном спектре. В $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ сверхпроводниках наблюдается изотопический эффект [191-192], в туннельных спектрах наблюдаются особенности, связанные с фононами [193]. Эти факты являются основой преобладающей в литературе точки зрения о том, что механизм сверхпроводимости в $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ сверхпроводниках является фононным [194]. Однако в ряде работ [195-196] отмечалось, что корректный учет электрон-фононного взаимодействия не

позволяет объяснить высокие T_c . Механизм сверхпроводимости в $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ может быть связан с зарядовыми флуктуациями [129], обуславливающими существование разновалентных ионов висмута (или кислорода).

Изотропная модель структуры $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ оксидов, а также изотропные или квазиизотропные модели других сверхпроводящих висмутатов $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ [121], $Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ [197], $Sr_{1-x}K_xBiO_3$ [198], $K_{1-x}A_xBiO_3$ ($A=La, Bi, Ca$) [199-200], ставит сверхпроводящие висмутаты в противопоставление купратным сверхпроводникам, имеющим выраженные анизотропные кристаллические структуры со слоевым расположением металл-кислородных плоскостей [201]. Это делает невозможным выработать единый механизм сверхпроводимости в разных классах металл-оксидных сверхпроводников с перовскитоподобной структурой, т.к. сценарий возникновения сверхпроводимости зависит от размерности кристаллической решетки.

Однако на существование такого единого механизма указывает общность ряда фундаментальных свойств висмутатных и купратных сверхпроводников. Во-первых, это одинаковый перовскитоподобный тип их кристаллических структур. Во-вторых, наступление сверхпроводимости как для купратов, так и висмутатов, происходит синхронно с переходом металл-диэлектрик. Общей чертой является то, что исходными родительскими оксидами для перовскитоподобных сверхпроводников являются соединения с электронной нестабильностью, хотя и разной природы, которые не описываются стандартной зонной теорией твердого тела. Для висмутатов исходным родительским оксидом является диэлектрик $BaBiO_3$ с волной зарядовой плотности, для купратов - антиферромагнитный диэлектрик Мотта-Хаббарда [202-203]. В-третьих, для обоих типов сверхпроводников характерны большие величины отношения критической температуры к плотности электронных состояний, что отделяет их от других известных сверхпроводников, не считающихся высокотемпературными: металлов и интерметаллидов [204]. В-четвертых, сходные черты ряда других важных физических свойств, например, туннельных характеристик [205], низкоэнергетичных электронных возбуждений [206],

оптических спектров [207] и т.п. демонстрирующие, что состояние электронной подсистемы, с которым можно связать появление сверхпроводящего состояния, сходно.

Принципиально важно отметить, что по мере продолжения исследований $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ оксидов накопились данные, указывающие на неадекватность модели изотропной кубической структуры для этих оксидов. Мы не обнаружили в литературе какого-либо анализа их взаимосвязи друг с другом, а также обсуждения связи между неадекватностью изотропной модели для $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ и их неоднородностью, а также проблемой описания кристаллических структур купратных сверхпроводников (см. ниже).

Данные об ограниченности изотропной модели для описания структуры $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ можно разделить на две группы. Первая группа указывает на неадекватность изотропной модели косвенным образом, а именно на то, что в синтезируемых оксидах $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ присутствует локальная неоднородность электронных свойств. В работе по нейтронографическому исследованию [3], где была предложена модель твердого раствора, сами авторы отмечали противоречие между диэлектрическими свойствами фазы с ромбической симметрией Ibmm и отсутствием в ней волн зарядовой плотности ионов висмута $\text{Bi}^{3+}-\text{Bi}^{5+}$, т.к. в этой фазе не регистрируется дыхательная деформация кислородных октаэдров. Отсутствие волн зарядовой плотности должно было бы порождать металлические свойства этой фазы с промежуточным содержанием калия, а не полупроводниковые, как это наблюдается экспериментально. Поэтому авторам [3] пришлось предположить существование волн зарядовой плотности в локальном масштабе. На электронную неоднородность оксидов $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ указывают данные работ, показавшие, что: 1) электрическая проводимость сверхпроводящих образцов (в том числе и находящихся далеко от концентрационного перехода диэлектрик-металл) в нормальном состоянии может быть описана только в рамках двухкомпонентной модели из металлической и полупроводниковой составляющей [208-210]; 2) оптические свойства сверхпроводящих образцов формируются из свойств собственно

сверхпроводящей фазы и полупроводниковой компоненты [211]. Логично предположить, что электронная неоднородность является следствием структурной и химической неоднородности. Однако существование структурной неоднородности в синтезированных оксидах $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ не было зафиксировано структурными методами дальнего порядка: нейтронной и рентгеновской дифракцией, и даже методом с наибольшей разрешающей способностью – просвечивающей электронной микроскопией. Было обнаружено лишь наличие химической неоднородности в масштабах десятков и сотен микрон, в частности, при росте кристаллов $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ методом электролиза [212-217]. Существование такой неоднородности связывается со сложностью технологии синтеза сверхпроводящих оксидов [218].

Исходя из разрешающей способности метода просвечивающей электронной микроскопии, можно сделать оценку масштаба неоднородности в $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ сверхпроводниках. Детектирование неоднородности наименьшего размера, случайно расположенной в структуре образца, возможно при минимальной просвечиваемой толщине. При больших толщинах неоднородности в структуре будут перекрываться, их невозможно отдельно разрешить. Для просвечивающей электронной микроскопии минимальная просвечиваемая толщина составляет несколько нанометров. Поэтому размер неоднородностей, которые не обнаруживаются при электронно-микроскопическом исследовании, не может превышать несколько нанометров.

Вторая группа экспериментальных данных прямо указывает на неадекватность изотропной кубической модели для $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ сверхпроводников. Это данные, полученные различными методами исследования ближнего порядка. Так согласно данным, полученным методом рамановской спектроскопии [219-220], анализом парной функции распределения (PDF), восстанавливаемой из спектров порошковой нейтронной дифракции [221-222], анализом протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) [223-226], структура сверхпроводящих оксидов $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ локально, т.е. в первой координационной сфере, не является

кубической. Для $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ размер первой координационной сферы составляет менее 1 нанометра. Однако возможности методов ближнего порядка практически не позволяют реконструировать структуру на расстояниях далее, чем первая координационная сфера.

Альтернативное к модели изотропного твердого раствора представление о структуре сверхпроводящих оксидов системы К-Ва-Ві-О было предложено в работах [4-5]. Согласно главной идее работы [4], все сверхпроводящие оксиды принадлежат единому перовскитоподобному гомологическому ряду $A_mB_{m+n}O_y$ ($A_{m+n}B_mO_y$), где $A = Ba, Ca, Sr; Ln$; $B = Bi, Cu; Tl, Pb$; $m = 1, 2; \dots$, $n = 0, 1, 2, \dots$. В кристаллической структуре членов этого ряда элементы А и В занимают разные позиции. Было предположено также, что сверхпроводящие оксиды, включая оксиды системы К-Ва-Ві-О, являются интеркалированными соединениями. Из этого предположения вытекает, что в системе Ва-Ві-О должны существовать т.н. матричные оксиды перовскитового ряда $Ba_mBi_{m+n}O_y$. Гипотетическая структура членов этого ряда характеризуется как катионно-упорядоченная с наличием сверхструктуры в виде упорядоченных металл-кислородных плоскостей ионов бария и висмута: плоскостей ВаО, одинарных плоскостей BiO_2 и сдвоенных плоскостей $BiO-BiO$. Образование сверхпроводящих КВаВіО-оксидов выглядит как процесс интеркаляции (вхождения) ионов калия между сдвоенными висмут-кислородными плоскостями. Из представления о механизме интеркаляции вытекает, что калий должен занимать в кристаллической решетке свои позиции, отличные от позиций бария. Поэтому КВаВіО-оксиды должны иметь катионно-упорядоченную структуру. Структура сверхпроводящих КВаВіО-оксидов наследует слоевую природу структур матричных оксидов ряда $Ba_mBi_{m+n}O_y$ в виде чередования калий-, барий- и висмут-кислородных слоев. О возможности процесса интеркаляции свидетельствуют данные работ [227-229], где наблюдалось образование сверхпроводящих КВаВіО-фаз при контакте двойных оксидов бария-висмута состава $Ba_2Bi_3O_y$ и $BaBi_2O_y$ с расплавом КОН, отмечался обратимый характер процесса входа-выхода ионов калия в двойные оксиды бария-висмута.

Возможность существования упорядочения в сверхпроводниках $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ высказывалась в отдельных других работах. В [230] предполагалось существование катионно-упорядоченных фаз, имеющих кубическую структуру. В [231-234] высказывалось возможность упорядочения носителей в реальном пространстве без наличия катионного упорядочения. Такое упорядочение приводит к существованию волн зарядовой плотности в сверхпроводящем состоянии.

Два подхода к описанию кристаллической структуры $KBaBiO$ -оксидов - модель твердого раствора и модель катионного упорядочения принципиально различаются с кристаллохимической точки зрения. Согласно модели твердого раствора, ионы бария и калия размещаются в решетке оксидов $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ в различных кристаллических ячейках в кристаллографически одинаковых позициях случайным образом. При этом кислородное окружение вокруг них предполагается одинаковым и соответствующим кислородной координации иона бария в перовските $BaBiO_3$ в виде кубооктаэдра с координационным числом 12. В рамках модели перовскитового твердого раствора для ячеек с ионами бария нет нарушений химических связей барий-кислород. Однако для ячеек с ионами калия ситуация другая. Калий в них находится в необычной для него кислородной координации. Известное соединение $KBiO_3$ не имеет перовскитовой структуры, калий имеет в нем координацию с окружающими ионами кислорода в виде несимметричного октаэдра с наличием еще одного кислорода [235]. Поэтому ион калия и окружающие его ионы кислорода в $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ образуют электронный дефект. В существовании в кристаллах электронных дефектов различной природы связанных, например, с термически активированными вакансиями и межузельными атомами, легирующими атомами и др., нет ничего необычного. Однако разница между этими дефектами и дефектами в гетеровалентном твердом растворе заключается в том, что концентрация первых на порядки величин меньше, чем концентрация дефектов в твердом растворе $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), в котором какая-то значимая часть всех кристаллических ячеек содержит электронный дефект.

В рамках модели упорядочения гетеровалентные ионы (калия и бария) занимают разные кристаллографические позиции и могут иметь характерные для себя координации ионов кислорода. Это благоприятно для ковалентной составляющей связей металл-кислород и должно быть энергетически выгодным. Напротив, существование твердого раствора выглядит затратным с энергетической точки зрения. Однако если основываться только на известных литературных данных, полученных структурными методами дальнего порядка, то можно заключить о существовании только твердых растворов в системах Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O (и во многих других гетеровалентных металл-оксидных системах также). Разрешение этого противоречия и выявление причины существования материалов с кажущейся структурой твердого раствора являлось одной из главных целей данной работы.

Для полноты анализа литературных данных по сверхпроводникам $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ следует отметить, что был выполнен ряд исследований по их получению в пленочном виде методами магнетронного и лазерного напыления [236-240]. Интерес к получению пленок $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ сверхпроводников обусловлен тем, что они имеют относительно большую длину когерентности (~10 нм), которая благоприятна для создания сверхпроводящих электронных приборов, работающих на эффекте Джозефсона. Было установлено, что кристаллическая структура $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ сверхпроводников в пленочной форме соответствует таковой для объемных образцов.

Очень важно отметить, что сверхпроводники $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ обнаруживают сходство с купратными сверхпроводниками в отношении существования структурной и электронной неоднородности. Через 10 лет после открытия высокотемпературной сверхпроводимости было осознано, что купраты имеют неоднородную структуру. Исследования неоднородной структуры купратов активно продолжаются в настоящее время. Т.к. купратные сверхпроводники изучаются большим числом исследователей, это позволило получить значительный объем информации, указывающий на их неоднородное состояние. Также как и для $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ сверхпроводников, структурными методами

исследования ближнего порядка было выявлено, что локальная кристаллическая структура купратов не соответствует хорошо известным моделям, полученным с помощью структурных методов исследования дальнего порядка [241-251]. Т.к. купраты обладают резко анизотропной слоевой структурой, то их монокристаллы легко расщепляются вдоль плоскостей со слабой внутрикристаллической связью. Это позволяет приготавливать атомно-гладкие поверхности и применять метод сканирующей туннельной микроскопии, обеспечивающий разрешение на атомном уровне. Метод туннельной микроскопии свободен от ограничения метода просвечивающей электронной микроскопии связанного с необходимостью сквозного прохождения электронов через образец, который может быть неоднороден на пути электронного пучка. В результате туннельных исследований были получены убедительные доказательства существования электронной неоднородности сверхпроводников системы Y-Ba-Cu-O и системы Bi-Sr-Ca-Cu-O в масштабе несколько нанометров (нанометровая неоднородность) [252-257]. Такой пространственный масштаб неоднородности согласуется с разрешающей способностью метода просвечивающей электронной микроскопии для исследования неоднородных материалов.

Многие экспериментальные и теоретические работы показывают, что физические свойства сверхпроводящих купратов определяются наличием нанометровой неоднородности [258-269]. Причины существования этой неоднородности до сих пор не установлены. Попыткой объяснения является гипотеза электронного фазового разделения [269], в которой предполагается, что носители тока могут локально концентрироваться, обедняя при этом окружающие области.

В литературе отсутствует критический анализ о том, что существует взаимосвязь между существованием нанометровой электронной неоднородности и проблемой выявления их истинной кристаллической структуры. Среди сверхпроводящих купратных систем имеются системы, например, La-Sr-Cu-O, Nd-Ba-Cu-O и ряд других, в которых полагается

существование гетеровалентных твердых растворов. Такие системы прямо аналогичны системе Ва-К-Ві-О. Для других систем, например, Y-Ва-Cu-O, Ві-Sr-Ca-Cu-O, явного существования твердых растворов не наблюдается, т.к. в предложенных кристаллических моделях оксидов таких систем разновалентные ионы занимают разные позиции. Однако для таких систем весьма характерно, что их точный катионный состав не соответствует дискретным катионным соотношениям исходя из идеальных моделей кристаллической структуры. Например, для известного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_y$ системы Y-Ва-Cu-O такое отношение должно быть 1:2:3, в то время как в реальных образцах наблюдается отклонение от этого отношения [270]. Аналогично, для сверхпроводника $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ системы Ві-Sr-Ca-Cu-O должно наблюдаться соотношение катионов 2:2:1:2, в то время как в синтезированных образцах оно этому не соответствует [271]. Это означает, что для таких систем как Y-Ва-Cu-O и Ві-Sr-Ca-Cu-O также имеет место катионное разупорядочение. Возможность существования твердого раствора в системе Y-Ва-Cu-O обсуждалась в работе [272].

Из выше изложенного следует, что исследования в данной работе оксидов системы Ва-К-Ві-О имеют широкую общность. Они важны для купратных сверхпроводящих систем, а также для других систем с наличием гетеровалентных твердых растворов.

Для завершения литературного обзора необходимо рассмотреть известные данные о богатой барием части системы Ва-Ві-О. Эти работы появились уже после открытия сверхпроводимости КВаВіО-оксидов и были продиктованы интересом к структурам родственных к ним оксидов. В работе [2] путем многостадийного отжига в атмосфере кислорода был синтезирован и исследован методом порошковой рентгеновской дифракции ряд перовскитоподобных оксидов $Ba_{1+x}Bi_{1-x}O_{3-y}$ при $0 \leq x \leq 0.5$ (Ва:Ві = 1:1-3:1). В работе [273] был синтезирован один состав Ва:Ві=2:1, который мог иметь разную симметрию и даже демонстрировать наличие упорядочения в зависимости от режима его получения [274]. В работе [275] синтезирован ряд

оксидов $\text{Ba}_{2+x}\text{Bi}_{2-x}\text{O}_{6-y}$ при $x=0.22-0.67$ ($\text{Ba}:\text{Bi}=1:1.25-2:1$), который был исследован методом нейтронной дифракции. Авторы работ сделали одинаковый вывод, что синтезированные образцы всех составов являются однофазными и структура оксидов является твердым раствором, производным от структуры перовскита BaBiO_3 , когда ионы бария делят с ионами висмута совместные позиции среднестатистическим образом в соответствии с составом оксида. Т.к. метод нейтронной дифракции позволяет лучше диагностировать кислородную подрешетку, то авторы [275] полагали, что им удалось уточнить параметры определяемой структуры, а именно, ионы бария при малых значениях параметра x занимают позиции ионов висмута Bi^{3+} , а при больших значениях x – позиции ионов Bi^{5+} . С увеличением x симметрия решетки повышается от моноклинной ($I2/m$) до ромбоэдрической ($R3c$), а затем до кубической ($Fm3m$).

1.4. Выводы к Главе 1.

Подводя итоги анализа литературы можно сделать следующие выводы.

По системе К-Ва-Vi-O. Несмотря, казалось бы, на энергетическую выгодность образования оксидов с упорядоченной структурой в этой системе были синтезированы только оксиды со структурой твердого раствора, в том числе и сверхпроводящие КВаViO-оксиды. Согласно исследованиям, выполненным с использованием структурных методов изучения дальнего порядка, сверхпроводящие КВаViO-оксиды имеют изотропную кубическую структуру, резко контрастирующую с анизотропной структурой купратных сверхпроводников. Это фактически делает невозможным предложить существование в обоих классах сверхпроводников единого механизма сверхпроводимости, несмотря на очевидное сходство их фундаментальных физических свойств. Структурные методы исследования ближнего порядка не подтверждают, однако, изотропную модель структуры сверхпроводящих КВаViO-оксидов. Существенно важно, что с этим выводом взаимосвязаны результаты измерений физических свойств КВаViO-оксидов, указывающие на наличие в них внутренней электронной неоднородности. Масштаб этой неоднородности находится в пределах не более несколько нанометров. Причина существования нанометровой неоднородности как КВаViO-оксидов, так и купратных сверхпроводников, неизвестна.

По системе Ва-Vi-O. В этой системе также полагается существование широких областей твердых растворов, как в области богатой висмутом, так и в области богатой барием. Энергетический аргумент относительно, казалось бы, выгодности образования упорядоченных оксидов в такой же степени относится и к системе Ва-Vi-O. Система Ва-Vi-O содержит на один компонент меньше и является технологически более простой в сравнении с системой К-Ва-Vi-O. Существование, по-видимому, общих причин образования оксидов со структурой твердого раствора можно получить при исследовании системы Ва-Vi-O. Затем полученный опыт и знания использовать для исследования системы К-Ва-Vi-O.

По методам структурных исследований. Просвечивающая электронная микроскопия использовалась только в очень малом числе работ, посвященных исследованию оксидов отдельных составов. В некоторых из этих работ было обнаружено наличие упорядоченного состояния, которое не регистрировалось при рентгенографическом и нейтронографическом исследованиях.

Эти выводы позволяют сформулировать цель работы:

провести исследование структуры оксидов систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O, синтезируемых по различным процедурам в широком диапазоне составов, методом просвечивающей электронной микроскопии. В ходе выполнения исследований целесообразно применять разные методики просвечивающей электронной микроскопии для решения различных задач: аналитические - для определения состава исследуемого оксида, дифракционные - для детектирования наличия и типа сверхструктурных отражений, необходимых для построения моделей сверхструктуры, высокоразрешающие - для прямого наблюдения кристаллической решетки и проверки моделей атомной структуры.

Глава 2. Методические вопросы.

2.1. Синтез оксидов систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O.

Образцы оксидов синтезировались в лаборатории химических основ технологии сложных оксидов Института физики твердого тела РАН (рук. лаб. д.х.н. Клинкова Л.А.).

Оксиды системы Ва-Vi-O приготавливались из смесей исходных компонентов керамическим способом в двух вариантах: без плавления (метод “снизу”) и с плавлением (метод “сверху”). В качестве исходных барий-содержащих компонентов использовались разные типы веществ: оксид бария BaO_2 (“ч.д.а.”), азотнокислый барий $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (“х.ч.”) и углекислый барий BaCO_3 (“х.ч.”). Первые два вещества (BaO_2 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) содержат избыточный кислород в сравнении с BaCO_3 , который влияет на кинетику протекания реакции, а также на состав продуктов синтеза. В качестве висмут-содержащего компонента использовался оксид висмута Bi_2O_3 (“х.ч.”). Смеси исходных веществ гомогенизировались в виде порошка. Далее из порошка под давлением 200 кГс/см^2 приготавливались таблетки массой обычно около 5 г.

В варианте без плавления, таблетки ступенчато отжигались с повышением температуры в течение от нескольких часов до нескольких суток. Отжиг проводился в алундовых (Al_2O_3) тиглях. Лишь в ограниченном числе экспериментов при синтезе богатых висмутом оксидов использовались платиновые тигли. Отжиг проводился на воздухе (парциальное давление кислорода $p(\text{O}_2)=0.21$ атм), в атмосфере аргона (остаточное давление кислорода $p(\text{O}_2)=0.01$ атм) или кислорода ($p(\text{O}_2)=1$ атм), в горизонтальной трубчатой печи сопротивления, оснащенной регулятором температуры РИФ-101. Температуру измеряли Pt-Pt/Rh термопарой с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Применялись различные способы охлаждения синтезированного продукта: охлаждение на воздухе вместе с выключенной печью, охлаждение в рабочей атмосфере, закалка на медный блок, охлаждаемый проточной водой, закалка в жидкий азот. При

керамическом способе продукт синтеза представлял собой таблетку, стоящую из смеси мелких кристаллов размерами несколько десятков микрон.

При расплавном варианте синтеза, таблетка плавилась полностью или частично, выдерживалась в состоянии плавления для гомогенизации в течение короткого времени (0.5 ч) и далее быстро охлаждалась (7 град/мин) до температуры солидуса во избежание взаимодействия расплава с материалом тигля и образования алюмината бария $BaAl_2O_4$. После затвердевания, охлаждение до требуемой температуры проводилось с обычной скоростью (3 град/мин) с последующей закалкой. В полостях (кавернах) таблетки могли образовываться монокристаллы отдельных фаз размерами в сотни микрон.

Оксиды систем К-Ва-Ви-О синтезировались керамическим способом и методом электролиза. При керамическом способе использовались смеси трех типов: 1) BaO_2 , Bi_2O_3 и KNO_3 (“х.ч.”); 2) $Ba(NO_3)_2$, Bi_2O_3 и KNO_3 ; 3) двойных оксидов $Ba_mBi_{m+n}O_y$ (которые заранее приготавливались описанными выше способами) и KNO_3 . Смеси гомогенизировали, прессовали, помещали в горячую печь (300°C), нагревали до высокой температуры (до 800°C) и отжигали на воздухе или в атмосфере аргона в течение короткого времени (1 ч) во избежание потери калия за счет сублимации его оксидов. Для получения сверхпроводящих свойств у несверхпроводящего продукта высокотемпературного синтеза, его подвергали дополнительному отжигу в атмосфере кислорода при более низкой температуре (450°C, 1-2 ч). После удаления из печи, закалку проводили аналогичными способами, как и оксидов систем Ва-Ви-О.

При синтезе методом электролиза исходными веществами служили $KOH \cdot 0.55H_2O$ (“ч.”), $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (“ч.”) и Bi_2O_3 . Добавляя $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в насыщенный висмутом расплав KOH , находящийся во фторопластовом тигле при температуре 200-400°C, получали различное соотношение Ва/Ви в расплаве (0.6-7.2 моль Ва/моль Ви). Процесс электролиза проводили с использованием платиновых электродов при силе тока 5.3 и 8 мА. Выращенные на аноде кристаллы извлекали из расплава, и, отделив от анода, отмывали от расплава в этиловом спирте в ультразвуковой ванне. При синтезе методом электролиза

выращенная буля состояла из монокристаллов оксидов размерами вплоть до 1-2 миллиметров. В зависимости от катионного состава расплава, были получены как несверхпроводящие K₂BiO-оксиды разной структуры и состава, так оксиды, сразу демонстрирующие сверхпроводящие свойства без дополнительного отжига в атмосфере кислорода.

2.2. Приготовление образцов для исследования в электронном микроскопе.

Электронно-дифракционные исследования и наблюдения структуры при малом и среднем увеличении проводили при ускоряющем напряжении 100 кВ в просвечивающих электронных микроскопах JEM-100CX и JEM-2000FX фирмы JEOL (Япония). Съемку картин электронной дифракции и одновременный элементный анализ выполняли в микроскопе JEM-2000FX, оборудованном аналитической системой рентгеновского энергодисперсионного анализа AN10000/95S фирмы Link Analytical (Великобритания). Высокоразрешающие электронно-микроскопические исследования проводили в электронных микроскопах JEM-4000EX (JEOL) и H-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющих напряжениях 400 и 300 кВ соответственно.

Специалистам, работающим в области просвечивающей электронной микроскопии, хорошо известно, что стадия приготовления образцов для исследования в микроскопе является критически важной, т.к. от качества образцов зависит, будет ли получена необходимая информация. Общие требования к образцу для электронно-микроскопического исследования включают следующее:

- 1) Образец должен быть достаточно тонким для прохождения электронов без существенной потери их исходной энергии. В противном случае, из-за хроматической абберации объективной линзы прошедшие электроны не фокусируются согласованным образом в плоскость регистрации, что приводит к размытию изображения и возрастанию фона и, в конечном итоге, к полной потере контраста на изображении и дифракционной картине. Для электронов с

энергией 100-400 кВ толщина образцов пригодных для просмотра зависит от атомного номера и составляет до $\approx 10^4$ Å для легких элементов и до $\approx 10^3$ Å для тяжелых. Ограничение на толщину образцов существенно строже для наблюдения изображений картин высокого разрешения, а именно, область толщин, при которых может допускаться надежная интерпретация таких изображений, ограничена пределом $\approx 10^2$ Å.

2) Тонкий образец должен адекватно отражать структуру и состав объемного материала, из которого он приготовлен. Т.е. процедура приготовления не должна вызывать каких-либо изменений (артефактов) в исходном образце.

3) Образец достаточной толщины и без артефактов должен быть приготовлен так, при его исследовании была получена необходимая информация. Такое требование часто связано с соответствием геометрии образца задаче исследования.

Исследованные в данной работе оксиды калия-бария-висмута, как и многие другие оксиды, являются хрупкими материалами. Наиболее простой и распространенной методикой приготовления образцов из таких материалов для исследования в электронном микроскопе является процедура, состоящая из двух этапов: 1) изготовление поддерживающей подложки; 2) приготовление суспензии, содержащей взвешенные частицы оксида микронных размеров, и нанесение капель суспензии на поддерживающую подложку [276]. Обычно в качестве поддерживающей подложки используют тонкие углеродные пленки.

В данной работе в зависимости от вида решаемой задачи применялись три варианта приготовления образцов по такой методике, разработанных с использованием оригинальных приемов.

2.2.1. Приготовление образцов для дифракционных и аналитических исследований.

Для исследования структуры оксидов по картинам электронной дифракции и одновременного определения катионного состава по спектрам

характеристического рентгеновского излучения в работе была предложена и реализована идея использовать в качестве поддерживающих подложек углеродные пленки с большой неразрывной просвечиваемой областью. Пленки переносили на стандартные сетки медные сетки диаметром 3 мм для электронно-микроскопических исследований с проделанным в сетках отверстием размером ≈ 1 мм. Размер этого отверстия значительно превышает размер ячеек стандартных сеток с наиболее крупными ячейками. Отверстия формировались в сетках с помощью сверл малого диаметра. Углеродная подложка формировались захватом углеродной пленки, плавающей на поверхности воды после ее отделения с поверхности монокристалла NaCl, на который углеродная пленка осаждалась электродуговым способом в вакууме.

Преимущество углеродной подложки с большой единой областью в сравнении с подложкой, лежащей на обычной сетке, обусловлено двумя причинами. 1) Спектры характеристического рентгеновского излучения от частиц внутри большой области имеют значительно меньший уровень фона, т.к. уменьшается число рассеянных электронов от образца на ячейки сетки. Вследствие этого уменьшается рентгеновское излучение от медной сетки, падающее на частицу и вызывающее эффект паразитной флуоресценции. Это позволяет более точно измерять катионный состав. 2) Большая область позволяет проводить наблюдения дифракционных картин в разных зонах в очень широком угле наклонов вследствие уменьшения эффекта перекрытия наблюдаемой области краями ближайших ячеек сетки.

Трудностью изготовления подложек с большим размером просвечиваемой области является необходимость точного подбора толщин углеродной пленки и выбора вещества жидкого носителя (диспергирующая среда) для создания суспензии. Дело в том, что подложка с большой единой областью имеет большую склонность к разрыву в сравнении с подложкой на сетке с мелким размером ячейки. Разрыв может происходить как на стадии высыхания углеродной пленки после ее захвата с поверхности воды, так и в процессе испарения носителя суспензии. Экспериментально было установлено, что в

качестве диспергирующей среды лучше всего подходят гексан и гептан, которые обладают малой энергией поверхностного натяжения. Также, они химически не взаимодействуют (особенно гептан) с оксидами систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O. Было установлено, что оптимальная толщина углеродных пленок для подложек с большим размером находится в пределах 150-200 Å. Подложки с меньшей толщиной обладают большей склонностью к разрыву, а с большей толщиной дают на дифракционных картинах заметное диффузное гало от квазиаморфной структуры подложки.

2.2.2. Приготовление образцов для наблюдения изображений высокого разрешения.

Стандартной подложкой для наблюдения изображений высокого разрешения частиц являются т.н. дырчатые углеродные пленки [276]. Обычно дырчатые подложки изготавливают в две стадии. Вначале изготавливают дырчатую пленку из органического носителя, типа формвара. Затем на нее напыляют тонкий (≈ 50 Å) углеродный слой для придания пленке способности проводить электрический ток и не допускать появления локальной зарядки поверхности. Такие пленки относительно неустойчивы в процессе электронно-микроскопического наблюдения в режиме высокого разрешения, когда сильно сфокусированный пучок высокой интенсивности вызывает локальный разогрев, т.к. органический носитель имеет слабую теплопроводность.

В данной работе изготавливались дырчатые пленки, которые имели высокую прочность и обеспечивали устойчивость при электронно-микроскопическом исследовании. Процедура изготовления пленок состояла из трех этапов. На первом этапе изготавливались дырчатые пленки на основе раствора цапонового лака в ацетоне с добавлением небольшого количества глицерина. Раствор этих компонентов наносился на наклонную стеклянную подложку. Заготовки диаметром 3 мм формировались на стеклянной пластине, отделялись от пластины в водной среде и захватывались на медные сетки. Далее на органические дырчатые подложки осаждался толстый (≈ 500 Å) слой

углерода (второй этап). Третьим этапом был перенос осажденных подложек на ткань смоченную ацетоном, что приводило к растворению цапонового лака с сохранением углеродной пленки. Конечным продуктом были дырчатые пленки, состоящие только из аморфного углерода без составляющей из органического материала. Они были устойчивы в ходе высокоразрешающих электронно-микроскопических исследований.

2.2.3. Приготовление образцов для исследования оксидов с сильно анизотропной структурой.

Как известно, для выявления кристаллической структуры вещества по картинам электронной дифракции в просвечивающем микроскопе в стандартном режиме выделенного поля необходимо получение дифракционных картин в различных зонах. Каждая картина отвечает сечению обратного пространства поверхностью близкой к плоской. Различные дифракционные зоны наблюдаются при наклонах образца в держателе микроскопа, который имеет, однако, ограниченный диапазон углов наклонов. Поэтому зоны, отстоящие друг от друга на большие углы (близко к 90°), как правило, невозможно наблюдать для одной и той же исследуемой области частицы. В электронном микроскопе с держателем образца, обеспечивающем наклоны $\pm 60^\circ$, наблюдения одной и той же частицы в крайних положениях углов наклона обычно не удается из-за того, что в одном из крайних положений область наблюдения либо перекрывается краем сетки, либо становится очень малой.

При исследовании структуры веществ с малой степенью анизотропии, зоны, отстоящие на большие углы, можно наблюдать на разных частицах, т.к. в процессе размалывания изотропных материалов не происходит раскалывания кристаллитов только по какой-то выделенной плоскости.

Противоположная ситуация реализуется для резко анизотропных веществ со слоевой структурой. Их кристаллы всегда раскалываются вдоль плоскостей перпендикулярных к слоевому направлению, и образовавшиеся малые частицы имеют пластинчатую форму. При приготовлении образцов по выше описанным

методикам, пластинчатые частицы прикрепляются развитой поверхностью к плоской поверхности углеродных мембран. В результате можно наблюдать только дифракционные картины в зоне перпендикулярной к поверхности частиц и в зонах, отстоящих от нее максимум на $40-60^\circ$. Зоны, в которой ось анизотропии лежит в плоскости изображения и показывающие тип слоевой упаковки, недоступны для наблюдения. По этой причине во многих работах, посвященных исследованию пластинчатых кристаллов, приводятся только картины электронной дифракции перпендикулярные слоевой структуре.

В литературе описана достаточно сложная методика исследования частиц анизотропных материалов. По этой методике порошок из частиц замешивают с отвердевающей эпоксидной смолой. Далее после механического и ионного утонения получают прозрачные для электронно-микроскопического исследования участки образца, в которых могут находиться частицы с нужной ориентацией. Кроме сложности, принципиальным недостатком этой методики для исследования многих оксидов является применение процедуры ионного утонения, которая может вызвать деградацию структуры исследуемого материала.

В данной работе была разработана следующая процедура для наблюдения дифракционных зон от оксидов системы Ва-Vi-O с сильно анизотропной структурой, которые недоступны при приготовлении образцов по стандартной процедуре. Выбиралась сетка с минимальным размером ячеек. Готовилась суспензия с большой плотностью частиц, капли которой наносились на сетку. При электронно-микроскопическом исследовании осуществлялся просмотр частиц прикрепленных к боковой поверхности ячеек сетки. В ходе просмотра находились частицы с ориентацией, когда ось анизотропии лежала в плоскости изображения или вблизи нее и была, таким образом, доступна для наблюдения. Такие частицы встречались в соотношении 1:10-1:30 от числа просмотренных, что отражает, по-видимому, частоту случайной выборки этой ориентации среди возможных. Вероятно, что такая же выборка характерна и для методики с использованием отвердевающих смол и ионного утонения.

2.3. Определение катионного состава оксидов при исследовании в электронном микроскопе.

Определение катионного состава проводилось с помощью методики рентгеновского энергодисперсионного анализа, основанного на использовании характеристического излучения [277]. Главное преимущество элементного анализа в просвечивающем электронном микроскопе – это уникальная возможность прямого сопоставления изображения или дифракционной картины исследуемого образца с его элементным составом. Это принципиально важно для исследования неоднородных и многофазных образцов, каковыми очень часто являются образцы оксидов металлов переменной валентности.

Si(Li) кристалл-анализатор аналитической системы AN10000/95S (Link Analytical), использовавшейся в работе, закрыт тонким (~7.5 микрон) бериллиевым окном, не пропускающим линии характеристического рентгеновского излучения элементов до натрия. Поэтому в работе определялся только катионный (K/Ba/Bi) состав оксидов. Кислородное содержание оксидов оценивалось по соотношению в структуре разновалентных ионов висмута, которое, в свою очередь, определялось химическим методом титрования (в совместных с другими авторами работах).

Процедура определения катионного состава состояла из двух этапов: 1) экспериментальный набор рентгеновских спектров на совокупности исследуемых частиц числом не менее 10 и вплоть до 50-100; 2) расчет атомного соотношения элементов для каждого спектра и их усреднение для одинакового типа дифракционной картины.

Пример рентгеновского спектра, обычно набиравшихся в диапазоне энергий 0-20 кэВ, показан на рис.5а. В этом диапазоне находятся рентгеновские пики К-линий калия, L-линий бария и М-линий висмута. Как видно на рис.5, в спектре присутствуют К-линии меди. Они появляются из-за рассеяния электронов на медных сетках и на держателе образца. Хотя пики меди напрямую не перекрываются с пиками анализируемых элементов, они возбуждают М-линии висмута, К-линии калия и L-линии бария, имеющих

меньшую энергию, что вызывает эффект паразитной флуоресценции. Это показывает необходимость изготовления специальных подложек с большой просвечиваемой областью для минимизации возбуждения рентгеновских линий меди. Наборы рентгеновских спектров всегда проводились: а) на тонком крае образца, с которого наблюдалась картина электронной дифракции, и б) при одних и тех же (нулевых) углах наклона держателя микроскопа относительно рентгеновского детектора. Это минимизировало систематическую ошибку измерения состава, вычисляемого из интенсивностей рентгеновских пиков на основе приближения тонкого образца (см. ниже). Пространственный размер области, с которой возбуждалось рентгеновское излучение, формировался сжатием падающего пучка конденсорной линзой микроскопа и составлял 0.5-2 микрон, т.е. фактически был равен размеру области формирования дифракционной картины.

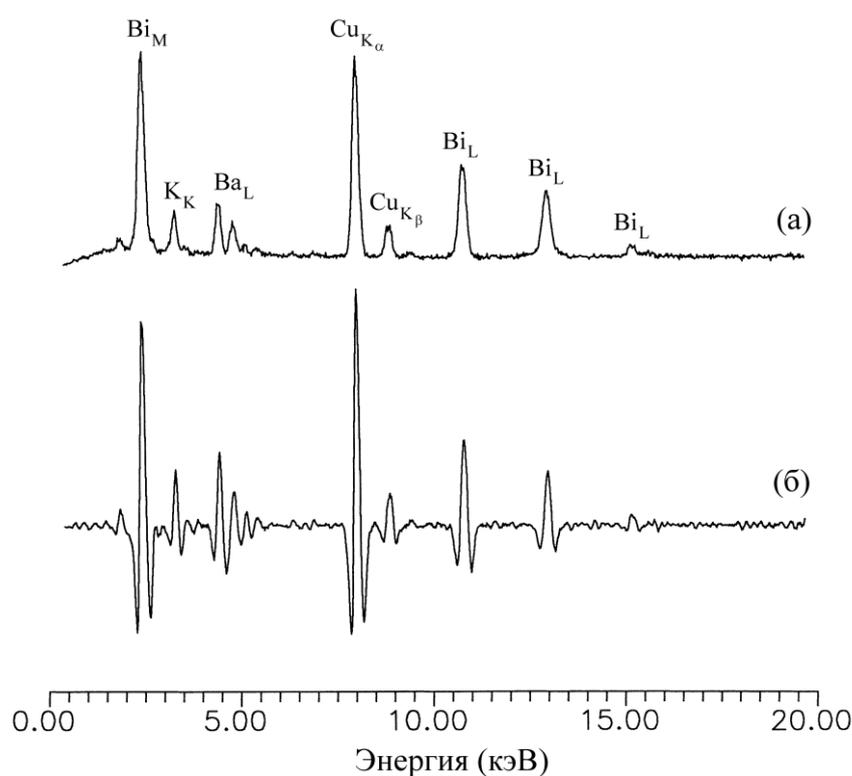


Рис.5. (а) Исходный рентгеновский спектр от частицы K_2BaBiO -оксида. Присутствие в спектре медного пика обусловлено попаданием рассеянных электронов на поддерживающую медную сетку и держатель образца. (б) Тот же спектр, подвергнутый процедуре цифрового фильтрации

Набираемые спектры записывались на жесткий диск аналитической системы и с помощью гибкого диска переносились на персональный компьютер. Для чтения формата рентгеновских файлов аналитической системы AN10000/95S и расчета концентраций элементов автором работы были написаны программы для персонального компьютера на языке FORTRAN. Процедура расчета состава требует выделения чистого (без фона) сигнала рентгеновских линий элементов. Этот процесс осуществлялся на основе алгоритма цифрового фильтрования фона [277].

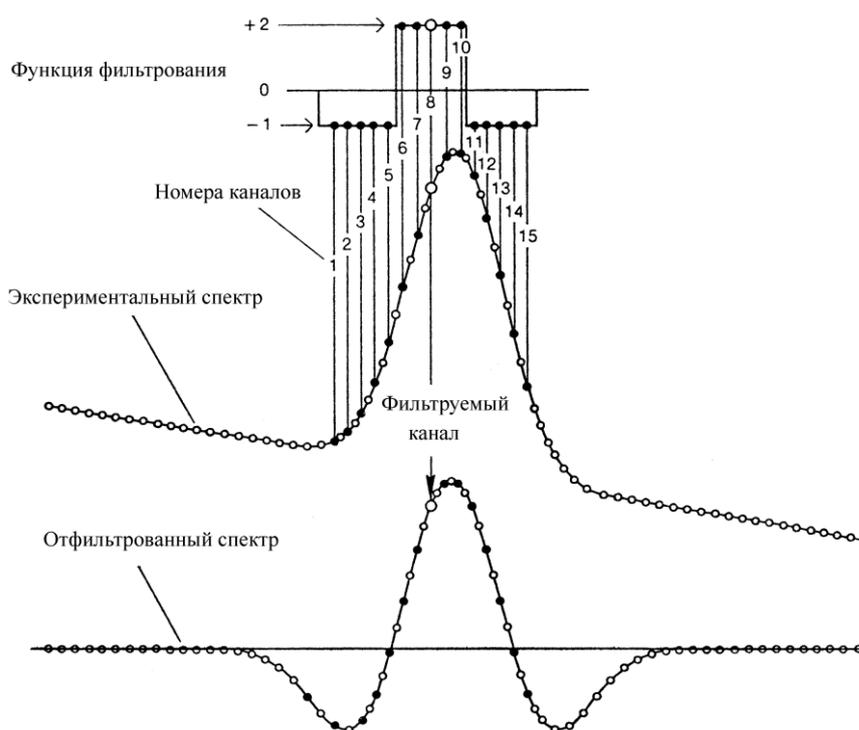


Рис.6. Схема метода цифрового фильтрования, использовавшегося в работе для выделения чистой (без фона) интенсивности рентгеновских пиков.

Схема этого метода приведена на рис.6. Средняя кривая показывает экспериментальный рентгеновский спектр, который представляет собой наложение сигнала рентгеновского пика и медленно меняющегося фона, который может быть приблизительно аппроксимирован в виде линейной функции. Кружки на спектре отображают каналы анализатора, куда записывается число зарегистрированных импульсов. Наверху изображена функция цифрового фильтрования с 15 каналами в виде ступенек со значениями

-1 и +2, образующим форму шляпки: для каналов 1-5, 11-15 значение функции равно -1, для каналов 6-10 значение функции равно +2. Для получения отфильтрованного спектра, в каждом канале экспериментального спектра считается сумма произведений числа импульсов в канале на значение функции фильтрации, причем фильтруемый канал находится посередине функции фильтрации в канале 8. Сумма делится на общее число каналов функции фильтрации (равное 15). Результат цифрового фильтрации представлен на нижней кривой. Видно, что фоновая составляющая экспериментального спектра обращается в постоянное значение (нуль). Величиной сигнала является сумма отфильтрованных значений рентгеновского пика в энергетическом окне, минимальная ширина которого выбирается таким образом, чтобы сумма положительных и отрицательных значений была равна нулю для спектра с образца, не содержащего калибруемый элемент. Пример цифрового фильтрации экспериментального спектра представлен на рис.5, где нижняя кривая (б) показывает отфильтрованный профиль спектра с частицы КВаВиО-оксида.

Расчет катионного состава проводился в рамках приближения тонкого образца по соотношениям Клиффа-Лоримера [278-279]:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (2.1)$$

где C_A и C_B – весовые проценты элементов А и В в анализируемом объеме, I_A и I_B – интенсивности рентгеновских пиков элементов А и В соответственно, k_{AB} – коэффициент пропорциональности, часто называемый коэффициентом Клиффа-Лоримера. По цепочке связанных уравнений это двухэлементное соотношение можно распространить на все элементы в многокомпонентной системе. Перевод в атомные проценты осуществлялся с учетом атомных масс элементов.

Коэффициенты Клиффа-Лоримера для уравнения (2.1) можно: 1) определять экспериментально, получая рентгеновские спектры с эталонного вещества (стандарта) с известным составом, либо 2) рассчитывать теоретически.

Второй способ носит название бесстандартной методики и основывается на расчете интенсивности рентгеновских пиков из первых принципов (используя сечение рассеяния характеристической линии элемента и выход ее флуоресценции) и параметров их регистрации и поглощения в рентгеновском детекторе (исходя из знания толщин бериллиевой пленки, контактной золотой пленки, мертвого и рабочего слоя регистрирующего Si(Li) кристалла). В работе использовались оба метода.

Для оксидов системы Ва-Vi-O в качестве стандарта был использован образец оксида ВаViO₃, полученный плавлением исходных компонентов состава Ва:Vi=1:1. По данным рентгенофазового анализа и исследования в электронном микроскопе большого числа частиц образец был однофазным, что указывает на высокую степень его стехиометрии. Определение состава образца ВаViO₃ по бесстандартной методике показало близость рассчитываемого соотношения Ва:Vi к стехиометрическому 1:1. Для оксидов системы К-Ва-Vi-O в качестве стандарта был использован кристалл сверхпроводящего оксида K_{0.4}Va_{0.6}ViO₃, состав которого был определен независимым образом методом локального рентгеноспектрального анализа в установке Superprobe. Расчет его состава по бесстандартной методике также дал согласующий результат.

Заключительным этапом процедуры элементного анализа было усреднение значений состава для совокупности исследованных частиц, которые показывали одинаковый тип дифракционной картины. Необходимость этого этапа иллюстрируется таблицей 1, где приведены значения составов для частиц стандарта ВаViO₃, демонстрирующие разброс около среднего значения Ва:Vi=1:1. На рис.7 представлен пример использования статистической обработки большого набора спектров для определения состава перовскитовой фазы Ва:Vi=4:13.

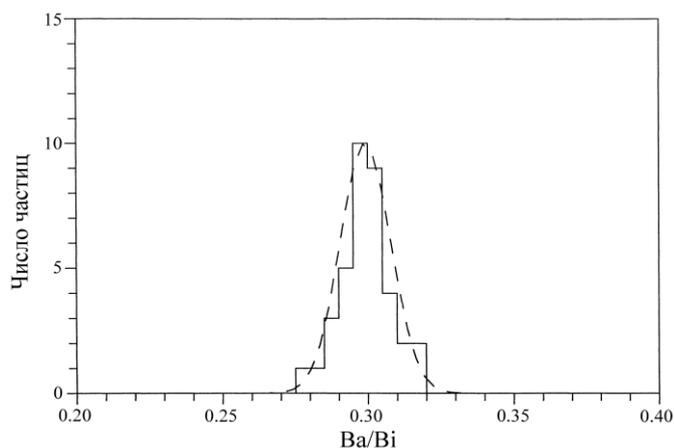


Рис.7. Гистограмма распределения измерений состава частиц перовскитовой фазы Ba:Bi=4:13. Штриховой линией отображается гауссовская кривая со средним значением и дисперсией, вычисленными на совокупности измерений.

Таблица 1.

Результаты измерений отношения Ba:Bi на частицах образца перовскита BaBiO₃, служащего стандартом для определения Ba:Bi в оксидах бария-висмута и калия-бария-висмута.

N	Signal Ba	Signal Bi	Ba:Bi ratio	N	Signal Ba	Signal Bi	Ba:Bi ratio
1	1557	3071	0.943859	21	1126	2214	0.946515
2	1207	2263	0.992782	22	1637	3097	0.983985
3	2237	4104	1.014543	23	1510	2848	0.986745
4	1717	2856	1.119202	24	1669	3042	1.021419
5	1522	2936	0.964831	25	1487	2729	1.014324
6	1043	1940	1.000675	26	1257	2386	0.980471
7	961	1710	1.046514				
8	1078	2135	0.939745				
9	978	1943	0.937125				
10	985	1834	0.999130				
11	1348	2387	1.051077				
12	1220	2300	0.987142				
13	936	1771	0.984077				
14	1396	2670	0.973253				
15	1049	1967	0.992148				
16	1146	2089	1.021186				
17	1707	3147	1.009694				
18	1083	1957	1.030095				
19	1594	2877	1.031094				
20	1897	3435	1.028369				
							1.000000 <- average
							0.039210 <- dispersion

Причина разброса имеет статистическую природу, что отображается хорошим приближением кривой Гаусса к гистограмме распределения. Наличие разброса обусловлено, в первую очередь, по-видимому, малыми значениями рентгеновских сигналов, детектируемых в просвечивающем электронном микроскопе (в сравнении с растровым микроскопом или рентгеновским

микроанализатором) вследствие малого значения тока электронного пучка и малой области возбуждения (тонкий образец). Стандартное время набора спектра составляет 150 секунд чистого времени или ≈ 300 секунд полного времени. Возможность последовательного набора нескольких спектров на одной и той же частице и их суммирование зачастую невозможно из-за эффекта нагорания, т.е. появления углеродной пленки все возрастающей толщины в месте электронного облучения. Кроме того, в случае КВаВиО-оксидов есть вероятность потери калия из анализируемой области при больших дозах электронного облучения. Поэтому мы предложили, что единственным выходом повышения отношения сигнал/шум будет усреднение данных элементного состава, полученных на различных частицах, но однотипных с точки зрения одинаковости их дифракционных картин.

Простые оценки позволяют оценить статистическую ошибку измерения состава. Из таблицы 1 видно, что число импульсов пиков (измеряемый сигнал) не превышает значения $N=10000$. Оценка дисперсии σ в предположении гауссовского вида пика равна $\sigma=\sqrt{N}$. Относительная ошибка измерения сигнала в процентах $\varepsilon(\%)$ в предположении вероятности в 99% равна $\varepsilon(\%)=3\sigma = \frac{3\sqrt{N}}{N} 100\%$. При определении состава по формуле Клиффа-Лоримера ошибка определения состава определяется суммой ошибок измерения коэффициентов κ_{AB} ($\approx 3-6\%$) и интенсивностей обоих сигналов. Это дает полную ошибку статистического разброса $\approx 10-12\%$, согласующуюся с экспериментальными значениями из таблицы 1.

Вторая причина разброса определяемых значений состава на однофазных частицах связана с зависимостью выхода рентгеновского излучения от характера волнового поля электронов внутри частицы, т.е. от дифракционных условий. Этот эффект усиливается, если анализируемая частица находится вблизи точного брэгговского положения. В условиях эксперимента контролировалась только ориентация частиц относительно рентгеновского детектора. Поэтому следовало ожидать, что дифракционные условия для

различных частиц разные, что вызывало различный характер генерации рентгеновских лучей. Тем не менее, из приведенной выше оценки следует, что влияние этого эффекта на измерения состава укладывается в статистическую ошибку измерения. Вероятно, это связано с тем, что число частиц попадающих в точное брэгговское положение было всегда мало.

Было установлено, что при измерениях большого количества частиц, значение состава, полученное усреднением, точно соответствует исходному составу, задаваемому исходным соотношением компонентов синтеза. Это показывает корректность применения процедуры усреднения для определения катионного состава.

2.4. Методы математического моделирование для выявления кристаллической структуры.

Конечной целью исследования обнаруженных фаз было получение представления об их кристаллической структуре. Это достигалось использованием методик различной степени сложности, отличающихся как степенью приближения описания дифракции электронов в кристаллической среде, так и видом математической обработки экспериментальных результатов.

Наиболее простым приближением для качественного и частично количественного анализа картин электронной дифракции является оценка интенсивностей дифракционных пиков исходя из структурных амплитуд, которые в свою очередь получают из преобразования Фурье рассеивающей способности ячейки [280]:

$$F_g = \frac{1}{\Omega} \sum_i f_i \exp(2\pi i g r_i) \quad (2.2)$$

$$I_g = |F_g|^2,$$

где I_g – интенсивность дифракционного пучка g , F_g – структурная амплитуда дифракционного пучка g , f_i – амплитуда рассеяния i -го атома, находящегося в координате r_i в кристаллической ячейке объемом Ω . Соотношения (2.2) позволяют установить типы разрешенных в данной решетке

отражений, их взаимную ориентацию, а также оценить их относительную интенсивность.

В данной работе соотношения (2.2) использовались для выявления сверхъячеек дискретных фаз. Процедура заключалась в их применении для различных вариантов расположения атомов с целью добиться геометрического совпадения расположения отражений на экспериментальных и расчетных дифракционных картинах и качественно удовлетворить градацию их интенсивностей.

При использовании соотношений (2.2) нужно четко представлять, что они не учитывают взаимодействия дифракционных пучков друг с другом, т.е. они выражают кинематическое приближение к описанию дифракционного процесса.

Взаимодействие дифракционных пучков очень часто приводит к появлению на дифракционных картинах т.н. запрещенных отражений, для которых $F_g=0$, и соответственно, $I_g=0$ по соотношениям (2.2). Эти отражения являются следствием двойной дифракции, когда дифрагированный пучок, сформировавшийся в глубине кристалла из падающего пучка, может рассматриваться как первичный и испытывать дифракцию. В практическом плане это соответствует тому, что вектор отражения двойной дифракции на дифракционных картинах равен сумме дифракционных векторов отражений с $F_g \neq 0$ [281-282]. Появление отражений двойной дифракции обусловлено существованием в кристалле таких элементов симметрии как винтовые и инверсионные оси [283], при направлении падающего пучка вдоль них реализуется условия двойной дифракции. Поэтому, отражения двойной дифракции наблюдаются только в определенных дифракционных зонах и не существуют в других. Это позволяет выделить их в условиях эксперимента наблюдением картин электронной дифракции в разных зонах и не учитывать при построении кристаллической ячейки исходя из соотношений (2.2).

Учет динамического характера дифракции электронов проводился в работе для более точного приближения расчетных интенсивностей дифракционных

пучков и изображений высокого разрешения к экспериментальным данным с целью определения количественных параметров структуры.

Для моделирования процесса дифракции электронов в разупорядоченной среде использовалось двулучевое колонковое приближение динамической дифракции электронов в форме уравнений Хови-Уэлана [284-285]:

$$\begin{cases} \frac{d\phi_o}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \exp[2\pi i(s_g z + \mathbf{gR})] \\ \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \exp[-2\pi i(s_g z + \mathbf{gR})] \end{cases} \quad (2.3)$$

где ϕ_o и ϕ_g - амплитуды падающего и дифрагированного пучков, соответственно, z - координата вдоль направления электронного пучка, s_g - ошибка возбуждения от точного брэгговского условия, \mathbf{R} - вектор смещения дефектов, $\xi_g = \frac{\pi\Omega}{\lambda F_g}$ - экстинкционная длина, λ - длина волны электронов де Бройля.

Математическое обеспечение для суммирования ряда (2.2), включающее быстрое преобразование Фурье, интегрирование дифференциальных уравнений (2.3) было разработано автором и ранее использовалось для исследования и анализа электронно-микроскопического контраста на дислокациях и дислокационных петлях [286].

Полный учет многоволновой динамической дифракции электронов в работе проводился с использованием программы NCEMSS, разработанной в Национальном центре по электронной микроскопии США [287]. Программа NCEMSS работающая в операционной системе Linux включает в себя два основных блока: 1) моделирование дифракции электронов в образце методом мульти-слайса, и 2) описание прохождения электронной волны через оптическую систему микроскопа. Метод мульти-слайса является одним из нескольких эквивалентных теоретических подходов для описания динамической дифракции электронов, включающим метод блоховских волн Бете, уравнения Хови-Уэлана, матриц рассеяния Стэрки [288].

Суть метода мульти-слайса заключается в разбиении кристалла на тонкие слои, перпендикулярные падающему пучку и описании процесса последовательного прохождения электронной волны через каждый слой и распространения к последующему. Он особенно удобен для описания дифракции электронов в нерегулярной среде, содержащей дефекты.

Математическая процедура метода мульти-слайса вкратце может быть представлена следующим образом. Влияние отдельного n -слоя шириной Δz и потенциалом $V(x, y)$ на входящую электронную волну $\psi_n(x, y)$ с длиной волны λ и энергией E изменяет ее фазу (и амплитуду, если потенциал имеет комплексную составляющую), превращая ее в выходящую волну $\psi'_n(x, y)$:

$\psi'_n(x, y) = \psi_n(x, y) \exp[-i\sigma V(x, y)\Delta z]$, где $\sigma = \frac{\pi}{\lambda E}$ - константа взаимодействия. Экспоненциальная функция $\exp[-i\sigma V(x, y)\Delta z]$ носит название функции пропускания слоя $q(x, y)$.

Процесс распространения волны от слоя n к слою $n+1$ для обычных в практике просвечивающей электронной энергий в сотни кэВ может быть аппроксимирован дифракцией Френеля в малоугловом приближении, выражаемом в виде свертки ψ'_n с функцией распространения

$$p_n = \exp\left[-\frac{i\pi(x^2 + y^2)}{\lambda\Delta z_n}\right]:$$

$$\psi_{n+1}(x, y) = \psi'_n \otimes p_n = \{\psi_n(x, y) \exp[-i\sigma V(x, y)\Delta z]\} \otimes \exp\left[-\frac{i\pi(x^2 + y^2)}{\lambda\Delta z_n}\right].$$

Программа NCEMSS проводит вычисления для эквивалентного выражения в обратном пространстве с дифракционным вектором \mathbf{u} :

$$\Psi_{n+1}(\mathbf{u}) = [\Psi_n(\mathbf{u})P_n] \otimes Q_n(\mathbf{u})$$

$$P_n = \exp(-2\pi i \zeta_n \Delta z) \tag{2.4}$$

$$Q_n = -i\Delta z F_n$$

где ζ_n - ошибка возбуждения пучка \mathbf{u} относительно сферы отражения, F_n - структурные амплитуды в плоскости n .

Амплитуды Ψ' , выходящие из объективной линзы микроскопа и далее распространяющиеся к плоскости регистрации изображения, получают умножением Ψ на функцию переноса оптической системы электронного микроскопа $T(\mathbf{u})$:

$$\Psi' = \Psi \cdot T(\mathbf{u})$$

$$T(\mathbf{u}) = E_{\Delta}(\mathbf{u}) \cdot E_{\alpha}(\mathbf{u}) \cdot \exp[i\chi(\mathbf{u})]$$

$$E_{\Delta}(\mathbf{u}) = \exp[-\frac{1}{2}\pi^2 \varepsilon^2 \lambda^2 \mathbf{u}^4] \quad (2.5)$$

$$E_{\alpha}(\mathbf{u}) = \exp[-\pi^2 \alpha^2 \mathbf{u}^2 (\Delta f + C_s \lambda^2 \mathbf{u}^2)^2]$$

$$\chi(\mathbf{u}) = \pi \Delta f \lambda \mathbf{u}^2 + \frac{1}{2} \pi C_s \lambda^3 \mathbf{u}^4$$

$A(\mathbf{u})$ - апертурная функция, равная единице для пучков внутри объективной диафрагмы и нулю вне ее, $E_{\Delta}(\mathbf{u})$ - функция влияния хроматической аберрации, вызывающей разброс фокусировки объективной линзы на величину ε , $E_{\alpha}(\mathbf{u})$ - функция влияния расходимости падающего пучка с полушириной α , $\exp[i\chi(\mathbf{u})]$ - функция учета дефокусировки объективной линзы на величину Δf и сферической абберации объективной линзы с коэффициентом C_s .

Квадрат модуля дифракционных амплитуд $|\Psi'|^2$ формирует дифракционную картину. Для получения изображения $I(x, y)$, производят обратное преобразование Фурье амплитуд Ψ' и получают квадрат модуля результата преобразования:

$$I(x, y) = |\mathbf{F}^{-1} \Psi'|^2 = \left| \sum_{u_i, v_j} \Psi'(u_i, v_j) \exp[-2\pi i(u_i x + v_j y)] \right|^2 \quad (2.6)$$

Очень тонкие образцы представляют собой объекты, слабо изменяющие только фазу падающей электронной волны. При дефокусировке объективной линзы приблизительно равной $\Delta f = -(\frac{4}{3} C_s \lambda)^{\frac{1}{2}}$ (дефокусировка по Шерцеру), фазовый угол $\chi(\mathbf{u})$ близок к $-\frac{\pi}{2}$ в достаточно широком диапазоне дифракционных векторов, а значение функции пропускания при этом равно -1.

Фактически это условие, когда сферическая абберация частично компенсируется отрицательной дефокусировкой объективной линзы. Без учета абберационных функций $E_{\Delta}(\mathbf{u})$ и $E_{\alpha}(\mathbf{u})$, картины высокого разрешения изображают инвертированную проекцию электрического потенциала (меньшему по величине потенциалу соответствует большая интенсивность изображения, и наоборот) [289]. Это дает возможность в условиях Шерцера простой интерпретации экспериментальных изображений высокого разрешения в очень тонких местах образца (с краю), если кристаллическая ячейка вдоль направления падения пучка имеет малый период, так что на изображении не имеет место наложение позиций атомов разного сорта друг на друга. Для образцов большей толщины прямого соответствия между потенциалом и изображением нет, высокоразрешающее изображение представляет собой некую интерференционную картину. Интерпретация изображений высокого разрешения от трехмерных структур, когда имеет место наложение позиций атомов разного сорта, может представлять значительные трудности. Для расшифровки трехмерных структур необходимо получить изображения высокого разрешения вдоль различных направлений.

Стандартным путем выявления кристаллической структуры по изображениям высокого разрешения является процедура сопоставления экспериментальных и расчетных изображений при варьировании таких параметров как толщина и ориентация образца, величина дефокусировки. Принципиальным недостатком такой методики является необходимость заранее построить хотя бы одну, а также знать все возможные модели структуры, т.к. только сравнительные расчеты их между собой позволят выбрать правильный вариант. Во многих случаях такая задача может представлять большие трудности. Одним из вариантов ее решения является прямое восстановление структуры на основании данных картин электронной дифракции и прямого разрешения. Пример применения этой процедуры для трехмерного кристалла с большим периодом решетки приводится в разделе 3.1.5 Главы 3.

Глава 3. Исследование перовскитовых оксидов системы Ba-Bi-O.

3.1. Исследование богатых висмутом оксидов.

3.1.1. Электронно-дифракционный анализ.

Традиционным и наиболее широко распространенным структурным методом, который сочетает простоту приготовления образцов и экспрессное получение представления о кристаллической структуре, является порошковая рентгеновская дифракция. Рентгенограммы расплавных и керамических образцов оксидов бария-висмута в области составов Ba:Bi=4:5-1:4 индицируются в рамках перовскитоподобной структуры различной симметрии: моноклинной, ромбической, тетрагональной и кубической (рис.8-9). При большем содержании висмута (составы Ba/Bi<0.25) оксиды не имеют перовскитоподобной структуры.

Исходя из данных порошковой рентгеновской дифракции, можно было бы сделать вывод о том, что в области составов Ba:Bi=1:1-1:4 структура оксидов является твердым раствором на основе перовскита. В отличие от исходного перовскита BaBiO₃, обладающего примитивной решеткой с отдельными позициями бария и висмута, в кристаллической ячейке твердого раствора барий и висмут статистическим образом занимают одни и те же позиции, что формирует мотив объемноцентрированной решетки (пики с индексами $h+k+l=2n+1$ отсутствуют). Такой вывод о структуре богатых висмутом перовскитовых оксидов собственно и был сделан в работе [1].

Однако даже в рамках метода порошковой рентгеновской дифракции можно получить важное свидетельство, что представление о существовании перовскитового твердого раствора может не соответствовать действительности. Это следует из выполненных в наших работах точных измерениях параметров (рис.10). Как видно из рис.10, изменение параметров ячейки не соответствует закону Vegarda, который должен бы выполняться в случае существования твердых растворов.

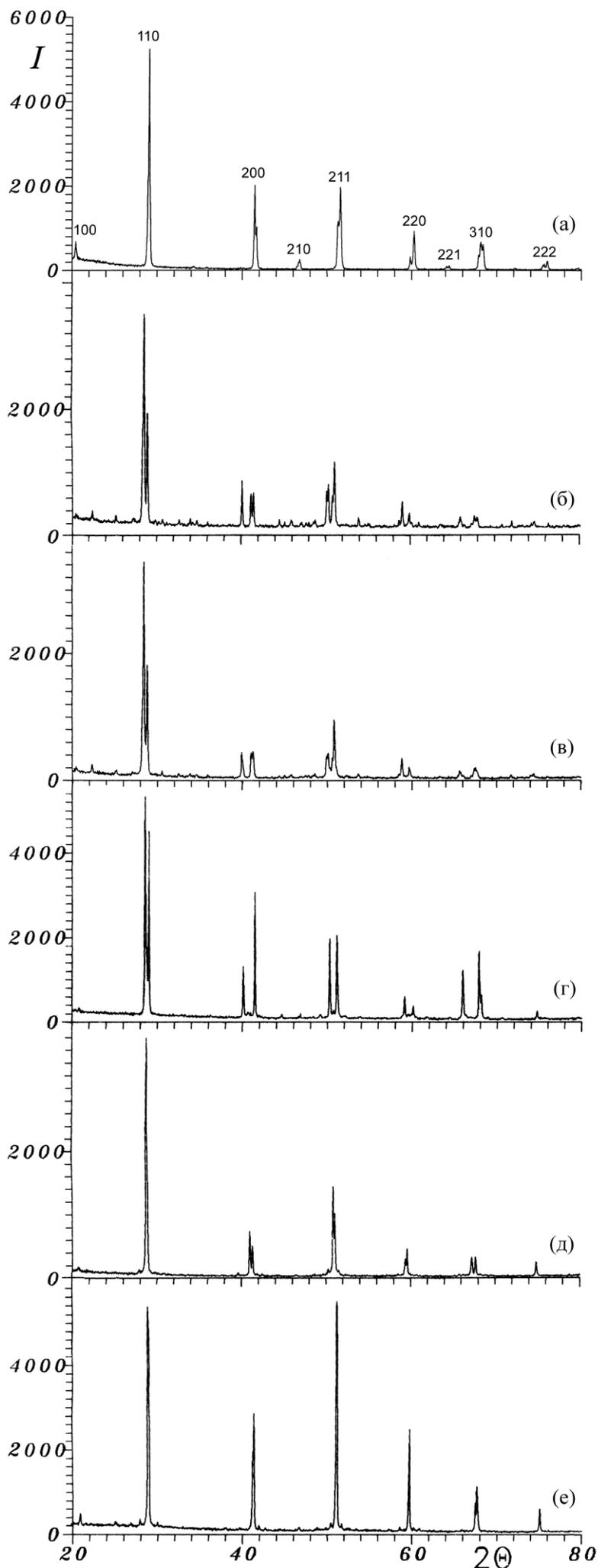


Рис.8. Профили порошковой рентгеновской дифракции оксидов бария-висмута составов 1:1 (а), 4:5 (б), 3:4 (в), 1:2 (г), 2:5 (д) и 4:11 (е), синтезированных при температурах 700-900°C. Индексирование пиков в рамках элементарной ячейки кубического перовскита показано на рентгеновском профиле оксида 1:1 (а). Характер расщепления пиков на профилях определяется симметрией кристаллической решетки.

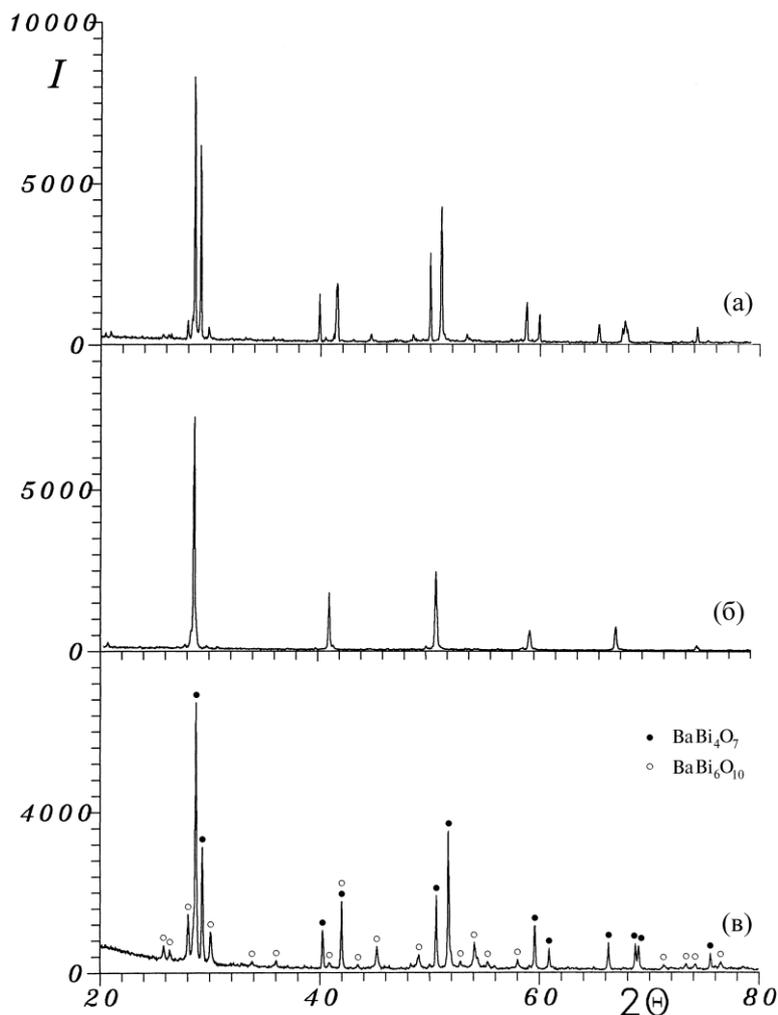


Рис.9. Профили порошковой рентгеновской дифракции образцов оксидов бария-висмута составов 1:3 (а), 4:13 (б), $\approx 1:4$ (в). Профиль на рисунке (в) соответствует двухфазному образцу, в котором наряду с фазой BaBi_4O_7 ($\text{Ba}:\text{Bi}=1:4$) присутствует фаза $\text{BaBi}_6\text{O}_{10}$.

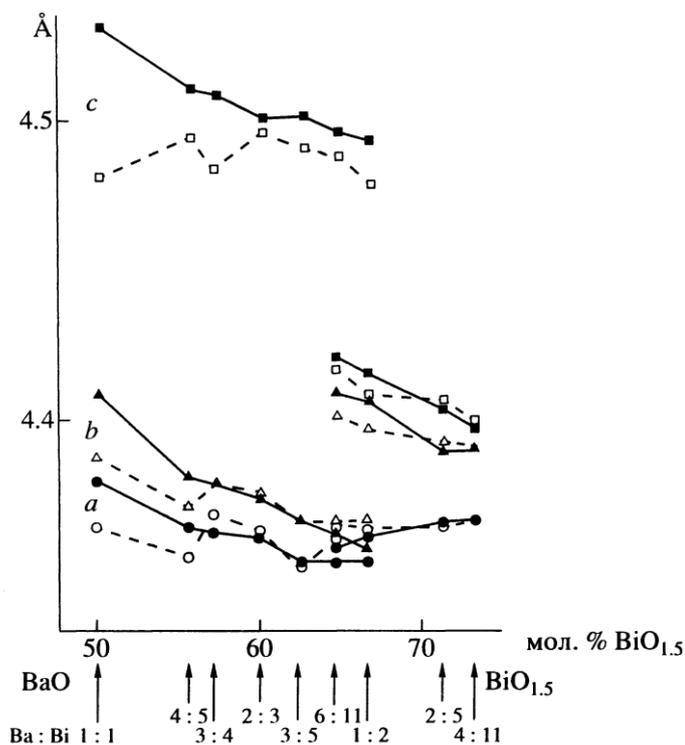


Рис.10. Зависимость параметров a , b , c кристаллической ячейки оксидов $\text{Ba}:\text{Bi}=1:1-4:11$ от состава и условий закалки от температуры плавления (сплошная — в атмосфере аргона; пунктир — на воздухе).

Не согласуется с моделью твердых растворов во всей области существования перовскитовых структур 1:1-1:4 также наличие скачкообразных изменений симметрии в ряду составов 1:3-1:4: оксид 1:3 синтезируемый в области температур 700°C имеет моноклинную, оксид 4:13 - кубическую, а 1:4 - тетрагональную симметрию (рис.9).

Природа структуры оксидов была выявлена при электронно-микроскопических исследованиях. При исследовании было обнаружено большое количество перовскитовых оксидов дискретного состава в интервале $Va:Vi=1:1-1:4$ демонстрирующих уникальные типы сверхструктурных отражений, указывающих на их упорядоченную структуру, а не структуру твердого раствора. Открытие дискретных оксидов стало возможным благодаря исключительной способности просвечивающей электронной микроскопии к детектированию сверхструктурных отражений. Одновременное измерение состава оксидов позволило установить, что вид картины сверхструктурных отражений и состав оксидов находятся во взаимно однозначном соответствии. Упорядоченные оксиды принадлежат единому перовскитоподобному гомологическому ряду и отличаются друг от друга типом сверхструктурного упорядочения. Эмпирические соотношения катионного состава, обозначающие оксиды, были подобраны среди минимальных целочисленных отношений наиболее близко соответствующих экспериментальному составу.

Характер дифракционных картин на рис.11-14 указывает, что в структуре оксидов содержатся перовскитовые ячейки. Дифракционные картины можно разделить на несколько типов, исходя из сходного мотива расположения сверхструктурных отражений в пределах одного типа. Следует ожидать, что структуры оксидов, демонстрирующие сходный мотив расположения сверхструктурных отражений содержат в дополнении к перовскитовым ячейкам одинаковые структурные блоки, состыкованные упорядоченным образом в разном количественном отношении, что формирует уникальную структуру.

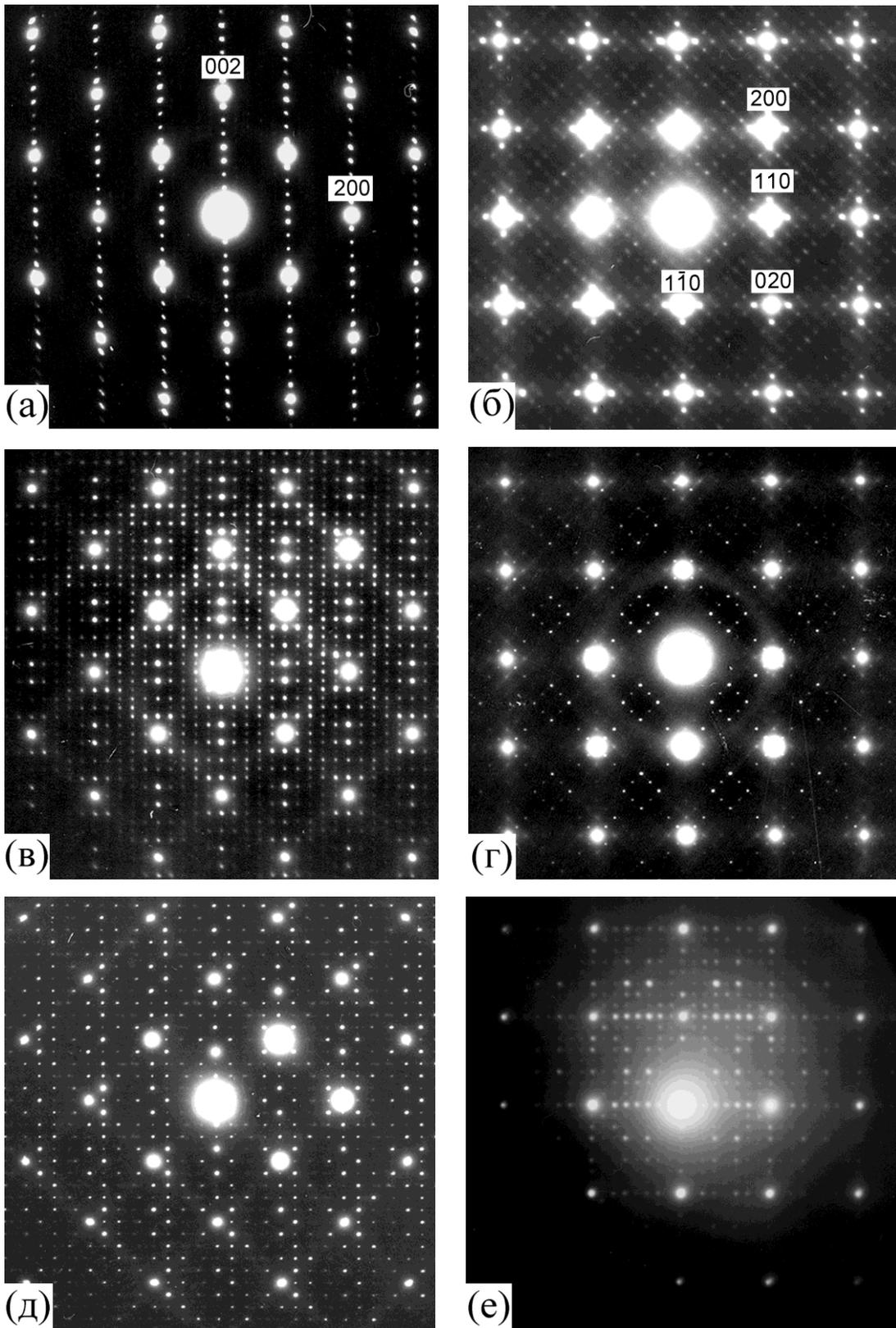


Рис.11. Картины электронной дифракции оксидов составов Ba:Bi=4:5 (а, б), 2:3 (в, г) и 1:2 (д, е). Ось зоны [010] – рисунки (а), (в), (д); ось зоны [001] – рисунки (б), (г), (е).

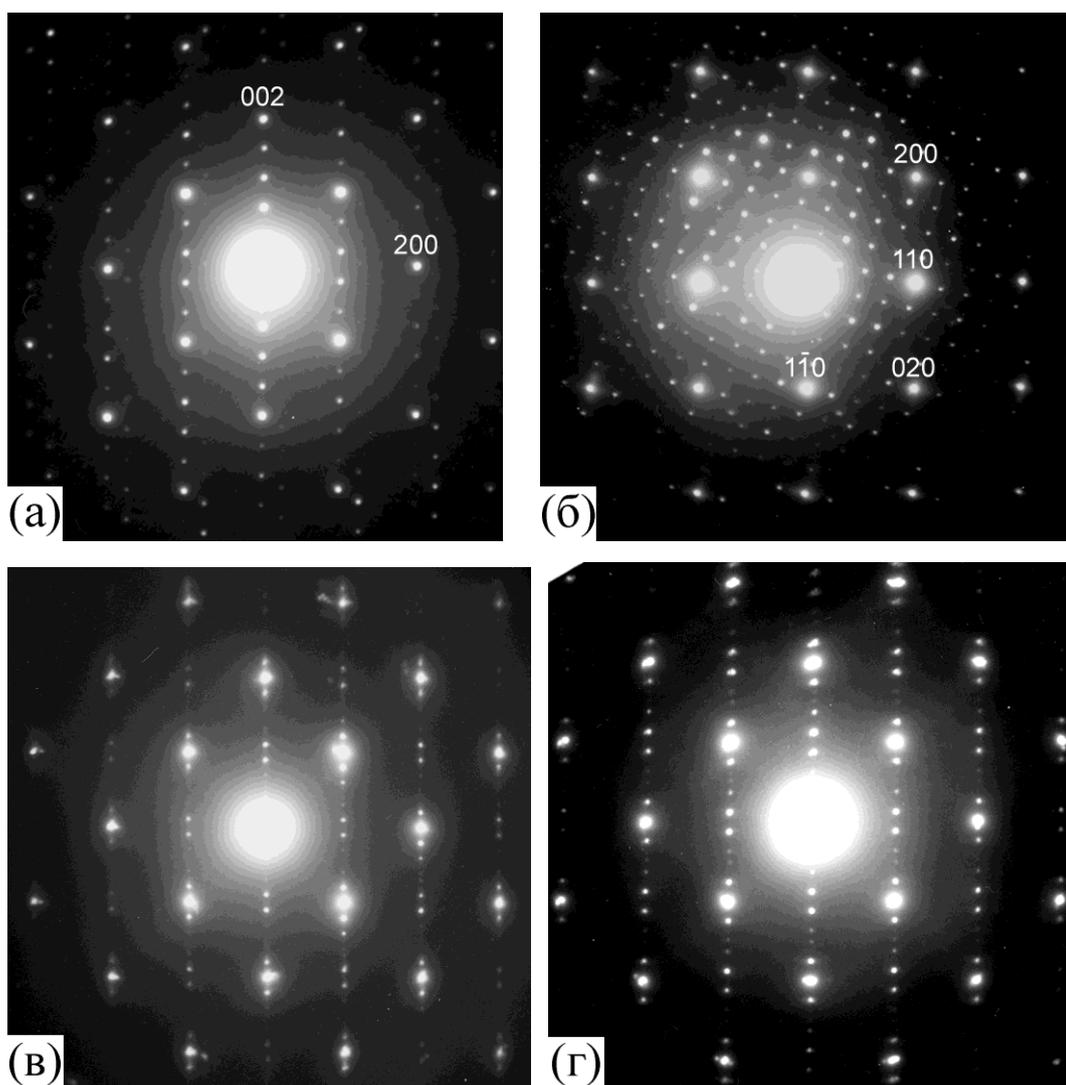


Рис.12. Картины электронной дифракции оксидов составов Ba:Bi=1:4 (а, б), 9:11 (в), 7:9 (г). Ось зоны [010] – рисунки (а), (в), (г); ось зоны [001] – рисунок (б).

Первый тип дифракционных картин характерен для оксидов 4:5 (рис.11а), 2:3 (рис.11в), 1:2 (рис.11д) и 1:4 (рис.12а), демонстрирующих сходный мотив расположения сверхструктурных отражений. В зоне [010] между основными пятнами 000 и 002 наблюдается первое семейство сверхструктурных отражений, расположенных в соразмерных позициях. Расстояние 000-002 разделено равным образом на целое число раз: $n=9$ для оксида Ba:Bi=4:5 (рис.11а), $n=7$ для Ba:Bi=2:3 (рис.11в), $n=5$ для Ba:Bi=4:5 и 1:4 (рис.11д, рис.12а). Интенсивность сверхструктурных отражений уменьшается при их удалении от основных отражений перовскитовой решетки: как от присутствующих ($h+k+l=2n$), так и от отсутствующих ($h+k+l=2n+1$). Сверхструктурные отражения сдвинуты относительно отсутствующих основных отражений перовскитовой решетки на

половину расстояния между сверхструктурными пятнами. Такая картина сверхструктурных отражений характерна для сдвиговых модуляционных структур [290], в которых области решетки между границами сдвига смещены друг относительно друга по плоскостям границ на вектор, не являющийся трансляционным в решетке. Одинаковый качественный характер расположения сверхструктурных отражений для оксидов 4:5, 2:3, 1:2 и 1:4 вдоль направления [001] позволяет предположить, что природа упорядочения вдоль направления [001] является одной и той же, т.е. образована однотипными структурными блоками в разном количественном соотношении.

Дифракционная картина от сдвиговой модуляционной структуры с одномерным характером модуляции отвечает следующему уравнению [290]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{h} + [m + (\mathbf{h} \mathbf{R})] \mathbf{q} \quad (3.1)$$

где \mathbf{H} – вектор дифракционного пятна сверхструктурного отражения, \mathbf{h} – вектор отражения основной решетки, m – порядок сверхструктурного отражения, \mathbf{R} – кристаллографический вектор смещения на интерфейсной границе, \mathbf{q} – вектор модуляции ориентированный вдоль вектора нормали к интерфейсной границе (модуль вектора $|\mathbf{q}|$ равен $1/d$, где d – расстояние между интерфейсными границами). Уравнение (3.1) может быть обобщено на случай существования двумерных и трехмерных модуляций ($m_i, \mathbf{R}_i, \mathbf{q}_i, i=1,2,3$).

Вдоль направления [001] вектор модуляции равен $\mathbf{q}_1=1/9[002]$ для оксида Ва:Ви=4:5, $\mathbf{q}_1=1/7[002]$ - для 2:3, $\mathbf{q}_1=1/5[002]$ – для 1:2 и 1:4. Исходя из уравнения (3.1) и вида дифракционных картин можно установить, что в структуре оксидов анизотропной интерфейсной границей сдвига является плоскость (001), а вектор сдвига \mathbf{R} на интерфейсной границе равен $\frac{1}{2}[111]$. Этот вектор соединяет близлежащие катионы в решетке перовскита. Для построения полной сверхъчейки, являющейся объемноцентрированной, следует использовать длину вектора сверхструктурных отражений, уменьшенную в два раза. Это обеспечивает закон существования индексов $h+k+l=2n$ объемноцентрированной структуры.

Важно отметить, что на дифракционных картинах оксидов 4:5 (рис.11а), 2:3 (рис.11в), 1:2 (рис.11д) и 1:4 (рис.12а) в зоне [010] наблюдается другое независимое семейство сверхструктурных отражений, которое направлено наклонно к первому семейству. Второе семейство отчетливо наблюдаются в перпендикулярной зоне [001]. Из рис.11б, рис.11г, рис.11е и рис.12б следует, что в зоне [001] наблюдается двумерный характер модуляции. Для каждого оксида наблюдаются два взаимно перпендикулярных вектора модуляции: $\mathbf{q}_2=1/5[110]$, $\mathbf{q}_3=1/5[1\bar{1}0]$ для оксидов 4:5 и 2:3, $\mathbf{q}_2=1/8[110]$, $\mathbf{q}_3=1/8[1\bar{1}0]$ для оксида 1:2, $\mathbf{q}_2=1/17[530]$, $\mathbf{q}_3=1/17[3\bar{5}0]$ для оксида 1:4. Интенсивность сверхструктурных отражений второго семейства также уменьшается при их удалении от основных отражений перовскитовой решетки. С существованием модуляционных векторов \mathbf{q}_2 и \mathbf{q}_3 можно связать наличие интерфейсных границ с тем же вектором сдвига $\mathbf{R}=1/2[111]$.

Плоскостями интерфейсных границ являются плоскости (110), (1 $\bar{1}$ 0) в структуре оксидов 4:5, 2:3, 1:2, плоскости (530), (3 $\bar{5}$ 0) в структуре оксида 1:4. В перовскитовой структуре плоскости (110) и (1 $\bar{1}$ 0) являются плоскостями максимальной упаковки. Поэтому интерфейсные границы между сверхъядерками по плоскостям (110) и (1 $\bar{1}$ 0) являются атомно-гладкими. Можно ожидать, что интерфейсные границы по плоскостям с большими индексами (530), (3 $\bar{5}$ 0) на атомном масштабе являются шероховатыми, образованными из ступенек с ориентацией 110) и (1 $\bar{1}$ 0).

Наличие на картинах электронной дифракции трех векторов модуляции указывает, что кристаллическая ячейка оксидов представляет собой упорядоченную по катионам сверхъядерку, размеры которой в реальном пространстве определяются обратными величинами длин модуляционных векторов \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 , \mathbf{q}_3 . В силу того, что вектора \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 , \mathbf{q}_3 попарно перпендикулярны, а длины векторов \mathbf{q}_2 , \mathbf{q}_3 приблизительно равны, но отличны от длины вектора \mathbf{q}_1 , можно предположить, что решетка оксидов 4:5, 2:3, 1:2 и 1:4 имеет тетрагональную или ромбическую симметрию с близкими параметрами решетки $a \approx b$. На дифракционных картинах на рис.11а, рис.11в, рис.11д и рис.12а

расстояние между пятнами 000-002 меньше, чем между пятнами 000-200, что согласуется с анизотропной природой решетки (тетрагональная или ромбическая) и коррелирует с расщеплением пиков на порошковых профилях рентгеновской дифракции.

Характер расположения сверхструктурных отражений на дифракционных картинах оксидов 9:11 (рис.12в) и 7:9 (рис.12г) сходен с расположением сверхструктурных отражений вдоль линии 000-002 на дифракционных картинах оксидов 4:5, 2:3, 1:2, 1:4 в зоне [010]. Это указывает на одинаковую природу сверхструктурного упорядочения вдоль направления [001] в оксидах 9:11, 4:5, 7:9, 2:3, 1:2 и 1:4. Различие дифракционных картин оксидов 9:11 и 7:9 от дифракционных картин оксидов 4:5, 2:3, 1:2, 1:4 заключается в том, что на первых картинах сверхструктурные отражения находятся в несоразмерных позициях, а на вторых – в соразмерных. Кроме того, на дифракционных картинах оксидов 9:11 и 7:9 сверхструктурные отражения второго семейства малозаметны. Несоразмерное положение сверхструктурных отражений указывает, что в структуре оксидов 9:11 и 7:9 одновременно присутствуют модуляции с двумя (или более) периодами. Положение сверхструктурных отражений на дифракционных картинах оксидов 9:11 и 7:9 определяется средним арифметическим от модуляций разного периода с учетом их частоты встречаемости в структуре оксидов.

Второй тип дифракционных картин характерен для оксидов 3:5 (рис.13а), 7:8 (рис.13б) и 3:4 (рис.13в). Этот тип также указывает на сдвиговую структуру оксидов. В отличие от вышеописанного первого типа дифракционной картины, сверхструктурные вектора q_2 , q_3 второго типа дифракционной картины в зоне [001] неэквивалентны, что указывает на более низкую, чем тетрагональная, симметрию решетки. Для оксидов 3:5 и 7:8 один из сверхструктурных векторов направлен вдоль направления $[1\bar{1}0]$, а другой вдоль перовскитового направления с большими индексами. Сверхструктурные вектора равны $q_2=1/8[1\bar{1}0]$, $q_3=1/40[790]$ для оксида 3:5, $q_2=1/3[1\bar{1}0]$, $q_3=1/15[240]$ для оксида 7:8. Дифракционная картина оксида 3:4 показывает наличие большого

количества отражений принадлежащих двум семейства характеризующихся сверхструктурными векторами $q_2 \approx 1/16[3\bar{5}0]$, $q_3 \approx 1/25[460]$, оба направленных вдоль направлений с большими индексами. Данный выбор векторов q_2 и q_3 для сверхструктурных отражений оксида 3:4 мотивирован условием максимальной близости к направлениям $[110]$ и $[1\bar{1}0]$.

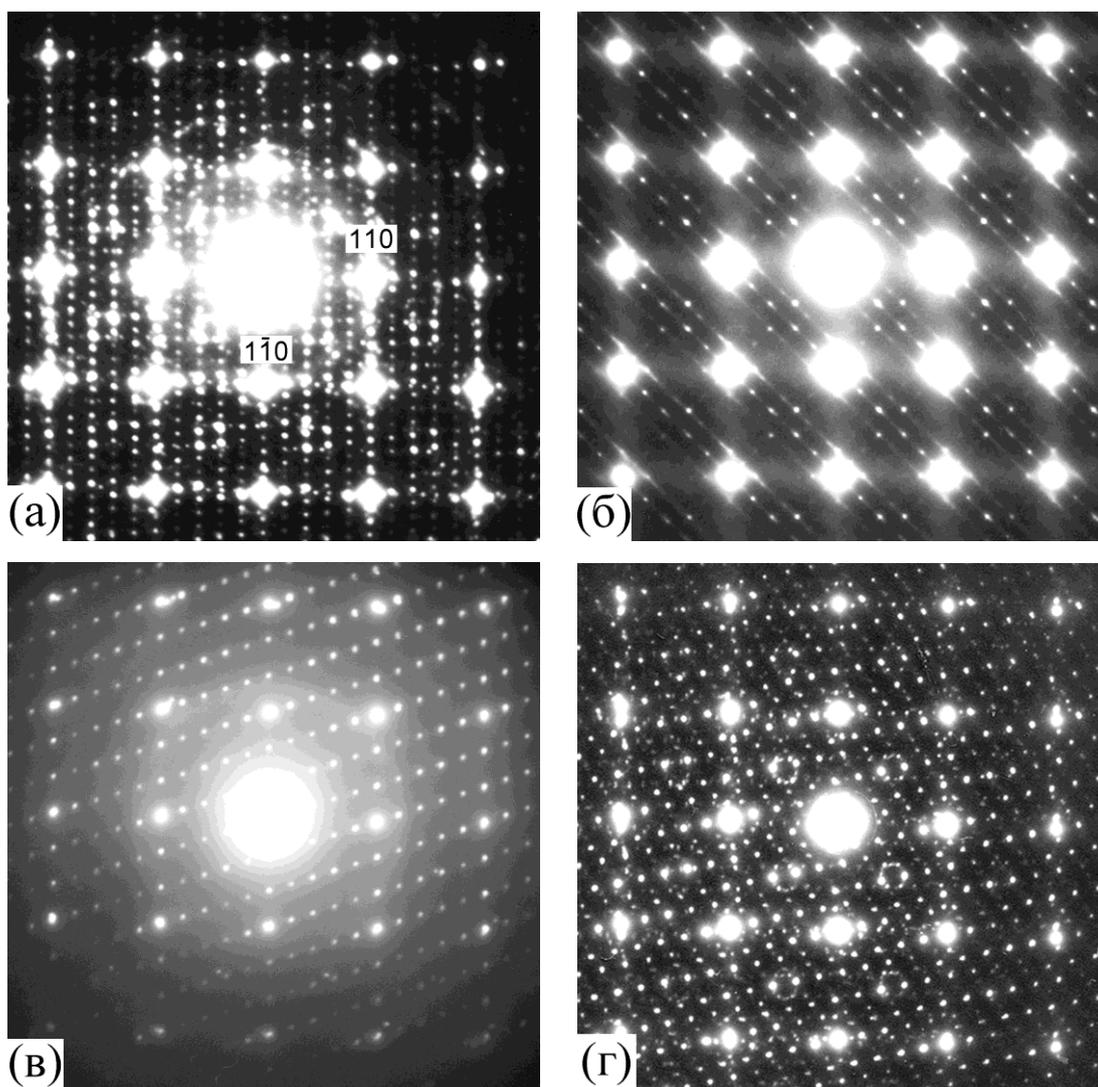


Рис.13. Картины электронной дифракции оксидов составов Ba:Bi=3:5 (а, б), 7:8 (в) и 3:4 (г). Ось зоны $[001]$ – рисунки (а), (в), (г); ось зоны $[010]$ – рисунок (б).

Следует ожидать, что границы между сверхъядерками, соответствующие сверхструктурным векторам с большими индексами, являются атомно-шероховатыми, образованными взаимно-перпендикулярными ступеньками с ориентацией (110) и $(1\bar{1}0)$.

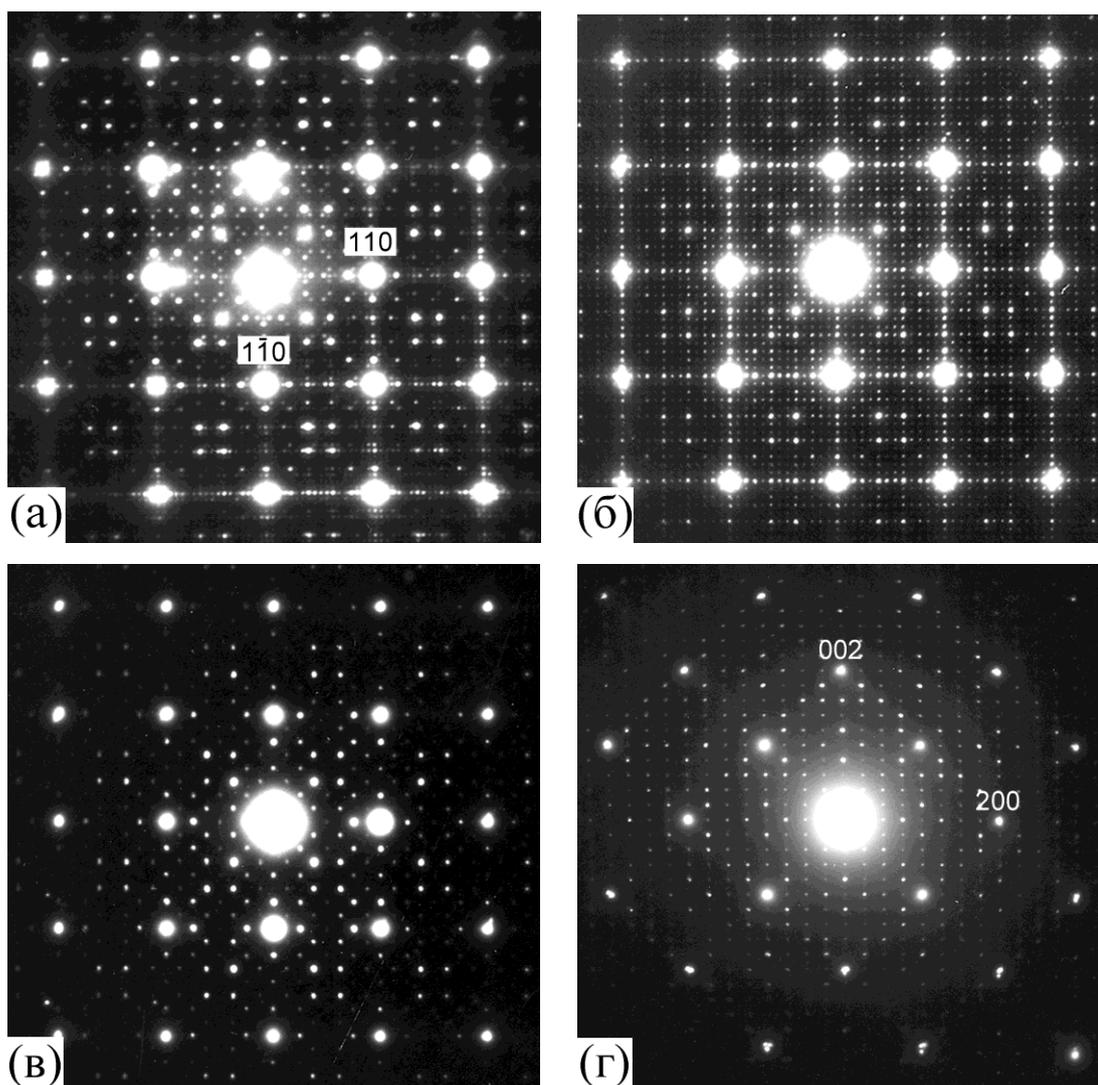


Рис.14. Картины электронной дифракции оксидов составов Ва:Ві=2:5 (а), 4:11 (б), 4:13 (в), 1:3 (г). Ось зоны [001] – рисунки (а)-(в); ось зоны [010] – рисунок (г).

Третий тип дифракционных картин характерен для оксидов 2:5 (рис.14а), 4:11 (рис.14б) и 4:13 (рис.14в). Главной особенностью третьего типа является то, что вид дифракционных картин, включая детали расположения и интенсивность сверхструктурных отражений во взаимно перпендикулярных зонах [010] и [001], практически одинаков для оксидов 2:5 и 4:11, и абсолютно одинаков для оксида 4:13. Это указывает на то, что симметрия структуры оксидов 2:5 и 4:11 очень близка к кубической, а оксида 4:13 истинно кубическая, что согласуется с видом профилей рентгеновской порошковой дифракции (рис.8д-е, рис.9б). Характер расположения сверхструктурных

отражений на дифракционных картинах оксидов 2:5, 4:11, 4:13 в осевых зонах $\langle 100 \rangle$ схож с расположением сверхструктурных отражений на дифракционных картинах первого типа в зоне [001] от оксидов 4:5, 2:3, 1:2, 1:4. Вектора сверхструктурных отражений q_2 и q_3 направлены вдоль [110] и $[1\bar{1}0]$. Они имеют длину $1/18[110]$, $1/18[1\bar{1}0]$ для оксида 2:5, $1/13[110]$, $1/13[1\bar{1}0]$ для оксида 4:11, $1/4[110]$, $1/4[1\bar{1}0]$ для оксида 4:13.

Четвертый тип дифракционных картин характерен для оксида 1:3 (рис.14г). В зоне [010] дифракционная картина оксида 1:3 схожа с дифракционной картиной оксида 1:2 (рис.11д), а в зоне [001] – оксида 4:13 (рис.14в). Особенностью дифракционной картины оксида 1:3 (а также оксида 4:13) является присутствие очень слабых отражений в позициях основных отражений перовскитовой решетки с индексами $h+k+l=2n+1$. Другой особенностью является не прямой угол ($\approx 91.6^\circ$) между дифракционными векторами 002 и 200. Последнее указывает, что структура оксида 1:3 является моноклинной, что согласуется с профилем порошковой рентгеновской дифракции (рис.9а), демонстрирующем большое количество пиков, что характерно для структур с низкой симметрией.

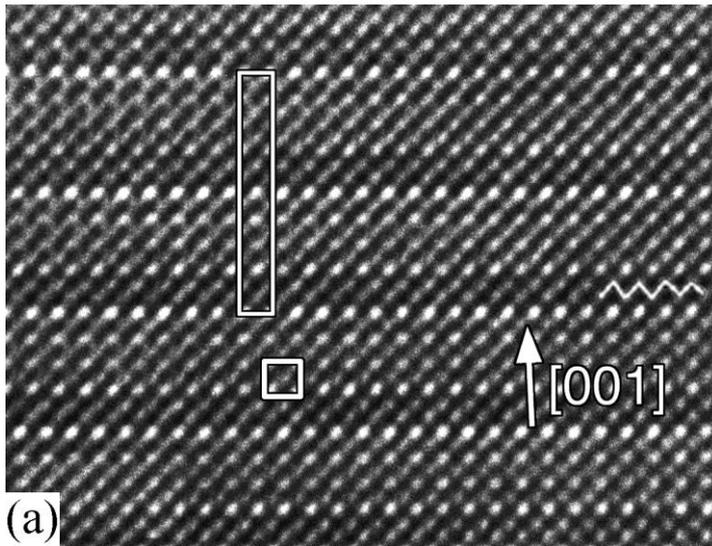
Следует отметить, что в силу большого размера сверхъядер содержащих большое количество катионных позиций, реальные целочисленные соотношения катионного состава Ва:Ві оксидов представляют собой отношения больших величин, в отличие от эмпирических значений, предложенных нами для обозначения оксидов в процессе построения фазовых диаграмм.

3.1.2. Электронно-микроскопическое исследование методом высокого разрешения.

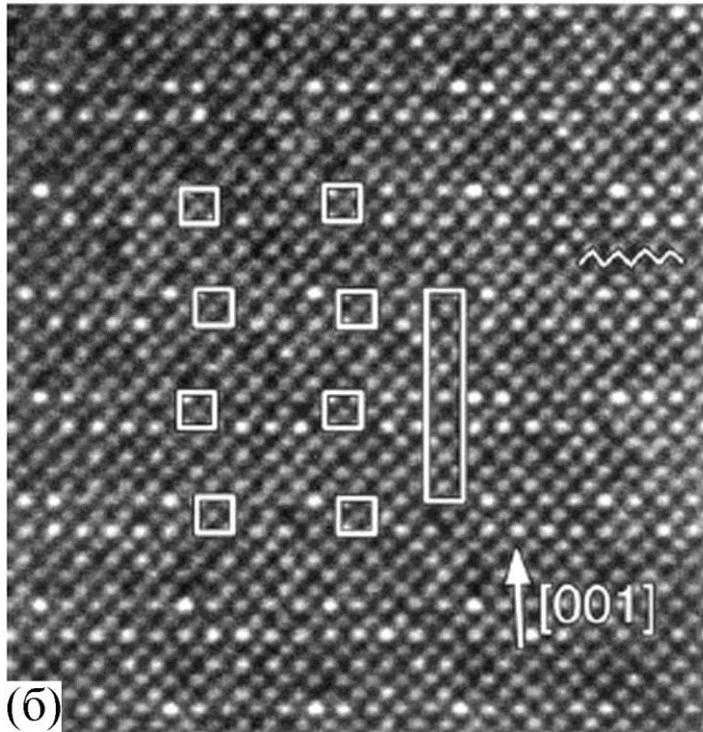
Для выявления структурных элементов кристаллической решетки и понимания природы сверхструктурного упорядочения были проведены исследования структуры ряда оксидов методом высокого разрешения. С точки зрения интерпретации изображений высокого разрешения, при исследовании структуры наиболее информативными направлениями наблюдения являются

направления, вдоль которых разные катионные подрешетки кристаллической структуры не перекрывают друг друга. На изображениях высокого разрешения разные подрешетки обычно выглядят как пятна разной интенсивности вследствие разной проекции электрического потенциала. Обратная линейная зависимость интенсивности изображения высокого разрешения от величины проекции потенциала (т.е. тем темнее изображение, тем больше величина потенциала) соблюдается только для очень тонких областей кристалла при отрицательной дефокусировке объективной линзы в условиях Шерцера (см. Главу 2, раздел 2.4). В эксперименте, наблюдения всегда проводят при отрицательных дефокусировках не сильно отличающихся от шерцеровской. Это необходимо для того, чтобы передаточная функция микроскопа не приводила к появлению артефактов на изображении в виде дополнительных максимумов или минимумов. В отличие от дефокусировки, толщина является трудно контролируемым параметром. При увеличении толщины, во-первых, линейная зависимость изображения от потенциала не соблюдается и, во-вторых, имеет место осцилляционное поведение контраста. Важно, однако, что сохраняется разница в интенсивности изображения областей с разной проекцией потенциала. Это позволяет во многих случаях качественно выделять структурные элементы на изображении и анализировать структуру даже без проведения теоретических расчетов изображений высокого разрешения. Последние необходимы, однако, в более сложных случаях: получение количественной информации, неоднозначность выявления структурных элементов и др.

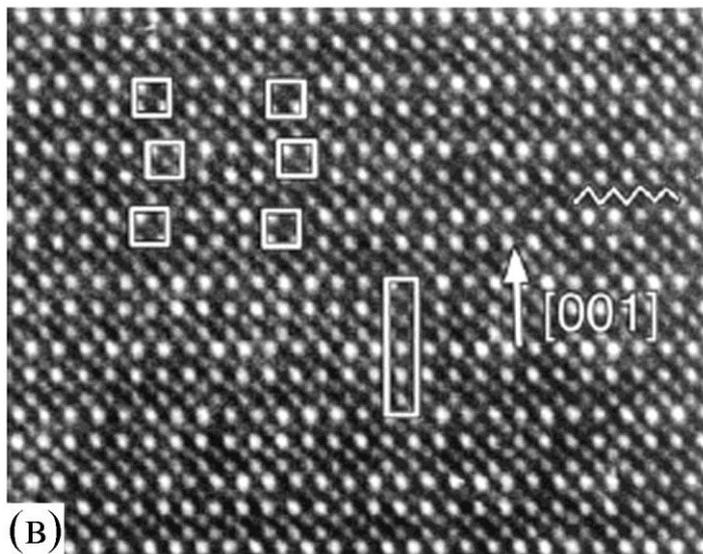
Для перовскитовой структуры направлениями наблюдения, вдоль которых позиции бария и висмута не перекрываются, являются $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$. На рис.15 представлены изображения высокого разрешения оксидов 4:5, 2:3 и 1:2, которым соответствуют дифракционные картины первого типа, вдоль направления $[010]$, когда можно ожидать отсутствие перекрытия позиций бария и висмута.



(a)



(б)



(в)

Рис.15. Изображения высокого разрешения оксидов Ba:Bi=4:5 (а), 2:3 (б), 1:2 (в) вдоль направления $[010]$. Перовскитовые ячейки показаны малыми квадратами, сверхъячейки вдоль направления $[001]$ обозначены прямоугольниками. Волнистыми линиями показаны двойные слои висмута, которые в данных условиях наблюдаются с меньшей интенсивностью, чем одинарные слои висмута в перовскитовых ячейках.

Изображения показывают, что в структуре оксидов присутствуют перовскитовые ячейки (обозначены на рис.15 квадратами), сгруппированные в перовскитовые блоки между сдвоенными слоями (обозначенные волнистой линией). Размер блоков определяется составом оксида. В оксиде 4:5 перовскитовый блок содержит четыре, в оксиде 2:3 – три, а в оксиде 1:2 – две перовскитовые ячейки. Перовскитовые блоки в сверхъячейке оксида (обозначены прямоугольниками) сдвинуты друг относительно друга на вектор $R=\frac{1}{2}[111]$, проекция вектора сдвига на плоскость изображения вдоль направления $[010]$ на рис.15 равна $\frac{1}{2}[101]$.

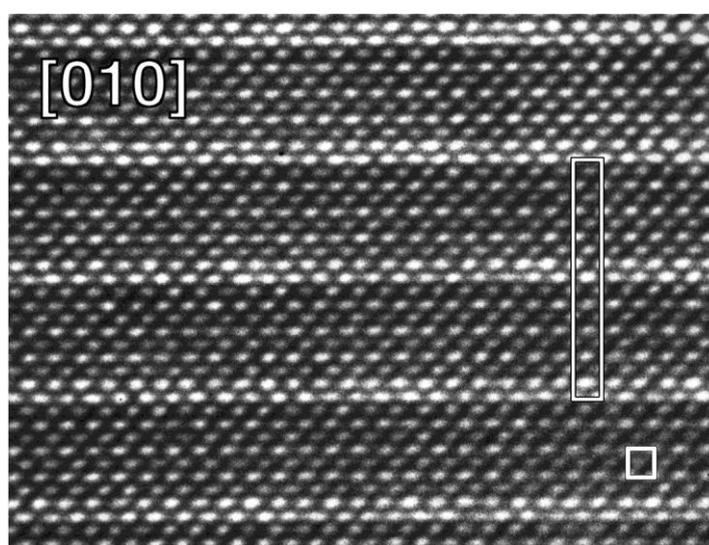


Рис.16. Изображения высокого разрешения оксида Ba:Bi=4:5 вдоль направления $[010]$ в условиях, когда двойные слои висмута имеют более высокую интенсивность, чем одинарные слои висмута в перовскитовых ячейках. В перовскитовых ячейках позиции висмута изображаются с большей интенсивностью, чем позиции бария.

На рис.15 двойные слои имеют интенсивность меньшую, чем перовскитовые ячейки. В других условиях наблюдения, определяемых дефокусировкой объектива и толщиной области наблюдения, двойные слои изображаются более интенсивными, чем перовскитовые ячейки (рис.16). Из сопоставления состава оксидов и их структуры следует ожидать, что двойные слои образованы из висмута. Фотометрирование межплоскостных расстояний между плоскостями перпендикулярными направлению $[001]$ на изображениях

рис.15-16 показало, что расстояния между слоями висмута в двойном слое на 10-15% больше, чем межплоскостные расстояния в перовскитовых ячейках. Увеличенные расстояния в двойных слоях, ориентированным перпендикулярно направлению [001], увеличивают значение параметра c , определяемым как среднее значение межплоскостных расстояний вдоль [001], в сравнении с параметром a . Это формирует тетрагональную симметрию структуры оксидов 4:5, 2:3 и 1:2 с отношением параметром $\frac{c}{a} > 1$. Согласно результатам химического анализа средняя степень окисления висмута в оксидах 4:5, 2:3 и 1:2 близка к +3. Это позволяет заключить, что двойные слои в оксидах 4:5, 2:3 и 1:2 образованы преимущественным образом из слоев BiO . В перовскитовых ячейках сохраняются одинарные слои BiO_2 и BaO . Структура оксидов 4:5, 2:3 и 1:2 вдоль направления [001] является слоевой с чередованием металл-кислородных слоев.

Первое семейство сверхструктурных отражений на дифракционных картинах (рис.11) с вектором q_1 направленным вдоль [001] обусловлено периодическим чередованием перовскитовых ячеек сгруппированных в прослойки и двойных слоев. Размер перовскитовой прослойки определяет период сверхструктуры и длину вектора сверхструктурных отражений. Слоевое чередование вдоль направления [001] имеет период равный 9 слоям для оксида 4:5, 7 слоям для оксида 2:3, и 5 слоям для оксида 1:2. Одному слою соответствует межплоскостное расстояние d_{002} . С учетом сдвига на вектор $\frac{1}{2}[111]$ по границе между двойными слоями, полный слоевой размер сверхъячейки равен 18 слоев для оксида 4:5, 14 слоев для оксида 2:3, и 10 слоев для оксида 1:2. Наличие двойных слоев с анизотропной выделенной ориентацией приводит к тому, что структура оксидов 4:5, 2:3 и 1:2 имеет двумерный характер.

Существование на картинах электронной дифракции оксидов 4:5, 2:3 и 1:2 второго семейства сверхструктурных отражений, ориентированных наклонно и перпендикулярно к первому семейству, также отображается на изображениях

высокого разрешения. Это проявляется в виде модуляции интенсивности изображений атомных колонок наклонно и перпендикулярно направлению $[001]$. На рис.17 показано изображение оксида 1:2, имеющего максимальную интенсивность сверхструктурных отражений второго семейства в условиях хорошей наблюдаемости модуляций интенсивности от этих сверхструктурных отражений. На изображении видны яркие линии пятен, ориентированные под углом $\approx 45^\circ$ к $[001]$. Также присутствует модуляция интенсивности пятен вдоль слоев, т.е. перпендикулярно к $[001]$, которая лучше заметна в слоях со слабой и средней интенсивностью пятен.

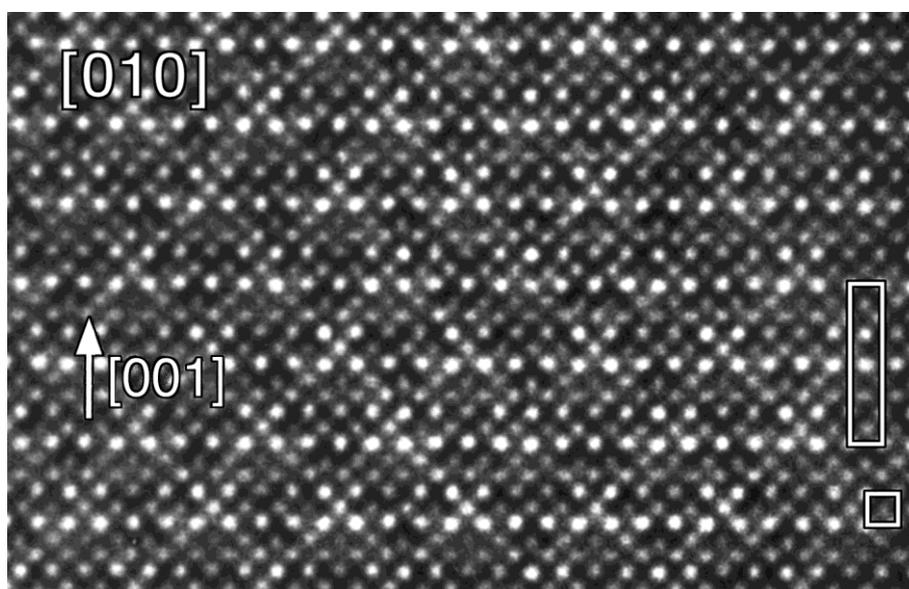


Рис.17. Изображения высокого разрешения оксида $\text{Ba}:\text{Bi}=1:2$ вдоль направления $[010]$. Видны линии пятен высокой интенсивности, ориентированные под углом $\approx 45^\circ$ к направлению $[001]$ и модуляция интенсивности пятен в слоях перпендикулярных к $[001]$.

На рис.18 представлено изображение высокого разрешения оксида 4:5 вдоль направления $[001]$ перпендикулярного слоевой упаковке. В силу того, что для оксида 4:5 позиции бария и висмута вдоль направления $[001]$ в основном накладываются друг на друга, пятна на этом изображении различаются по интенсивности значительно меньше, чем на изображении вдоль направления $[010]$. Модуляция интенсивности пятен на изображении вдоль $[001]$ проявляется как существование блочной сверхструктуры в виде квадратов ориентированных по направлениям $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ с размерами $5 \times 5d_{110}$, т.е. равными обратной

величине модуля сверхструктурных векторов $q_2=1/5[110]$, $q_3=1/5[1\bar{1}0]$. Фотометрирование расстояний между линиями пятен, параллельных границам квадратных блоков выявило, что расстояния между линиями, расположенными по разные границы блоков превышают расстояния между линиями внутри блоков на 4-5%. Это указывает, что пространство в границе между блоками является более разряженным, чем внутри блоков.

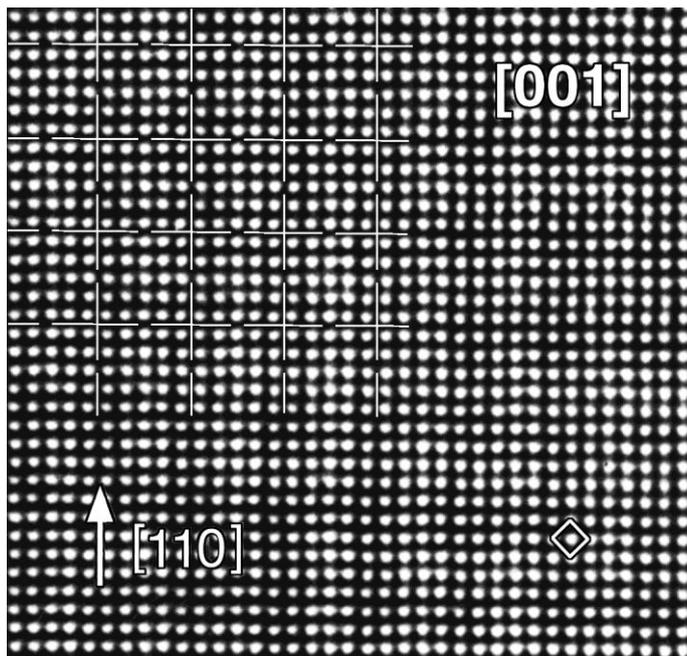


Рис.18. Изображения высокого разрешения оксида Ba:Bi=4:5 вдоль направления [001]. Перовскитовая ячейка показана малым квадратом. Штриховые линии по направлениям [110] и $[1\bar{1}0]$ обозначают границы блоков размером равным $5 \times 5d_{110}$.

Изображения высокого разрешения оксидов 7:8, 3:4 и 3:5 (дающих второй тип картин электронной дифракции) в направлении [001] показывает больший контраст пятен, чем изображения оксидов 4:5, 2:3 и 1:2 в том же направлении, т.к. для оксидов 7:8, 3:4 и 3:5 позиции бария и висмута в направлении [001] в основном не перекрываются. На изображении оксида 3:5 на рис.19 видна блочная прямоугольная структура с границами ориентированными по плоскостям $(1\bar{1}0)$ и (110) и размерами $5 \times 8d_{110}$. Блоки последовательно сдвинуты на одну атомную ступеньку вдоль направления $[1\bar{1}0]$, формируя лестничный мотив упорядочения блоков. Как и предполагалось выше, вектору сверхструктурных отражений с большими индексами соответствует плоскость

модуляции (с теми же большими индексами), образованная в атомном масштабе ступеньками по плотноупакованным плоскостям $(1\bar{1}0)$ и (110) . Существование выделенной границы сдвига, хотя и являющейся ступенчатой в атомном масштабе, приводит к тому, что структуру оксидов 7:8, 3:4 и 3:5 также можно рассматривать как двумерную.

Наиболее сложный для интерпретации контраст наблюдается на изображениях высокого разрешения оксидов 2:5, 4:11 и 4:13. Характер контраста обусловлен тем, что структуры этих оксидов почти или точно изотропны, а размеры сверхъячеек достаточно большие особенно для оксидов 2:5 и 4:11. Поэтому следует ожидать, что позиции бария и висмута перекрываются в любом направлении наблюдения. Рис.20 показывает изображение высокого разрешения оксида 4:11 вдоль направления $[001]$. Как видно из рис.20, структура оксида 4:11 состоит из блоков разного размера $4 \times 4d_{110}$, $5 \times 5d_{110}$, $4 \times 5d_{110}$ с границами ориентированными по направлениям $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Блоки расположены упорядоченно, формируя большую сверхъячейку и обеспечивая появление сверхструктурных отражений с векторами равными $1/13[110]$ и $1/13[1\bar{1}0]$. С точки зрения размерности, структуры оксидов 2:5, 4:11 и 4:13 являются трехмерными.

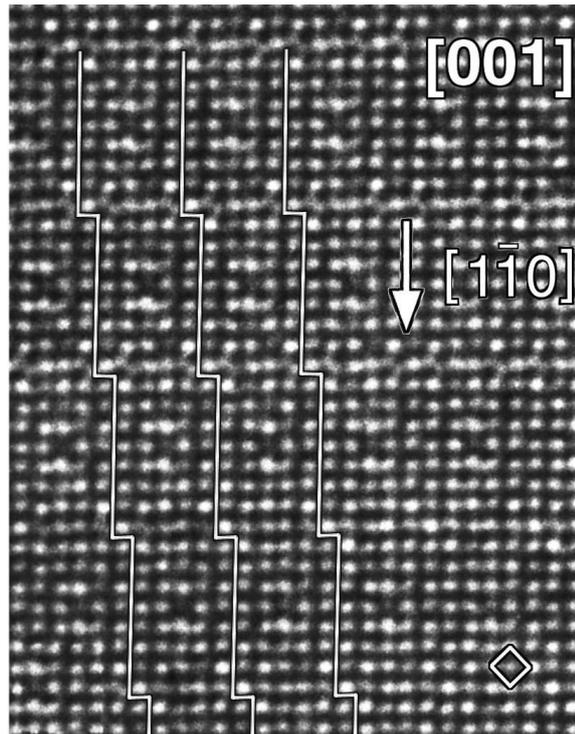


Рис.19. Изображения высокого разрешения оксида Ba:Bi=3:5 вдоль направления $[001]$. Перовскитовая ячейка показана малым квадратом. Штриховые линии обозначают ступенчатые границы между блоками размером равным $5 \times 8d_{110}$.

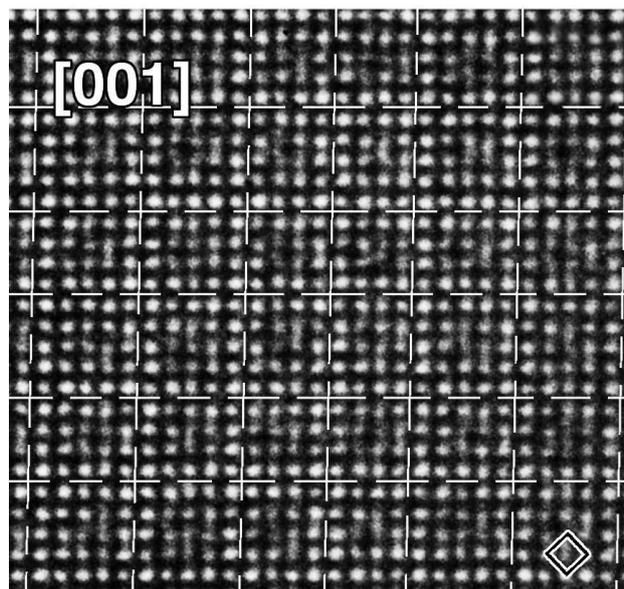


Рис.20. Изображения высокого разрешения оксида Ba:Bi=4:11 вдоль направления $[001]$. Малым квадратом указан размер перовскитовой ячейки. Штриховые линии обозначают границы блоков размерами $4 \times 4d_{110}$, $5 \times 5d_{110}$, $4 \times 5d_{110}$.

3.1.3. Модели кристаллических структур оксидов 4:5, 2:3 и 1:2.

Перовскитоподобный характер структуры богатых висмутом оксидов $Ba:Bi=1:1-1:4$ предполагает присутствие в их структурах перовскитовых ячеек. Существует два представления для описания перовскитовой ячейки. В первом представлении, начало координат ячейки совмещено с позицией висмута, во втором - с позицией бария. Оба представления сдвинуты друг относительно друга на вектор $R=\frac{1}{2}[111]$. Схематические представления структур, образованных из последовательных одинаковых и сдвинутых на вектор $R=\frac{1}{2}[111]$ перовскитовых ячеек показаны на рис.21. В структуре со сдвигом присутствует вдвоенный слой из металл-оксидных плоскостей. Наличие сдвига приводит к тому, что позиции бария и висмута в целом по всему объему кристалла становятся статистически совместными и структура является объемноцентрированной. Анализ картин электронной дифракции и изображений высокого разрешения оксидов позволяет выявить основные кристаллографические мотивы построения их структур.

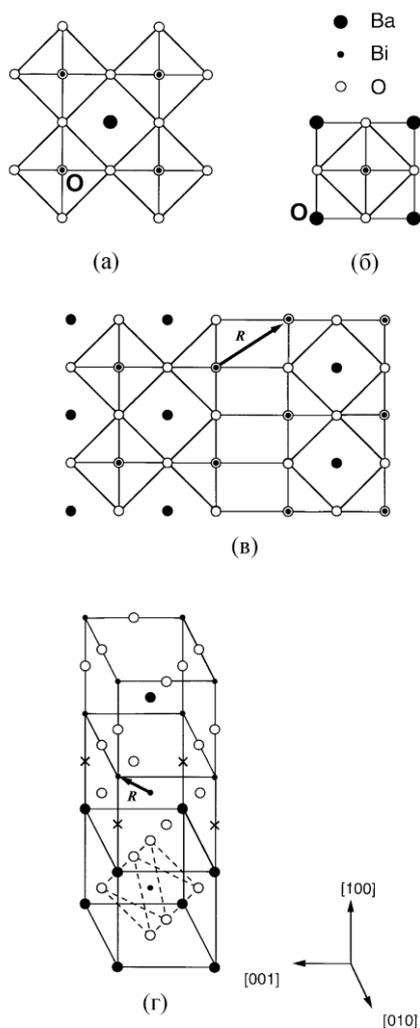


Рис.21. Схематическое представление перовскитовой структуры: (а) проекция вдоль направления $[010]$, когда висмут находится в начале координат \bullet перовскитовой ячейки; (б) когда барий находится в начале координат; (в) проекция границы между перовскитовыми ячейками, сдвинутыми на вектор $R=\frac{1}{2}[111]$; (г) пространственное изображение границы между перовскитовыми ячейками, сдвинутыми на вектор $R=\frac{1}{2}[111]$.

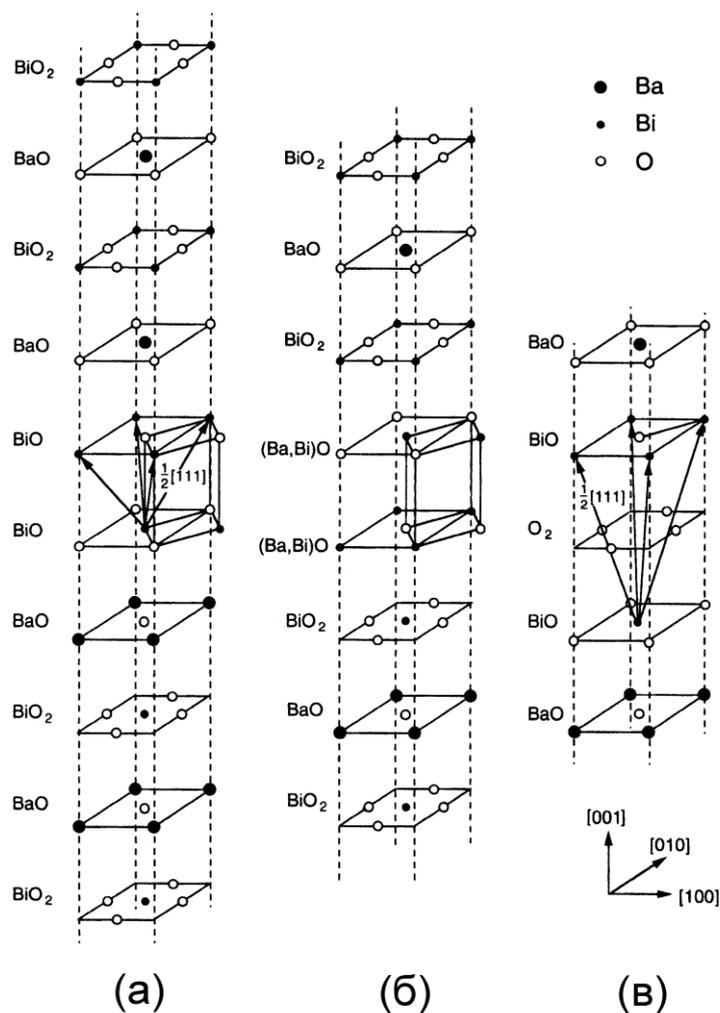


Рис.22. Возможные варианты слоевой упаковки вдоль направления $[001]$ в оксидах со слоевой структурой. Сдвоенный слой между перовскитовыми блоками на (а)-(б) имеет структуру каменной соли NaCl. На (в) промежуточный слой между перовскитовыми блоками имеет структуру дефектного флюорита CaF_2 .

Можно представить, что существуют три варианта построения слоевой упаковки оксидов оксидов 4:5, 2:3 и 1:2 (рис.22). В первом варианте (рис.22а) предполагается, что перовскитовая прослойка между сдвоенными слоями граничит со сдвоенным слоем, состоящим из BiO плоскостей, плоскостью BaO . Во втором варианте (рис.22б) перовскитовая прослойка граничит плоскостью BiO_2 со сдвоенным слоем, состоящим из плоскостей смешанного состава $(\text{Ba,Bi})\text{O}$ с вероятным упорядоченным расположением бария и висмута. Сдвоенный слой в двух первых вариантах имеет структуру каменной соли NaCl. Результирующая структура сходна со структурой известных фаз Руддлездена-

Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где n – размер перовскитовой прослойки, содержащих промежуточный слой АО-АО [291-292]. Теоретически возможен также третий вариант (рис.22в) когда промежуточный слой содержит встроенный кислород и имеет структуру дефектного флюорита CaF_2 . Третий вариант реализуется в т.н. фазах Ауривиллиуса состава $A_{n+1}B_nO_{3n+3}$, содержащих промежуточный слой $AO-O_2-AO$ между перовскитовыми ячейками ABO_3 . Однако последний вариант для случая оксидов бария-висмута можно исключить, т.к. для третьего варианта следует ожидать появление дополнительных пиков интенсивности внутри промежуточного слоя на изображениях высокого разрешения, что не наблюдается в эксперименте.

Схематическое представление оксидов, структура которых образована 9-, 7- и 5-слоевой упаковкой по двум вариантам фаз Руддлездена-Поппера показано на рис.23. Сопоставление этих схем с экспериментальными изображениями высокого разрешения оксидов 4:5, 2:3 и 1:2, имеющих слоевую упаковку вдоль направления $[001]$ с теми же слоевыми периодами, выявляет, что модель на рис.22а, в которой перовскитовый блок граничит со сдвоенным слоем плоскостью BaO , лучше соответствует как изображениям высокого разрешения, так и катионному составу.

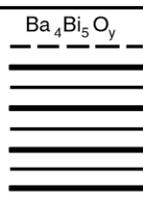
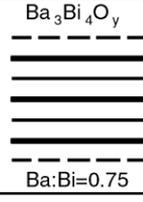
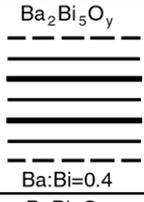
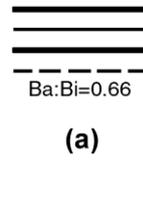
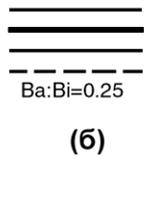
	$Ba/Bi=n/(n+1)$	$Ba/Bi=n/(n+3)$
9-слойный	$Ba_4Bi_5O_y$  $Ba:Bi=0.8$	$Ba_3Bi_6O_y$ BiO  $Ba:Bi=0.5$
7-слойный	$Ba_3Bi_4O_y$  $Ba:Bi=0.75$	$Ba_2Bi_5O_y$  $Ba:Bi=0.4$
5-слойный	$Ba_2Bi_3O_y$  $Ba:Bi=0.66$	$BaBi_4O_y$  $Ba:Bi=0.25$
	(а)	(б)

Рис.23. Схематическое представление оксидов со структурой из 9-, 7- и 5-слоевой упаковки по двум вариантам, показанным на рис.22а-б. В структурах на рисунке (б) предполагается отсутствие замещения висмута в сдвоенном слое.

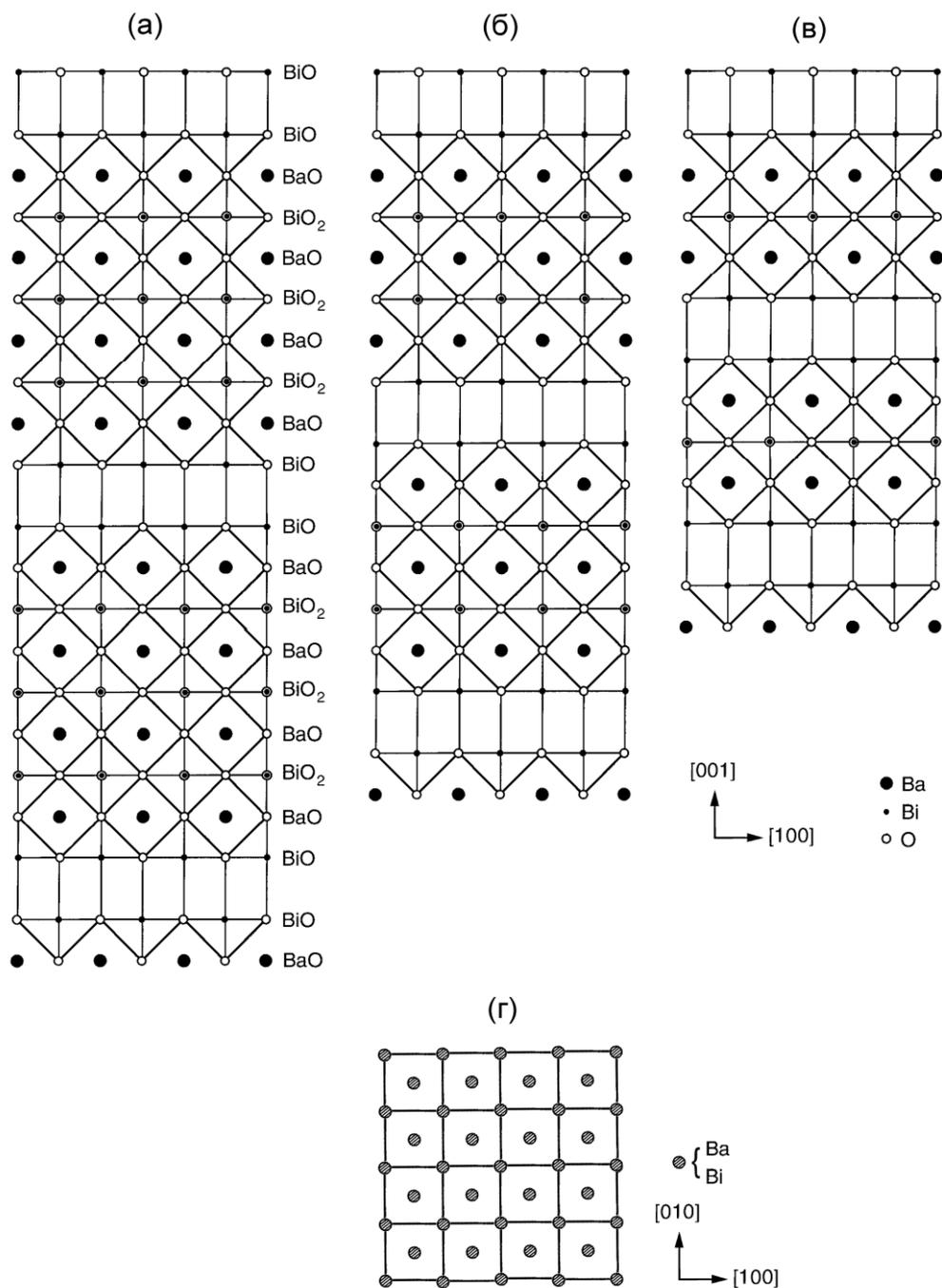


Рис.24. Идеализированные структуры богатых висмутом оксидов со слоевым упорядочением металл-оксидных плоскостей вдоль направления [001], состоящие из перовскитовых блоков $BaBiO_3$ и сдвоенных слоев BiO . (а) 9-слойная упаковка, идеализированный состав $Ba:Bi=4:5$; (б) 7-слойная, идеализированный состав $3:4$; (в) 5-слойная, идеализированный состав $2:3$. (а)-(в) – проекция вдоль направления [001]; (г) –вдоль [010].

Идеализированные модели структуры оксидов бария-висмута с 9-, 7- и 5-слоевой упаковкой показаны на рис.24. Перовскитовые прослойки, находящиеся между сдвоенными слоями BiO и состоящие из трех, двух или одной перовскитовых ячеек, сдвинуты на вектор $R=1/2[111]$. Вдоль направления [010]

(перпендикулярного к направлению слоевой упаковки) позиции бария и висмута не перекрываются, что обеспечивает максимальный контраст изображений высокого разрешения. Наоборот, при проекции структуры вдоль направления [001] позиции бария и висмута перекрываются, приводя к существенно более однородной интенсивности пятен на изображениях высокого разрешения вдоль этого направления. Упорядоченное чередование металл-кислородных плоскостей вдоль направления [001] формирует сверхструктурную ячейку и обеспечивает появление в зоне [010] сверхструктурных отражений с вектором $q_1=1/9[002]$ для 9-слоевого оксида, $1/7[002]$ для 7-слоевого, $1/5[002]$ для 5-слоевого, аналогично наблюдаемым в условиях эксперимента (рис.11а, 11в, 11д) дифракционным картинам оксидов 4:5, 2:3 и 1:2.

Однако, идеализированные модели с 9-, 7- и 5-слоевой упаковкой не полностью отвечают структурам оксидов 4:5, 2:3 и 1:2 в двух главных характеристиках: элементном составе и картинах электронной дифракции. В отношении элементного состава обращает на себя внимание то, что существует заметная разница между значениями экспериментально определенного катионного состава оксидов с 7- и 5-слоевым периодом в структуре, которые близки к эмпирическим соотношениям Ва:Вi=2:3 и 1:2, соответственно, с составами равными, соответственно, Ва:Вi=3:4 и 2:3 идеализированных моделей структур с теми же слоевыми периодами (представлены на рис.23а и рис.24б,в). Разница в экспериментальном значении состава 9-слоевого оксида 4:5 и оксида с 9-слоевой идеализированной структурой на рис.24а незначительна. Различие расчетных дифракционных картин от идеализированных оксидов (рис.25) от экспериментальных (рис. 11) проявляется в следующем: 1) в зоне [010] отсутствует второе семейство сверхструктурных отражений, которое направлено наклонно и перпендикулярно к первому семейству с $q_1=1/n[002]$ ($n=9, 7, 5$); 2) в зоне [001] не возникает сверхструктурных отражений с векторами q_2 и q_3 . Очевидно, что существование различий в элементном составе и картинах электронной дифракции взаимосвязано.

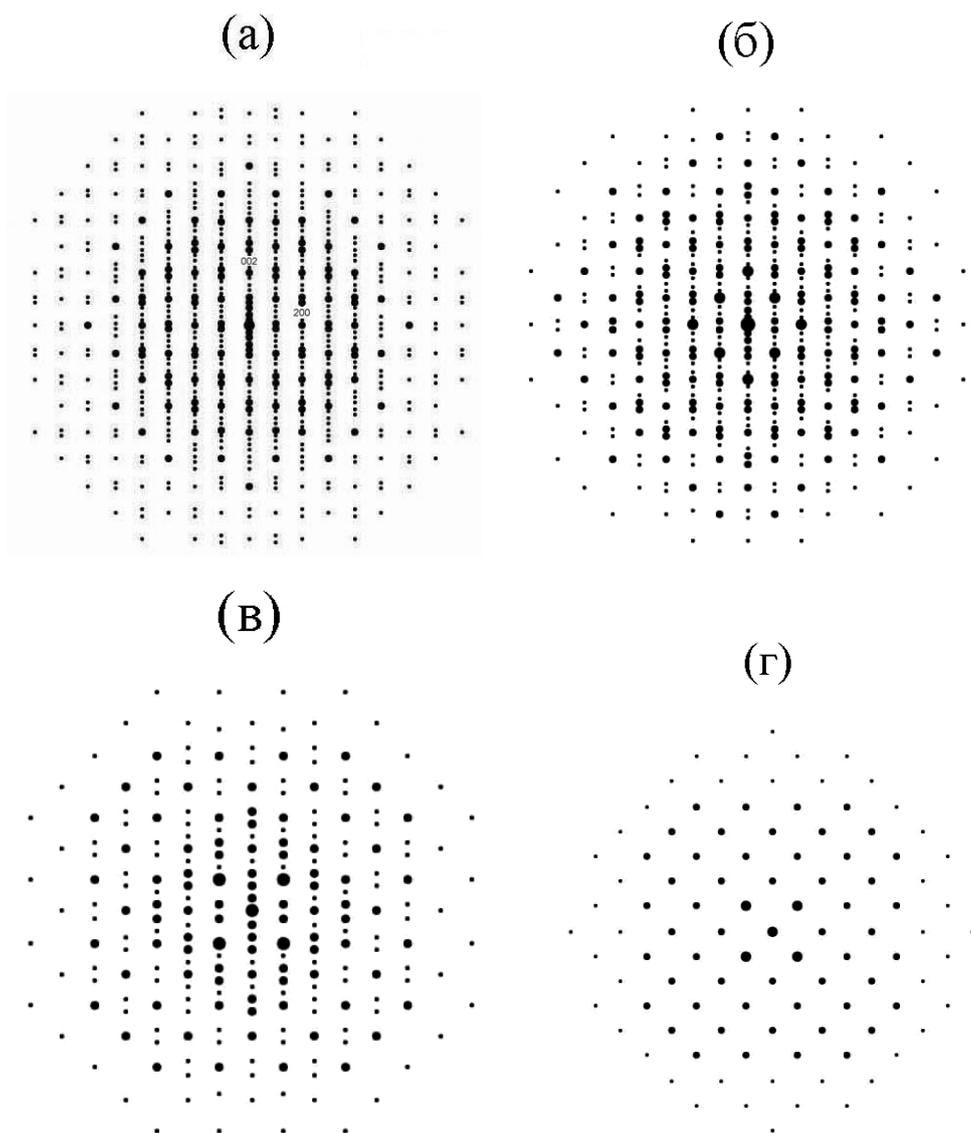


Рис.25. Расчетные картины электронной дифракции от идеализированных структур, показанных на рис.24. (а) 9-слойная структура; (б) 7-слойная; (в) 5-слойная. Рисунки (а)-(в) - зона [010], рисунок (г) - зона [001], одинакова для всех структур.

Первый шаг к уточнению моделей идеализированных структур можно сделать из существования сверхструктурных отражений с векторами q_2 и q_3 в зоне [001]. Наличие этих отражений указывает, что проекции атомных колонок оксидов 4:5, 2:3 и 1:2 вдоль направления [001] неоднородны в отличие от однородной проекции колонок в идеализированных моделях (рис.24г) (хотя разброс проекции потенциала в направлении [001] существенно меньше в сравнении с разбросом вдоль направления [010]). Т.к. проекция вдоль направления [001] усредняет атомные позиции на пути через сдвоенные слои

BiO и перовскитовые прослойки между ними, можно предположить, что неоднородность может присутствовать или в сдвоенных слоях, или в перовскитовых прослойках, или в обоих этих структурных элементах одновременно. Из изображений высокого разрешения вдоль направления $[010]$, т.е. параллельно металл-оксидным слоям, видно, что флуктуации интенсивности атомных колонок в двойных слоях существенно меньше, чем в перовскитовых блоках. Это позволяет сделать вывод о том, что неоднородность присутствует только в перовскитовых прослойках.

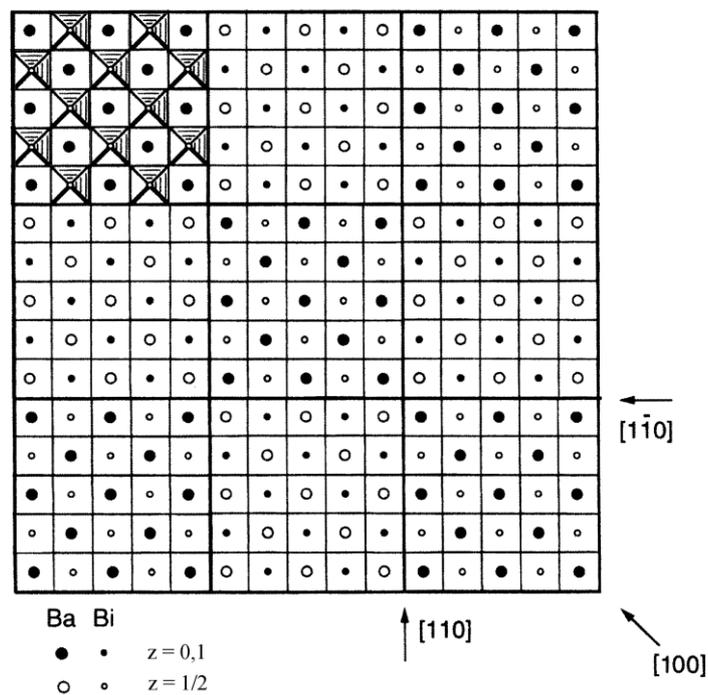


Рис.26. Схематическое изображение в направлении $[001]$ существования сверхструктуры в перовскитовых прослойках между сдвоенными BiO слоями в оксидах Ba:Bi=4:5 и 2:3 в виде прямоугольных островков размерами $5 \times 5d_{110}$ разделенных сдвиговыми интерфейсными границами. Изображение показывает позиции катионов – бария и висмута – на двух уровнях: $z=0, 1$ (зачерненные кружки); $z=1/2$ (пустые кружки). В левом верхнем фрагменте также показано общепринятое схематическое изображение кислородных октаэдров в виде четырех треугольников: двух пустых и двух заштрихованных, внутри которых находится висмут.

Наличие векторов сверхструктурных отражений q_2 и q_3 позволяет определить геометрические размеры разбития исходно однородной перовскитовой структуры, состоящей из перовскитовых ячеек, в плоскостях

перпендикулярных направлению $[001]$ на сверхъячейки (островки) с размерами обратными длинам векторов q_2 и q_3 . Для векторов $q_2=1/5[110]$, $q_3=1/5[1\bar{1}0]$ присущих оксидам Ва:Ви=4:5 и 2:3 существование островковой сверхструктуры с размерами $5 \times 5d_{110}$ схематично показано на рис.26.

Для оксида Ва:Ви=1:2, демонстрирующего на картинах электронной дифракции сверхструктурные отражения с $q_2=1/8[110]$, $q_3=1/8[1\bar{1}0]$, размеры островков равны $8 \times 8d_{110}$. Границы между островками являются интерфейсными сдвиговыми границами с вектором сдвига $R=1/2[111]$. В схеме, представленной на рис.26, не учитывается изменение катионного состава внутри островков. Т.к. рассматриваемая структура связана с богатыми висмутом оксидами, обогащение висмутом, вероятнее всего, имеет место в первую очередь по границам островков. Оно носит упорядоченный периодический, а не случайный, характер, приводя к образованию сверхструктуры. Кислородное окружение катионов в островках изменяется в соответствии с их типом. В силу того, что в среднем по кристаллу ионы висмута имеют степень окисления, слегка превышающую +3 (данные химического анализа), и пространство вблизи границ между островками более разряжено, чем внутри островков, разумно предположить, что ионы висмута на границах островков находятся в состоянии Vi^{3+} . Эти ионы имеют неподеленную электронную пару, занимающую большой пространственный объем, что приводит к локальному расширению.

Модуляцию состава внутри островков можно оценить из изображений высокого разрешения в зоне $[010]$ (рис.15, 17). На изображениях видны периодические изменения интенсивности атомных колонок вдоль плоскостей, возникающие вследствие модуляции проекции атомного потенциала из-за разного содержания бария и висмута в проектируемых атомных колонках. Мы провели анализ интенсивностей изображений колонок, включающий определение геометрического размера сверхъячейки и выделение групп атомных колонок с одинаковой интенсивностью. Сопоставление результатов этого анализа с экспериментальным катионным составом 7- и 5-слоевых оксидов равным соответственно 2:3 и 1:2, позволило приписать каждой группе

атомных колонок относительный состав и построить, таким образом, проекции моделей их структур вдоль направления $[010]$ (рис.27). Соответствующие теоретические картины электронной дифракции от построенных проекций удовлетворяют экспериментальным картинам электронной дифракции на рис.11в, 11д. Что касается оксида 4:5, то вследствие того, что его экспериментальный катионный состав незначительно отличается от теоретического, его слоевая структура близка к представленной на рис.24а.

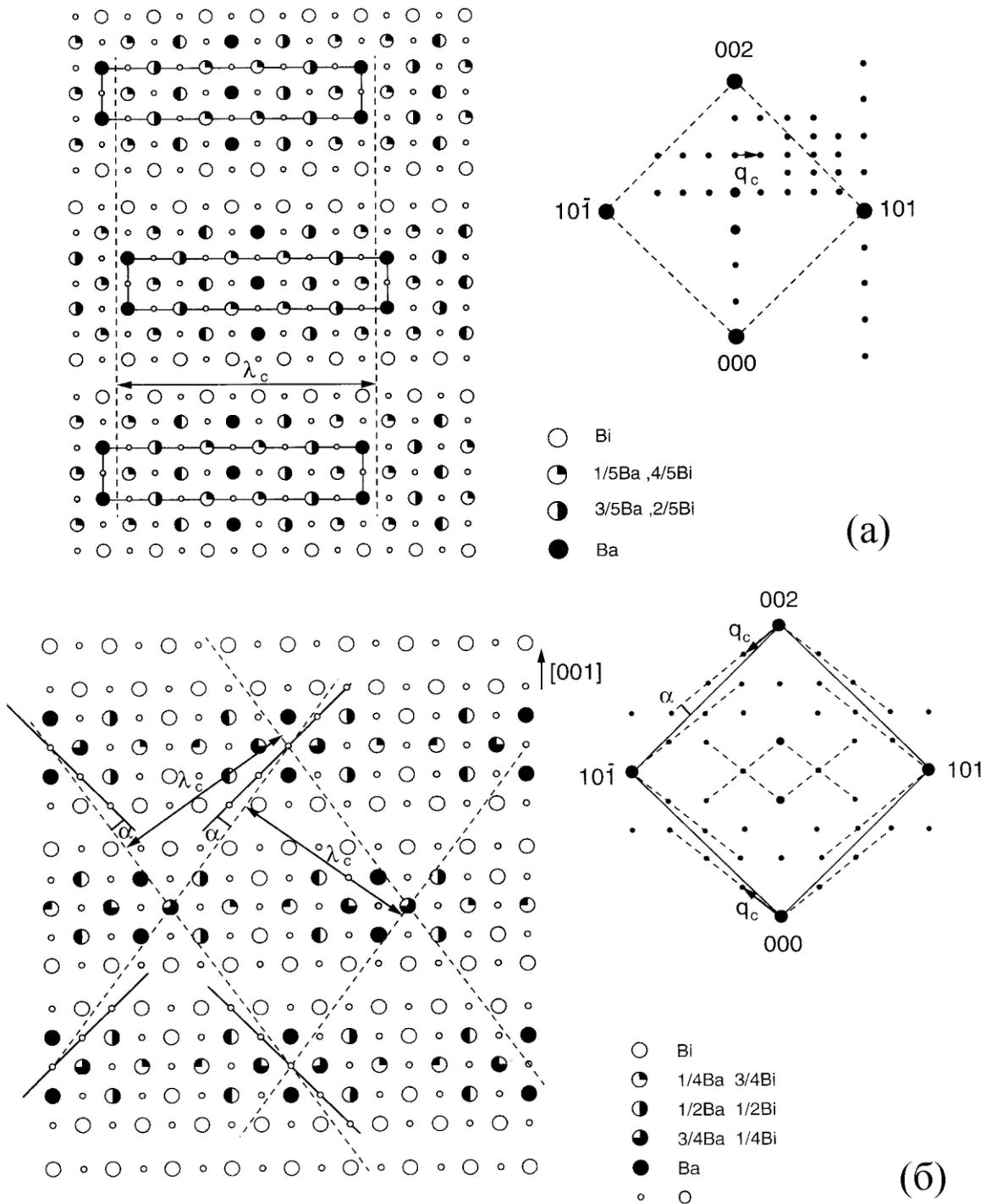


Рис.27. Проекция модели структуры оксида Ba:Bi=2:3 (а) и 1:2 (б) вдоль направления [010] и схематические изображения соответствующих им картин электронной дифракции. Кружки разной зачерненности показывают относительный катионный состав в проецируемой атомной колонке. Периоды в прямом и обратном пространстве связаны соотношением $\lambda_c=1/q_c$.

3.1.4. Модели кристаллических структур оксидов 7:8, 3:4 и 3:5.

Мотив построения кристаллических структур данной группы оксидов, демонстрирующих сверхструктурные отражения, один из векторов которых направлен вдоль перовскитового направления с большими индексами, может быть установлен исходя из анализа изображения высокого разрешения оксида 3:5 (рис.19). На изображении видна прямоугольная блочная структура с преобладающим содержанием перовскитовых ячеек внутри блоков. Блоки имеют размеры $5 \times 8d_{110}$ с границами по взаимно перпендикулярным плоскостям (110) и $(1\bar{1}0)$. Они последовательно сдвинуты на одну атомную ступеньку вдоль одного из направлений перпендикулярных этим плоскостям (например $[1\bar{1}0]$ на рис.19), формируя лестничное упорядочение блоков с интерфейсной сдвиговой границей с вектором сдвига $\mathbf{R}=\frac{1}{2}[111]$. Соединяющая эквивалентные ячейки в решетке плоскость имеет индексы (790) , перпендикулярно к этой плоскости направлен вектор сверхструктурных отражений. Схематическое изображение структуры оксида 3:5, отвечающее изображению высокого разрешения показано на рис.28а. В силу того, что оксид 3:5 обогащен висмутом, следует ожидать обогащения висмутом границ блочной структуры. На рис.28а изображена схема дифракционной картины оксида 3:5 с векторами сверхструктурных отражений $\mathbf{q}_2=1/8[1\bar{1}0]$, $\mathbf{q}_3=1/40[790]$. Связь между сверхструктурными векторами и параметрами блочной структуры следующая. Вектор $\mathbf{q}_2=1/8[1\bar{1}0]$ соответствует размеру блока $8d_{110}$ с границей по плоскости $(1\bar{1}0)$. Вектор $\mathbf{q}_3=1/40[790]=1/40\{[880]-[1\bar{1}0]\}=1/5[110]-1/40[1\bar{1}0]$ соответствует размеру блока $5d_{110}$ со ступенчатой границей по плоскостям (110) и $(1\bar{1}0)$.

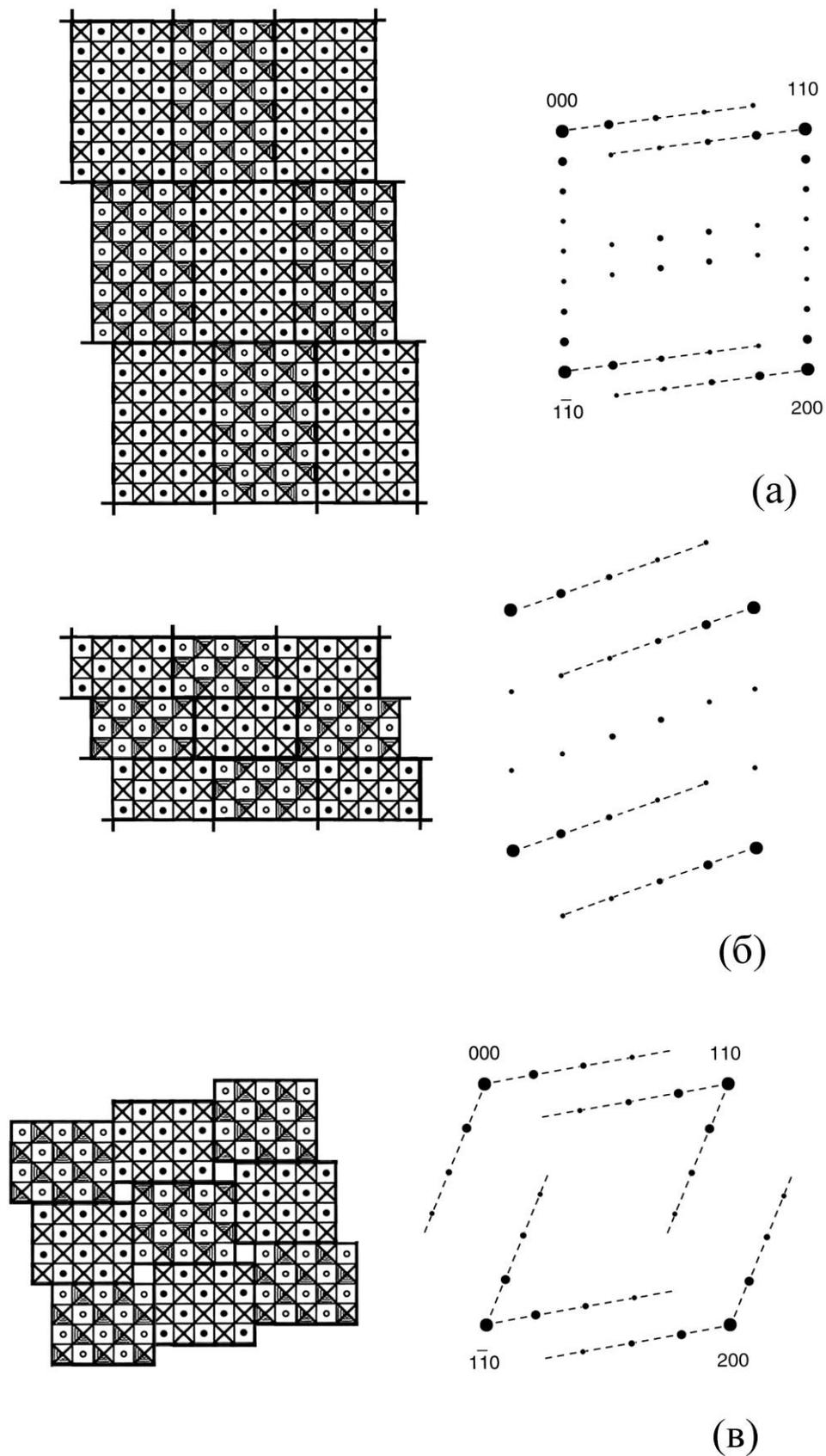


Рис.28. Схематические изображения моделей блочной структуры оксидов Ba:Bi=3:5 (а), 7:8 (б), 3:4 (в) и соответствующие им схемы картин электронной дифракции вдоль направления [001].

Сходство картины электронной дифракции оксида 7:8 с дифракционной картиной оксида 3:5 предполагает сходство построения структуры оксида 7:8 в виде прямоугольных блоков перовскитовых ячеек сдвинутых друг относительно друга. Вектор сверхструктурных отражений $q_2=1/3[1\bar{1}0]$ соответствует размеру блока $3d_{110}$ с границей по плоскости $(1\bar{1}0)$. Вектор $q_3=1/15[240]$ можно представить состоящим из двух векторов $1/15[240]=1/15\{[330]-[1\bar{1}0]\}=1/5[110]-1/15[1\bar{1}0]$. Поэтому $q_3=1/15[240]$ соответствует размеру блока $5d_{110}$ с границей по плоскости (110) со сдвигом (рис.28б).

Дифракционная картина оксида 3:4 характеризуется сверхструктурными отражениями двух семейств с векторами $q_2\approx 1/16[3\bar{5}0]$, $q_3\approx 1/25[460]$. Вектор $q_2=1/16[3\bar{5}0]$ можно представить состоящим из двух векторов $1/16[3\bar{5}0]=1/16\{[4\bar{4}0]-[110]\}=1/4[1\bar{1}0]-1/16[110]$. Аналогично: $q_3=1/25[460]=1/25\{[550]-[1\bar{1}0]\}=1/5[110]-1/25[1\bar{1}0]$. Вектору q_2 соответствует размер блока $4d_{110}$, а вектору q_3 – размер $5d_{110}$. Обе границы между блоками являются ступенчатыми (рис.28г).

3.1.5. Трехмерная модель структуры оксида 1:4.

На примере оксида 1:4 была продемонстрирована процедура построения трехмерной модели кристаллической структуры исходя только из дифракционных данных. Как видно из рис.12(а, б), на картинах электронной дифракции в зонах $[001]$ и $[010]$ наблюдаются сверхструктурные отражения с векторами $q_1=1/5[002]$, $q_2=1/17[530]$ и $q_3=1/17[3\bar{5}0]$ в единицах перовскитовой ячейки (обозначения приведены на рис.11а-б). Ячейка оксида 1:4 в направлении $[001]$ может быть представлена в виде блоков размерами $4 \times 4d_{110}$ сдвинутых друг относительно друга так, что сохраняется тетрагональная симметрия (рис.29).

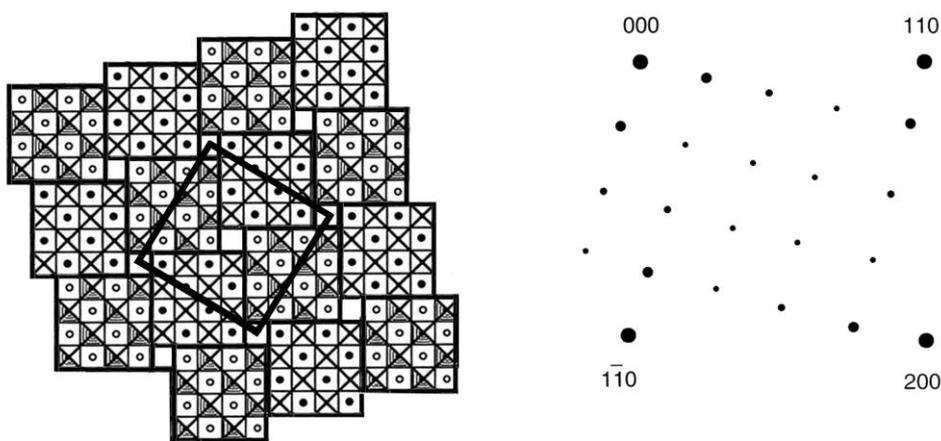


Рис.29. Схематическое изображение модели блочной структуры оксида Ba:Bi=1:4 и соответствующая ей схема картины электронной дифракции вдоль направления [001]. Развернутый большой квадрат показывает размер объемноцентрированной сверхъединицы.

Набор независимых сверхструктурных векторов q_1, q_2, q_3 однозначно связан со сверхъединицей оксида 1:4 и позволяет определить ее геометрические размеры. Корректное определение размеров сверхъединицы необходимо проводить в соответствии общепринятым правилом выбора элементарной ячейкой, так чтобы симметрия ячейки соответствовала симметрии решетки. Т.к. симметрия решетки оксида 1:4 является объемноцентрированной тетрагональной (это следует также из рис.9в), то непосредственный выбор сверхструктурных векторов q_1, q_2, q_3 из картин электронной дифракции в качестве обратных базисных векторов сверхъединицы не может быть признан правильным. Он не удовлетворяет закону существования отражений объемноцентрированной структуры $h+k+l=2n$. Корректный набор сверхструктурных векторов для построения сверхъединицы может быть сделан при введении векторов $q_1^* = 1/10[002]$, $q_2^* = 1/34[280]$ и $q_3^* = 1/34[8\bar{2}0]$ (рис.30). Вектора q_1^*, q_2^* и q_3^* являются максимальными по размеру, что соответствует минимальной конструируемой ячейке. Они удовлетворяют требованиям тетрагональной симметрии и закону существования отражений объемноцентрированной структуры, например, наблюдаемые вектора q_1, q_2 и q_3

имеют индексы в координатах векторов q_1^* , q_2^* и q_3^* , соответственно, 002, 110 и $1\bar{1}0$.

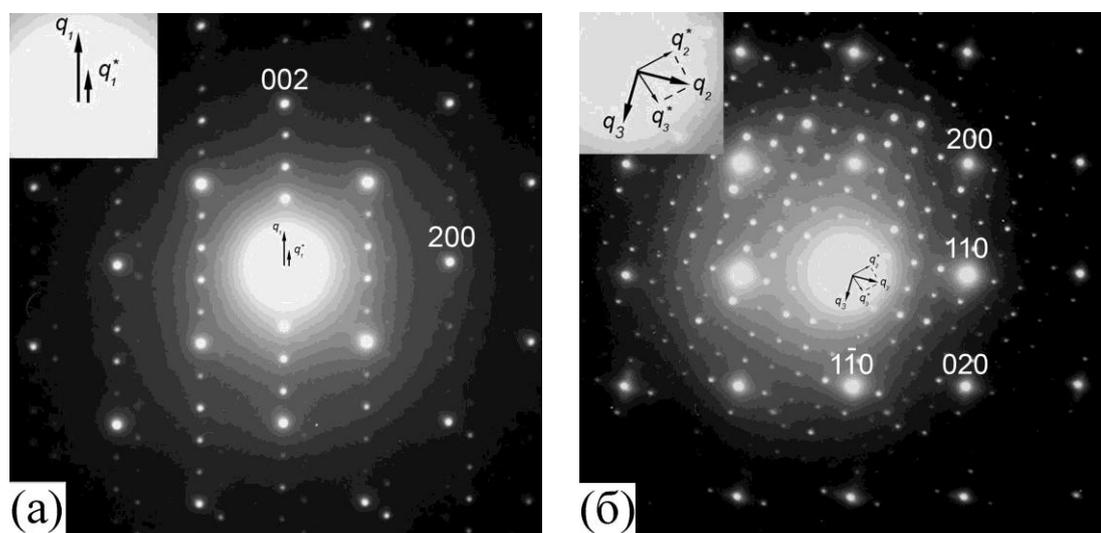


Рис.30. Выбор векторов сверхструктурных отражений $q_1^*=1/10[002]$, $q_2^*=1/34[280]$ и $q_3^*=1/34[8\bar{2}0]$ для построения объемноцентрированной тетрагональной сверхъячейки оксида Ва:Ви=1:4 исходя из экспериментально наблюдаемых векторов $q_1=1/5[002]$, $q_2=1/17[530]$ и $q_3=1/17[3\bar{5}0]$. (а) ось зоны [010], (б) ось зоны [001].

Размеры сверхъячейки, определяемые сверхструктурными векторами q_1^* , q_2^* и q_3^* , равны $10d_{002} \cdot (34d_{280})^2 \approx 5a_p \cdot 17a_p \cdot a_p$, а ее объем $\approx 75a_p^3$, где a_p – параметр перовскитовой ячейки. Т.к. одна перовскитовая ячейка объемом a_p^3 содержит 2 позиции катионов, то в сверхъячейке объемом $75a_p^3$ содержится 150 катионных позиций. Исходя из этих данных и из соотношения Ва:Ви=1:4 можно сделать вывод, что в сверхъячейке оксида 1:4 находится 30 позиций бария и 120 позиций висмута. Дальнейшая процедура построения сверхъячейки заключается в переборе различных вариантов расположения бария и висмута с учетом факторов повторяемости позиций, а также с условием обязательного существования в структуре перовскитовых ячеек, которые можно представить в виде кубических ячеек состоящих из бария в центре и окружающих его ионов висмута по вершинам.

плане оба варианта различаются кинематическими интенсивностями дифракционных отражений, т.к. последние задаются расположением центров рассеяния внутри сверхъячейки. В силу того, что электронная дифракция носит динамический характер, отношения интенсивностей дифракционных пучков, наблюдаемые в эксперименте, могут отличаться от отношений, которые следуют из кинематического приближения, особенно для материалов содержащих элементы с большим атомным номером. Для построения достоверной модели структуры по динамическим интенсивностям отражений электронной дифракции требуется достаточно точное измерение интенсивностей (например, с использованием 16 разрядной ССD камеры) и учет динамического характера, который может быть проведен в рамках разных приближений [293-294]. Для компенсации эффекта динамической дифракции в последнее время развивается метод прецессии электронного пучка [295].

3.1.6. Применение методов электронной кристаллографии для расшифровки трехмерной упорядоченной структуры оксида 4:13 с большим размером сверхъячейки.

Электронная кристаллография зарекомендовала себя как важный метод структурного анализа в дополнении к рентгеновской и нейтронной дифракции. Главная особенность взаимодействия электронов с веществом в сравнении рентгеновскими лучами и нейтронами является его существенно более сильный характер. В среднем, интенсивность дифракционных пучков при дифракции электронов в 10^4 и 10^6 раз больше чем, при дифракции, соответственно, рентгеновских лучей и нейтронов. Это обстоятельство позволяет использовать дифракцию электронов для изучения структуры очень малых кристаллов (вплоть до размеров в несколько нанометров), т.к. даже такие кристаллы могут порождать достаточный уровень интенсивности дифракционных пучков. По этой же причине, дифракция электронов существенно чувствительнее дифракции рентгеновских лучей и нейтронов для регистрации сверхструктурных отражений, т.к. сверхструктурные отражения имеют

амплитуды рассеяния много меньше, чем отражения от основной решетки, причем, чем выше порядок сверхструктурного отражения, тем меньше его амплитуда. Вследствие сильного взаимодействия электронов с веществом, дифракция электронов в кристаллической среде обычно имеет динамический характер, что позволяет слабым сверхструктурным отражениям усиливаться еще больше. Поэтому электронная дифракция очень эффективна для обнаружения упорядоченного состояния.

Второй важнейшей особенностью использования электронов для структурного анализа является возможность их фокусирования посредством электромагнитных линз и получение высокоразрешающих электронно-микроскопических (ВРЭМ) изображений. Из ВРЭМ изображений, получаемых в современных электронных микроскопах с малыми значениями коэффициента сферической аберрации объективной линзы, можно определять идеальную и дефектную кристаллическую структуру с разрешением ~ 0.1 нм. Принципиальным отличием электронной кристаллографии от рентгеновской, является то, что ВРЭМ изображения могут прямо содержать информацию о фазах структурных амплитуд дифракционных пучков [296], тогда как эти фазы экспериментально не регистрируются в рентгеноструктурном анализе, а восстанавливаются математическими процедурами не прямых методов. Как указано в разделе 2.4., ВРЭМ изображения тонкого кристалла при дефокусировке объективной линзы близкой к шерцеровской, является инвертированной проекцией электрического потенциала, на котором рассеиваются электроны. Фурье-преобразование такого ВРЭМ изображения согласно соотношениям (2.2) содержат структурные амплитуды и фазы дифракционных пучков.

Сочетание двух особенностей: чувствительности к детектированию сверхструктурных отражений и возможности получения фаз их структурных амплитуд делает электронную кристаллографию уникальным методом расшифровки упорядоченных структур. До настоящего времени, определение моделей структуры с использованием ВРЭМ изображений в подавляющем

большинстве случаев ограничивалось ситуацией, когда трехмерная структура имела малый параметр решетки в каком-либо из осевых направлений. Это обеспечивает возможность наблюдения неперекрывающихся позиций атомов при ориентировке кристалла вдоль направления с малым параметром ячейки. Если же кристаллическая решетка не имеет малого параметра ячейки, то на ВРЭМ изображении позиции разных атомов перекрываются, и, следовательно, его прямая интерпретация как изображение структуры невозможна. В этом случае, необходимо получать экспериментальные ВРЭМ изображения в разных направлениях и выполняя расчеты для возможных моделей структуры добиваться совпадения экспериментальных и расчетных изображений во всех проекциях. Сложность определения кристаллической структуры с помощью такой процедуры очень быстро нарастает с увеличением размера ячейки т.к. быстро увеличивается число возможных моделей структур и может становиться все менее очевидным кристаллохимический мотив формирования структуры, в рамках которого ищутся возможные модели.

В данной работе применен подход к определению структуры упорядоченного соединения, основанный на восстановлении фаз дифракционных пучков и трехмерной реконструкции электрического потенциала. В рамках этого подхода (процедура *ab initio*) не требуется ни предварительных знаний о структуре соединения, ни выбора возможных моделей структуры.

Была исследована структура двойного оксида бария-висмута эмпирического состава $\text{Ba}:\text{Bi}=4:13$, имеющего упорядоченную структуру с большим периодом сверхъединицы. Кубическая симметрия оксида была подтверждена в ходе электронно-микроскопических исследований. Было обнаружено, что все исследованные частицы в одинаковой зоне показывали один и тот же тип дифракционных картин. В зоне $[010]$, где наблюдаются два аксиальных направления $[100]$ и $[001]$ перовскитовой решетки, не было обнаружено анизотропии расположения и интенсивности дифракционных пятен

вдоль какого-либо из этих направлений, что соответствует кубической симметрии.

Для нахождения всех возможных типов отражений, дифракционные картины были сняты в трех зонах соответствующих главным направлениям кубической решетки: $[001]$, $[110]$ и $[111]$ (рис.32). Как видно из рис.32, на всех дифракционных картинах наблюдаются сверхструктурные отражения, что свидетельствует об упорядоченной структуре оксида.

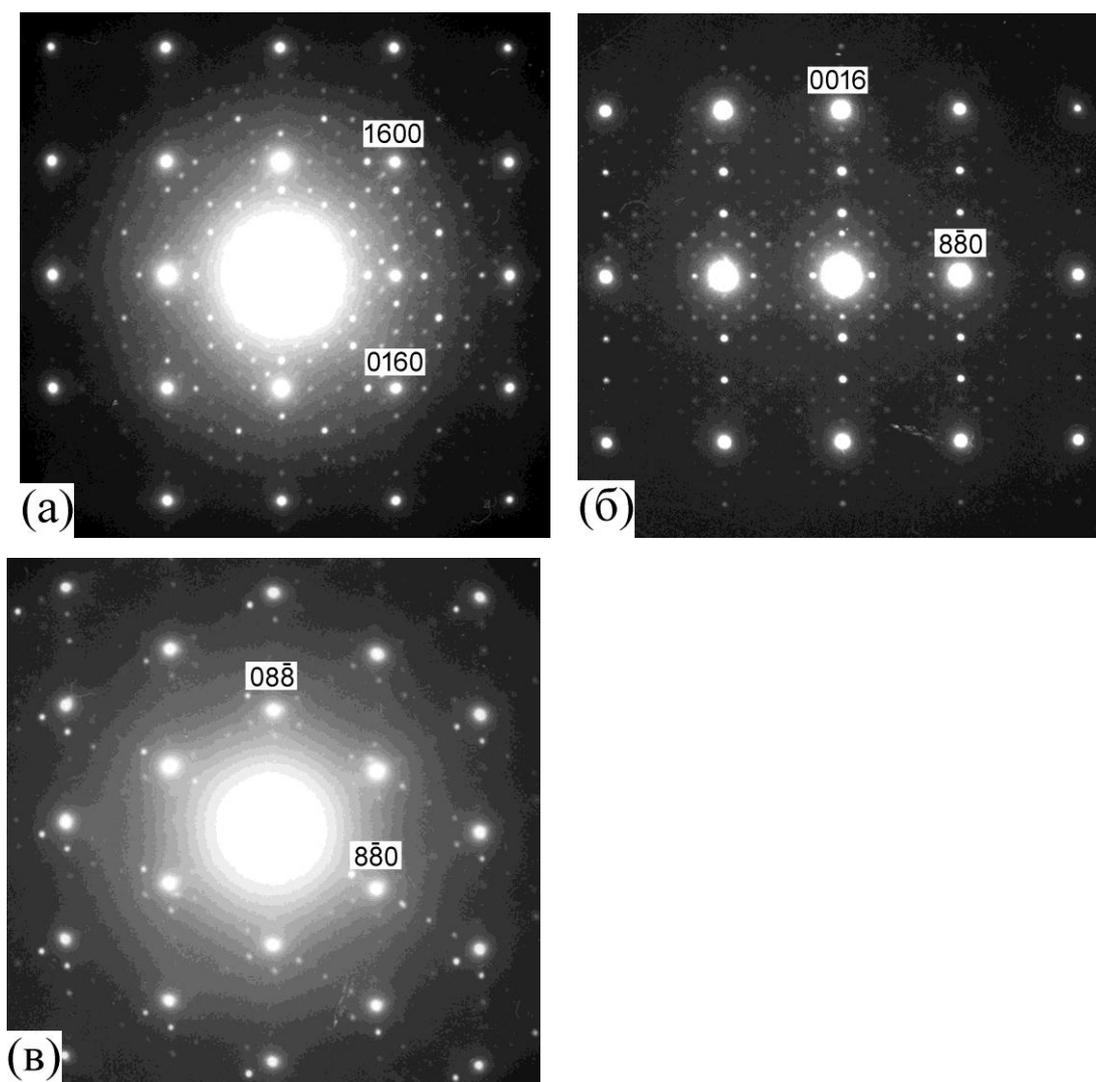


Рис.32. Картины электронной дифракции упорядоченного оксида состава $Ba:Bi=4:13$ в различных зонах. (а) $[001]$; (б) $[110]$; (в) $[111]$. Интенсивные отражения от основной решетки перовскита переобозначены в соответствии с выбранными минимальными сверхструктурными векторами.

Анализ сверхструктурных отражений приводит к заключению, что тремя минимальными сверхструктурными векторами, описывающими все остальные

сверхструктурные и основные отражения, являются $1/8[100]$, $1/8[010]$ и $1/8[001]$ в единицах ячейки перовскита со следующими условиями существования отражений: 1) для произвольных отражений hkl – индексы h, k, l все четные или все нечетные; 2) для отражений $Ok\bar{l}$ – индексы k, l четные; 3) для отражений hhl – четная; 4) для отражений $00l$ – индекс l четный. Эти условия указывает, что кристаллическая ячейка оксида является гранцентрированной кубической, размеры сверхъячейки $8 \times 8 \times 8a_p$, где a_p – параметр ячейки перовскита. Это отличает сверхъячейку оксида 4:13 от других богатых висмутом перовскитовых оксидов (кроме оксида 1:3 с моноклинной структурой), структура которых является объемноцентрированной. Согласно Международным таблицам по кристаллографии [297], пять пространственных групп $F23$ (No.196), $Fm\bar{3}$ (No.200), $F432$ (No.209), $F\bar{4}3m$ (No.216) и $Fm\bar{3}m$ (No.225) удовлетворяют данным условиям существования отражений.

Неоднозначность соответствия дифракционных картин и пространственных групп существует из-за того, что в эксперименте регистрируются только интенсивности дифракционных пучков, а фазы структурных амплитуд теряются. Также интенсивность пучков с противоположными по знаку дифракционными векторами $\pm\mathbf{g}$ приходится считать равными в стандартных условиях наблюдения, что делает невозможным разделение центросимметричных и нецентросимметричных пространственных групп. В принципе, выделение нецентросимметричных решеток возможно с учетом существования эффекта, что в условиях аномального поглощения, интенсивности отражений $I(\mathbf{g})$ и $I(-\mathbf{g})$ для нецентросимметричных решеток различны [288]. Однако, для наблюдения этого эффекта необходима очень точная ориентировка кристалла относительно направления падения пучка электронов, чтобы быть уверенным, что разница в интенсивностях отражений возникла не из-за их разных условий возбуждения.

Экспериментальные ВРЭМ изображения (рис.33) были получены для двух направлений пучка электронов $[100]$ и $[111]$. Как упоминалось выше, ВРЭМ изображения при отрицательной дефокусировке объективной линзы близкой к условию Шерцера показывает распределение проекции электрического

потенциала, что фактически отражает двумерную проекцию кристаллической структуры. В частности, симметрия ВРЭМ изображения показывает симметрию проекции кристаллической ячейки вдоль направления наблюдения. Согласно [297] симметрия структур вдоль направлений $[100]$ и $[111]$ с возможными пространственными группами $F23$, $Fm\bar{3}$, $F432$, $F\bar{4}3m$, $Fm\bar{3}m$ существенно различна.

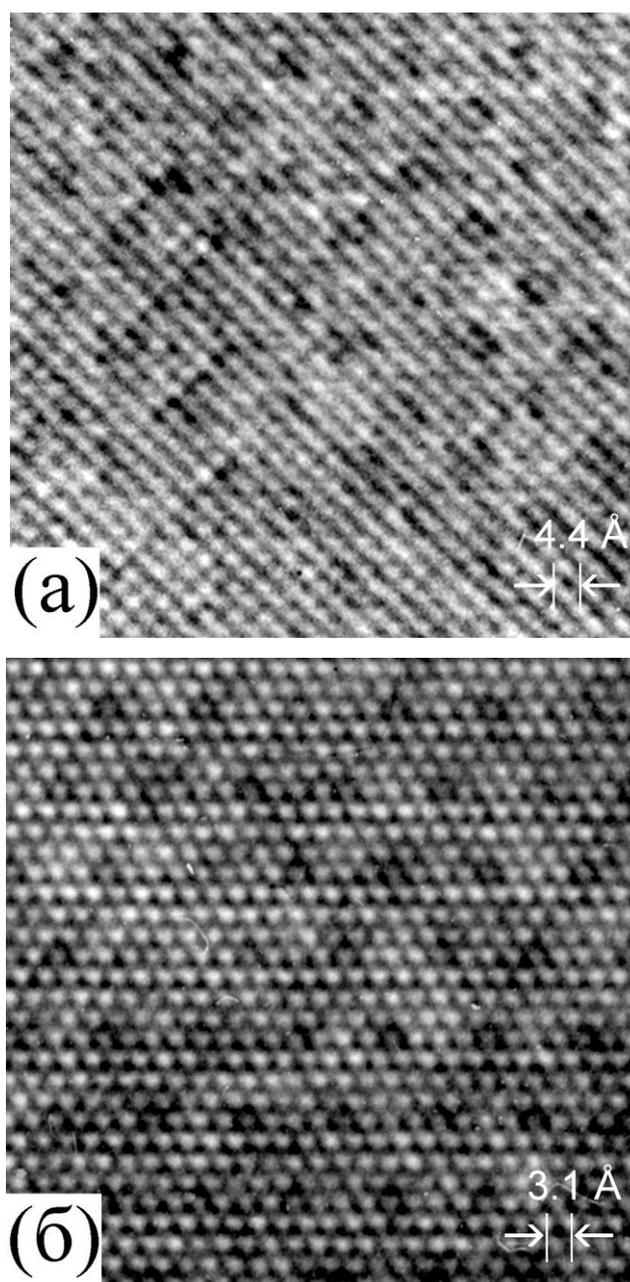


Рис.33. Высокорастворяющие электронно-микроскопические изображения оксида Ba:Bi=4:13 в направлениях $[001]$ (а) и $[111]$ (б).

Для анализа симметрии экспериментальных ВРЭМ изображений использовалась программа кристаллографической обработки CRISP [298]. Эта программа производит Фурье-преобразование изображений, находит положение центров симметрии и определяет ошибку рассогласования между полученными Фурье-амплитудами и фазами для каждой из 17 плоских (двумерных) групп симметрии с учетом симметричных ограничений. После обработки ВРЭМ изображений вдоль направления [100] было установлено, что из числа вероятных в первую очередь можно исключить пространственные группы $F23$ и $Fm\bar{3}$. Их исключение очевидно, т.к. проекции структур, описываемых этими двумя пространственными группами, вдоль направления [100] имеют ось симметрии 2-го порядка, в то время как экспериментальные ВРЭМ изображения вдоль [100] явно имеют ось симметрии 4-го порядка.

Оставшиеся три пространственные группы были проанализированы по симметрии ВРЭМ изображений вдоль направления [111], т.к. они проектируются в три разные плоские группы: $F432$ в $r3m1$, $F\bar{4}3m$ в $r31m$, $Fm\bar{3}m$ в $r6mm$. При проведении программой CRISP анализа симметрии изображений, полученных вдоль направления [111], было установлено, что в наиболее тонких участках образца (где влияние наклона образца меньше) ошибки фаз для более симметричных плоских групп $r31m$ и $r6mm$ всего лишь незначительно больше, чем ошибки фаз для наименее симметричной плоской группы $r3m1$, для которых рассчитываемые ошибки в фазах заведомо увеличиваются из-за наложения условий высокой симметрии в программе CRISP. Поэтому для последующего анализа были оставлены пространственные группы $F\bar{4}3m$ и $Fm\bar{3}m$, проектируемые в две высокосимметричные плоские группы, соответственно, $r31m$ и $r6mm$. Этот же анализ всех имеющихся ВРЭМ изображений не выявил статистически значимых различий в ошибках фаз этих двух групп, что вынудило оставить связанные с ними пространственные группы $F\bar{4}3m$ и $Fm\bar{3}m$ как равновероятные кандидаты для следующего этапа расшифровки. В самом деле, эти пространственные группы близкородственны, т.к. обладают почти

одинаковым набором элементов симметрии за исключением того, что группа $F\bar{4}3m$ не имеет центра симметрии в сравнении с группой $Fm\bar{3}m$.

Трехмерная реконструкция электрического потенциала, на котором происходит рассеяние электронов, проводится по уравнению, обратному к уравнению дифракции:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \lambda(\sigma\Omega) \sum A_g \exp(i\varphi_g) \exp[-2\pi i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})]$$

где $\varphi(\mathbf{r})$ – электрический потенциал, λ – длина волны электронов, $\sigma = 2\pi m_e e \lambda / h^2$ – константа взаимодействия электронов с веществом, Ω – объем кристаллической ячейки, A_g и φ_g – амплитуда и фаза дифракционного пучка \mathbf{g} .

В качестве амплитуд A_g в этой работе были использованы амплитуды, полученные Фурье преобразованием ВРЭМ изображений в программе CRISP с наложенными на них ограничениями симметрии плоской пространственной группы. Такая процедура не является точно корректной, т.к. Фурье-амплитуды ВРЭМ изображений зависят от передаточной функции микроскопа и не равны, таким образом, реальным амплитудам дифракционных пучков. Однако, для условий получения ВРЭМ изображений в условиях дефокусировки близкой к Шерцеровской и для дифракционных пучков не выходящих за пределы первого минимума передаточной функции микроскопа, различие между Фурье-амплитудами и реальными амплитудами не слишком большое. Для centrosymmetric решеток фазы дифракционных пучков принимают только два значения $\varphi_g = 0$ или π , для non-centrosymmetric – любое значение в интервале $-\pi < \varphi_g \leq \pi$.

Т.к. centrosymmetric решетка является более простой для анализа, то реконструкция потенциала сначала проводилась в рамках пространственной группы $Fm\bar{3}m$. По программе CRISP были найдены амплитуды и фазы дифракционных пучков из ВРЭМ изображений вдоль двух проекций [100] и [111] с учетом ограничений по симметрии. Далее, по общим для обеих проекций отражениям фазы всех дифракционных пучков были сведены к единому началу координат. Трехмерная реконструкция потенциала проводилась программой XtalDraw [298], работающей в операционной среде Linux.

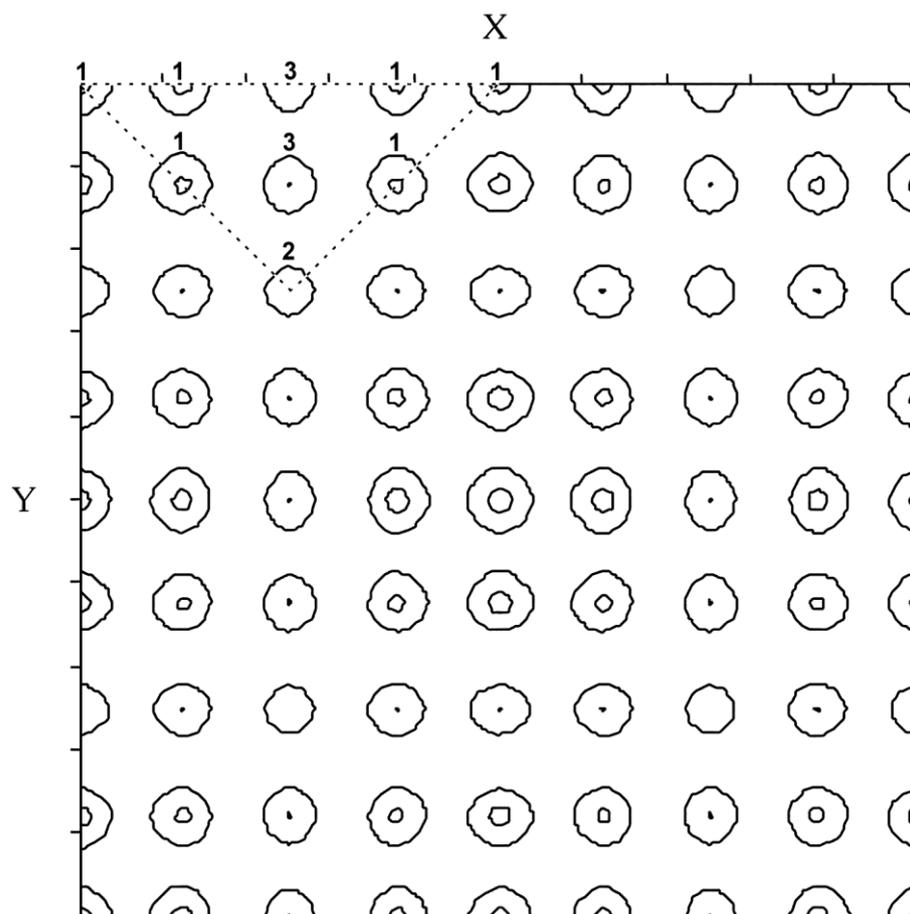


Рис.34. Распределение электрического потенциала в кубической ячейке оксида $Ba:Bi=4:13$ размером $8 \times 8 \times 8a_p$ (a_p - параметр ячейки перовскита) в плоскости XYZ ($Z=0$) реконструированного по амплитудам и фазам дифракционных пучков полученных Фурье-обработкой высокоразрешающих электронно-микроскопических изображений. Штриховыми линиями показана асимметричная часть ячейки, из которой применением элементов симметрии формируется вся ячейка. Самые сильные максимумы потенциала обозначены цифрой 1, самые слабые - цифрой 2, промежуточные - цифрой 3.

На рис.34 показано сечение потенциала решетки в плоскости, проходящей через грани перовскитовых ячеек, формирующих сверхъячейку исследуемого оксида бария-висмута (аналогично выглядят и сечения проходящие через центры перовскитовых ячеек). Процедура реконструкции показывает в позициях ионов металлов максимумы потенциала. Как видно из рис.34 эта процедура привела к появлению максимумов трех типов: 1) самых сильных; 2) самых слабых; 3) промежуточных. Самые сильные и самые слабые максимумы можно однозначно соотнести, соответственно, с позициями висмута и бария вследствие их сильного

различия в атомных номерах ($z_{Bi}=83$, $z_{Ba}=56$). Промежуточные максимумы могут быть связаны как с висмутом, так и с барием. Причины их появления могут быть связаны с двумя обстоятельствами. Во-первых, ошибками в определении фаз некоторых сверхструктурных отражений вследствие меньшего вклада сверхструктурных отражений в интенсивность ВРЭМ изображения. Во-вторых, возможного влияния потенциала кислородных ионов по-разному окружающих катионы, особенно это касается ионов висмута.

Последующая процедура разделения пиков промежуточной интенсивности на пики висмута и бария состояла в следующем. Для двух пространственных групп были составлены все варианты расположения ионов бария и висмута в позициях промежуточных максимумах так, чтобы общее число позиций (с учетом кратности) бария и висмута близко соответствовало катионному составу оксида $Ba:Bi=4:13$. Для этих вариантов рассчитывались картины электронной дифракции и теоретические ВРЭМ изображения по программе NCEMSS [287], и проводилось их сравнение с экспериментальными.

Эти расчеты показали, что для всех вариантов размещения бария и висмута в местах максимумов потенциала в рамках пространственной группы $Fm\bar{3}m$ расчетные дифракционные картины и ВРЭМ изображения не совпадают с экспериментальными. Аналогичная процедура проверки вариантов в рамках пространственной группы $F\bar{4}3m$ выявила вариант, указанный в Таблице 2, удовлетворяющий экспериментальным дифракционным картинам (Ср. рис.32 и рис.35) и ВРЭМ изображениям (Ср. рис.33 и рис.36). Соотношение общего числа позиций бария и висмута в сверхъячейке размерами $8 \times 8 \times 8a_p$ для найденного варианта равно $Ba:Bi=240:784 \approx 0.306$. Это значение очень близко совпадает с экспериментально установленным эмпирическим соотношением $4:13 \approx 0.308$.

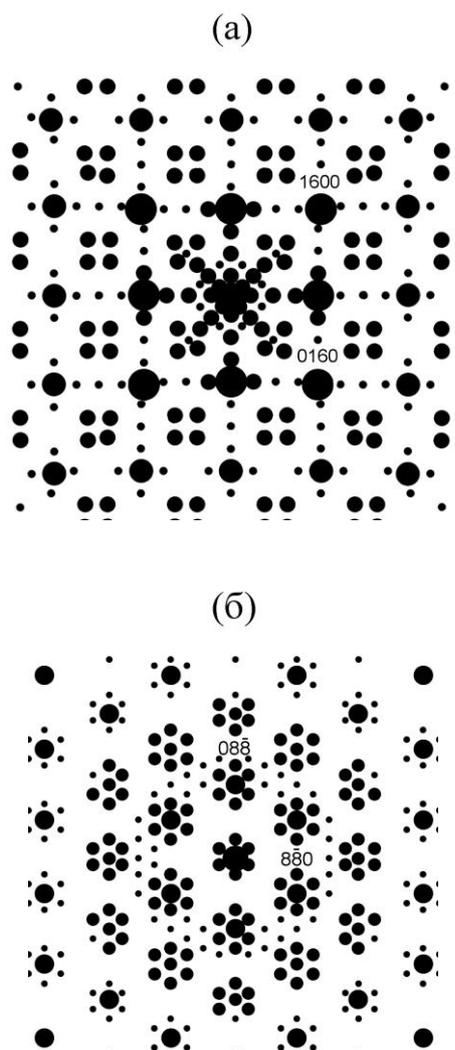
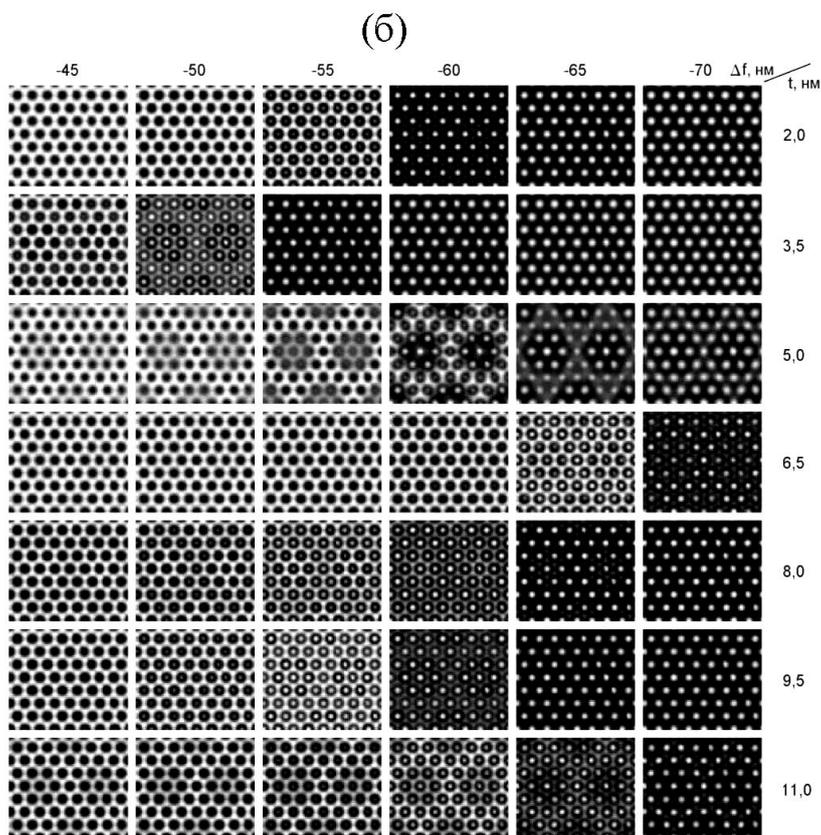
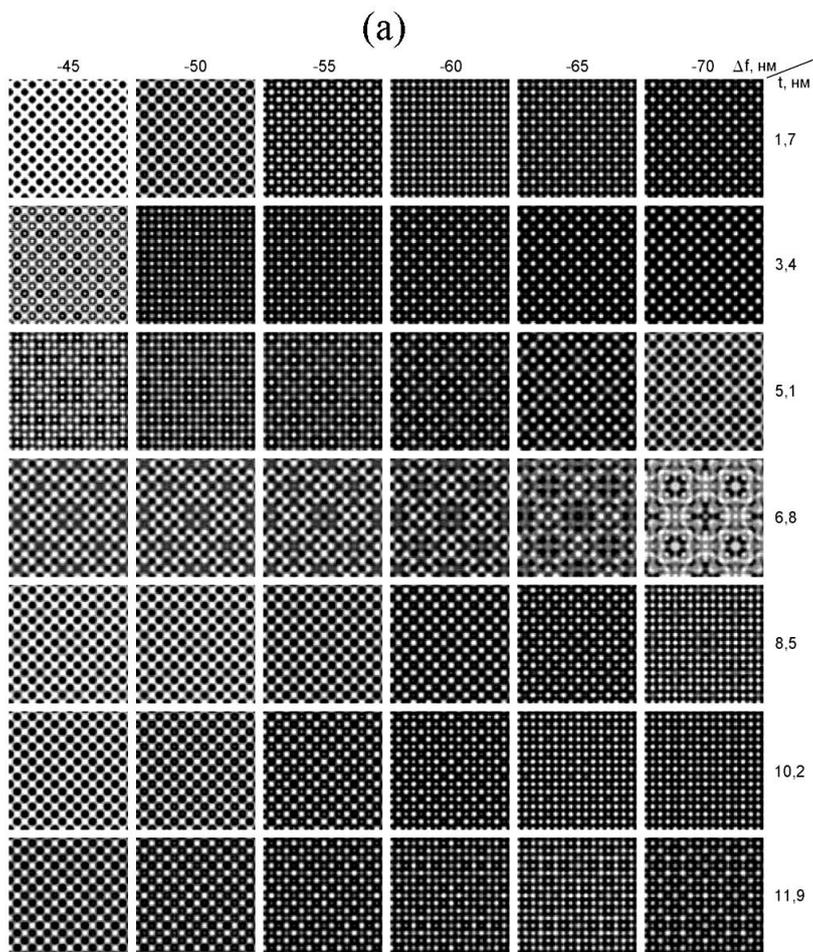


Рис.35. Расчетные картины электронной дифракции в зонах $[001]$ (а) и $[111]$ (б) для построенной модели ячейки с пространственной группой $F\bar{4}3m$ и координатами V_a и V_i (Табл.2).

Таблица 2.

Координаты позиций бария и висмута в сверхъячейке оксида состава Ba:Bi=4:13, имеющей пространственную группу $F\bar{4}3m$. Координаты отнесены к несимметричной части сверхъячейки определяемой вершинами $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ -\frac{1}{4})$.

позиция	кратность	координаты		
		x	y	z
Ba(1)	4d	0.25000	0.25000	-0.25000
Ba(2)	24g	0.25000	0.25000	-0.12500
Ba(3)	48h	0.25000	0.12500	-0.12500
Ba(4)	16e	0.43750	0.06250	-0.06250
Ba(5)	16e	0.06250	0.06250	-0.06250
Ba(6)	24g	0.25000	0.25000	0.00000
Ba(7)	16e	0.06250	0.06250	0.06250
Ba(8)	48h	0.18750	0.06250	0.06250
Ba(9)	16e	0.43750	0.06250	0.06250
Ba(10)	24g	0.25000	0.25000	0.12500
Ba(11)	4c	0.25000	0.25000	0.25000
Bi(1)	16e	0.31250	0.18750	-0.18750
Bi(2)	16e	0.18750	0.18750	-0.18750
Bi(3)	16e	0.37500	0.12500	-0.12500
Bi(4)	16e	0.12500	0.12500	-0.12500
Bi(5)	48h	0.31250	0.18750	-0.06250
Bi(6)	48h	0.18750	0.18750	-0.06250
Bi(7)	48h	0.31250	0.06250	-0.06250
Bi(8)	48h	0.18750	0.06250	-0.06250
Bi(9)	4a	0.00000	0.00000	0.00000
Bi(10)	24f	0.12500	0.00000	0.00000
Bi(11)	24f	0.25000	0.00000	0.00000
Bi(12)	24f	0.37500	0.00000	0.00000
Bi(13)	4b	0.50000	0.00000	0.00000
Bi(14)	48h	0.12500	0.12500	0.00000
Bi(15)	96i	0.25000	0.12500	0.00000
Bi(16)	48h	0.37500	0.12500	0.00000
Bi(17)	48h	0.31250	0.06250	0.06250
Bi(18)	48h	0.18750	0.18750	0.06250
Bi(19)	48h	0.31250	0.18750	0.06250
Bi(20)	16e	0.12500	0.12500	0.12500
Bi(21)	48h	0.25000	0.12500	0.12500
Bi(22)	16e	0.37500	0.12500	0.12500
Bi(23)	16e	0.18750	0.18750	0.18750
Bi(24)	16e	0.31250	0.18750	0.18750



и

Рис.36. Матрицы симулированных изображений высокого разрешения в зонах [001] (а) и [111] (б) для построенной модели ячейки с пространственной группой $F\bar{4}3m$ и координатами атомов Ва Вi из табл.2. Δf – величина дефокусировки объективной линзы микроскопа, t – толщина образца.

3.1.7. Структура образцов из двухфазных областей образованных богатыми висмутом оксидами и перовскитом BaBiO_3 .

При синтезе в условиях, когда состав смеси исходных компонентов не соответствует стехиометрическому составу какого-либо оксида, или когда состав смеси соответствует составу какого-либо оксида, но этот оксид неустойчив при данной температуре, формируется двух- или многофазный материал. Исследуя структуру оксидов разного суммарного состава, синтезированных при различных температурах и различном давлении кислорода, и используя данные других методов, детектирующих фазовые превращения, можно построить фазовую диаграмму.

Синтез оксидов, в том числе и в условиях двухфазного существования, может быть реализован различными способами: 1) спеканием смесей реагирующих компонентов при заданных температурах и охлаждением без закалки или с закалкой; 2) плавлением исходных компонентов при высокой температуре (800-1000°C), медленным охлаждением до заданного температурного интервала и последующей закалкой до комнатных температур; 3) плавлением исходной смеси при высокой температуре с быстрой закалкой до комнатной температуры, и последующим отжигом при умеренных температурах (400-500°C) на воздухе или в кислороде. Из трех способов синтеза, последний способ представляет особый интерес, т.к. такая двухступенчатая процедура часто используется для синтеза сверхпроводящих оксидов, включая оксиды KBaBiO [179].

При давлении кислорода $p_{\text{O}_2}=0.21$ (воздух) и 1 атм при понижении температуры ниже определенного значения, двухфазные области богатой висмутом части системы Ba-Bi-O начинают образовываться из перовскита BaBiO_3 и оксида богатого висмутом. При дальнейшем понижении температуры наблюдается смена оксидов, равновесных с BaBiO_3 , при этом каждый более низкотемпературный оксид становится еще более обогащенным висмутом. Было установлено, что фазы, представляющие собой дискретные оксиды, хорошо разделяются в образцах, синтезированных вышеуказанными первым и вторым

способами. Разделение носит макроскопический характер, при электронно-микроскопическом исследовании всегда обнаруживаются отдельные частицы разных фаз, имеющие размеры, по крайней мере, несколько микрон. Картины рентгеновской дифракции образцов, синтезированных первым и вторым способами, диагностируются как двухфазные.

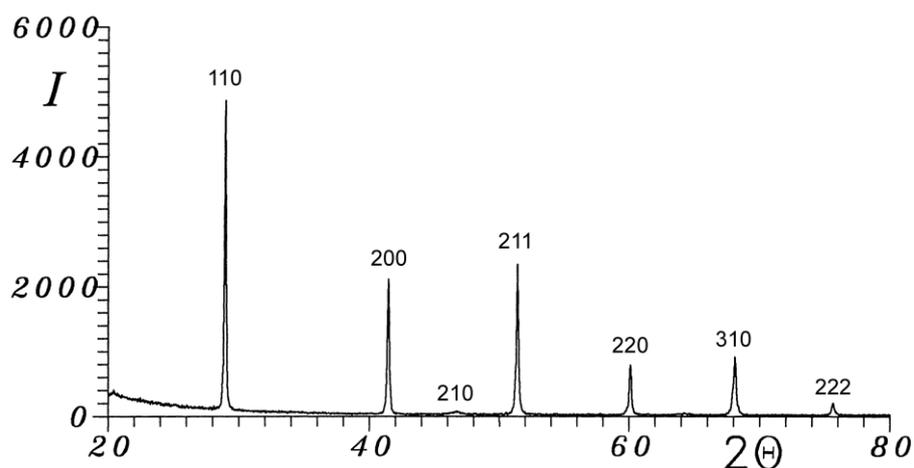


Рис.37. Картина рентгеновской дифракции образца оксида состава Ba:Bi=2:3, закаленного от температуры 1000°C и дополнительно отожженного в кислороде при 450°C.

В противоположность первому и второму способу синтеза, картины профилей порошковой рентгеновской дифракции материалов синтезированных третьим способом можно было бы интерпретировать как однофазные, отражающие кажущуюся псевдокубическую структуру (рис.37). Рентгеновские профили образцов разных составов, синтезированных третьим способом аналогичны, различаясь лишь амплитудами пиков. Исходя из этих данных, можно было бы сделать вывод о том, что по данной процедуре можно синтезировать ряд оксидов непрерывного состава с частичным замещением бария на висмут, т.е. твердых растворов, имеющих кубическую структуру.

Однако при электронно-микроскопическом исследовании обнаруживается (рис.38), что в оксидах, синтезированных по третьему способу, формируется пластинчатая мелкокристаллитная структура с толщиной кристаллитов ≤ 10 нм. На электронно-микроскопическом изображении видны кристаллиты с простой

перовскитовой структурой, представляющие прослойки перовскита BaBiO_3 , и кристаллиты с модулированной структурой. Характер сверхструктурных отражений на соответствующей картине электронной дифракции (рис.38б) указывает, что кристаллиты с модулированной структурой представляют собой прослойки богатых висмутом оксидов составов принадлежащих диапазону псевдокубических и кубических оксидов $\text{Ba:Bi} = 2:5-4:13$. Таким образом, данные электронно-микроскопического исследования указывают, что богатые висмутом перовскитовые оксиды, синтезированные по двухступенчатой процедуре, являются двухфазными.

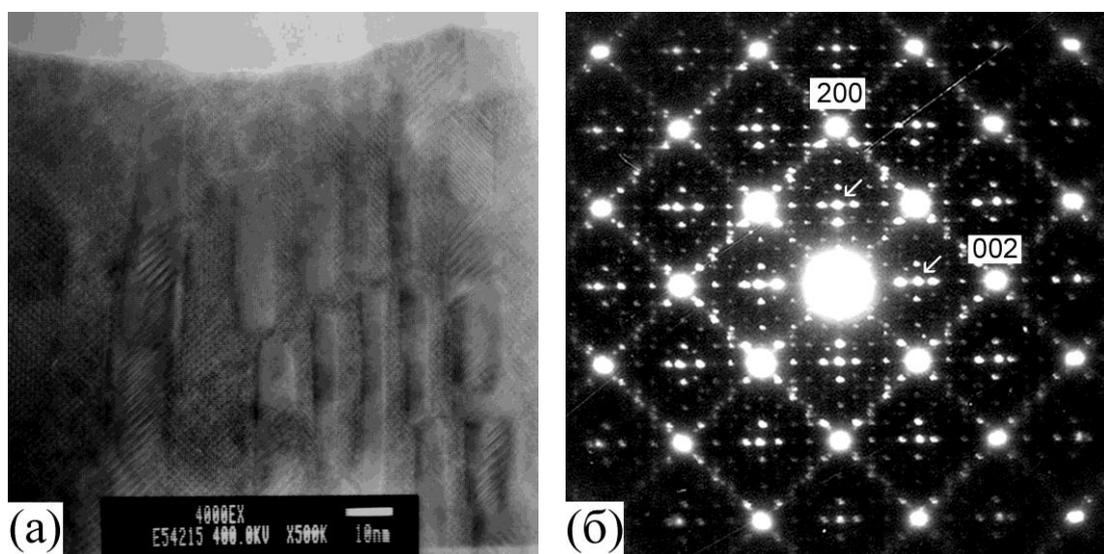


Рис.38. Изображение высокого разрешения (а) и соответствующая картина электронной дифракции (б) богатого висмутом оксида бария-висмута, синтезированного по двухступенчатой процедуре: 1) высокотемпературный отжиг при высокой температуре ($800-1000^{\circ}\text{C}$), приводящий обычно к плавлению, с последующий быстрой закалкой до комнатной температуры; 2) отжиг в атмосфере кислорода при средней температуре ($400-500^{\circ}\text{C}$). Стрелками показаны отражения, относящиеся только к BaBiO_3 .

Можно предположить, что полосчатая структура, показанная на рис.38а образуется в результате спинодального распада высокотемпературных оксидов, присутствующих в закаленных от высокой температуры образцах в соответствии с фазовой диаграммой, но неустойчивых в условиях кислородного отжига. Одной из характерных особенностей структур, возникающих в

результате спинодального распада, является когерентное сопряжение кристаллических решеток содержащихся в них кристаллитов. Из картины электронной дифракции (рис.38б) видно, что основные отражения от перовскита BaBiO_3 и богатого висмутом оксида почти накладываются друг на друга, что указывает на когерентное сопряжение решеток их кристаллитов по плоскостям (001). Рассматривая на рис.38б относительное расположение отражений с нечетной суммой индексов $h+k+l=2n+1$ (отмечены стрелками), которые принадлежат только BaBiO_3 , можно заметить, что они расположены симметрично основных отражений с индексами 200, и несимметрично относительно отражений с индексами 002. Отражения с индексами 200 отвечают за межплоскостные расстояния перпендикулярные границам раздела между кристаллитами перовскита BaBiO_3 и богатого висмутом оксида, отражения с индексами 002 за межплоскостные расстояния параллельные границам раздела. Симметричность и асимметричность расположения отражений от перовскита BaBiO_3 с нечетной суммой индексов позволяет сделать выводы: 1) плоские границы между кристаллитами перовскита BaBiO_3 и богатого висмутом оксида являются плоскостями максимального когерентного сопряжения, относительно которых межплоскостные расстояния перпендикулярные границам раздела в разных кристаллитах двух фаз одинаковы или очень близки; 2) рассогласование решеток перовскита BaBiO_3 и богатого висмутом оксида ориентируется перпендикулярно границам кристаллитов так, что различающиеся межплоскостные расстояния в перовските BaBiO_3 и богатого висмутом оксиде параллельны границам раздела. Такая форма сопряжения двух разных решеток обеспечивает минимум упругой энергии и дает возможность реализоваться полосчатой структуре.

3.2. Электронно-дифракционное исследование дискретных богатых барием оксидов.

Аналогичный характер исследований, т.е. наблюдение картин электронной дифракции и одновременное измерение катионного состава, образцов разного исходного состава синтезированных при различных температурах проводился и в богатой барием части системы Ва-Vi-O. Было обнаружено большое число оксидов дискретного состава с упорядоченной структурой вместо широких областей твердого раствора, как это считалось ранее [2, 273, 275].

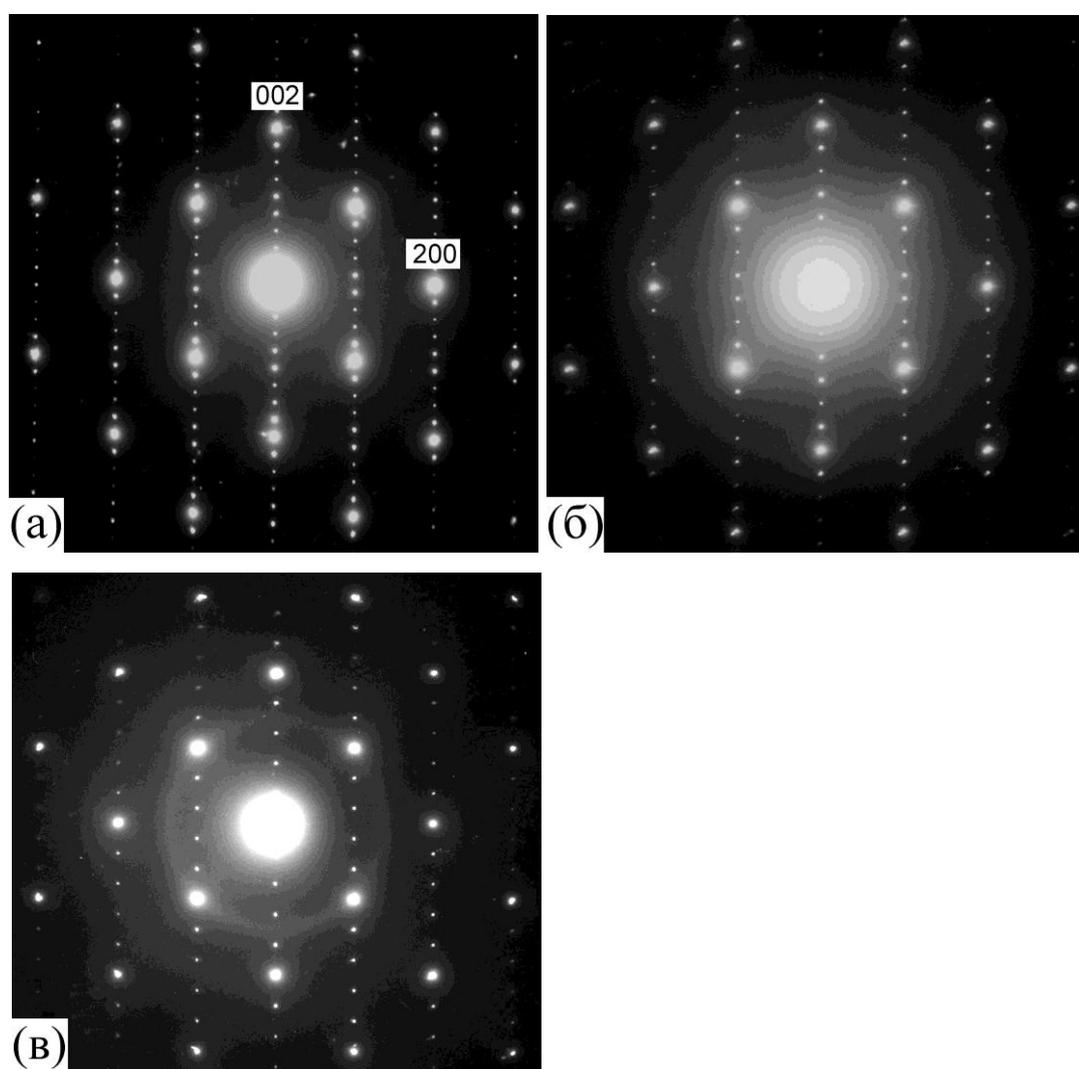


Рис.39. Картины электронной дифракции оксидов состава Ва:Vi=5:4 (а), 4:3 (б), 3:2 (в). Ось зоны [010].

В области составов 30-55.5 мол.% $\text{BiO}_{1.5}$ при 1000-1150°C и при $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм обнаружен ряд оксидов состава $\text{Ba}:\text{Bi}=5:4$, $4:3$ и $3:2$, картины электронной дифракции которых представлены на рис.39. Сравнение рис.39 и рис.11 выявляет сходство дифракционных картин оксидов $5:4$, $4:3$, $3:2$ с дифракционными картинками богатых висмутом оксидов состава $\text{Ba}:\text{Bi}=4:5$, $2:3$, $1:2$, $1:4$, в плане одинакового расположения сверхструктурных отражений между основными пятнами 000 и 002 в соразмерных позициях. Расстояние 000-002 разделено равным образом на целое число раз: $n=9$ для оксида $\text{Ba}:\text{Bi}=5:4$ (рис.39а), $n=7$ для $\text{Ba}:\text{Bi}=4:3$ (рис.39б), $n=5$ для $\text{Ba}:\text{Bi}=3:2$ (рис.39в). Сходство дифракционных картин позволяет предположить, что мотив формирования структуры оксидов богатых барием оксидов $5:4$, $4:3$, $3:2$ и богатых висмутом оксидов $4:5$, $2:3$, $1:2$, $1:4$ вдоль направления $[001]$ одинаков и состоит в чередовании удвоенных слоев и перовскитовых ячеек. Очевидно, что для богатых барием оксидов удвоенные слои состоят из BaO . Различие в дифракционных картинах от богатых барием оксидов $5:4$, $4:3$ и $3:2$ от дифракционных картин богатых висмутом оксидов $4:5$, $2:3$, $1:2$, $1:4$ заключается в отсутствии сверхструктурных отражений ориентированных перпендикулярно или наклонно к сверхструктурным отражениям вдоль направления 000-002. Это указывает на отсутствие фрагментации перовскитовых ячеек между удвоенными слоями в структурах оксидов $5:4$, $4:3$ и $3:2$.

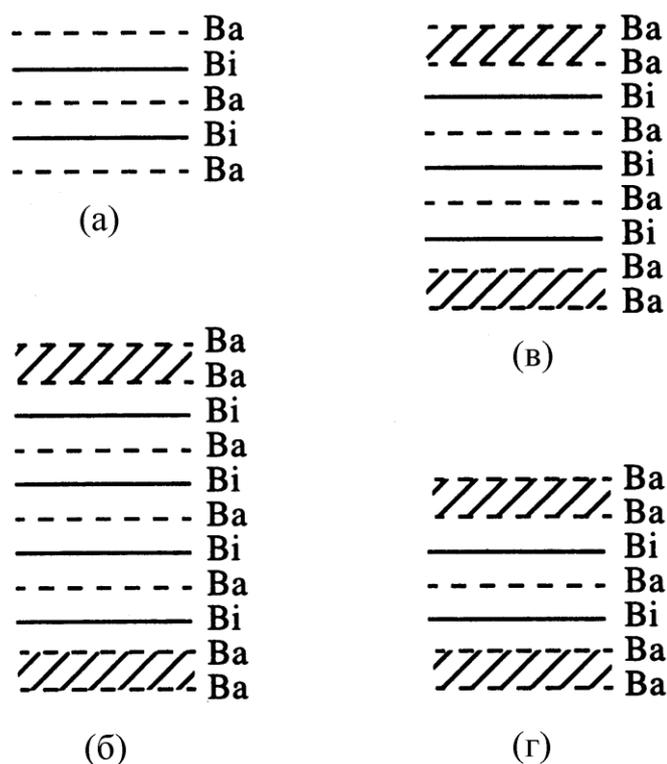


Рис.40. Схематическое представление вдоль направления $[001]$ структуры перовскита BaBiO_3 (а) и слоистых оксидов состава $\text{Ba}:\text{Bi}=5:4$ (б), $4:3$ (в), $3:2$ (г), дифракционные картины которых представлены на рис.39.

Схематическое представление структур оксидов $5:4$, $4:3$ и $3:2$ и их генезис от структуры перовскита BaBiO_3 показаны на рис.40. Эти структуры являются аналогом известных фаз Руддлездена-Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ [291-292], состоящих из сдвоенных плоскостей АО со структурой каменной соли NaCl и прослоек n -го числа перовскитовых ячеек между ними. Структуры структур оксидов $5:4$, $4:3$ и $3:2$ имеют четко выраженный слоевой характер с двумерным чередованием металл-кислородных плоскостей разного сорта. В то же время важно отметить, что структуры оксидов $5:4$, $4:3$ и $3:2$ не обладают заметной анизотропией в смысле того, что межплоскостные расстояния вдоль выделенного направления анизотропии $[001]$ и перпендикулярно к нему отличаются мало. Это видно из картин электронной дифракции на рис.39, показывающих, что длины векторов основных отражений 200 и 002 близки. Для сравнения, на картинах электронной дифракции богатых висмутом оксидов $4:5$, $2:3$, $1:2$, $1:4$ (рис.11) различия между длинами взаимно перпендикулярных

векторов 200 и 002 явно видны. Это подчеркивает, что богатые бариером оксиды, обладающие структурой принципиально анизотропной природы, имеют в количественном отношении малую степень анизотропии. Этот факт является, по-видимому, важным для формирования особой структуры двухфазных богатых бариером оксидов (см. ниже).

При электронно-микроскопическом исследовании был обнаружен ряд других богатых бариером оксидов дискретного состава. Они обладают упорядоченной структурой, как это видно из их характерных картин электронной дифракции представленных на рис.41-44. Обобщенные данные о величинах векторов сверхструктурных отражений оксидов разного состава приведены в таблице 3. Из рис.41-42 и из таблицы 3 видно, что некоторые оксиды имеют сходные картины электронной дифракции в зоне [001]. Поэтому раздельная идентификация оксидов проводилась в других зонах, в частности, в зоне [110]. Полный набор сверхструктурных отражений для зон [001] и [110] для каждого оксида является уникальным, что позволяет выделять их в процессе электронно-микроскопического исследования. Изотропная или анизотропная ориентировка сверхструктурных отражений от тех или других оксидов указывает, соответственно, на изотропный или анизотропный характер их кристаллической структуры. Как видно из рис.41-44 и табл.3, среди богатых бариером двойных оксидов бария-висмута встречаются оксиды с анизотропной (рис.41-43) и изотропной (рис.44) структурой.

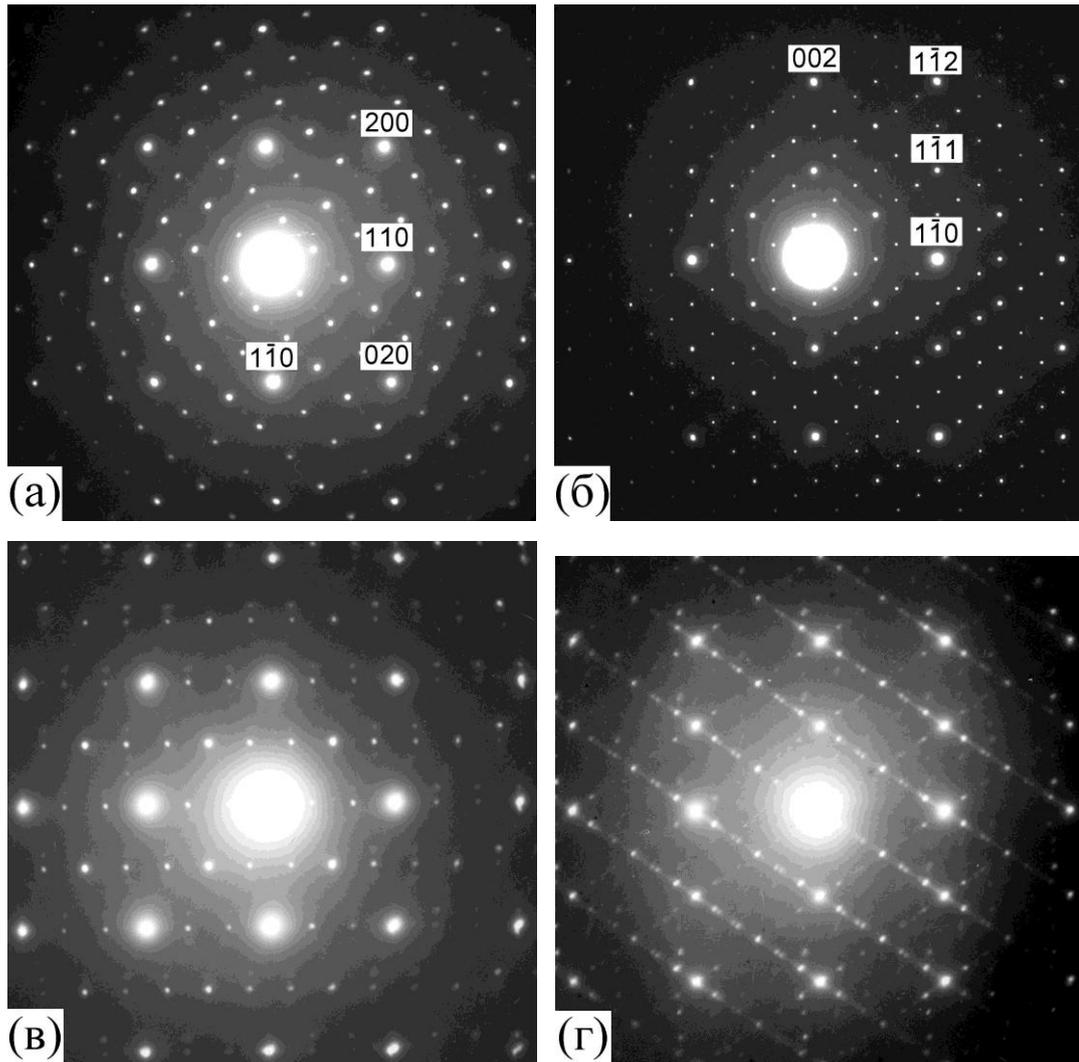


Рис.41. Картины электронной дифракции оксидов состава Ba:Bi=19:6 (а, б), 3:1 (в, г) с анизотропной структурой. Ось зоны [001] – рисунки (а), (в); ось зоны [110] – рисунки (б), (г).

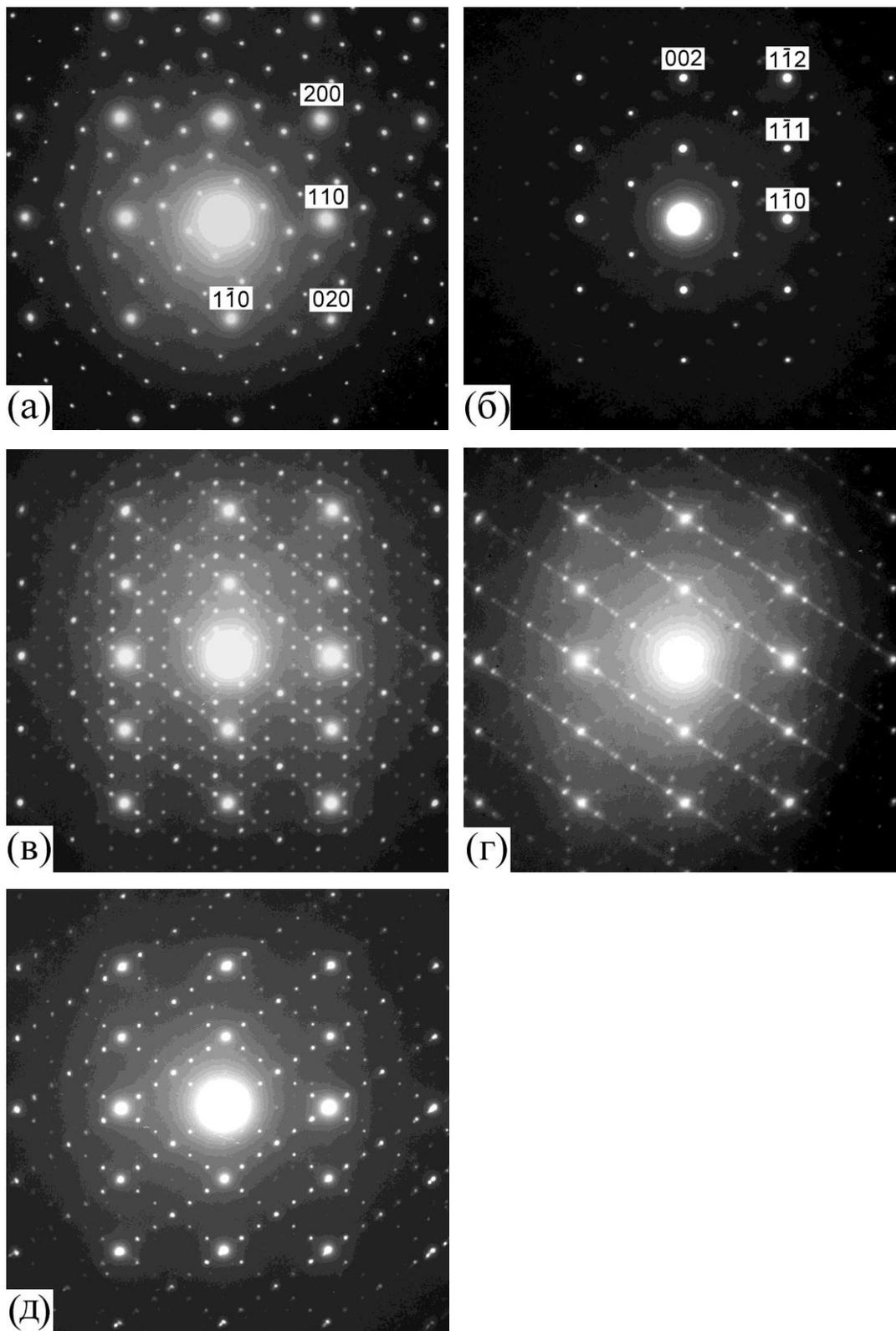


Рис.42. Картины электронной дифракции оксидов состава Ba:Bi=25:8 (а, б), 11:4 (а, в), 21:8 (а, г), 5:2 (а, д) с анизотропной структурой. Ось зоны [001] – рисунок (а), ось зоны [110] – рисунки (б)-(д). Оксиды этих составов имеют одинаковый вид картины электронной дифракции в зоне [001].

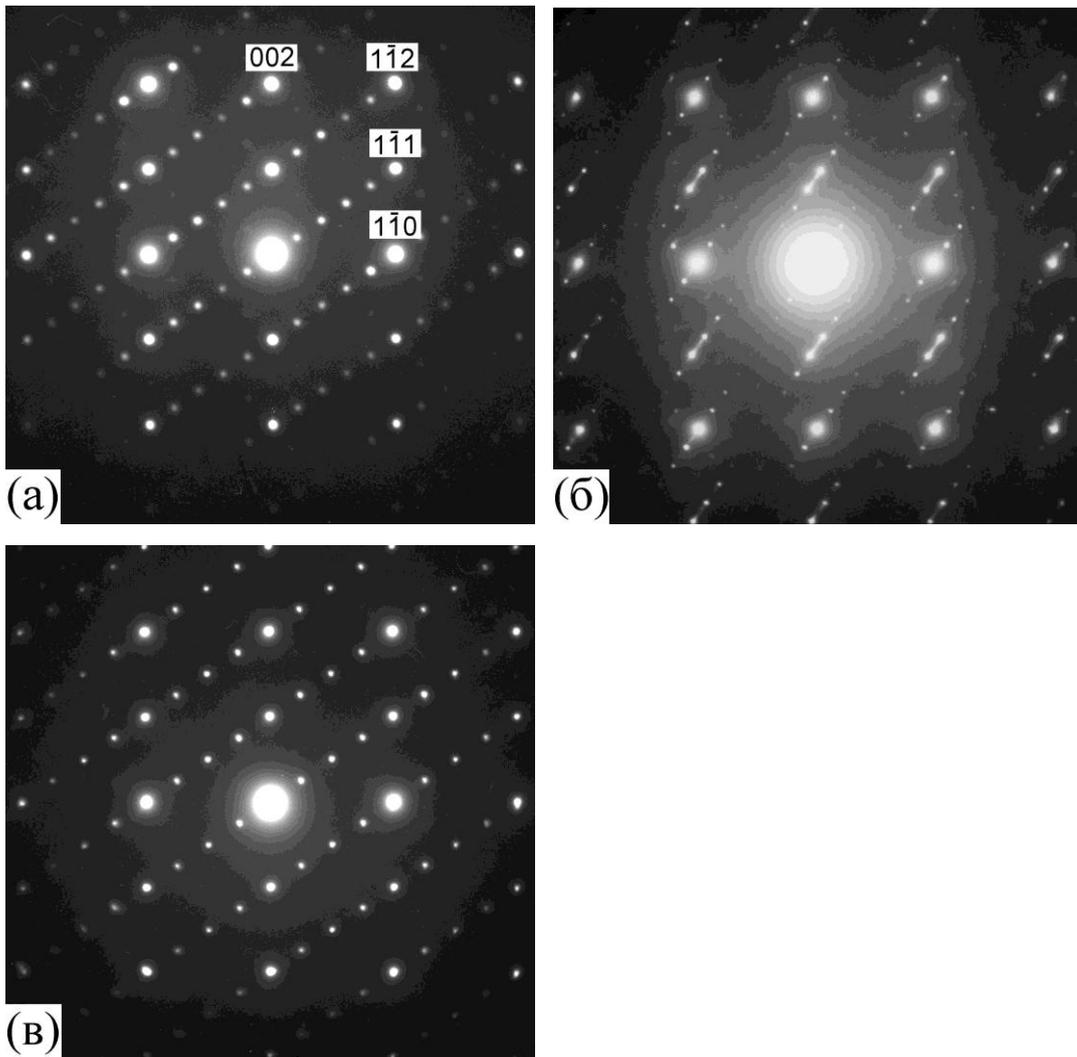


Рис.43. Картины электронной дифракции оксидов состава Ва:Ви=21:10 (а), 9:5 (б), 13:4 (в) с анизотропной структурой. Ось зоны [110].

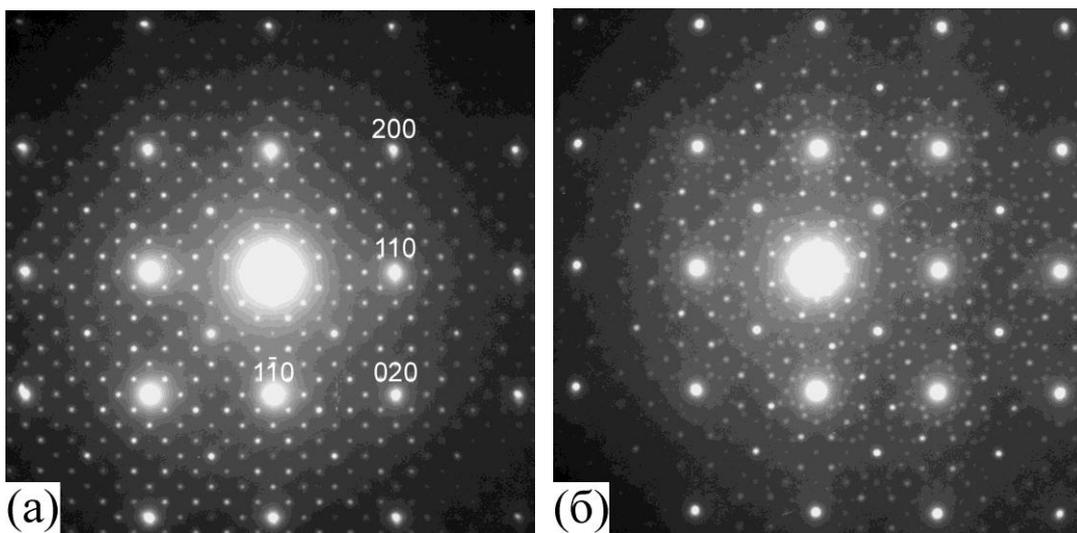


Рис.44. Картины электронной дифракции оксидов состава Ва:Ви=9:4 (а) и 2:1 (б), обладающих изотропной кубической структурой. Ось зоны [001].

Таблица 3.

Идентификация богатых барием оксидов бария-висмута по типам сверхструктурных отражений.

Оксид (Ba:Bi)	Отношение Ba:Bi	Вектор сверхструктуры	Характер структуры
13:4	3.25	$1/8[420]$ $1/4[1\bar{1}1]$	анизотропный
19:6	3.17	$1/8[420]$ $1/6[1\bar{1}1]$ $1/2[100]$	-“-
25:8	3.13	$1/8[420]$ $\approx 1/4[1\bar{1}1]$	-“-
3:1	3.00	$1/8[420]$ $1/12[1\bar{1}1]$	-“-
11:4	2.75	$1/8[420]$ $1/8[1\bar{1}1]$	-“-
21:8	2.63	$1/8[420]$ $\approx 1/6[1\bar{1}1]$	-“-
5:2	2.50	$1/8[420]$ $1/6[1\bar{1}1]$	-“-
9:4	2.25	$1/4\langle 100 \rangle$	изотропный
21:10	2.10	$1/8[420]$ $1/5[1\bar{1}1]$	анизотропный
2:1	2.00	$\approx 1/9-1/8\langle 100 \rangle$	изотропный
9:5	1.80	$1/9[1\bar{1}2]$	анизотропный
3:2	1.50	$1/5[002]$	-“-
4:3	1.33	$1/7[002]$	-“-
5:4	1.25	$1/9[002]$	-“-

3.3. Фазовые диаграммы системы Ва-Vi-O в области существования перовскитовых оксидов.

Важнейшей характеристикой какой-либо металл-оксидной системы является информация о характере фазовых равновесий в виде фазовых диаграмм в координатах состав-температура при заданном парциальном давлении кислорода. Система Ва-Vi-O является материнской для висмут-содержащих оксидных сверхпроводников Pb-Va-Vi-O и K-Va-Vi-O, поэтому изучение ее представляет большой интерес для понимания фазовых равновесий и в сверхпроводящих системах. Стандартный набор методик для построения фазовых диаграмм включает: 1) структурный метод - рентгеновская порошковая дифракция, 2) анализ элементного состава - локальный рентгеноспектральный анализ; 3) методы физико-химического анализа - визуально-политермический, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы.

В нашей работе впервые в практике исследования фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм в дополнении к стандартным методам систематически использован метод просвечивающей электронной микроскопии. Как видно из вышеописанного текста, использование аналитической просвечивающей электронной микроскопии, сочетающей электронно-дифракционный анализ, наблюдение изображений и измерение элементного состава, позволило идентифицировать большое количество упорядоченных перовскитовых оксидов дискретного состава в системе Ва-Vi-O. Т.к. только просвечивающая электронная микроскопия позволяет надежно контролировать фазовый состав образцов, содержащих структурно очень близкие фазы, отличающиеся типом сверхструктурного упорядочения, она использовалась на всех этапах исследований при синтезе оксидов и выявления характера фазовых равновесий. Это позволило построить исчерпывающие фазовые диаграммы системы Ва-Vi-O при различных парциальных давлениях кислорода, которые являются руководством для целенаправленного синтеза двойных барий-висмутовых оксидов заданного состава и структуры.

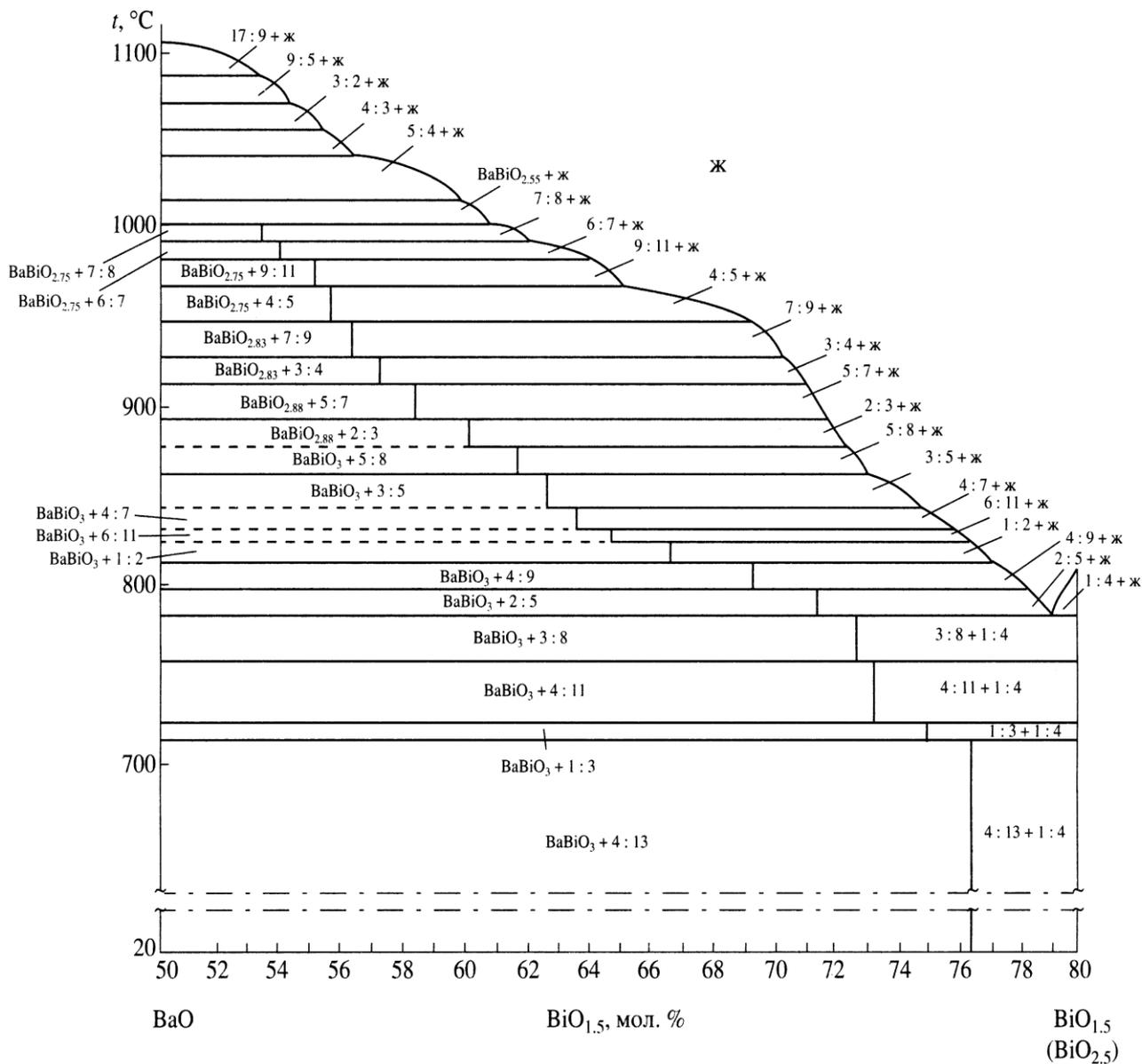


Рис.45. Фазовая диаграмма BaO-BiO_{1.5}(BiO_{2.5}) в области составов 50-80 мол.% BiO_{1.5} и в интервале температур 20-1100°C при $p_{O_2} = 0.21$ атм.

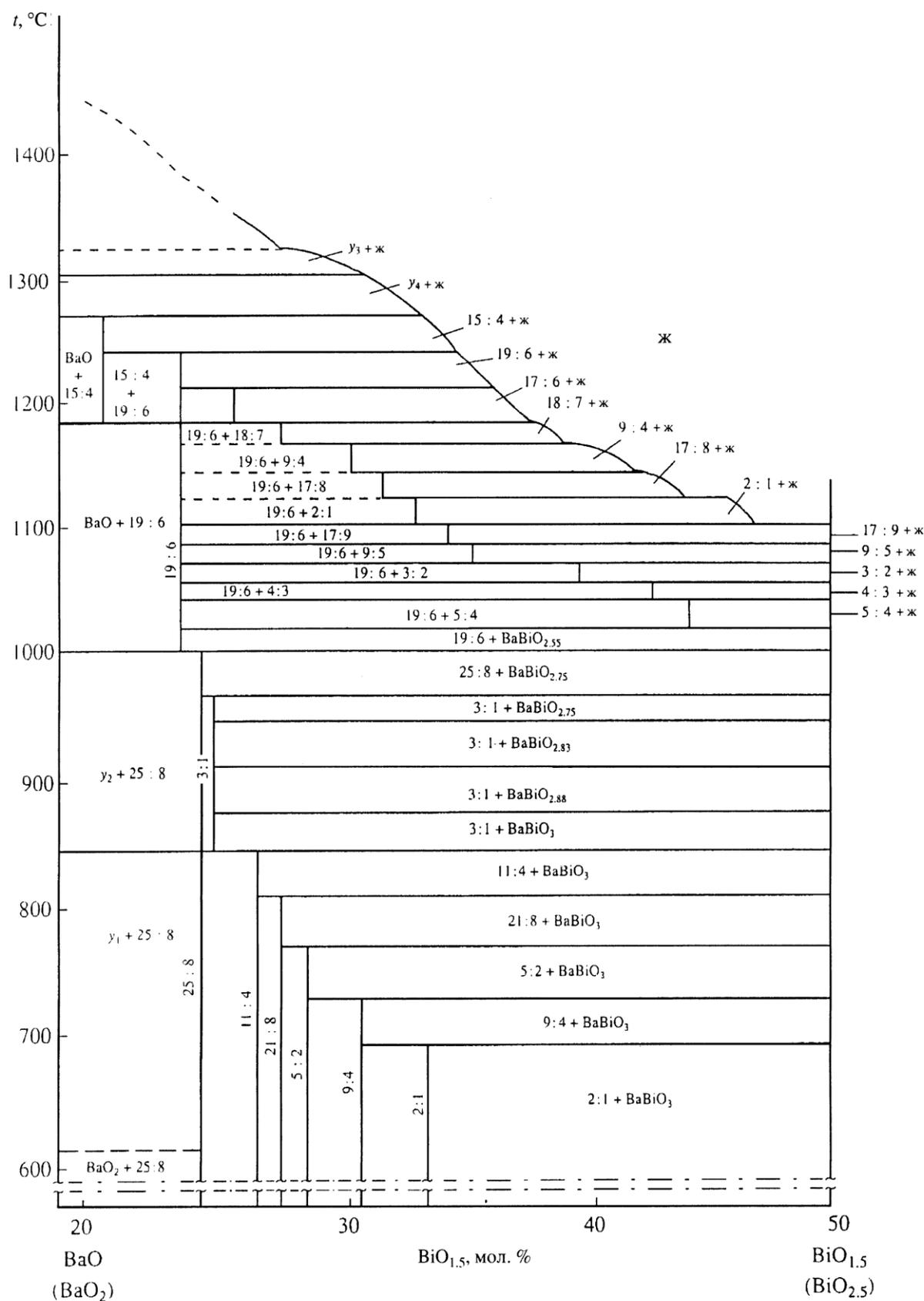


Рис.46. Фазовая диаграмма BaO(BaO₂)-BiO_{1.5}(BiO_{2.5}) (20-50 мол.% BiO_{1.5}) в интервале температур 20-1450°C при $p_{O_2} = 0.21$ атм.

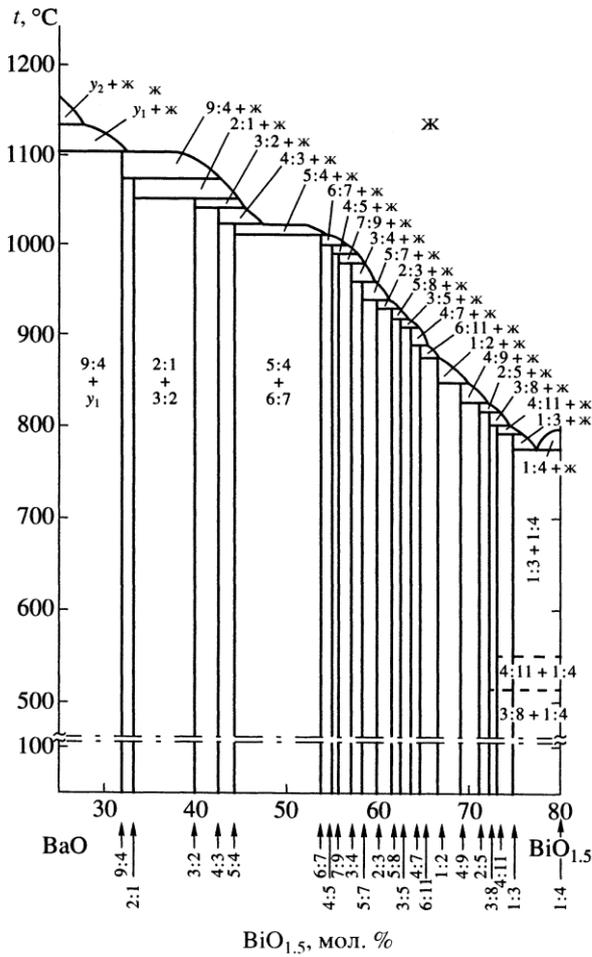


Рис.47. Фазовая диаграмма BaO-BiO_{1.5} (25-80 мол.% BiO_{1.5}) в интервале температур 20-1200°C при $p_{O_2} = 0.01$ атм.

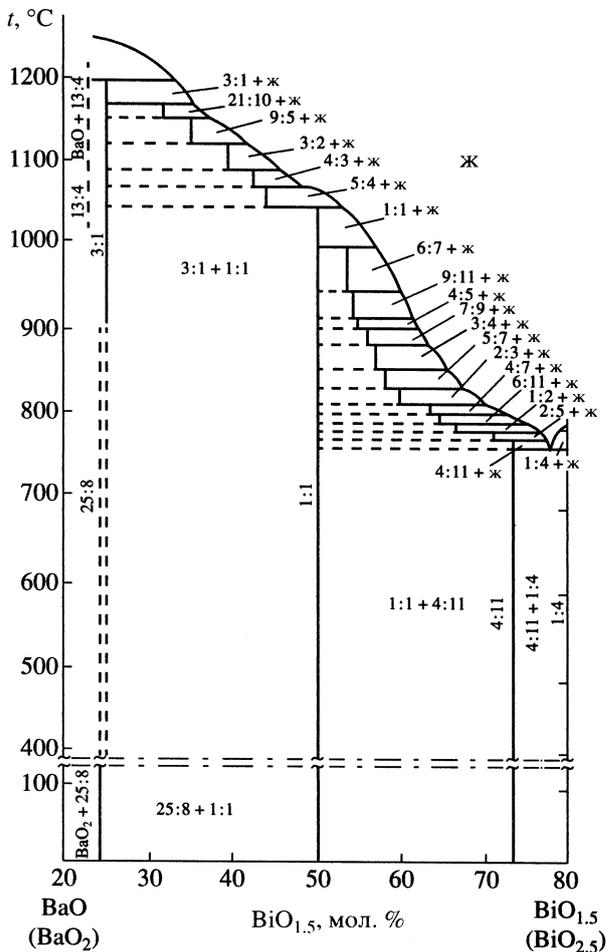


Рис.48. Фазовая диаграмма BaO(BaO₂)-BiO_{1.5}(BiO_{2.5}) (25-80 мол.% BiO_{1.5}) в интервале температур 20-1250°C при $p_{O_2} = 1$ атм.

Фазовые диаграммы системы Ва-Ві-О на рис.45-48 показывают существование дискретных оксидов в системе, области их термической устойчивости, динамику фазовых превращений и эволюцию фазовых диаграмм при изменении парциального давления кислорода. Можно отметить несколько положений о характере фазовых равновесий в системе Ва-Ві-О.

Из рис.45-48 видно, что все перовскитовые оксиды плавятся инконгруэнтно, т.е. с разложением. Это важно для практического использования фазовых диаграмм при получении монокристалльных образцов из расплава. Фазовые диаграммы на рис.45-48 представлены при трех различных парциальных давлениях кислорода: малом $p_{O_2}=0.01$ (эта диаграмма построена в аргоновой атмосфере, содержащей остаточный кислород), среднем $p_{O_2}=0.21$ (воздух) и повышенном $p_{O_2}=1$ атм (кислородная атмосфера). Видно, что характер фазовых диаграмм существенным образом зависит от давления кислорода. Особенностью диаграммы при $p_{O_2}=0.21$ является существование в богатой барием области высоко- и низкотемпературных фаз одного катионного состава. При уменьшении давления кислорода высокотемпературные фазы становятся термодинамически стабильными при более низких температурах, вплоть до комнатных. Очевидно, что высокотемпературные фазы содержат малое количество кислорода, или другими словами висмут, в них содержится преимущественно в состоянии ионов Bi^{3+} . При повышении давления кислорода от $p_{O_2}=0.21$ атм к 1 атм фазовая диаграмма частично упрощается. Часть фаз становится термодинамически нестабильными и не формируется, с другой стороны стабилизируются другие фазы.

При понижении температуры ниже определенного значения в условиях давления кислорода $p_{O_2}=0.21$ (воздух) и 1 атм, двухфазные области формируются из перовскита $BaBiO_3$ и оксида, состав которого все более смещается в сторону обогащения барием, если речь идет об области составов 20-50 мол.% $BiO_{1.5}$ (богатая барием область), или оксида, более обогащенного висмутом для области составов 50-80 мол.% $BiO_{1.5}$ (богатая висмутом область).

Из вида фазовой диаграммы богатой висмутом области при $p_{O_2}=0.21$ атм (рис.45) в частности следует, что в противоположность выводу работ [118-119] о существовании единой фазы $BaVi_3^{3+}O_{5.5}$, претерпевающей структурные превращения, на самом деле вблизи состава 75 мол.% $ViO_{1.5}$ существуют три различные фазы 4:11, 1:3 и 4:13, имеющие близкий катионный состав ($Ba/Vi=0.364, 0.333$ и 0.308 , соответственно). Различия в катионном составе этих трех фаз были выявлены с помощью разработанной в данной работе процедуры усредненного элементного анализа большого количества (более 50) частиц каждой фазы, которые выделялись по характерным картинам электронной дифракции.

Существование дискретных оксидов бария и висмута в системе Ba-Vi-O формально может быть представлено в виде их принадлежности к обобщенному пероскитоподобному ряду $Ba_{m+n}Vi_mO_y - Ba_mVi_{m+n}O_y$.

3.4. Структура образцов из двухфазных областей образованных богатыми барием оксидами и перовскитом $BaViO_3$.

Как упоминалось выше, в области фазовой диаграммы богатой висмутом, при синтезе оксидов в областях двухфазного сосуществования имеет место макро-, микро- или даже наноскопическое (в масштабах несколько нанометров) фазовое разделение. Это фазовое разделение, тем не менее, хорошо детектируется в просвечивающем электронном микроскопе из-за того, что на дифракционных картинах сохраняется присутствие сверхструктурных отражений.

Принципиально другая ситуация была обнаружена в богатой барием области при исследовании образцов из областей двухфазного существования богатых барием оксидов и перовскита $BaViO_3$.

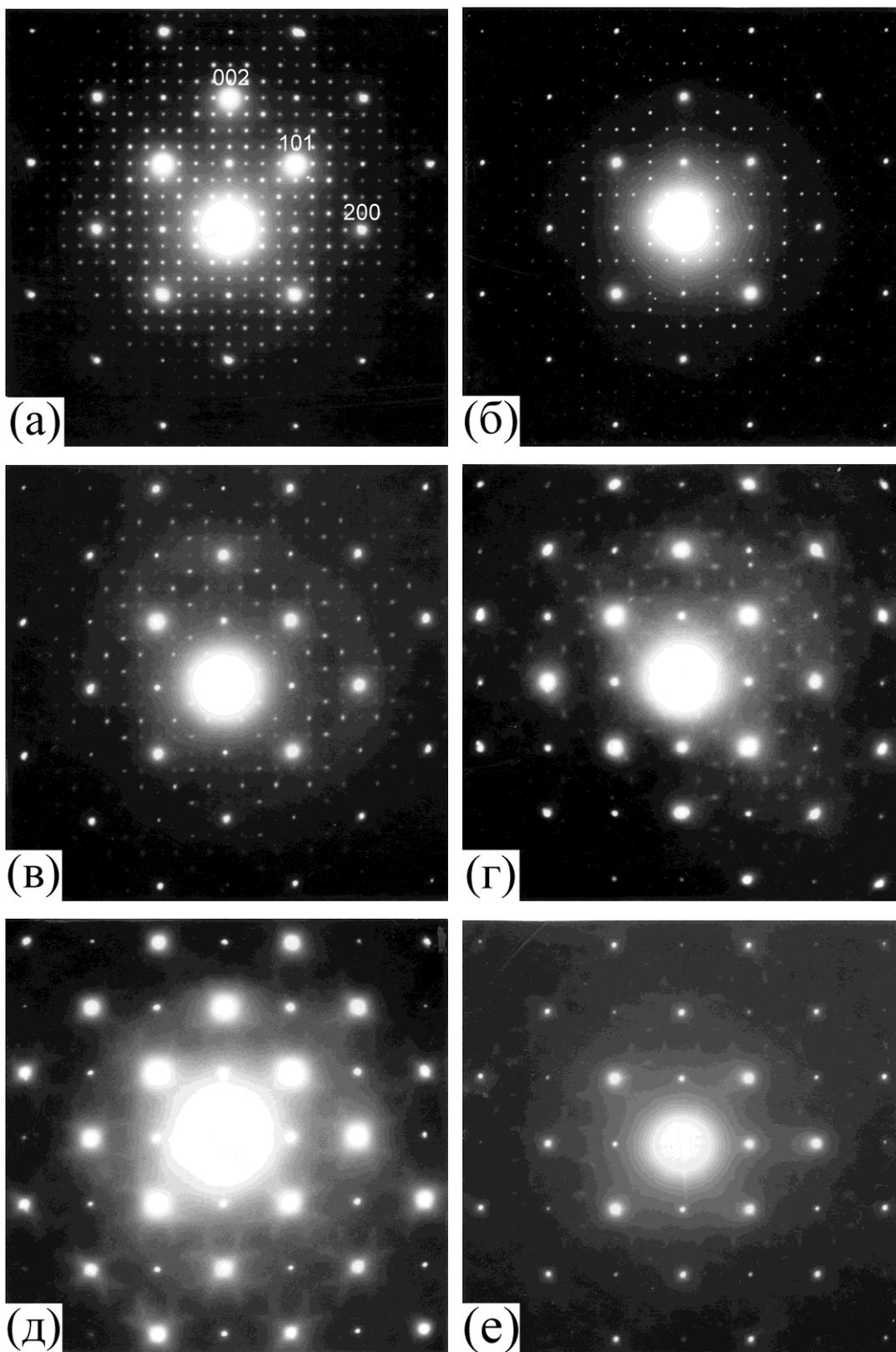


Рис.49. Картины электронной дифракции богатых барием оксидов составов с увеличивающимся содержанием висмута в ряду рисунков (a)-(e). $Ba/Bi=2.25$ (9:4) (a), $Ba/Bi \approx 1.7$ (e). Ось зоны $[010]$.

На рис.49 показаны дифракционные картины образцов, состав которых последовательно от (а) до (е) смещается от состава дискретного оксида Ва:Ві=9:4 в сторону состава Ва:Ві=1:1. Рис.49а демонстрирует четкую картину сверхструктурных отражений, характерную для оксида Ва:Ві=9:4. По мере смещения состава в сторону Ва:Ві=1:1 наблюдается постепенное затухание сверхструктурных отражений, когда первыми исчезают самые слабые сверхструктурные отражения, сильные сверхструктурные отражения сначала ослабевают и затем также исчезают.

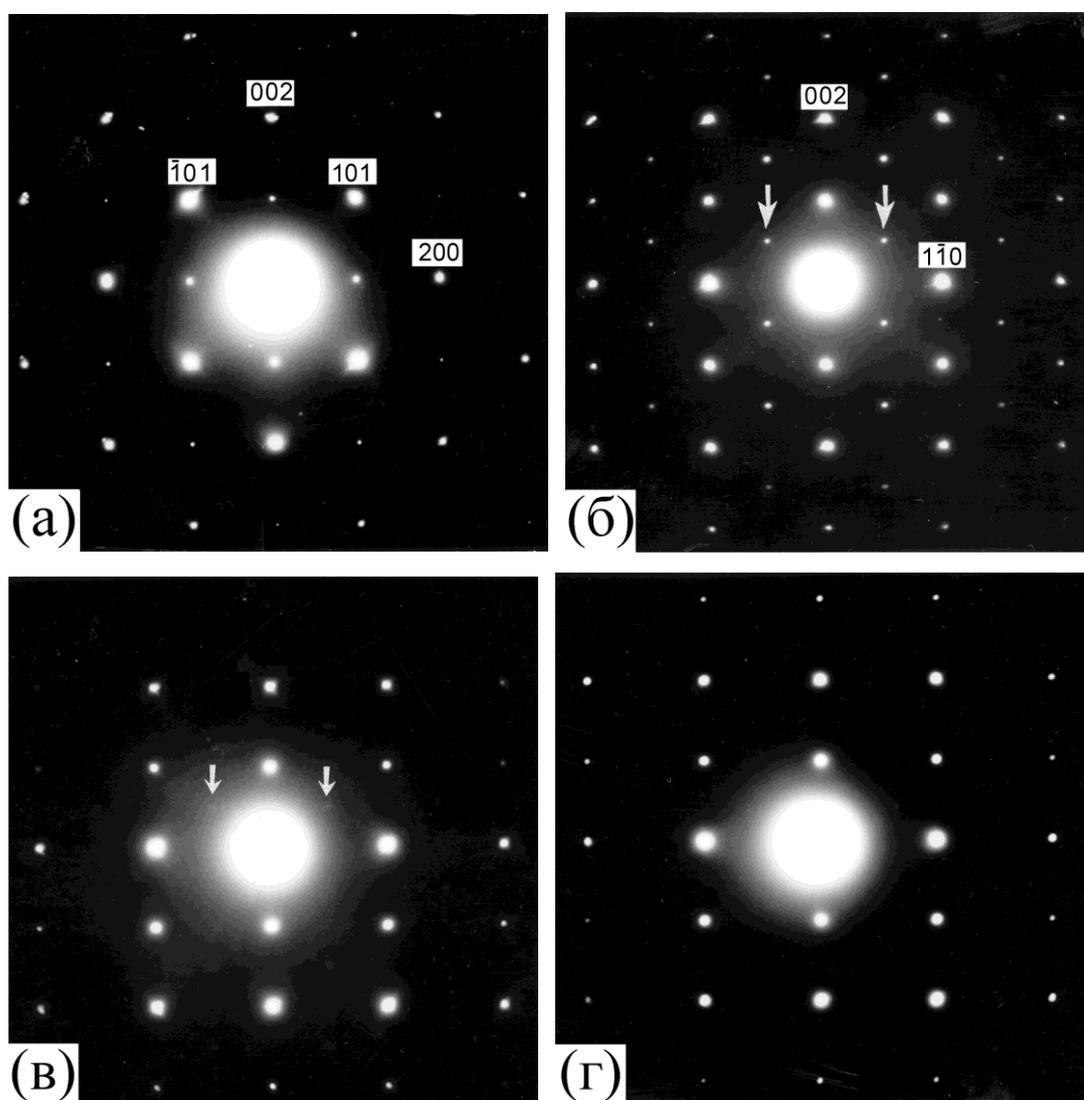


Рис.50. Картины электронной дифракции богатых барием оксидов не показывающих сверхструктурных отражений. (а) ось зоны [010], (б)-(г) ось зоны [110]. Дифракционная картина в зоне [010] на рисунке (а) является одинаковой для оксидов с разными дифракционными картинами в зоне [110] (рисунки (б)-(г)). Стрелками указаны позиции для отражений типа $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$.

Обнаружены два типа структуры богатых барием оксидов, которые демонстрируют полное отсутствие сверхструктурных отражений на картинах электронной дифракции. Первый тип структуры (рис.50а-б) демонстрирует наличие интенсивных отражений $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ характерных для BaBiO_3 , наблюдаемых, например, в зоне [110]. Для второго типа (рис.50в-г), отражения $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ либо очень слабы, либо отсутствуют. Дифракционная картина на рисунке в зоне [010] (рис.50а) является одинаковой для обоих типов. Структура образцов с дифракционными картинками на рис.50 формально может быть описана как перовскитовый твердый раствор, в элементарной ячейке которого часть позиций висмута случайным образом занята барием. Элементарная ячейка первого типа структуры с дифракционными картинками на рис.50а-б увеличена в сравнении с элементарной ячейкой кубического перовскита из-за наличия отражений $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$, приписываемых аналогично как для BaBiO_3 существованию искажений идеального перовскита. Второй тип с дифракционными картинками на рис.50в-г имеет структуру неискаженного перовскита.

Первый тип структуры формируется в двухфазных областях между BaBiO_3 и богатыми барием оксидами с трехмерным характером структуры (например, 9:4) для которых на картинах электронной дифракции наблюдается дифракционные отражения $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ (т.е. также как и для BaBiO_3). Второй тип реализуется в двухфазных областях между BaBiO_3 и богатыми барием оксидами с двумерным характером структуры (например, 5:4). Для последних оксидов дифракционные отражения $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ отсутствуют. Вид дифракционных картин на рис.50 формально соответствует выводам работ [2, 274-275] о существовании широких областей твердых растворов в богатой барием области. Однако в противоположность работам [2, 274-275], мы обнаружили, что эта область составов значительно меньше всей области существования перовскитовых оксидов. В отличие от работ [2, 274-275], мы использовали метод электронной дифракции позволяющей детектировать сверхструктурные отражения и показали, что они полностью отсутствуют только в каких-то ограниченных

частях областей двухфазного сосуществования BaBiO_3 и богатых барием оксидов.

Широко распространено представление о том, что отсутствие сверхструктурных отражений на картинах электронной дифракции является решающим аргументом, указывающим на отсутствие какого-либо упорядочения в исследуемом материале. Обоснованием этого представления является тривиальное следствие того, что единичной упорядоченной ячейке соответствуют ненулевые интенсивности сверхструктурных отражений и, наоборот, для неупорядоченной ячейки они нулевые. Однако дифракция электронов в исследуемом материале происходит не на одной кристаллической ячейке, а на их последовательности из десятков и сотен ячеек. Эта последовательность ячеек может содержать беспорядок, влияющий на дифракционные условия. В известной литературе по электронной микроскопии [281-282, 284, 287] задача прохождения электронного пучка через среду, содержащую локально упорядоченные кристаллиты не рассматривается. Поэтому вопрос о степени достоверности выше сказанного представления до настоящего времени не поднимался.

Вид фазовой диаграммы позволяет сделать нам предположение, что материал, дающий дифракционные картины на рис.50, состоит из проросших друг в друга малых кристаллитов богатого барием оксида и перовскита BaBiO_3 , так что структурное упорядочение, присутствующее в первых кристаллитах, не проявляется на дифракционных картинах. Для подтверждения такой модели материала с кажущейся структурой твердого раствора мы провели в данной работе симуляцию процесса дифракции электронов в неупорядоченной среде в разных приближениях. Целью этого исследования было проследить принципиальные закономерности формирования сверхструктурных отражений в частично упорядоченном материале на основе расчетов дифракции для модельных примеров. Это позволило также оценить количественно размер локально упорядоченных кристаллитов, которые могут присутствовать в

материале, не дающим сверхструктурных отражений на картинах электронной дифракции.

Простейшим приближением динамической дифракции является двухволновое колонковое приближение при отсутствии аномального поглощения, когда комплексные амплитуды прямо прошедшего ϕ_o и дифрагированного ϕ_g пучков в кристалле с наличием поля смещений \mathbf{R} связаны уравнениями Хови-Уэлана (2.3) (см. Главу 2).

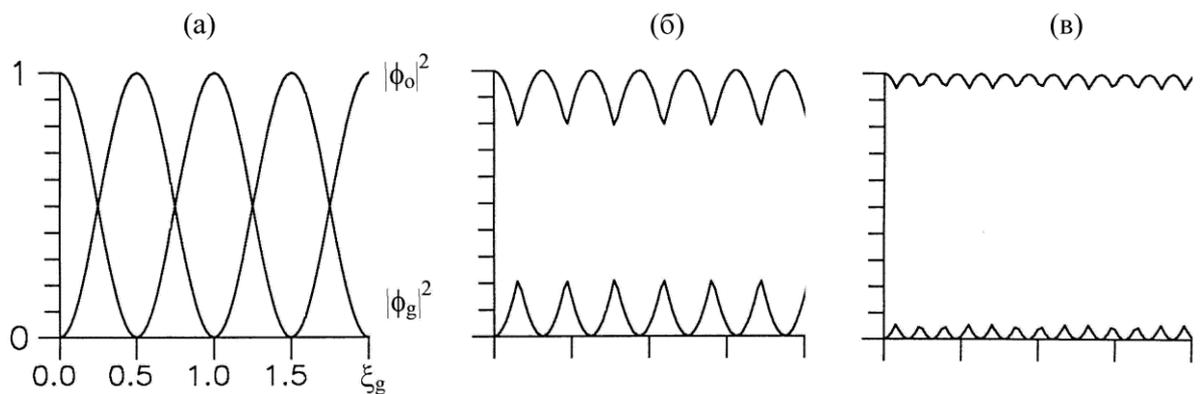


Рис.51. Зависимость интенсивностей прямо прошедшего пучка $|\phi_o|^2$ и дифрагированного пучка $|\phi_g|^2$ от расстояния прохождения электронов в образце (в единицах экстинкционной длины ξ_g) при отсутствии аномального поглощения ($\xi_g/\xi_g' = 0$) и в точном брэгговском положении (ошибка возбуждения $s_g = 0$). (а) идеальный кристалл; (б)-(в) кристаллы, содержащие сдвиговые дефекты \mathbf{R} (произведение $g\mathbf{R} = 1/3$) с разным количеством на единицу длины, для рисунка (в) количество дефектов в два раза больше чем для рисунка (б).

Хорошо известно, что решением уравнений Хови-Уэлана для идеального кристалла ($\mathbf{R} = 0$) являются колебательные функции. На левом графике на рис.51 приведена зависимость интенсивностей (квадраты модуля амплитуд) электронных пучков от толщины при прохождении идеального кристалла, находящегося в точном брэгговском положении ($s_g = 0$), когда достигается максимальная интенсивность дифрагированного пучка. Этот график иллюстрирует, что экстинкционная длина ξ_g является характерным расстоянием, по прохождении которого дифрагированная волна набирает максимальную интенсивность (на половине экстинкционной длины). Для

обычно используемых ускоряющих напряжений несколько сот кВ, экстинкционные длины основных отражений первого порядка для большинства материалов находятся в диапазоне сотен ангстрем [285], например, $\xi_{111}=556 \text{ \AA}$ (алюминий), 159 \AA (золото). Для сверхструктурных отражений в силу малости их структурных амплитуд экстинкционные длины возрастают до значений в тысячи и десятки тысяч ангстрем.

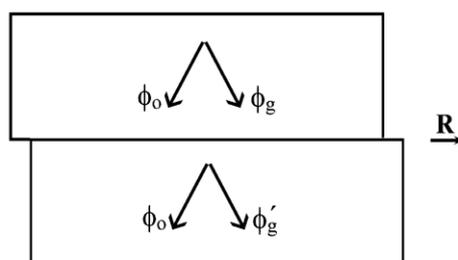
Из общих соображений следует ожидать, что если в материале присутствуют непрерывные нарушения решетки, так что размеры идеальных областей существенно меньше экстинкционной длины, интенсивность дифрагированного пучка может не возрасти до значений, которые будут выделяться над уровнем фона. Очевидно также, что влияние дефектов на формирование сверхструктурных отражений более сильное в сравнении с таковым для основных отражений в силу большей экстинкционной длины сверхструктурных отражений, т.к. для формирования интенсивного сверхструктурного отражения электроны должны пройти в исследуемом материале на порядки величин большее расстояние.

Наиболее важным дефектом с точки зрения дилеммы о существовании истинного твердого раствора или смеси малых кристаллитов, имеющих упорядоченную структуру, является плоский сдвиговый дефект. При наличии сдвигового дефекта позиции атомов разного сорта, которые различны в упорядоченной структуре, становятся совместными при их усреднении по объему материала, содержащего смесь кристаллитов. Наличие сдвига одной части кристалла относительно другой на вектор \mathbf{R} отражается в дифракционных условиях дифрагированного пучка следующим образом [285]:

$$\phi_g' = \phi_g \exp(2\pi i g \mathbf{R}),$$

где ϕ_g и ϕ_g' амплитуды дифрагированного пучка непосредственно до и после пересечения плоскости сдвигового дефекта, т.е. фаза дифрагированной волны изменяется на величину $2\pi g \mathbf{R}$.

Существует принципиальная разница в изменениях фаз основных \mathbf{g}_{bs} и сверхструктурных \mathbf{g}_{ss} отражений при наличии сдвиговых дефектов, которая вытекает из следующих обстоятельств. Размеры сверхячейки, с которой связано существование сверхструктурных отражений, увеличены в сравнении с размерами элементарной ячейки, формирующей основные отражения. Размеры элементарной ячейки соответствуют минимальным расстояниям между атомами. Для сохранения непрерывности кристаллической упаковки атомов физически длина вектора сдвига \mathbf{R} может быть только равна какому-либо минимальному межатомному расстоянию, т.к. в противном случае в материале будут присутствовать локальные пустоты или уплотнения. Поэтому, для основных отражений произведение $\mathbf{g}_{bs}\mathbf{R}$ при наличии сдвигового дефекта равно целому числу, что приводит к эквивалентности фаз (отличающихся на целое число раз 2π) этих отражений. Для сравнения отметим, что для хорошо известных случаев дефекта упаковки, вакансионной или межузельной петли, произведение $\mathbf{g}_{bs}\mathbf{R}$ не равно целому числу, т.к. вектор сдвига для этих дефектов не является трансляционным. Поэтому на этих дефектах появляется контраст [285]. Для сверхструктурных отражений, наоборот, в силу того, что длина вектора \mathbf{R} составляет часть размера сверхячейки, произведение $\mathbf{g}_{ss}\mathbf{R}$ не равно целому числу, что приводит к появлению эффективного фазового сдвига $2\pi\mathbf{g}_{ss}\mathbf{R}$ после прохождения сдвигового дефекта (рис.52).



$$\phi'_g = \phi_g \exp(2\pi i \mathbf{g}\mathbf{R})$$

$\mathbf{g}\mathbf{R} = n$ для основных отражений

$\mathbf{g}\mathbf{R} \neq n$ для сверхструктурных отражений

Рис.52. Изменение фазы дифрагированных волн при наличии в кристалле сдвигового дефекта.

Для получения количественной оценки влияния сдвиговых дефектов было выполнено компьютерное решение уравнений Хови-Уэлана при наличии сдвиговых дефектов в кристалле. Видно (центральный и правый график на рис.51), что дефекты подавляют интенсивность дифрагированного пучка. При уменьшении расстояния между дефектами (увеличение их плотности) интенсивность дифрагированного пучка сильно уменьшается. При плотности дефектов в десятки и сотни на единицу экстинкционной длины, что соответствует размеру идеальных областей по порядку величин 10^{-2} - $10^{-3} \xi_g$, интенсивность дифрагированного пучка становится исчезающе малой и может быть неразличима над уровнем фона. Таким образом, результаты компьютерной симуляции подтверждают предположение о том, что наличие большого количества плоских дефектов не дает сформироваться сверхструктурным пучкам, для которых дефекты вызывают изменения дифракционных условий в виде наличия фазового сдвига.

Проведенная выше оценка была получена в рамках двухволнового приближения. В экспериментах, сверхструктурные отражения обычно наблюдается в зонах высокой симметрии, когда возбуждается большое количество дифрагированных пучков. С общей точки зрения, учет многоволнового случая дифракции сводится к некоторой коррекции двухволновой экстинкционной длины ξ_g в сторону уменьшения [285, 288]. Поэтому можно ожидать, что затухание сверхструктурных отражений при наличии плоских дефектов будет также наблюдаться и при многоволновой дифракции. Для подтверждения этого, а также для наглядной демонстрации эффекта затухания был проведен многоволновой расчет дифракционных картин для модельной структуры по программе NCEMSS [287]. Эта программа симулирует процесс дифракции электронов высоких энергий на совокупности рассеивающих центров методом мульти-слайса.

Модельная структура представляет собой катионно-упорядоченную ячейку катионного состава $Va:Vb=3:1$ с перовскитоподобной структурой (рис.53) и реальным значением межатомных расстояний вдоль $\langle 100 \rangle$ -направлений равным

4.4 Å. Этой упорядоченной ячейке соответствует дифракционная картина с наличием интенсивных сверхструктурных отражений, ориентированных вдоль направления упорядочения. При появлении и увеличении плотности вдоль направления распространения электронного пучка сдвиговых дефектов с характерным для перовскитовых структур вектором сдвига $\mathbf{R}=\frac{1}{2}[111]$, интенсивность сверхструктурных отражений уменьшается. Невидимость сверхструктурных отражений на дифракционной картине при стандартном пороге детектирования интенсивности отражений (10^{-4}) достигается при уменьшении размера кристаллитов локально упорядоченных кристаллитов до 3 нм (30 Å), что соответствует длине не более 7 элементарных ячеек.

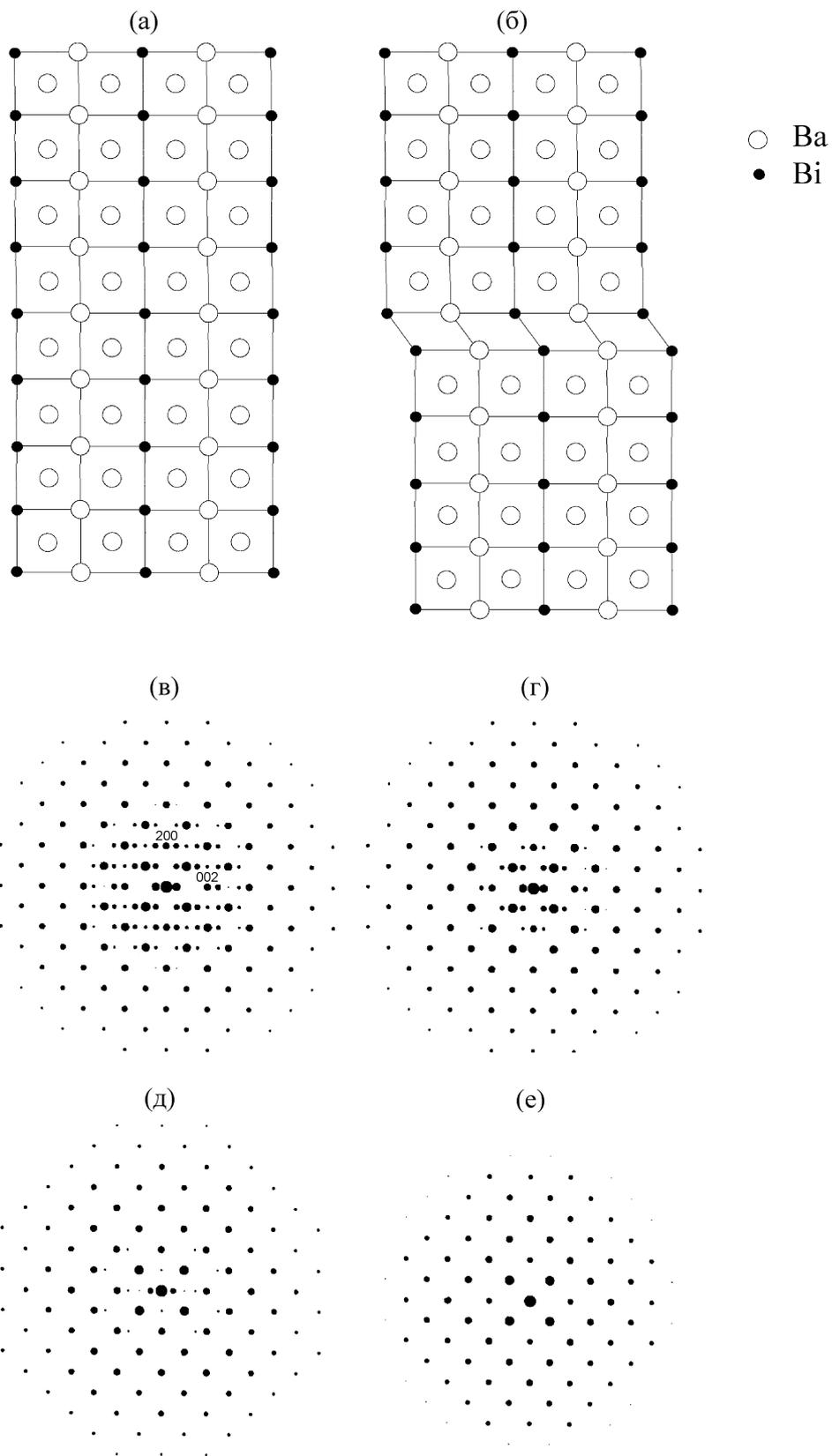


Рис.53. (а) Идеальная структура упорядоченного оксида состава Ba:Bi=3:1; (б) структура, содержащая сдвиговый дефект. Картины электронной дифракции от идеального упорядоченного материала (в), и материала содержащего возрастающее количество сдвиговых дефектов, вызывающих постепенное ослабление (г)-(д) и полное исчезновение (е) сверхструктурных отражений.

3.5. О природе материалов с кажущейся структурой твердого раствора.

Принципиальным выводом результатов расчетов в разделе 3.4. является тот факт, что отсутствие сверхструктурных отражений на картинах электронной дифракции автоматически не означает полное отсутствие упорядоченного состояния в исследуемом материале. Это состояние может быть реализовано в виде существования упорядоченных кристаллитов малого размера, разориентированных друг относительно друга в форме относительного смещения (сдвиговый дефект). Размеры этих кристаллитов по порядку величины равны 10^{-2} - $10^{-3} \xi_g$, где ξ_g - экстинкционная длина сверхструктурного отражения. Исходя из того, что порядок величин ξ_g составляет 10^3 - 10^4 Å, следует, что размеры кристаллитов с локальным упорядочением могут составлять десятки ангстрем (несколько нанометров). Такие кристаллиты могут включать в себя несколько упорядоченных ячеек. Результаты расчетов показывают принципиальное ограничение применения метода электронной дифракции для исследования материала, содержащего разориентированные упорядоченные кристаллиты размерами несколько нанометров.

Определенная информация о структуре такого материала может быть получена при исследованиях структурными методами анализа ближнего порядка, такими как анализ парной функции распределения (PDF) и анализ тонкой структуры линий рентгеновского поглощения (EXAFS). Применение этих методов при исследованиях высокотемпературных сверхпроводников и манганитов редкоземельных элементов позволило установить, что их локальная кристаллическая структура в масштабах несколько нанометров зачастую отличается от интегральной, определяемой методами дальнего порядка [300]. Причины этого расхождения обычно объясняются наличием локальных дефектов статической или динамической природы. Мы можем предположить, что структура исследуемых материалов на самом деле образована малыми кристаллитами разных фаз с упорядоченной структурой. Однако возможности

методов ближнего порядка для определения структуры и выявления природы локального упорядочения атомов в нанометровых кристаллитах ограничены.

Невозможность корректного структурного описания материалов содержащих нанометровые упорядоченные кристаллиты структурными методами как ближнего, так и дальнего порядка является основной трудностью при выявлении природы физических явлений, наблюдаемых в высокотемпературных сверхпроводниках и манганитов редкоземельных элементов. Решение этой проблемы заключается в том, чтобы увеличить размеры упорядоченных кристаллитов до величин ≈ 10 нм, при которых можно наблюдать сверхструктурные отражения на картинах электронной дифракции, по крайней мере, вблизи тонкого края образца. И далее, используя развитые к настоящему времени методы электронной кристаллографии [301] построить модель кристаллической структуры и уточнить ее параметры.

Задача об увеличении размеров упорядоченных кристаллитов связана с пониманием причин разупорядочения вещества в масштабе нескольких нанометров. Существование в материале огромного количества сдвиговых дефектов на первый взгляд кажется парадоксальным с энергетической точки зрения. Это действительно было бы так, если бы речь шла об однофазном материале. Однако анализ расчетной модели и экспериментальные исследования указывают, что существование мелкокристаллитной нанометровой структуры в материале обусловлено его неоднородностью. Структура и состав материала вблизи границы сдвига (рис.53г) отличается от состава объема, эту границу можно рассматривать как прослойку фазы другого состава. Можно представить, что при очень большом количестве таких границ в материале, содержащем упорядоченные кристаллиты, вклад границ возрастает настолько, что общий состав материала начинает заметно отличаться от состава упорядоченных кристаллитов. Такое состояние можно представить как сосуществование двух разных фаз.

Согласно нашим исследованиям фазовых равновесий в системе Ва-Vi-O, материал, не показывающий сверхструктурных отражений, формируется в

двухфазных областях фазовой диаграммы, образованных богатыми барием оксидами и перовскитом BaBiO_3 , что заставляет предположить модель структуры такого материала в виде перемешанных разориентированных кристаллитов двух фаз. Богатые барием оксиды обладают упорядоченной перовскитоподобной структурой, которую можно представить как сочленение перовскитового блока с другими структурными элементами. Такая особенность структуры позволяет образовывать межфазную границу между богатой барием фазой и самим перовскитом, так что самой границей могут быть общие структурные элементы (перовскитовые ячейки), которые по одну сторону границы входят в кристаллическую решетку одной фазы, а по другую сторону – в решетку другой (рис.54). Такая межфазная граница обладает малой поверхностной энергией, т.к. не нарушается ближайшая координация атомов на границе. Величина поверхностной энергии границы обуславливается нарушением расположения атомов во второй координационной сфере. Малая величина удельной поверхностной энергии приводит к тому, что, несмотря на многочисленность границ раздела, их вклад в повышение энергии невелик. Напротив, требование сохранения взаимной координации атомов делает энергетически невыгодным образование истинного твердого раствора, т.к. в совместных позициях замещаемые атомы имеют неестественную первую координационную сферу.

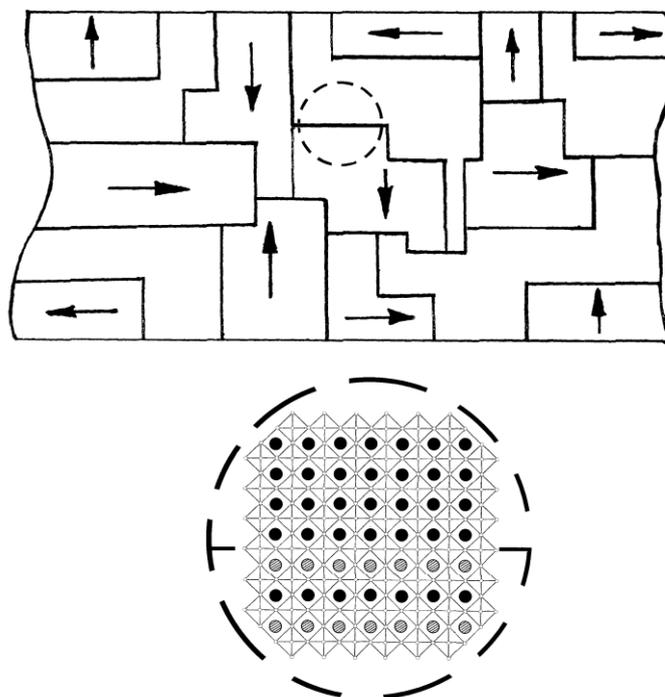


Рис.54. Схема структуры перовскитового материала с кажущейся структурой твердого раствора, состоящего из нанометровых кристаллитов двух фаз: перовскита BaBiO_3 и фазы с упорядоченной структурой. Области со стрелкой условно обозначают кристаллиты, имеющие анизотропную упорядоченную структуру. Показано увеличенное изображение области границы между разными фазами.

Особенностью богатых барием оксидов бария-висмута является их малая анизотропия, когда межплоскостные расстояния вдоль выделенного направления анизотропии и перпендикулярно к нему отличаются очень мало. Поэтому можно предположить, что анизотропное направление в разных кристаллитах может иметь любую ориентацию (рис.54), приводя к появлению изотропных свойств нанокристаллитного материала в макроскопическом масштабе.

Существование разориентации кристаллитов упорядоченной фазы в виде сдвигов друг относительно друга реализуется через прослойки другой сопутствующей фазы, для оксидов богатых барием оксидов – это BaBiO_3 . Если содержание сопутствующей фазы уменьшается, это естественным образом ведет к укрупнению кристаллитов упорядоченной фазы, что в свою очередь приводит к появлению видимых структурных отражений и усилению их интенсивности, как это наблюдается экспериментально. Таким образом, получение информации

о типах и интенсивностях сверхструктурных отражений, которая необходима для выявления истинной кристаллической структуры, требует синтеза материала с высокой степенью однофазности. Руководством для целенаправленного синтеза однофазных материалов заданного состава и структуры являются фазовые диаграммы.

Полученные экспериментальные и расчетные результаты о системе Ва-Vi-O позволяют сформулировать подход для выявления природы материалов с кажущейся структурой твердого раствора, формируемых в других гетеровалентных системах, включая металл-оксидные, металл-галлоидные и др. Вполне вероятно, что в некоторых таких системах действительно существуют широкие области истинных твердых растворов. С другой стороны, можно представить, что во многих гетеровалентных системах материалы кажущейся структурой твердого раствора состоят из нанометровых упорядоченных кристаллитов кристаллографически родственных фаз. Результаты нашей работы показывают, что для выявления истинной картины фазовых равновесий и структуры соединений гетеровалентных систем необходимо систематическое использование метода просвечивающей электронной микроскопии.

3.6. Выводы к Главе 3.

1. Применение просвечивающей электронной микроскопии позволило обнаружить, что в системе Ва-Vi-O, как в области богатой висмутом, так и богатой барием, существует большое количество соединений дискретного катионного состава, обладающих пероскитоподобной упорядоченной структурой и демонстрирующих на картинах электронной дифракции уникальные типы сверхструктурных отражений.

2. Выполненное электронно-дифракционное и высокоразрешающее электронно-микроскопическое исследование богатых висмутом перовскитовых оксидов системы Ва-Vi-O позволило выявить разный кристаллохимический мотив формирования кристаллических структур различных оксидов: а) оксиды составов (Ва:Vi) 9:11, 4:5, 7:9, 2:3, 1:2 и 1:4 имеют явно выраженную анизотропную структуру с ромбической или тетрагональной симметрией с наличием сдвоенных металл-кислородных плоскостей с индексами (001), которую можно рассматривать как сдвиговую структуру по плоскости (001) на вектор $\frac{1}{2}[111]$; б) оксиды составов 7:8, 3:4 и 3:5 также имеют анизотропную сдвиговую структуру, но с плоскостями границам сдига имеющими большие индексы; в) оксиды составов 2:5, 4:11 имеют слабо анизотропную (псевдокубическую), а оксид 4:13 истинно изотропную кубическую структуру.

3. Применение методов электронной кристаллографии для выявления кристаллической структуры оксида 4:13 показало ее эффективность для расшифровки трехмерных упорядоченных структур с большим размером сверхъядчейки.

4. Обнаружено, что в богатой барием части фазовой диаграммы системы Ва-Vi-O в областях двухфазного равновесия, образованных богатыми барием оксидами дискретного состава и перовскитом ВаViO₃, происходит формирование оксидов переменного состава, демонстрирующих на картинах электронной дифракции постепенное затухание сверхструктурных отражений, характерных для дискретных оксидов, по мере того как состава оксидов смещается к составу перовскита ВаViO₃. Структуру оксидов, не показывающих

сверхструктурных отражений, формально можно было бы интерпретировать как твердый раствор, в котором, на части позиций висмута находится барий. Однако вид фазовой диаграммы позволяет сделать предположение, что эти оксиды состоят из проросших друг в друга малых кристаллитов двух разных фаз.

5. Проведенное моделирование процесса дифракции электронов в неоднородной среде, содержащей сдвиговые дефекты между кристаллитами с упорядоченной структурой, выявило затухание сверхструктурных отражений, вплоть до их полного погасания, по мере уменьшения размера кристаллитов, вследствие сбоя фазы сверхструктурных отражений на границе между кристаллитами, в то время как сбой фазы не имеет места для основных отражений, что не отражается на их интенсивности.

6. Результаты экспериментального исследования системы Ва-Bi-O и моделирования дифракции электронов позволили высказать точку зрения на природу материалов с кажущейся структурой твердого раствора. Такое состояние может быть следствием существования в материале мелкокристаллитной структуры из разориентированных друг относительно друга кристаллитов малых размеров (несколько нанометров) с упорядоченной структурой.

Глава 4. Исследование кислорододефицитных оксидов BaBiO_{3-x} .

4.1. Электронно-стимулированная десорбция кислорода из BaBiO_3 .

Оксид BaBiO_3 представляет значительный интерес благодаря его химическим и физическим свойствам. Этот оксид является основой безмедных ВТСП сверхпроводников, таких как Ba-Pb-Bi-O и Ba-K-Bi-O. Поэтому BaBiO_3 был предметом многочисленных физико-химических исследований, касающихся, в частности, определения области его термической устойчивости. В связи с тем, что известные литературные данные демонстрируют расхождение относительно стадий и структур, формирующихся при нагревании BaBiO_3 , мы провели такое исследование с систематическим использованием просвечивающей электронной микроскопии.

Первая часть нашего исследования касалась электронно-стимулированной десорбции кислорода из BaBiO_3 при его облучении в колонне электронного микроскопа при ускоряющем напряжении 100 кВ. При экспериментальном наблюдении дифракционных картин BaBiO_3 мы заметили, что они видоизменяются и решили исследовать этот процесс более детально.

Картина электронной дифракции в любой осевой зоне $\langle 100 \rangle$ от исходного BaBiO_3 , полученная в условиях минимального воздействия электронного пучка, внешне выглядит очень похожей как на рис.50а. На ней присутствуют сильные основные дифракционные пятна ($h+k+l=2n$) и слабые разностные пятна ($h+k+l=2n+1$). Ближайшими к нулевому узлу обратной решетки сильными отражениями являются 110 и 200, ближайшими слабыми - отражения 100.

При последовательном увеличении интенсивности облучения наблюдается появление дополнительных сверхструктурных отражений различного типа. При повышении мощности облучения (первая стадия) по сравнению с той, при которой эффект облучения не проявляется, первоначально возникают тяжи и сверхструктурные пятна по перпендикулярным направлениям семейства $\langle 110 \rangle$ с максимумом интенсивности на расстоянии с вектором $\mathbf{q}_1 \approx 0.21 \langle 110 \rangle$ от сильных пятен (рис.55а). Предположительно, при облучении возникают малые

кристаллиты нанометровых размеров с перпендикулярно ориентированной сверхструктурой, так что в действительности кристаллиты имеют сверхструктуру вдоль выделенного направления [110]. Наличие тяжей показывает, что на этой стадии в облучаемом материале по направлениям $\langle 110 \rangle$ возникают некогерентные прослойки дефектной структуры с шириной порядка размера элементарной ячейки. При увеличении интенсивности облучения (вторая стадия), т.е. при большем сведении электронного пучка конденсорной линзой микроскопа, появляется сложная картина сверхструктурных отражений показанная на ри.55б. Наблюдаются два различных семейства пятен, отмеченных вертикальными и горизонтальными стрелками. Отметим, что на этой стадии расстояние между сверхструктурными пятнами минимально, что указывает на максимальный размер сверхъячейки. При дальнейшем увеличении интенсивности облучения (третья стадия) дифракционная картина на рис.55б трансформируется в более простую (см. рис.55в), с сохранением только пятен с вектором q_2 . При последующем сильном увеличении интенсивности облучения (четвертая стадия) сверхструктурные пятна с q_2 пропадают, а вместо них на картине электронной дифракции появляются пятна сверхструктурных отражений с вектором меньшей длины $q_3 = \frac{1}{4} \langle 110 \rangle$ (рис.55г), что означает дальнейшее уменьшение размера сверхструктурной ячейки в реальном пространстве. При последующем облучении сверхструктурные отражения q_3 исчезают. Для получения представлений о дальнейшей эволюции структуры требуется, вероятно, еще более мощное электронное облучение, чем то, которое имелось в наших электронных микроскопах.

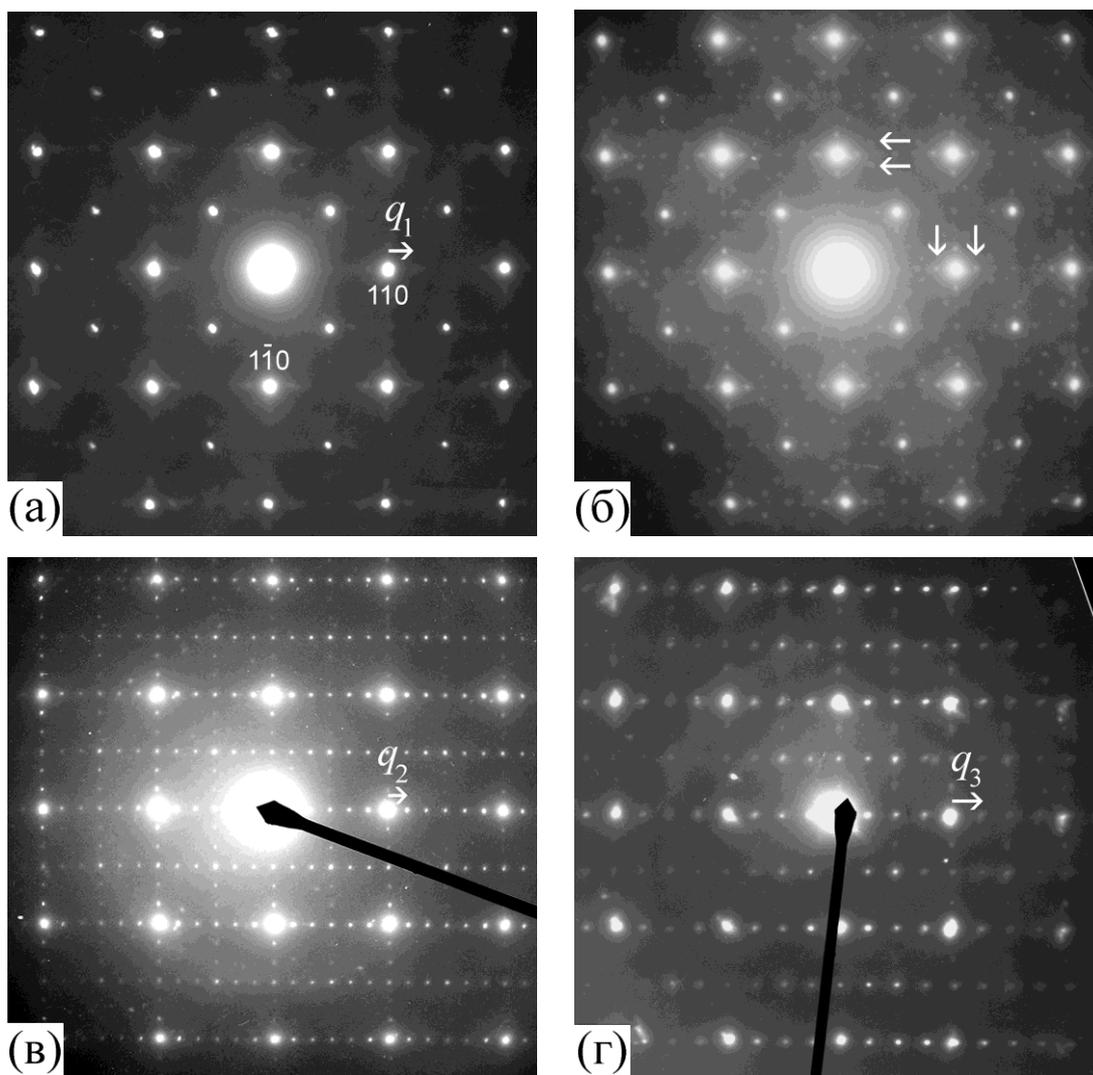


Рис.55. Картины электронной дифракции в зоне $[001]$, последовательно формируемые при возрастающей интенсивности электронного облучения исходного BaBiO_3 с моноклинной структурой.

Хорошо известно, что электронное облучение оксидов вызывает процесс электронно-стимулированной десорбции кислорода из них по механизму радиолиза [302]. К воздействию электронного облучения чувствительны, в частности, сверхпроводящие купраты [303]. Экспериментальное подтверждение выхода кислорода из соединений на основе BaBiO_3 при электронном облучении наблюдалось в работе [304] методом масс-спектрометрии вторичных ионов. Поэтому мы полагаем, что наблюдаемые картины электронной дифракции на рис.55 связаны с образованием кислорододефицитных фаз BaBiO_{3-x} , характеризующихся различными векторами сверхструктурных отражений.

4.2. Образование кислорододефицитных фаз BaViO_{3-x} при изотермических отжигах BaViO_3 в аргоне.

Мы провели также исследование потери массы исходного BaViO_3 при его нагревании, связанное в этом случае с уходом кислорода по другому механизму - термически-стимулированной десорбцией. Кривая изменения массы исходного моноклинного BaViO_3 при отжиге в токе аргона при 800°C демонстрирует наличие участков временной квазистабильзации (рис.56). Видна также зависимость потери массы от температуры. Результаты фазового анализа отожженных в аргоне образцов суммированы в таблице 4.

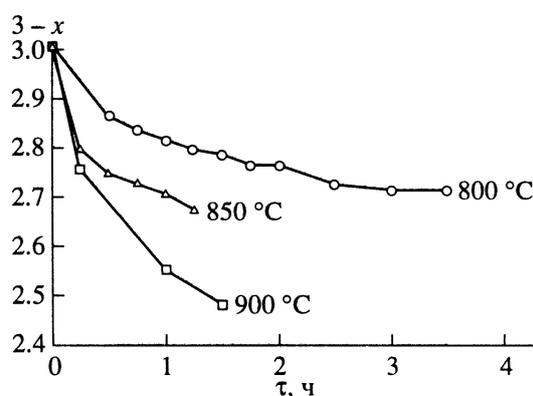


Рис.56. Изменение массы образцов моноклинного BaViO_3 при отжиге в токе аргона в изотермических условиях.

При 920°C появляются следы жидкой фазы, и формальный кислородный индекс $y=3-x$ становится равным 2.48. По мере увеличения x образцы BaViO_{3-x} приобретают красный цвет. Образцы брутто-состава $\text{BaViO}_{2.78-2.97}$ устойчивы к атмосфере воздуха. Образцы $\text{BaViO}_{2.56}$ и $\text{BaViO}_{2.67}$ частично разлагаются на воздухе, а образцы состава $\text{BaViO}_{2.51}$ полностью деградируют, приобретая серо-зеленый цвет. Последние образцы проанализировать на фазовый состав методом просвечивающей микроскопии не удалось из-за их разложения в процессе приготовления.

Анализ устойчивых на воздухе образцов показывает, что они являются неоднородными. Совместное присутствие фаз в исследуемых образцах обусловлено неравновесными условиями. Полученные данные показывают, что фаза $\text{BaViO}_{2.97}$ (имеющая согласно данным рентгенофазового анализа

моноклинную структуру) содержится во всех исследованных образцах (кроме самых высокотемпературных), которые были приготовлены при последовательных отжигах с повышением температуры (Табл. 4). Обнаружены кислорододефицитные фазы BaBiO_{3-x} с вектором сверхструктурных отражений q , равным ≈ 0.21 , $1/6$ и $1/4[110]$, которые соответствуют описанным выше при первой-второй, третьей и четвертой стадиях облучения при электронно-стимулированной десорбции.

Таблица 4.

Брутто состав (BaBiO_y) и фазовый состав (по данным ПЭМ) одного и того же моноклинного образца BaBiO_3 при последовательных отжигах в атмосфере аргона.

Условия отжига		Брутто-состав образца	Фазовый состав образца (Ba:Bi)								
T, °C	τ , ч		y	$\text{BaBiO}_{2.97}$	1:1 с.с. $\approx 1/5[110]$	1:1 с.с. $1/6[110]$	1:1 с.с. $1/4[110]$	м.к.	7:8	3:4	р.ч.
750	0.5	2.92	+	+							
800	0.5	2.86	+	+			+	+		+	
800	1	2.81	+	+			+	+	+	+	
800	1.5	2.78	+	+			+	+	+		
800	2.5	2.72	+	+	+		+		+		
850	1.25	2.67	+				+	+	+		+
900	0.25	2.56	+				+	+	+		+
900	1.5	2.51									+
920	1.5	2.48									+

р.ч. – наличие разложившихся частиц; м.к. – богатые барием оксиды с мелкокристаллитной структурой.

На рис.57 приведены картины электронной дифракции кислорододефицитных фаз. Особенностью потери кислорода при нагревании является то, что были обнаружены отдельные частицы, картины электронной дифракции от которых (рис.57б,в) указывают на их монокристалльную структуру

(в пределах размера частицы \sim несколько микрон). Это подтверждает предположение о том, что направление сверхструктурных отражений, появляющихся при электронном облучении, по двум перпендикулярным направлениям на рис.55(в,г) является следствием существования нанометровых кристаллитов с однонаправленной модуляцией, ориентированных взаимно перпендикулярно.

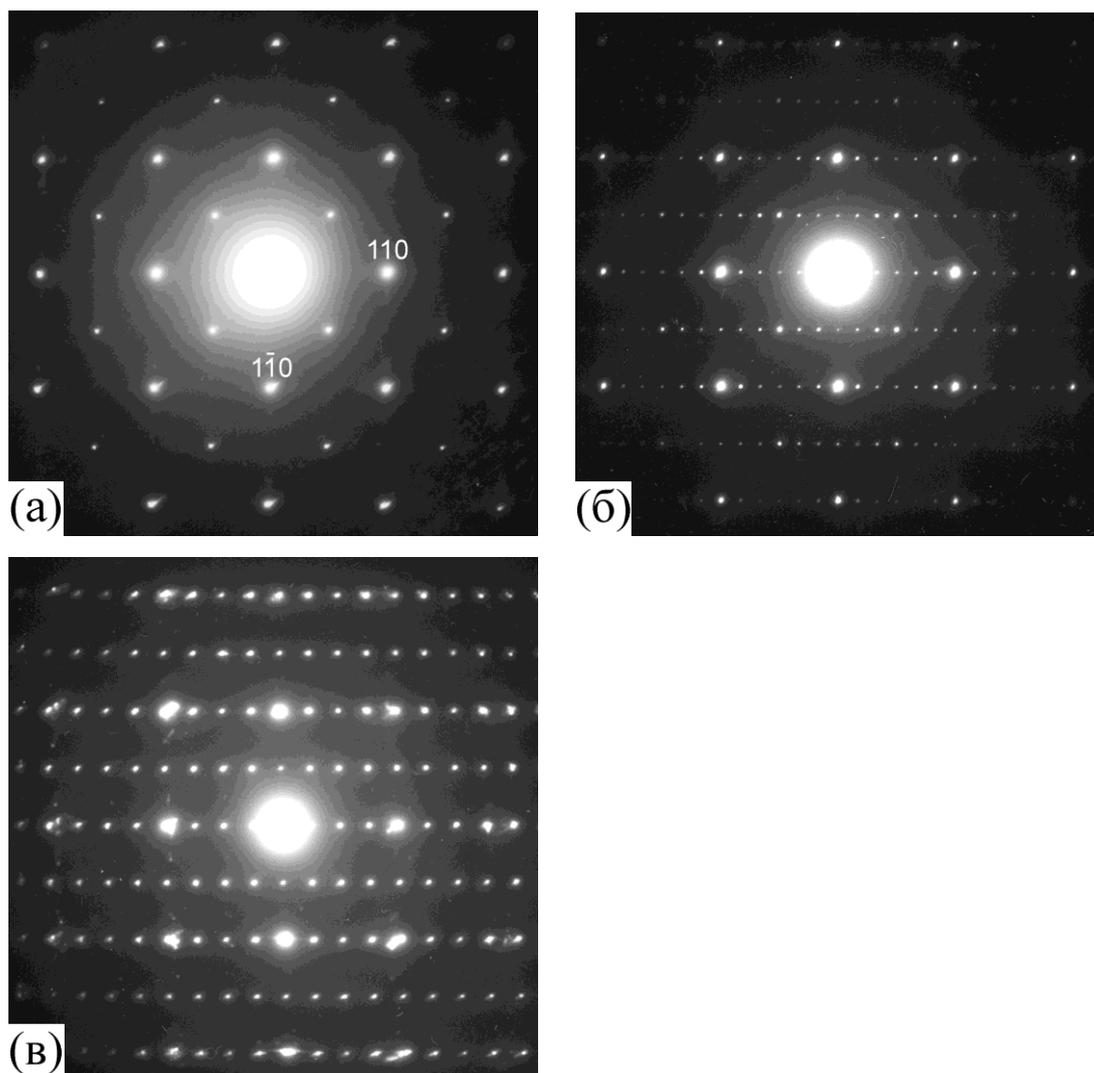


Рис.57. Картины электронной дифракции в зоне $[100]$ кислорододефицитных фаз обнаруженных в образцах моноклинного BaBiO_3 подвергнутых отжигам в аргоне. Сверхструктурные отражения имеют вектор: (а) $q \approx 0.21[110]$, (б) $q = 1/6[110]$, (в) $q = 1/4[110]$.

Анализ фазового состава в брутто-образцах показывает, что первая-вторая стадии потери кислорода практически не разделяются в экспериментах по нагреву в аргоне. Сам вид большинства дифракционных картин от таких частиц

(рис.57а), когда виден только первый порядок сверхструктурных отражений, находящихся в несоразмерных позициях, свидетельствует о неоднородности структуры, находящейся в промежуточном состоянии потери кислорода. Кислорододефицитная фаза со сверхструктурой $q_2=1/6\langle 110 \rangle$ встречается в брутто-образцах редко. Сравнение с результатами по электронно-стимулированной десорбции подтверждает предположение о неравновесности процесса потери кислорода при нагревании в аргоне, следствием чего является образование наиболее устойчивых кислорододефицитных фаз. В то время как при дозированном электронном облучении наблюдаются все стадии потери кислорода.

Начиная с 800°C обнаруживается присутствие частиц со сверхструктурой, соответствующей богатым висмутом фазам состава Ва:Ви = 3:4 (рис.11в) и 7:8 (рис.13в), граничащими с оксидом состава Ва:Ви=1:1 на фазовой диаграмме ВаО-ВиО_{1.5}. Обнаружены также частицы, имеющие дифракционные картины, соответствующие мелкокристаллитным оксидам, сформированным богатыми барием фазами с фазой состава 1:1. Эти данные свидетельствуют о том, что потеря кислорода на определенном этапе сопровождается частичным диспропорционированием (разложением) фазы состава 1:1 на богатые барием и висмутом фазы.

Согласно профилям порошковой рентгеновской дифракции, подтверждается, что образцы брутто-состава ВаВиО_{2.51} - ВаВиО_{2.92} не являются однофазными (рис.58). Анализ рентгеновских пиков выявляет, что одна из фаз является моноклинной с пространственной группой I2/m, такой же, как у ВаВиО₃. Ее кислородное содержание можно оценить как ВаВиО_{2.97}. Другие фазы являются тетрагональными с пространственной группой, предположительно, Р4/mmm. При повышении температуры количество моноклинной фазы уменьшается, а тетрагональных фаз – увеличивается, так что при составе ВаВиО_{2.48} остается одна из тетрагональных фаз.

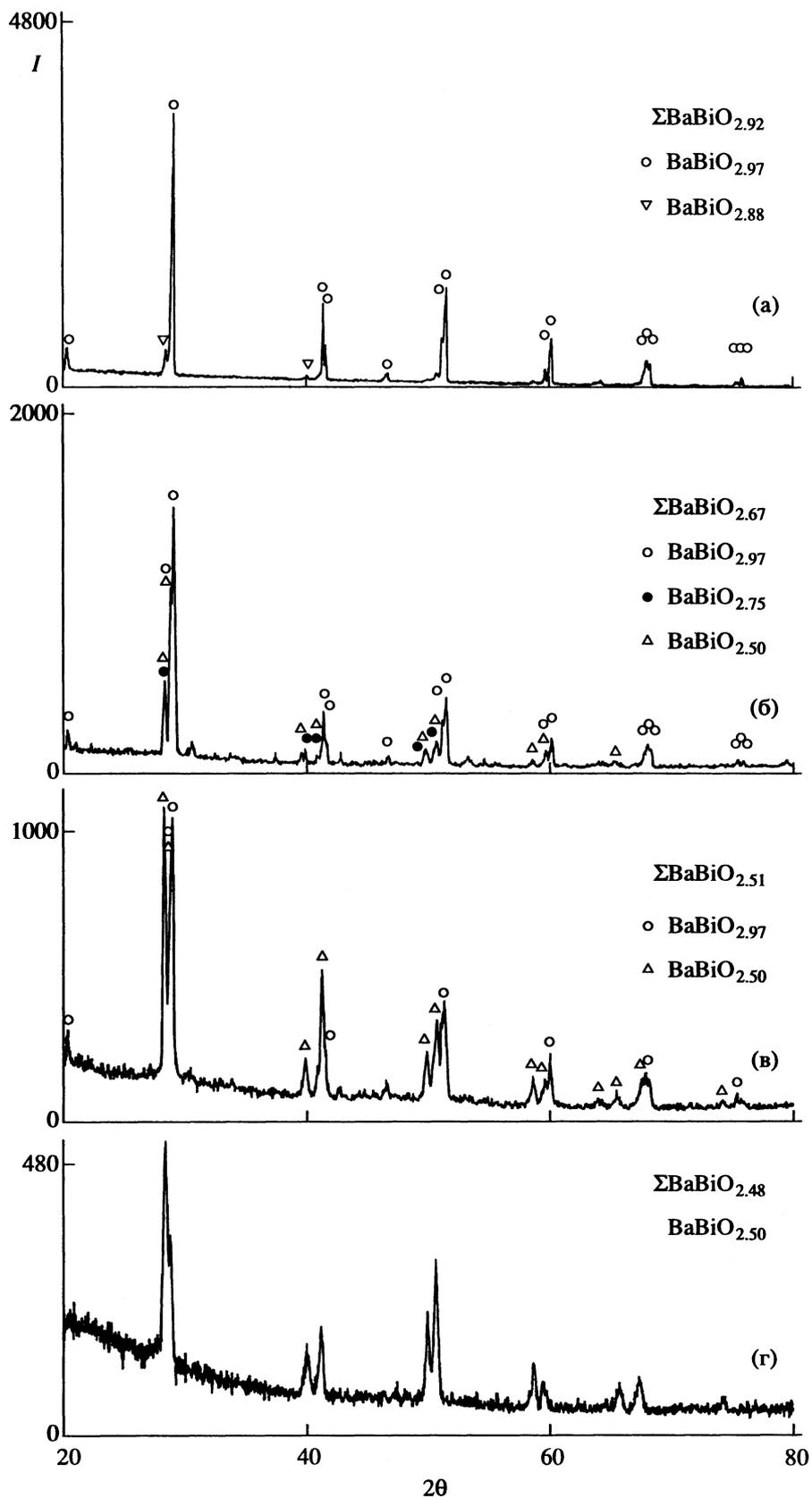


Рис.58. Порошковые рентгенограммы образцов брутто-состава $\text{BaBiO}_{2.92}$ (а), $\text{BaBiO}_{2.67}$ (б), $\text{BaBiO}_{2.51}$ (в), $\text{BaBiO}_{2.48}$ (г).

Соотнесение данных электронной микроскопии и рентгенофазового анализа и кислородного содержания брутто-образца позволило заключить, что одна из тетрагональных фаз характеризуется сверхструктурой с вектором $q \approx 0.21[110]$, она присутствует в образцах брутто-состава $\text{BaBiO}_{2.72}$ - $\text{BaBiO}_{2.92}$. Другая тетрагональная фаза с вектором $q = \frac{1}{4}[110]$ существует в образцах брутто-состава $\text{BaBiO}_{2.57}$ - $\text{BaBiO}_{2.86}$. Третья тетрагональная фаза присутствует в образцах $\text{BaBiO}_{2.51}$ - $\text{BaBiO}_{2.67}$. Она неустойчива на воздухе, поэтому наблюдать вектор сверхструктурных отражений, ассоциированный с этой фазой, не удалось.

4.3. Структура кислорододефицитных фаз BaBiO_{3-x} .

Три кислорододефицитные фазы BaBiO_{3-x} последовательно образующиеся при электронном облучении и отжигах в аргоне, лежат в интервале составов: $\text{BaBiO}_{2.97}$ (моноклинная фаза) – BaBiO_y , $y \approx 2.50$ (тетрагональная фаза). Общий характер сверхструктур, наблюдаемый в этих фазах, т.е. появление сателлитов в одном кристаллографическом направлении обратного пространства $[110]$, указывает, что эти фазы принадлежат единому гомологическому ряду. Вектору в обратном пространстве с индексами $[110]$ соответствует плоскость (110) в реальном пространстве. Особенностью этой плоскости в перовскитовой решетке является существование в ней минимальных расстояний между кислородами, т.е. в ней находятся наиболее плотноупакованные направления кислородной подрешетки. Наличие сверхструктурных отражений на дифракционных картинах кислорододефицитных фаз указывает, что потеря кислорода происходит не статистически случайным образом из всех позиций одновременно, а упорядоченным образом из определенных позиций с формированием сверхрешетки. Очевидно, что кислород теряется из мест, где он находится в избытке и слабее всего удерживается. Логично предположить, что такими местами могут быть позиции в плоскости (110) , содержащей наиболее плотноупакованные по кислороду направления. Это объясняет существование сверхструктурных отражений на дифракционных картинах вдоль вектора $[110]$.

Потерю кислорода можно интерпретировать также, как увеличение содержание ионов висмута в степени окисления +3 за счет уменьшения ионов висмута в степени окисления +5. Такая интерпретация может быть использована для схематического показа структур кислорододефицитных фаз.

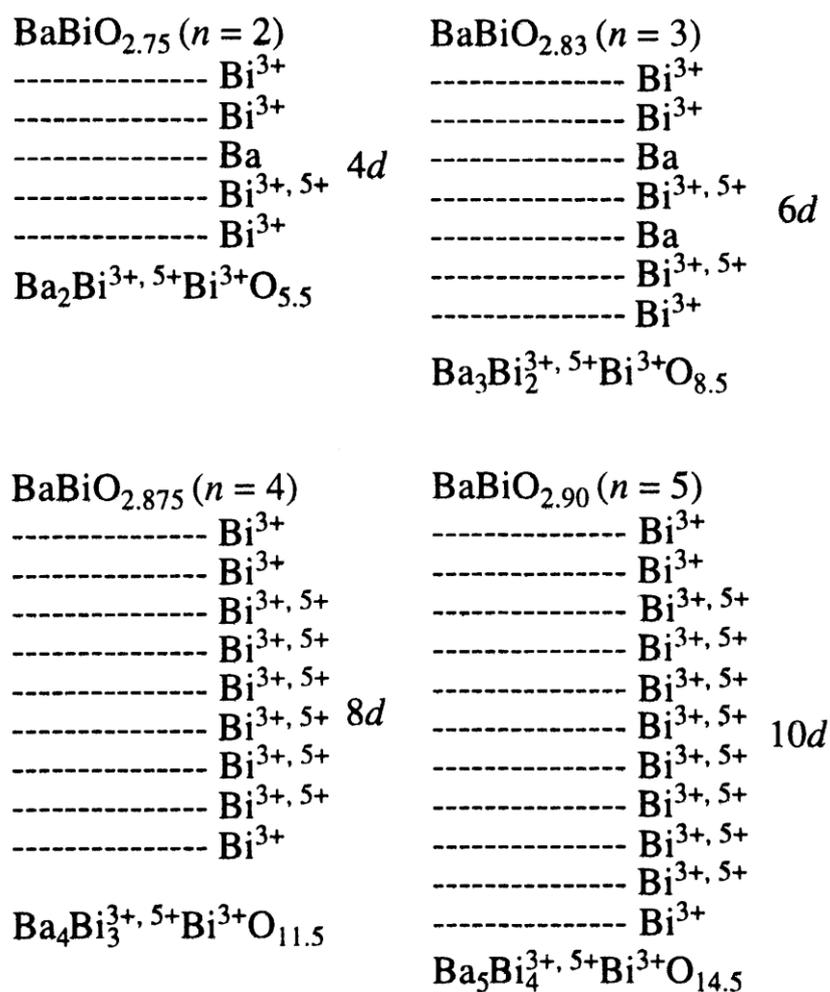


Рис.59. Схема чередования ионов Bi^{3+} , Bi^{5+} по плоскостям (110) в структуре кислорододефицитных оксидов $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$.

На рис.59 показаны схемы структур кислорододефицитных оксидов гомологического ряда $\text{Ba}_{2n}\text{Bi}_{n+1}^{3+}\text{Bi}_{n-1}^{5+}\text{O}_{6n-1}$ в виде чередования плоскостей (110). Это ряд может быть принят за основу для описания кислорододефицитных фаз BaBiO_{3-x} . Члены ряда при $n \rightarrow \infty$ приближаются к BaBiO_3 . Кислорододефицитное состояние возникает при конечных значениях n . Члены

ряда имеют состав: при $n=2$ - $\text{BaBiO}_{2.75}$, при $n=3$ - $\text{BaBiO}_{2.83}$, при $n=4$ - $\text{BaBiO}_{2.88}$, при $n=5$ - $\text{BaBiO}_{2.90}$, при $n=6$ - $\text{BaBiO}_{2.92}$, при $n=7$ - $\text{BaBiO}_{2.93}$ и т.д. В кристаллической решетке этому соответствует упорядоченное превращение в плоскостях (110) части ионов висмута, находящихся в степени окисления 5+, в ионы со степенью окисления 3+. Согласно схемам фазы с $n=2, 3, 4, 5 \dots$ характеризуются сверхструктурой с вектором $q=1/4, 1/6, 1/8, 1/10, \dots$ в направлении [110]. Таким образом, согласно кислорододефицитному ряду, наблюдаемые в настоящем исследовании фазы с $q=1/4[110]$ и $q=1/6[110]$ должны быть соотнесены с фазами состава $\text{BaBiO}_{2.75}$ и $\text{BaBiO}_{2.83}$ соответственно. Эти значения находятся в согласии с данными о фазовом составе и кислородном содержании брутто-образцов после отжига в атмосфере аргона. Оксиды, лежащие в интервале составов $\text{BaBiO}_{2.88} - \text{BaBiO}_{2.93}$, которым должны соответствовать $q=1/8, 1/10, 1/12$ и $1/14[110]$, мало различаются по содержанию кислорода. В этой связи, процессы их формирования накладываются друг на друга и сопровождаются образованием кристаллитов разного состава и очень малой толщины, что приводит к образованию тяжелой на картинах электронной дифракции на первой стадии облучения образца в колонне электронного микроскопа и неопределенности положения вектора сверхструктурных отражений. Среди таких фаз наиболее выражено формирование кислорододефицитной тетрагональной фазы состава, близкого к $\text{BaBiO}_{2.88}$.

4.4. Выводы к Главе 4.

1. Показано, что под воздействием электронного облучения в колонне электронного микроскопа на картинах электронной дифракции исходного перовскита BaBiO_3 наблюдается формирование сверхструктурных отражений различного типа в зависимости от интенсивности электронного пучка. Сопоставление этих наблюдений с литературными данными и с данными наших исследований говорит о том, что электронный пучок вызывает электронно-стимулированную десорбцию кислорода из перовскита BaBiO_3 приводящую к образованию кислородных вакансий в его структуре. Вакансии кислорода располагаются упорядоченным образом. Возможность наблюдения различных стадий удаления кислорода обусловлена тем, что электронное облучение малых частиц является гибким инструментом управления их кислородным содержанием.

2. Установлено, что при отжиге перовскита BaBiO_3 в атмосфере аргона, приводящим к уменьшению его кислородного содержания, уход кислорода посредством образования кислородных вакансий также происходит упорядоченным образом. Результаты электронного облучения и отжига в атмосфере аргона согласуются между собой и указывают на существование кислороддефицитных фаз BaBiO_{3-x} с упорядоченной структурой.

3. Структуру кислороддефицитных фаз BaBiO_{3-x} можно представить в виде упорядоченного чередования разновалентных ионов висмута Bi^{3+} , Bi^{5+} по плоскостям (110) с увеличивающимся содержанием ионов Bi^{3+} по мере уменьшения кислорода.

Глава 5. Исследование перовскитовых оксидов системы К-Ва-Ві-О.

5.1. Введение.

Как упоминается в литературном обзоре (Глава 1), интерес к перовскитовым оксидам системы К-Ва-Ві-О обусловлен прежде всего тем, что оксиды этой системы определенного состава и структуры являются сверхпроводниками. Исследование взаимосвязи структуры и свойств КВаВіО-сверхпроводников важно для понимания механизма высокотемпературной сверхпроводимости. До наших исследований из литературных данных следовало, что как сверхпроводящие, так и несверхпроводящие КВаВіО-оксиды имеют структуру твердого раствора, в которой позиции калия и бария являются статистически совместными. Такой вывод о структуре КВаВіО-оксидов был безальтернативным, т.к. на картинах рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции не были обнаружены сверхструктурные отражения, с которыми можно было бы связать наличие катионного упорядочения. При электронно-микроскопическом исследовании было обнаружено лишь появление наведенных сверхструктурных отражений связанных с электронно-стимулированной десорбцией кислорода, которая подробно исследовалась нами для ВаВіО₃ (см. Главу 4).

Главной целью исследований Главы 5 было получение и изучение КВаВО-оксидов с упорядоченной структурой. Ключом к синтезу упорядоченных КВаВО-оксидов было бы исчерпывающее знание фазовых равновесий и фазовых диаграмм системы К-Ва-Ві-О. Однако объем исследований для получения этой информации определяемый тем, что эта система является уже четырех-, а с учетом переменной степени окисления висмута пятикомпонентной, является очень большим. Также большую трудность представляет синтез калий-содержащих оксидов из-за летучести калия и высокой реакционной способности его соединений с материалом тигля. В связи с этим мы не проводили систематического исследования фазовой диаграммы К-Ва-Ві-О, а целенаправленно исследовали процессы синтеза по получению

катионно-упорядоченных тройных оксидов этой системы с упорядочением по барью и калию.

С энергетической точки зрения, задача получения КВаВО-оксидов с упорядоченной структурой существенно более сложна в сравнении с синтезом упорядоченных барий-висмутовых оксидов. Действительно, структура внешних электронных оболочек бария и висмута отличается значительно, так что с точки зрения ковалентной связи энергетически явно невыгодно образование истинного твердого раствора в сравнение с упорядоченными по барью и висмуту соединениями. Тем не менее, как было показано в данной работе выше, существует область фазовой диаграммы Ва-Ві-О, в которой формируются оксиды бария-висмута с кажущейся структурой твердого раствора. Одним из главных факторов, способствующих этому, является геометрическим: ионы Ві^{3+} (1.22 Å) и Ва^{2+} (1.38 Å) [305] имеют достаточно близкие ионные радиусы. Что же касается калия и бария, то электронная структура их внешних оболочек существенно более близка между собой в сравнении, если сопоставлять барий и висмут. При полной потере внешних электронов у бария и калия, электронные структуры внешней оболочки ионов Ва^{2+} (1.38 Å) и К^+ (1.33 Å) сходны и соответствуют электронной оболочке инертных газов. А т.к. геометрические размеры этих ионов очень близки, это еще более способствует образованию оксидов с кажущейся структурой твердого раствора.

В диссертации излагается лишь часть результатов наших исследований по поиску условий синтеза упорядоченных КВаВіО-оксидов с помощью различных технологий, включая варьирование исходных компонентов синтеза, температуры, внешней атмосферы, допирование примесями. Подробное описание наших исследований приводится в статьях из полного списка публикаций по итогам диссертационной работы.

5.2. Упорядоченные перовскитоподобные фазы $\text{KVa}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$.

В данном параграфе сообщается о результатах исследования фазового состава образцов системы К-Ва-Ви-О, полученных керамическим способом в условиях известных фазовых равновесий системы Ва-Ви-О при $p_{\text{O}_2}=0.01-1$ атм. В результате проведенного исследования обнаружены катионно-упорядоченные перовскитоподобные фазы ряда $\text{KVa}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$. Измерения магнитной восприимчивости продуктов синтеза показали, что КВаВиО-фазы не обладают сверхпроводящими свойствами. Средняя степень окисления висмута в них равна 3.06-3.32.

На рис.60а представлен фрагмент фазовой диаграммы ВаО-ВиО_{1.5} при $p_{\text{O}_2}=0.01$ атм (аргон) на которой темными кружками отмечены составы двойных барий-висмутовых оксидов, а светлыми кружками – составы смеси Ва(NO₃)₂-Ви₂О₃ или ВаО₂-Ви₂О₃, которые были отожжены с КNO₃. На рис.60б приведен фрагмент фазовой диаграммы ВаО-ВиО_{1.5}(ВиО_{2.5}) при $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм (воздух). Кружками отмечены составы отжигаемых образцов из смеси ВаО₂, Ви₂О₃ и КNO₃.

В исследуемых образцах независимо от состава атмосферы в процессе кратковременного отжига (1 ч при 800°C) протекает синтез нового продукта – КВаВиО-фаз, которые были обнаружены по характерным картинам электронной дифракции (рис.61). Отжиг на воздухе при 700°C (рис.60б) приводит к образованию ВаВиО₃ и оксида Ва:Ви=4:13. КВаВиО-фазы присутствуют лишь в виде примеси. При этом большая часть оксидов калия (продуктов разложения КNO₃) не вступает в реакцию.

Катионный состав обнаруженных КВаВиО-фаз, который определялся на частицах с характерной для данной фазы картиной электронной дифракции с использованием процедуры усреднения, отображен в виде эмпирических отношений К:Ва:Ви. Состав фаз может быть аппроксимирован рядом $\text{KVa}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$, являющимся производным от ранее установленного ряда $\text{Va}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$.

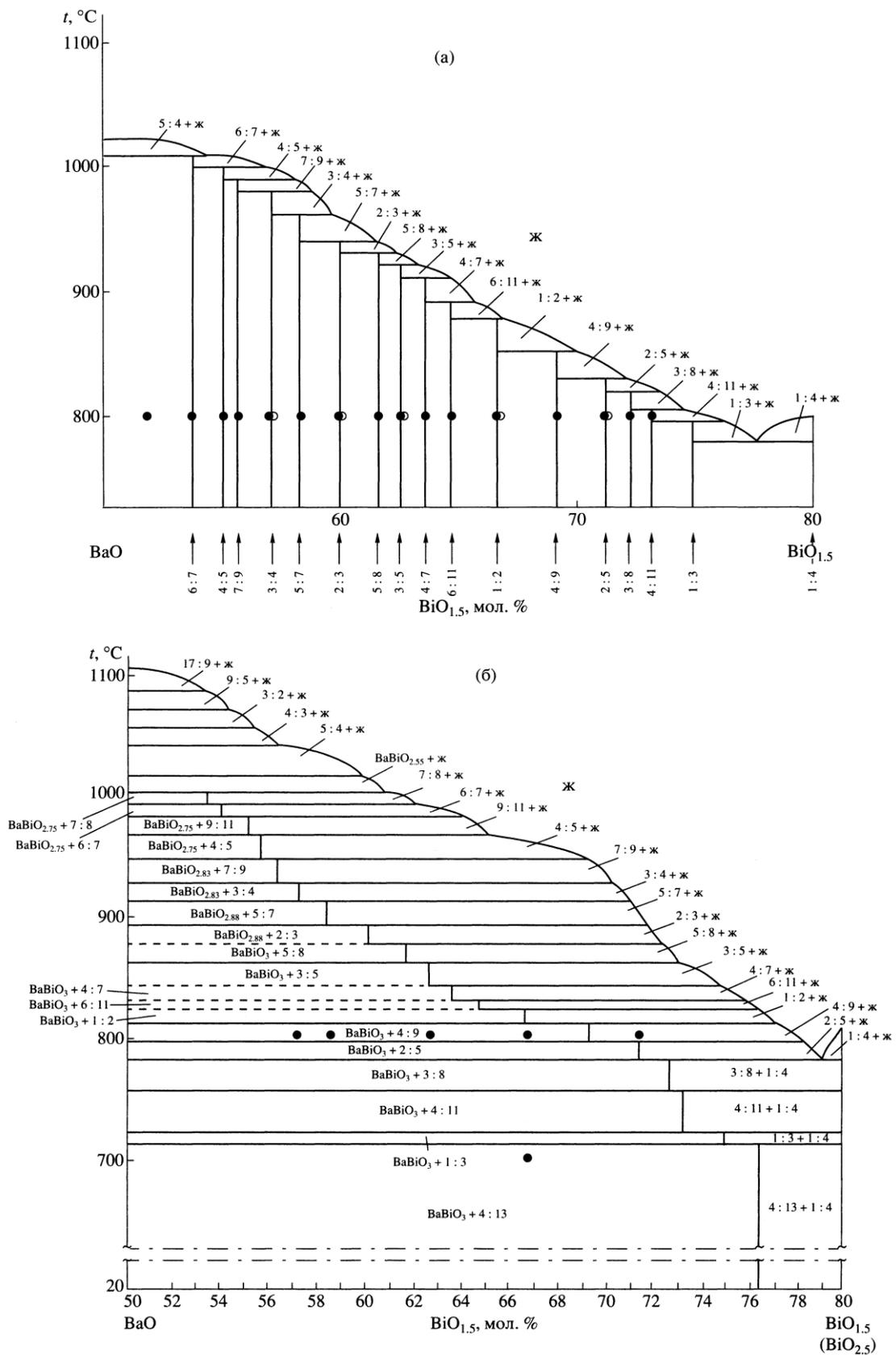


Рис.60. (а) Фрагмент фазовой диаграммы BaO-BiO_{1.5} при $p_{O_2}=0.01$ атм, на которой темными кружками отмечены составы двойных оксидов бария-висмута, светлыми кружками – составы смесей Ba(NO₃)₂-Bi₂O₃ (BaO₂-Bi₂O₃), которые были отожжены с KNO₃; (б) Фрагмент фазовой диаграммы BaO-BiO_{1.5}(BiO_{2.5}) при $p_{O_2}=1$ атм на которой темными кружками смесей BaO₂, Bi₂O₃ и KNO₃, которые были отожжены при синтезе KVa_{m-1}Bi_{m+n}O_y.

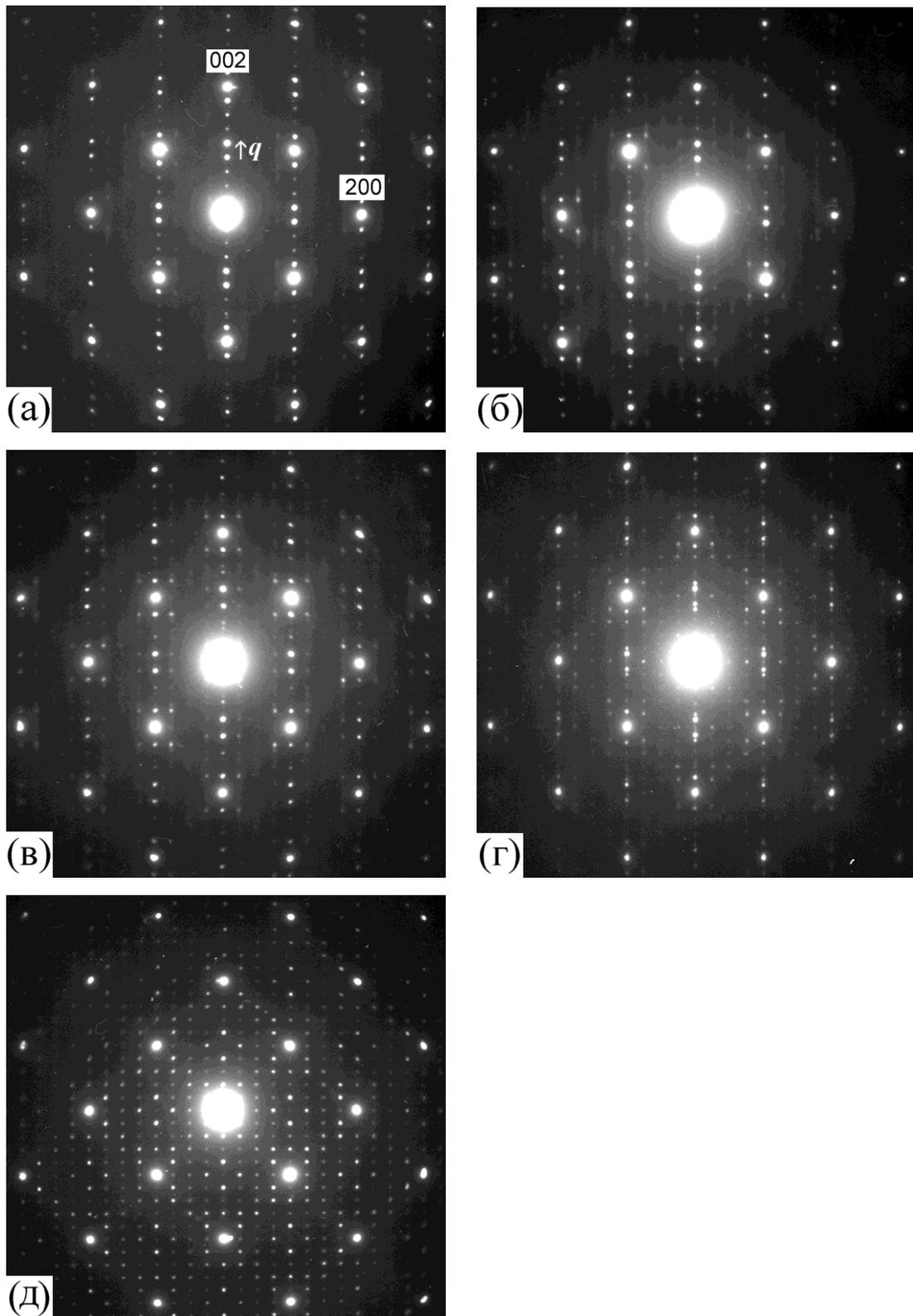


Рис.61. Картины электронной дифракции в зоне $[010]$, наблюдавшиеся на оксидах состава (К:Ва:Ві) 1:4:7 (а), 1:3:6 (б), 1:4:8 (в), 1:5:10 (г), 1:5:11 (д).

Было обнаружено пять типов картин электронной дифракции КВаВиО-фаз, показанных на рис.61, что позволяет утверждать о существовании, по крайней мере, четырех различных КВаВиО-фаз. Картины электронной дифракции демонстрируют: 1) наличие основных отражений перовскитовой ячейки с индексами $h+k+l=2n$ (индексирование в ячейке кубического перовскита); 2) отсутствие на картинах на рис.61а-в или очень малую интенсивность на картинах рис.61г-д разностных отражений ($h+k+l=2n+1$) перовскитовой ячейки; 3) наличие сверхструктурных отражений. Существование последних предполагает, что КВаВиО-фазы имеют структуры с упорядоченным расположением ионов бария, калия, висмута. Для каждой фазы характерен свой мотив упорядочения, определяющий расположение сверхструктурных отражений на картинах рис.61. Вследствие катионного упорядочения размеры кристаллических ячеек фаз значительно превышают размер ячейки элементарного перовскита.

На картинах фаз 1:4:7, 1:3:6, 1:4:8 на рис.61а-в интенсивные сверхструктурные отражения ориентируются вдоль осевого направления [001]. Сверхструктурные отражения вдоль других направлений слабее по интенсивности. Пары сверхструктурных отражений с максимальной интенсивностью соединенные вектором $q=\alpha g_{002}$ (g_{002} – дифракционный вектор с индексами 002), располагаются симметрично относительно позиций отсутствующих пятен перовскитовой ячейки с индексами $h+k+l=2n+1$. Для дифракционной картины на рис.61а величина коэффициента $\alpha=0.111$, для картины на рис.61б - $\alpha=0.122$, для картины на рис.61в - $\alpha=0.133$. Картины электронной дифракции на рис.61а-в имеют сходство с дифракционными картинами богатых висмутов оксидов - членов ряда $Ва_mVi_{m+n}O_y$ (рис.11-12). Это сходство свидетельствует о двумерном (слоевом) характере упорядочения соответствующих КВаВиО-фаз вдоль осевого направления [001] с наличием в структуре сдвоенных висмутовых слоев разделяющих перовскитовые прослойки, аналогично тому, как это имеет место в структуре оксидов $Ва_mVi_{m+n}O_y$. Сверхструктурные отражения, ориентированные вдоль вектора q

обусловлены наличием слоевой структуры, среднее расстояние между удвоенными висмутовыми слоями вдоль направления $[001]$ в единицах межслоевого расстояния d_{002} равно $\frac{1}{\alpha} d_{002}$. Можно предположить, что также как и для оксидов $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$, присутствие сверхструктурных отражений перпендикулярных q связано с фрагментацией перовскитовых прослоек между удвоенными висмутовыми слоями и катионным упорядочением внутри них по типу, аналогичному для оксидов $\text{Ba}_m\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ и указанному на рис.27.

На дифракционной картине на рис.61д интенсивности сверхструктурных отражений вдоль всех трех осевых направлений $\langle 100 \rangle$ близки, что свидетельствует о трехмерном (объемном) характере упорядочения ионов в соответствующе фазе. Структура КВаВиО-фазы с картиной электронной дифракции на рис.61г, по-видимому, является переходной (или двухфазной) между структурами слоевых фаз и объемной фазы, т.к. на ее дифракционной картине наблюдаются сверхструктурные отражения, характерные для слоевого упорядочения, и сверхструктурные отражения, связанные с объемным упорядочением.

5.3. Формирование структурно-упорядоченных КВаВиО-оксидов при электролизе расплава системы КОН-Ва(ОН)₂-Vi₂O₃.

Метод электролиза широко используется для синтеза сверхпроводящих КВаВиО-оксидов, т.к. именно этим методом могут быть получены монокристаллические образцы достаточно большого размера, которые требуются для проведения физических измерений по исследованию механизма сверхпроводимости. Особенностью кристаллов полученных методом электролиза, является их химическая неоднородность, что отмечалось и другими исследователями [212-217, 306-307]. В лаборатории химических основ технологии сложных оксидов Института физики твердого тела РАН большое внимание уделялось разработке методики электролиза по получению кристаллов максимально лучшего качества. Автор работы участвовал в этой

работе, исследовав состав и структуру K_nVa_mBi_{m+n}O_y-оксидов в просвечивающем электронном микроскопе. Полученные при электролизе оксиды были квалифицированы на 4 группы (оксиды I-IV) в соответствии с их картинами электронной дифракции и катионным составом, обозначаемым в виде отношений целых чисел K_nVa_mBi_{m+n}O_y.

5.3.1. Оксиды I без сверхструктуры и со сверхструктурой с вектором $q=1/2[001]$.

Среди всех групп оксидов только оксиды I обладают сверхпроводящими свойствами. Частицы кристаллов оксидов K_nVa_mBi_{m+n}O_y с $m/(m+n)=0.40-0.71$ (оксиды I) показывают два типа картин электронной дифракции.

Первый тип наблюдался практически во всем диапазоне составов $m/(m+n)=0.40-0.71$. Он характеризуется наличием только структурных отражений перовскитовой решетки с кубической симметрией – сильных с индексами $h+k+l=2n$ и слабых $h+k+l=2n+1$ (рис.62а-б).

На дифракционных картинах второго типа в дополнении к отражениям перовскитовой решетки присутствуют сверхструктурные отражения с вектором $q=1/2[001]$, наблюдаемые в частности в зонах [010] и [110] (рис.62в-г). Статистическая обработка измерений состава выявила, что второй тип дифракционных картин был характерен для усредненного состава K_{0.4}Va_{0.6}BiO_y. Наличие сверхструктурных отражений (отмечены стрелками), ориентированных только вдоль одного из осевых направлений семейства <100>, указывает на выделенность этого направления и свидетельствует о некубической (тетрагональной) симметрии кристаллитов. Этот тип сверхструктуры не наблюдался ранее при электронно-микроскопических исследованиях K_nVa_mBiO₃-кристаллов, полученных керамическим способом. Существование тетрагональной симметрии сверхпроводящих оксидов Va_{1-x}K_xBiO₃ не согласуется с видом фазовой диаграммы соответствующей системы (рис.4), полученной в результате исследований керамических образцов, и указывает,

таким образом, на ее приближенность. Суперструктурный вектор $q = \frac{1}{2}[001]$ может быть обусловлен катионным упорядочением бария и калия.

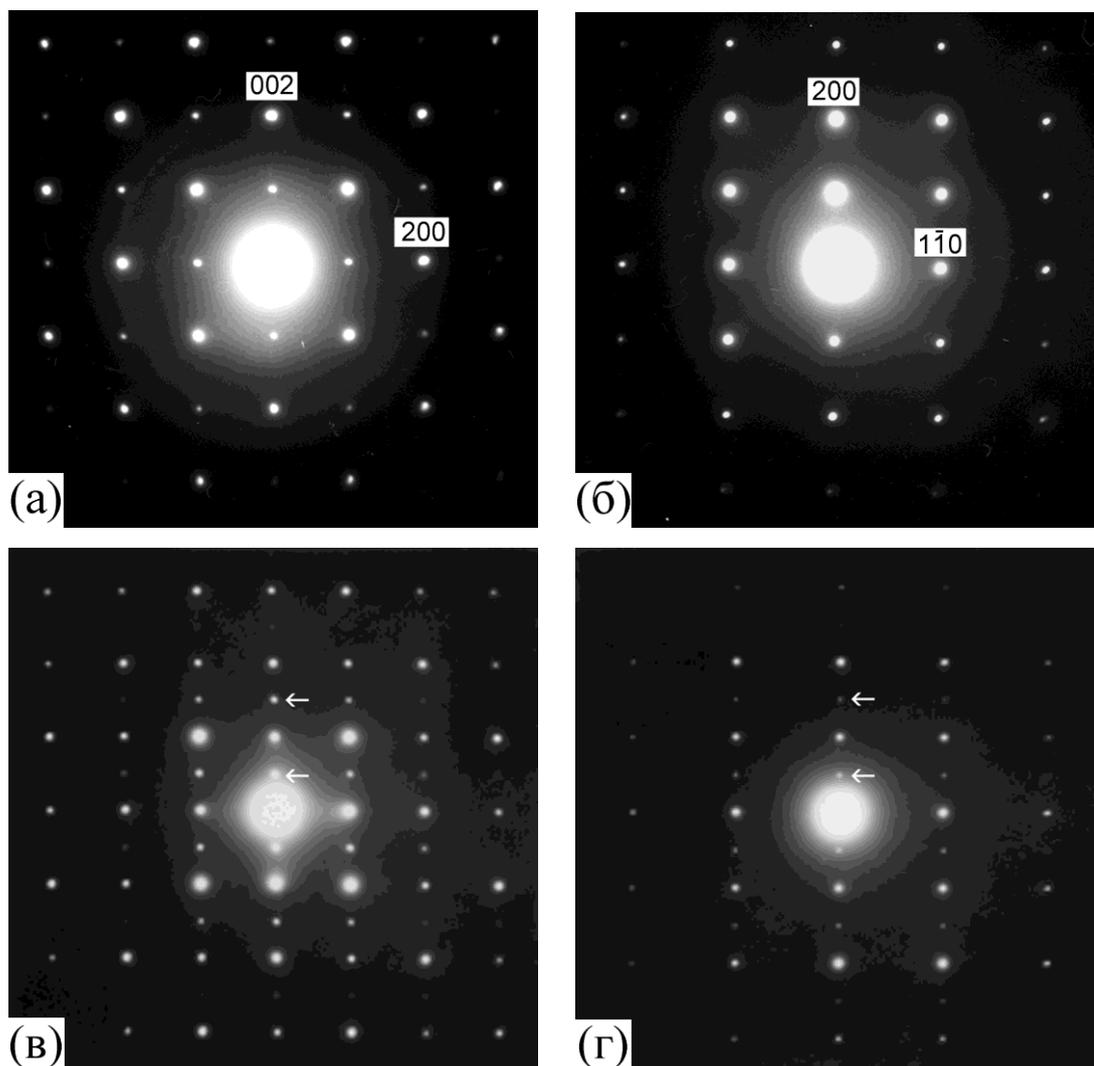


Рис.62. Картины электронной дифракции, наблюдавшиеся на сверхпроводящих кристаллах $K_nBa_mV_{m+n}O_y$ с $m/(m+n)=0.40-0.71$. Первый тип – рисунки (а, б), второй тип – рисунки (в, г). Зона $[010]$ – рисунки (а)-(в). Зона $[110]$ – рисунки (б)-(г). Стрелками на рисунках (в), (г) обозначены суперструктурные отражения с индексами $\frac{1}{2}[001]$.

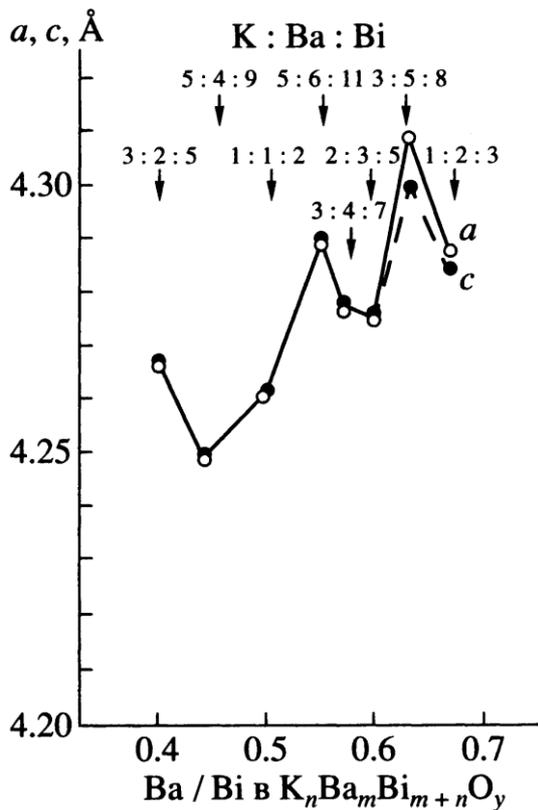


Рис.63. Зависимость параметров усредненной ячейки сверхпроводящих фаз $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ от катионного состава.

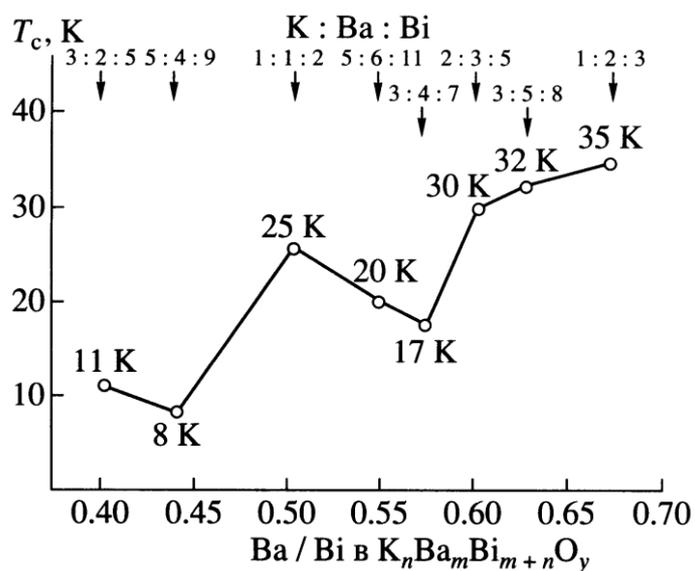


Рис.64. Зависимость температуры начала сверхпроводящего перехода T_c от состава фаз $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$.

При наблюдении дифракционных частиц со сверхструктурой обнаружено, что интенсивность сверхструктурных отражений изменяется от едва заметной до хорошо наблюдаемой. Для отдельных частиц имела место вытянутость сверхструктурных отражений в одном направлении, что свидетельствовало об

их субзеренной структуре таких частиц с частично некогерентной границей между субзернами.

На тех же самых сверхпроводящих кристаллах в дополнении к их исследованию в просвечивающем электронном микроскопе были проведены съемки картин рентгеновской порошковой дифракции и измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости. Из картин рентгеновской порошковой дифракции были определены параметры усредненной (без учета сверхструктуры) перовскитовой ячейки возможных фаз содержащихся в конкретном кристалле. Из измерений магнитной восприимчивости были определены критические температуры начала перехода в сверхпроводящее состояние T_c . Результаты этих совместных исследований дают основание предполагать существование дискретного ряда сверхпроводящих фаз $K_nV_mV_{m+n}O_y$, являющегося производным от ряда $V_mV_{m+n}O_y$. Эмпирические составы этих фаз были установлены исходя из концентрационной зависимости параметров усредненной ячейки и из кривых магнитной восприимчивости, где дискретные величины T_c определялись по одним и тем же точкам перегиба. Признаками существования дискретного ряда сверхпроводящих фаз $K_nV_mV_{m+n}O_y$ являются нелинейные зависимости параметров усредненной ячейки и температуры начала сверхпроводящего перехода фаз $K_nV_mV_{m+n}O_y$ от состава (V/Vi) (рис.63, 64).

5.3.2. Оксиды II с вектором сверхструктуры $q=1/2\langle 111 \rangle$.

Несверхпроводящие оксиды $K_nV_mV_{m+n}O_y$ с $m/(m+n)=0.72-0.95$ (II) имеют характерные картины электронной дифракции, включающие все основные отражения перовскитовой решетки ($h+k+l=2n$, $h+k+l=2n+1$) (рис.65а-б) и дополнительные сверхструктурные отражения с вектором сверхструктуры $q=1/2\langle 111 \rangle$ (наблюдаемые в зоне [110], отмечены стрелками на рис.65б) по четырем независимым направлениям $\langle 111 \rangle$. Эти сверхструктурные отражения наблюдались на дифракционных картинах несверхпроводящих образцов $Va_{0.9}K_{0.1}ViO_3$ [3].

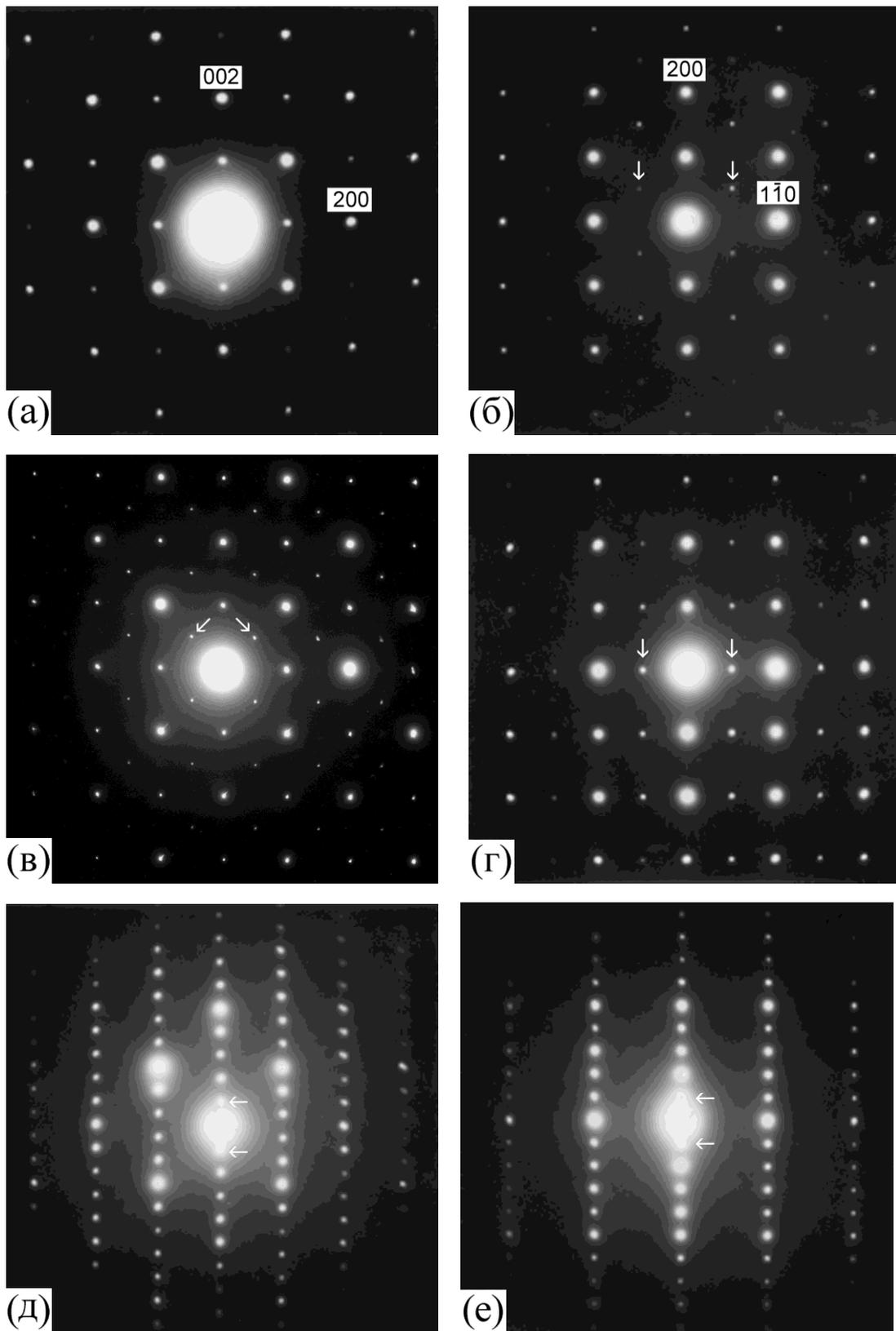


Рис.65. Картины электронной дифракции, наблюдавшиеся на несверхпроводящих кристаллах $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ с $m/(m+n)=0.72-0.95$ (а, б), $(K+Ba)_{m+n}Bi_mO_y$ с $(m+n)/m=1.07-1.25$ (в, г) и $(m+n)/m=1.27-1.67$ (д, е). Зона [010] – рисунки (а), (в), (д). Зона [110] – рисунки (б), (г), (е). Стрелками обозначены сверхструктурные отражения с индексами $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ на рисунке (б), с индексами $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ на рисунках (в)-(г), с индексами $\frac{1}{5}\langle 002 \rangle$ на рисунках (д)-(е).

Существование сверхструктуры с $q=1/2\langle 111 \rangle$ в оксидах II вероятно не связано с упорядочением калия и бария, т.к. такие же дифракционные отражения наблюдаются и на картине электронной дифракции BaBiO_3 .

5.3.3. Оксиды III с вектором сверхструктуры $q=1/2\langle 110 \rangle$.

Несверхпроводящие оксиды $(\text{K}+\text{Ba})_{m+n}\text{Bi}_m\text{O}_y$ с $(m+n)/m=1.07-1.25$ (III) с кубической структурой имеют на дифракционных картинах все основные отражения перовскитовой решетки и сверхструктурные отражения с вектором $q=1/2\langle 110 \rangle$ (отмечены стрелками) по шести независимым направлениям $\langle 110 \rangle$ (рис.65в-г), которые впервые наблюдались. В рамках сверхъячейки со сверхструктурой с $q=1/2\langle 110 \rangle$ может быть построена модель катионного упорядочения по барию и калию.

Часть исследованных частиц демонстрировала на дифракционных картинах одновременно оба типа сверхструктурных отражений с $q=1/2\langle 111 \rangle$ и $1/2\langle 110 \rangle$. На дифракционных картинах таких частиц прослеживается несинхронное изменение интенсивностей этих двух типов сверхструктурных отражений от состава ($\text{Ba}:\text{Bi}$) и их несоразмерные позиции относительно друг друга. Это показывает, что одновременное присутствие сверхструктурных отражений с $q=1/2\langle 111 \rangle$ и $1/2\langle 110 \rangle$ обусловлено различной природой и связано с двухфазным состоянием этих частиц, а не с существованием новой фазы, дающей на дифракционных картинах сверхструктурные отражения одновременно с $q=1/2\langle 111 \rangle$ и с $q=1/2\langle 110 \rangle$.

Некоторые из исследованных частиц оксидов III демонстрировали на дифракционной картине в зоне $[100]$ размытые отражения в позициях с вектором $q=1/2\langle 100 \rangle$, ориентированным по взаимно перпендикулярным направлениям семейства $\langle 100 \rangle$.

5.3.4. Оксиды IV с вектором сверхструктуры $q=1/5[002]$.

Несверхпроводящие оксиды $(K+Ba)_{m+n}Bi_mO_y$ с $(m+n)/m=1.27-1.67$ (IV) тетрагональной структуры пластинчатого габитуса образуются в условиях высоких концентраций бария в расплаве КОН. Они были первоначально обнаружены в работе [307], им был приписан формульный состав $(Ba,K)_3Bi_2O_7$. Однако наше исследование показывает, что характерная для оксидов IV кристаллическая структура может реализоваться в широком диапазоне составов. Оксиды $(K+Ba)_{m+n}Bi_mO_y$ с $(m+n)/m=1.27-1.67$ имеют картины электронной показанные на рис.65д-е. Присутствуют основные отражения перовскитовой решетки с индексами $h+k+l=2n$ и отсутствуют с индексами $h+k+l=2n+1$. Сверхструктурные отражения с вектором $q=1/5[002]$ наблюдаются в зонах $[010]$ и $[110]$, при этом сверхструктурные отражения в зоне $[001]$ отсутствуют. Такой тип дифракционных картин схож с типом дифракционных картин от богатых барием оксидов со слоевой структурой (рис.39). Он свидетельствует о слоевом характере структуры этих оксидов с частичным упорядочением по барии и калию с наличием сдвоенных Ba, K – плоскостей, между которыми располагаются перовскитовые прослойки. Из величины вектора сверхструктурных отражений следует, что между сдвоенными плоскостями находится пять одинарных металл-кислородных плоскостей, формирующих перовскитовые прослойки. С учетом относительного сдвига сдвоенных плоскостей на вектор $\frac{1}{2}[111]$, размер сверхъединицы вдоль оси $[001]$ равен $c=5a_p$.

5.4. Влияние облучения на фазовый состав и структуру упорядоченных КВаВиО-оксидов.

Описанные выше типы сверхструктурных отражений наблюдались при минимальной интенсивности электронного пучка, не вызывающей появления наведенных пучком дополнительных модуляций, т.к. из литературных данных было известно, что под воздействием электронного пучка в кристаллах КВаВиО появляется наведенная модулированная структура. Именно легкость появления наведенной модуляции обусловила то, что наведенная сверхструктура была принята в первых электронно-микроскопических исследованиях в качестве исходно присутствующей.

Т.к. средством наблюдения использовавшихся в нашей работе электронных микроскопов были стандартные люминесцентные экраны, мы принимали специальные меры для работы в условиях сверхмалых интенсивностей электронного пучка: ночной режим работы, затемнение источников световой индикации и информации на панелях микроскопов.

В Главе 4 описано, что для перовскита ВаВиО₃ дозированное электронное облучение в колонне микроскопа является достаточно простым способом одновременного получения и наблюдения кислорододефицитных состояний ВаВиО_{3-x}, которые затем также были выявлены в образце ВаВиО₃ подвергнутом отжигу в атмосфере аргона с целью удаления кислорода термическим способом. Эти же кислорододефицитные состояния были обнаружены в процессе построения фазовой диаграммы вокруг состава Ва:Ви=1:1 на воздухе (рис.45-46). Таким образом, контролируемое электронное облучение может быть весьма полезной методикой для получения представлений о фазах и фазовой диаграмме в области высоких температур. Поэтому было решено использовать ту же процедуру постадийного воздействия пучка электронов с ускоряющим напряжением 100 кВ различной интенсивности и для исследования упорядоченных КВаВиО-оксидов с целью обнаружения возможных кислорододефицитных состояний этих оксидов. На каждой стадии образце облучали от нескольких секунд до 10 мин. Плотность тока возрастала от

нескольких десятков до 400 пА/см^2 . Разницей в процессах воздействия электронного пучка на КВаВіО-оксиды и ВаВіО₃ оказалась возможность изменения в КВаВіО-оксидах не только кислородного содержания, но катионного состава, обусловленная в первую очередь электронно-стимулированной десорбцией калия из КВаВіО-оксидов, а также летучестью оксидов висмута. В таблице 5 суммированы результаты экспериментов по воздействию электронного облучения на КВаВіО-оксиды I-IV типов.

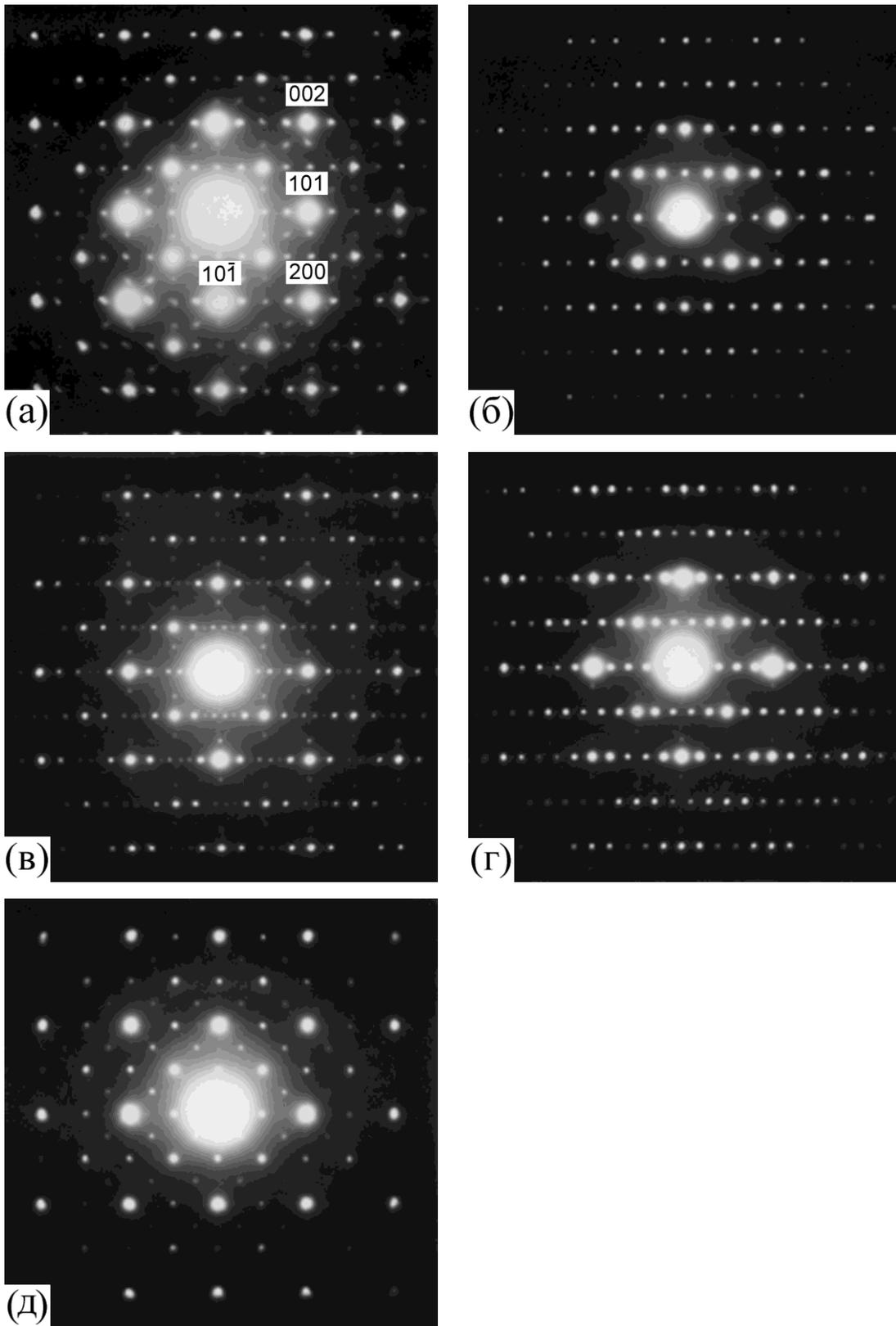


Рис.66. Картины электронной дифракции в $[010]$ зоне, наблюдавшиеся на облучаемых кристаллах оксидов $K_nVa_mBi_{m+n}O_y$ с $m/(m+n)=0.40-0.71$ и исходной сверхструктурой $q=\frac{1}{2}[001]$. Интенсивность и доза облучения увеличиваются в ряду рисунков (а)-(д).

5.4.1. Оксиды I с вектором сверхструктуры $q=1/2[001]$.

При облучении кристаллов оксидов с исходной сверхструктурой с вектором $q=1/2[001]$ на первой стадии появляется дополнительная несоразмерная сверхструктура с $q\approx 1/4\langle 110\rangle$ (рис.66а). При последующем облучении обе сверхструктуры с $q=1/2[001]$ и $q\approx 1/4\langle 110\rangle$ исчезают, но возникает новая сверхструктура с $q=1/4[110]$ (рис.66б). На этих стадиях облучения катионный состав кристалла сохраняется практически неизменным. В этой связи следует предположить, что возникновение новых сверхструктурных рефлексов обусловлено генерированием упорядоченно расположенных кислородных вакансий. Возникающий тип сверхструктуры подобен наблюдаемому в процессе облучения BaBiO_3 (рис.55г). На одной из последующих стадий облучения возникает новая сверхструктура с $q=1/9[110]$ (рис.66в) и при дальнейшем облучении – также неизвестная ранее сверхструктура с $q=1/5[110]$ (рис.66г). При этом катионный состав кристалла изменяется из-за потери калия и в меньшей степени висмута.

При последующем облучении продолжается потеря калия и висмута, вследствие чего кристалл еще более обогащается барием. При составе кристаллов (К:Ва:Ві) 0.15:0.98:1 и 0.13:1.13:1 формируется сверхструктура с векторами $q=1/2\langle 110\rangle$ и $1/2\langle 100\rangle$ (рис.66д), наблюдавшаяся в несверхпроводящих образцах, состоящих из оксидов III.

5.4.2. Оксиды II с вектором сверхструктуры $q=1/2\langle 111\rangle$.

Облучение кристаллов II с исходным вектором сверхструктуры $q=1/2\langle 111\rangle$ приводит на начальной стадии к появлению дополнительной несоразмерной сверхструктуры с $q\approx 1/4\langle 110\rangle$ (рис.67а). При этом катионный состав практически не меняется, т.к. результаты измерения состава облученных частиц не выходят за пределы погрешности элементного анализа. При дальнейшем облучении наблюдается тенденция к потере калия и висмута и к формированию новой сверхструктуры с $q\approx 1/5\langle 110\rangle$ (рис.67б).

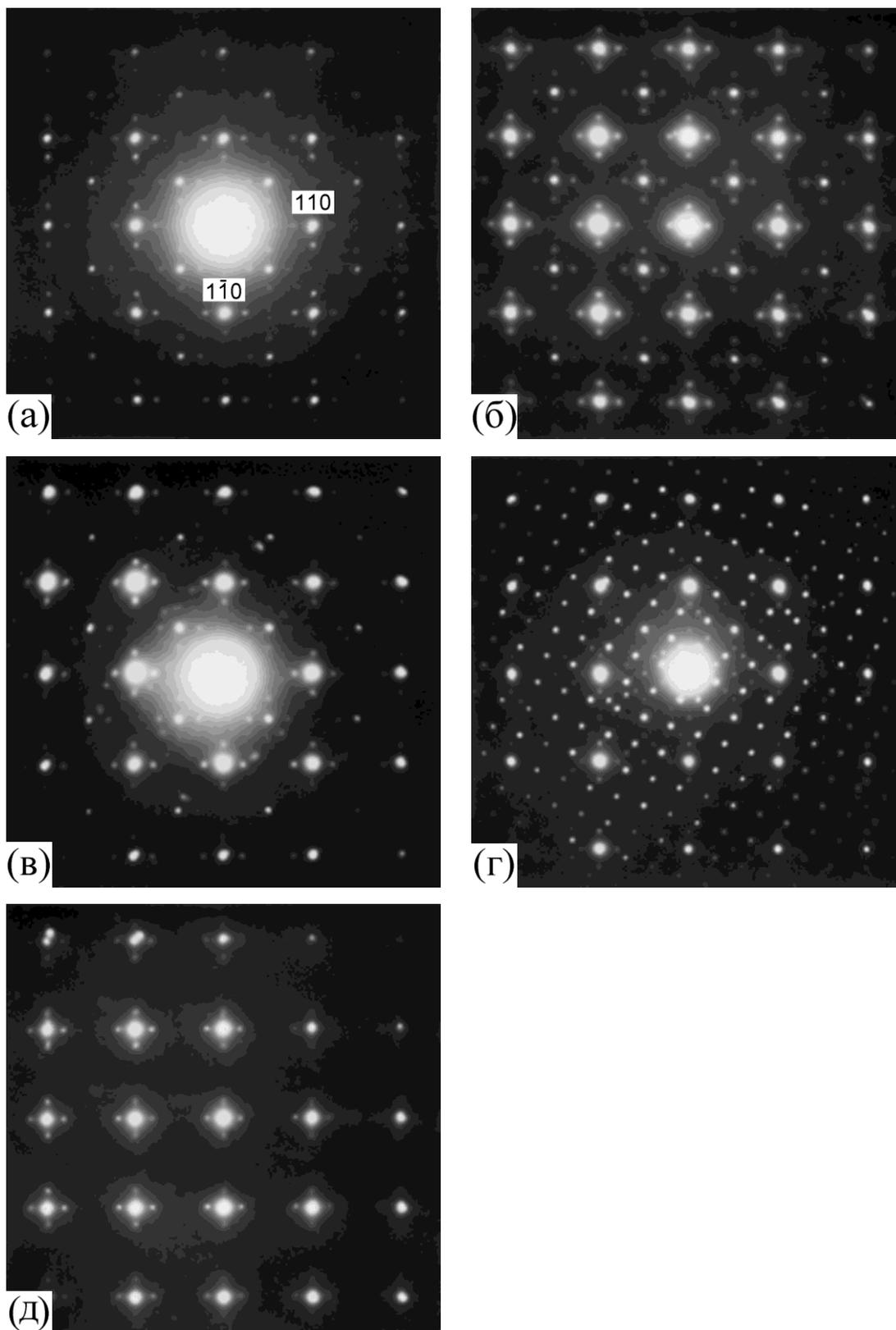


Рис.67. Картины электронной дифракции в [001] зоне, наблюдавшиеся на облучаемых кристаллах оксидов $K_nBa_mBi_{m+n}O_y$ с $m/(m+n)=0.72-0.95$ (а, б), $(K+Ba)_{m+n}Bi_mO_y$ с $(m+n)/m=1.07-1.25$ (в, г) и $(m+n)/m=1.27-1.67$ (д).

5.4.3. Оксиды III с вектором сверхструктуры $q=1/2\langle 110 \rangle$.

Для образования электронно-стимулированной сверхструктуры у оксидов III требуется более интенсивная доза облучения, чем для оксидов I и II. Новая сверхструктура с $q \approx 1/5\langle 110 \rangle$ (рис.67в) возникает в анализируемых частицах при незначительном изменении ее катионного состава, обусловленном, главным образом, потерей калия. При сильном облучении происходит дальнейшая потеря калия и формирование новой сверхструктуры с вектором $q=1/10[420]$ (рис.67г). При очень сильном облучении наблюдается потеря висмута, при этом формируется тип сверхструктуры, характерный для слоистого оксида Ва:Bi=5:4 (рис.39а).

5.4.4. Оксиды IV с вектором сверхструктуры $q=1/5[002]$.

Доза облучения, вызывающая радиационные превращения оксидов IV $(K+Ba)_{m+n}Bi_mO_y$ при $(m+n)/m=1.31, 1.36$ и 1.41 , также значительно выше таковой для оксидов I и II. На начальной стадии облучения без изменения катионного состава появляется дополнительная сверхструктура с $q \approx 1/5\langle 110 \rangle$ (рис.67д), которая на последующей стадии исчезает. В процессе последующего длительного облучения происходит потеря висмута и в меньшей степени калия, в связи с чем, наблюдается обогащение частиц барием. При этом исходная сверхструктура с $q=1/5[002]$ сохраняется вплоть до того состояния, когда состав частиц сильно обогащается барием и становится равным $(m+n)/m=2.09$ (кристалл 1, Табл.5).

5.5. Исследование структуры оксидов I с вектором сверхструктуры $q=\frac{1}{2}[001]$.

Сверхпроводящие KBaBiO-кристаллы ($T_c=26-32\text{K}$) получены методом электролиза расплава $\text{KOH-Ba(OH)}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (K:Ba:Bi=72:1.33:2) при 300°C (ток $I=5.3\text{ mA}$) в течение 5 ч. Анодный осадок представлял собой поликристаллическую булю, состоящую из сросшихся кристаллов размером $\sim 1\text{ мм}^3$ ($1 \times 1 \times 1\text{ мм}$).

Для четырех кристаллов анодного осадка была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi=f(T)$ (рис.68) бесконтактным методом. Кристаллы 1 и 2 показывают четыре перегиба при $T_c \approx 25, 28, 30$ и 32K , кристалл 3 показывает два перегиба, кристалл 4 показывает медленно спадающую зависимость при низких температурах после резкого скачка при $T \approx 30-32\text{K}$.

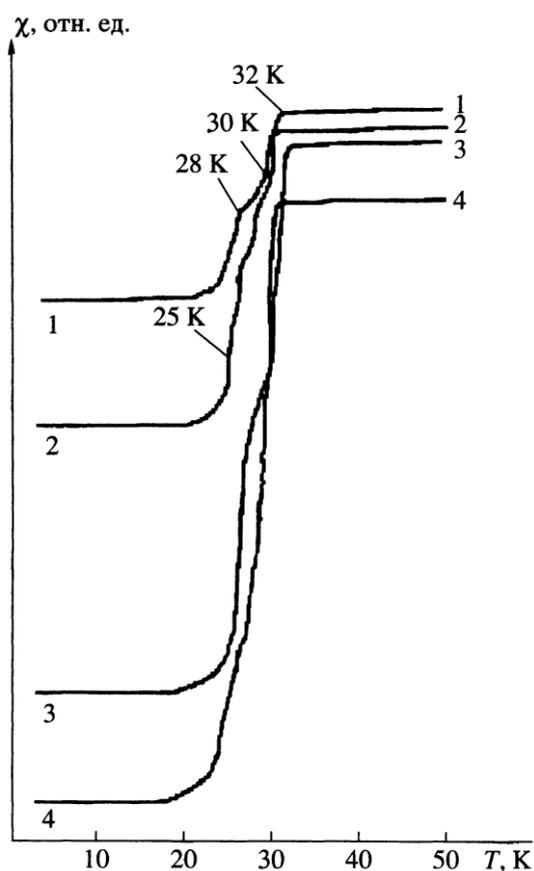


Рис.68. Кривые магнитной восприимчивости кристаллов KBaBiO-оксидов, выращенных методом электролиза.

Из кристалла 4 были приготовлены образцы для аналитико-дифракционных и высокоразрешающих электронно-микроскопических исследований. При аналитико-дифракционных исследованиях было исследовано около 40 частиц размером ~ 1 микрона, с каждой из частиц сняты рентгеновский спектр и картина электронной дифракции. Согласно электронно-дифракционному исследованию, половина частиц показала на картинах электронной дифракции (рис.62в-г), в дополнение к основным отражениям перовскитовой решетки, сверхструктурные отражения с вектором $\mathbf{q}=\frac{1}{2}[001]$ (в единицах перовскитовой ячейки a_p), которые по своей природе являются оригинальными (т.е. не возникшими в результате электронного облучения). Согласно измерениям катионного состава по рентгеновским спектрам состав Ва/Ві сверхструктурных частиц находится в пределах 0.51-0.73, со средним значением близким к Ва/Ві=0.6, что дает основание приписать им среднюю формулу $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$. Частицы без сверхструктуры имели в среднем меньшее содержание бария и, соответственно, большее содержание калия, чем частицы со сверхструктурой, что согласуется с ниже высказанным предположением о том, что первые отвечают за изменения магнитной восприимчивости при температурах $< 30K$.

Вторая половина исследованных частиц не показала сверхструктурных отражений в какой-либо из зон $\langle 100 \rangle$, доступной для наблюдения (ограниченные возможности наклона держателя микроскопа не позволяют выводить две взаимно перпендикулярные зоны $\langle 100 \rangle$, содержащие все три осевые направления). Ясно, что некоторые из этих частиц могли наблюдаться в зоне $[001]$, когда отражения со сверхструктурным вектором $\mathbf{q}=\frac{1}{2}[001]$ не могут возбуждаться. Если бы образец состоял только из сверхструктурной фазы, относительная доля найденных частиц со сверхструктурой была бы равна $2/3$. В таком образце три зоны $\langle 100 \rangle$ должны наблюдаться равновероятно т.к. степень анизотропии кристаллической решетки $KBaBiO$ -сверхпроводников мала, и анизотропное раскалывание не должно иметь место. Т.к. была обнаружена меньшая доля таких частиц, то, несомненно, что часть частиц, не показавших сверхструктурных отражений, не принадлежала к сверхструктурной фазе. Это

подтверждает неоднородность исследованного образца в согласии с видом кривой магнитной восприимчивости (рис.68). Т.к. оцениваемая доля частиц со сверхструктурой значительно больше доли частиц без сверхструктуры (нижняя оценка отношения всех упорядоченных частиц к упорядоченным составляет 3:1), то можно считать, что основной объем кристалла 4 находился в упорядоченном состоянии. В соответствии с видом кривой восприимчивости, частицы со сверхструктурой следует соотнести с более высокой критической температурой ($T_c=30\text{K}$), а часть частиц, не показавших сверхструктурных отражений, отвечает за изменения магнитной восприимчивости при более низких температурах.

Сверхструктурные отражения с вектором $q=\frac{1}{2}[001]$ ориентированы вдоль только одного из осевых направлений $[001]$, что указывает на выделенность этого направления и служит свидетельством некубической симметрии упорядоченных кристаллитов. Интенсивность сверхструктурных пятен с увеличением угла отражения падает так же, как и интенсивность основных пятен, что указывает на композиционную (изменения элементного состава), а не деформационную, природу упорядочения $[290]$. Исходя из величины и типов сверхструктурных отражений (отсутствие погасаний) следует, что сверхъячейка, соответствующая дифракционным картинам на рис.62в-г, является примитивной и имеет размеры $a_p \times a_p \times 2a_p$. Следует ожидать, что она представляет собой две неэквивалентные перовскитовые ячейки.

Анализ картин электронной дифракции без наличия сверхструктурных отражений, часть из которых, несомненно, соответствовала зоне $[001]$ перпендикулярно ориентированной частицам со сверхструктурой, не обнаруживает расщепления основных дифракционных пятен. Это указывает на отсутствие двойников и, в свою очередь, дают основание полагать, что сверхструктурная фаза имеет тетрагональную симметрию, а не ромбическую симметрию, т.к. известно, что перовскитовые оксиды, имеющие ромбическую симметрию решетки, склонны к формированию двойников по плоскостям (110) .

На рис.69а представлена характерная картина высокого разрешения, снятая с частицы демонстрировавшей сверхструктурные отражения. Упорядочение

проявляется на картинах высокого разрешения в виде модуляций интенсивностей вдоль $[001]$ направления с периодом $2a_p$. Увеличенный фрагмент изображения представлен на рис.69б. Видно, что сверхъячейка состоит из двух перовскитовых ячеек. Фотометрические измерения показали, что ячейки слегка различаются по размеру (4-5%). Различные типы светлых и темных пятен видны на рис.69б, что также указывает на неэквивалентность ячеек. Важная деталь изображения также видна на рис.69б, а именно, отсутствие центра симметрии, что указывает на нецентросимметричную природу сверхъячейки. Существенно, что нецентросимметричность изображения наблюдается вблизи тонкого края образца. Это исключает существенное влияние отклонения частицы от точной ориентировки оси зоны, которое могло бы вызвать появление асимметрии изображения центросимметричной структуры.

Для надежной интерпретации контраста высокоразрешающих изображений требуется проведение расчетов для возможных моделей структуры и набора значений параметров, определяющих контраст изображения, в частности, толщины фольги и величины дефокусировки объективной линзы.

Две модели могут быть ответственны за появление сверхструктурных пятен с $q=1/2[001]$ и, следовательно, сверхструктурных модуляций на изображениях: 1) модель твердого раствора с наличием только совместных позиций бария и калия в центрах перовскитовых ячеек и 2) модель упорядочения ионов бария и калия в соответствии с катионным составом $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$.

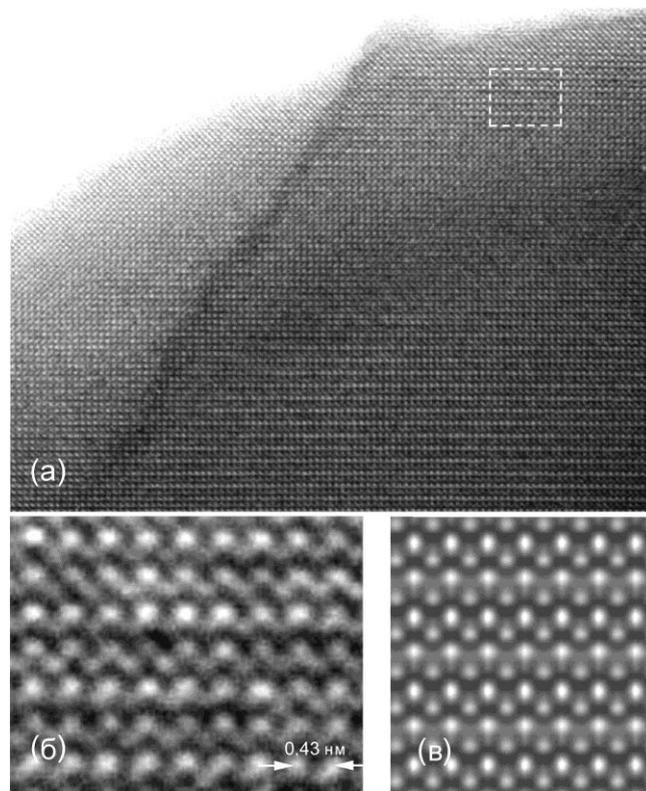


Рис.69. (а) Экспериментальное изображение высокого разрешения от частицы КВаВиО-оксида, дающей сверхструктурные отражения с вектором сверхструктуры $q=1/2[001]$ на картинах электронной дифракции на рис.62(в)-(г); (б) увеличенный фрагмент изображения высокого разрешения, выделенный на рисунке (а) штриховыми линиями; (в) симулированное изображение кристаллической структуры с упорядоченным расположением калия и бария по модели на рис.70.

В рамках модели твердого раствора появление сверхструктурных отражений может быть вызвано дисторсиями (наклон и/или деформация) кислородных октаэдров, окружающих ионы висмута. Этот подход использовался для объяснения появления сверхструктурных отражений с вектором $q=1/2\langle 111 \rangle$ наблюдаемыми на дифракционных картинах перовскита BaBiO_3 [139-140]. В нашем случае, только схема одномерной деформации кислородных октаэдров вдоль направления $[001]$ без наличия наклонов, когда кислородные октаэдры разного размера вдоль направления $[001]$ чередуются с периодом $2a_p$, может дать сверхструктурные отражения с вектором $q=1/2[001]$, т.к. сверхъячейка размерами $a_p \times a_p \times 2a_p$ несовместима с присутствием наклонов кислородных октаэдров [309].

В модели упорядочения одна из двух позиций в сверхъячейке полностью занята барием, а другая является совместной для бария и калия со значительным превалянием калия, для простоты называемая в дальнейшем калиевой позицией (для среднего состава $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$ кристаллитов со сверхструктурой отношение факторов заполнения для второй позиции $K:Ba=4:1$). Следует ожидать, что в рамках модели упорядочения структурная амплитуда сверхструктурного отражения определяется в первую очередь разностью амплитуд рассеяния бария и калия, что не исключает впрочем, в этой модели наличия также разновеликих расстояний (см. ниже).

Симуляции изображений проводились по программе NCEMSS [287] при варьировании возможных параметров влияющих на контраст изображений высокого разрешения: координаты ионов, толщина образца, дефокусировка объективной линзы, отклонение образца от точной ориентации по направлению [001] как для модели твердого раствора, так и для модели упорядочения. Расчеты показали, что никакой асимметрии в изображениях нельзя достигнуть в рамках centrosymmetric ячеек, в то время как асимметрия появляется при использовании noncentrosymmetric ячеек. Расчеты также показали, что достоверного согласия в рамках модели твердого раствора с использованием noncentrosymmetric ячейки все равно достигнуть не удастся в рамках допустимого диапазона варьируемых параметров. И наоборот, оно достигается в рамках модели упорядочения с использованием noncentrosymmetric ячейки (рис.69б-в). В качестве возможной noncentrosymmetric пространственной группы, удовлетворяющей законам погасания, была выбрана группа $P4mm$ (No.99).

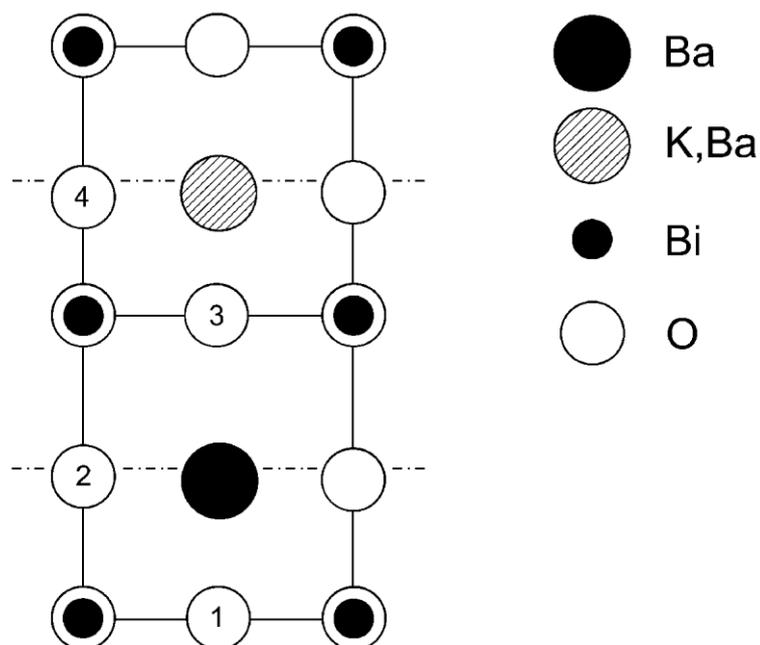


Рис.70. Модель упорядоченной нецентросимметричной структуры KBaBiO -оксида вдоль направления $[010]$ со сверхъячейкой размерами $a_p \times a_p \times 2a_p$, отвечающей сверхструктурному вектору $q=1/2[001]$. Для иллюстрации, позиции бария, калия и апикальных кислорода $\text{O}(2)$, $\text{O}(4)$ показаны увеличено смещенными из центров ячеек и центров вертикальных ребер, соответственно, в сравнении с реальными значениями. Плоскости симметрии перовскитовых ячеек показаны штриховыми линиями. Планарные кислороды $\text{O}(1)$, $\text{O}(3)$ находятся в центрах горизонтальных ребер перовскитовых ячеек.

На рис.70 показана модель структуры, удовлетворяющая высокоразрешающим изображениям. Центральная позиция в одной перовскитовой ячейке полностью занята барием, а аналогичная позиция в другой ячейке - превалирующим калием. Ионы бария и калия смещены относительно центров перовскитовых ячеек параллельным образом на величину $\approx 5\%$ от симметричного положения. Апикальные кислороды $\text{O}(2)$ и $\text{O}(4)$ также синхронно смещены из центров ребер, что приводит к неэквивалентным расстояниям кислород до ионов висмута. Ионы висмута окруженные планарными кислородами $\text{O}(1)$ и $\text{O}(3)$ в соседних BiO_2 плоскостях, перпендикулярных направлению $[001]$, неэквивалентны.

Следует отметить, что только модель катионного упорядочения удовлетворяет металлическим свойствам в нормальном состоянии и сверхпроводящим свойствам упорядоченных KBaBiO -оксидов. Наоборот,

модель твердого раствора с деформациями кислородных октаэдров не удовлетворяет им. Это следует из того, что большая интенсивность сверхструктурных отражений с вектором $q=1/2[001]$, которая значительно больше интенсивности сверхструктурных отражений с вектором $q=1/2\langle 111 \rangle$ характерных для KBaBiO_3 имеющего полупроводниковые свойства, могла бы быть обусловлена очень большими деформациями кислородных октаэдров. Это в свою очередь породило бы очень сильную волну зарядовой плотности, существование которой привело бы к диэлектрическим и несверхпроводящим свойствам KBaBiO -оксидов.

Согласно данным химического анализа, ионы висмута в KBaBiO -сверхпроводниках имеют среднюю степень окисления в интервале 4.35-4.55. Это значит, что часть ионов висмута может находиться в химически устойчивой степени окисления +3. Ион висмута Bi^{+3} имеет стереоскопически активную изолированную пару электронов, занимающую больший пространственный объем, чем пары электронов на связи Bi-O . Можно предположить, что асимметричная структура на рис.70 обязана присутствием однонаправлено ориентированных изолированных электронных пар ионов висмута.

Авторы первых исследований KBaBiO -сверхпроводников [310-311] методом ближнего порядка EXAFS, которым можно восстанавливать первую координационную сферу, предполагали наличие только одной длины связей Bi-O , что неизбежно указывало на их кубическую структуру. Недавнее исследование этим методом показало [224], что в структуре KBaBiO -сверхпроводников в действительности присутствует две длины Bi-O и структура локально является некубической. Результаты нашего исследования подтверждают это вывод работы [224]. Как видно из рис.70, длины связей висмута с плоскостными кислородами $\text{O}(1)$ и $\text{O}(3)$ равны, в то время как длины связей висмута с апикальными кислородами $\text{O}(2)$ и $\text{O}(4)$ различны. Т.к. число апикальных связей Bi-O меньше чем число планарных Bi-O связей, то вклад первых в общую картину Bi-O связей, определяемых методом EXAFS незначителен и более трудно регистрируем, давая эффект второго порядка [224].

Однако в противоположность предположению работы [224] о динамической природе существования различных Bi-O связей в KBaBiO -сверхпроводниках, наше исследование показывает, что это различие является статическим.

Важно также отметить, что неэквивалентность Bi-O расстояний в структуре упорядоченных KBaBiO -сверхпроводников вызывает, вероятно, присутствие в ней волны зарядовой плотности. Эта волна радикально отлична от полупроводниковой волны зарядовой плотности в перовските BaBiO_3 , в структуре которого неэквивалентные ионы висмута имеют все шесть различающихся Bi-O связей, в то время в упорядоченной ячейке на рис.70 неэквивалентные ионы висмута отличаются в отношении максимум двух, а возможно даже только одного апикального кислорода. Таким образом, наше исследование подчеркивает взаимосвязь существования волн зарядовой плотности и сверхпроводимости в KBaBiO -сверхпроводниках, которая вероятно важна в природе спаривания электронов для возникновения сверхпроводящего состояния.

При упорядоченном расположении ионов бария и калия появляется факт принципиального значения, а именно, структура катионно-упорядоченного KBaBiO -сверхпроводника является слоевой вдоль оси $[001]$, состоящей из чередующихся металл-кислородных плоскостей. Это свойство делает кристаллическую структуру упорядоченного KBaBiO -сверхпроводника, содержащего анизотропно ориентированные плоскости BiO_2 с планарными кислородами, качественно схожей с кристаллическими структурами купратных сверхпроводников, содержащих CuO_2 плоскости. Различие между ними заключается в том, что купраты имеют слоевую структуру с ярко выраженной анизотропией по сравнению со слабоанизотропной структурой KBaBiO -сверхпроводников, которая является следствием, что близких ионных радиусов бария и калия, а также висмута.

Полученный результат снимает давнее противопоставление висмутатных и купратных сверхпроводников. Он позволяет объединить висмутатные и купратные сверхпроводники в единый класс сверхпроводников обладающих

кристаллографически сходной структурой на основе перовскита и указывает на существование единого механизма высокотемпературной сверхпроводимости с немагнитной природой спаривания.

5.6. О природе структурной и электронной неоднородности высокотемпературных сверхпроводящих оксидов и манганитов с гигантским магнитосопротивлением.

В Главе 1 приводится обзор литературных данных из многих работ, особенно выполненных за последнее время, которые указывают на существование структурной и электронной неоднородности как висмутатных, так и купратных сверхпроводников различных систем синтезируемых по известным в настоящее время технологиям. Пространственный размер неоднородности является очень малым и составляет всего несколько нанометров. Поэтому на первоначальном этапе исследований высокотемпературных оксидов существование нанометровой неоднородности большинством исследователей не осознавалось. Наличие структурной неоднородности было обнаружено позднее структурными методами ближнего порядка, такими как анализ EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) и PDF (pair distribution function) и туннельной микроскопией в топографическом режиме наблюдения. В свою очередь, электронная неоднородность была обнаружена при наблюдениях сверхпроводников в туннельном микроскопе в спектроскопическом режиме. Она проявляется практически во всех физических свойствах оксидных сверхпроводников: магнитных, электрических, оптических, тепловых и т.д. В частности, известная линейная зависимость сопротивления купратов от температуры, которая наблюдается в очень широком диапазоне температур от комнатной до почти температуры перехода в сверхпроводящее состояние, может быть естественным образом объяснена [312] электронной неоднородностью купратов, состоящих из областей с металлической проводимостью, разделенных полупроводниковыми границами. Хотя для объяснения этой зависимости и других специфических особенностей

высокотемпературных сверхпроводников в литературе предложено введение совершенно новых концептуальных предложений, типа маргинальной Ферми-жидкости [313], требующих чуть ли не коренной пересмотр современной физики твердого тела, т.к. линейная зависимость в большом температурном интервале не может быть объяснена в однородном материале никакими типами взаимодействий.

В литературе распространена точка зрения, что электронная неоднородность в высокотемпературных сверхпроводниках может возникнуть сама по себе по т.н. механизму электронного фазового разделения [314]. Согласно этой точке зрения считается, что с энергетических соображений электронам выгодно конденсироваться в определенных областях кристалла в масштабе несколько нанометров за счет их ухода из соседних областей. Полагают, что мотивацией возможного электронного фазового разделения является внутренняя неустойчивость электронной подсистемы при определенных значениях параметров электрон-электронного или электрон-решеточного взаимодействия, если учитывать взаимодействие электронов с решеткой, которое для перовскитовых оксидов является немалым. Неустойчивость приводит к расслоению на богатые носителями тока области с металлической проводимостью, становящимися при достаточно низкой температуре сверхпроводящими, и обедненные полупроводниковые области, являющиеся для купратных систем также областями с антиферромагнитным упорядочением. Такое электронное расслоение, очевидно, должно также вызвать локальные деформации решетки, т.к. известно, что в перовскитовых оксидах имеет место заметный поляронный эффект. В одних купратных системах, а также манганитах на основе редкоземельных элементах, которые также являются перовскитовыми оксидами с элементом переменной валентности и сходны по структуре с купратами, упорядочение носителей может распространиться на достаточно большие расстояния хотя бы в одном измерении, формируя т.н. stripes (страйпы, полоски), деформации решетки детектируются структурными методами дальнего порядка [241]. В других системах, где структурные методы дальнего порядка не детектируют локальные

деформации решетки, а их детектируют методы EXAFS и PDF, локальные деформации считаются динамическими (т.к. для последних методов не важна природа искажений: статическая или динамическая). В теоретической постановке вопроса об электронном фазовом разделении для его реализации необходимо, чтобы параметры электрон-электронного и электрон-решеточного взаимодействия имели определенные значения. Принципиальным возражением против механизма электронного расслоения является наличие сильного кулоновского взаимодействия разделяемых зарядов разного знака, которое препятствует их размежеванию. Поэтому неясно, на каких пространственных масштабах может работать механизм электронного фазового разделения при реальных значениях параметров электрон-электронного и электрон-решеточного взаимодействия. Не исключено, что этот теоретический механизм может приводить лишь к электронному расслоению практически в пределах не более одной кристаллической ячейки, размер которой обычно составляет доли нанометра, а не на расстояние в несколько нанометров (несколько ячеек), которое детектируется в экспериментах как масштаб электронной неоднородности.

Изучение причин существования нанометровой электронной неоднородности и ее взаимосвязь со свойствами материалов является одним из главных направлений исследования высокотемпературных сверхпроводников в настоящее время [315-316], в том числе и для выявления механизма сверхпроводимости. Как упомянуто выше, она связана, как и вся проблема высокотемпературной сверхпроводимости, с фундаментальными концепциями современной физики твердого тела.

Мы полагаем, что неоднородность сверхпроводящих оксидов обусловлена их химической неоднородностью в масштабе несколько нанометров, которая является следствием их двухфазной структуры, образовавшейся в результате синтеза в условиях, когда происходит одновременное формирование собственно сверхпроводящей фазы и несверхпроводящей, обычно полупроводниковой. Это приводит к образованию материала, состоящего из кристаллитов этих фаз

размерами в несколько нанометров. Изоструктурность сверхпроводящей фазы и сопутствующей полупроводниковой, имеющих разный химический состав, но принадлежащих одному перовскитоподобному ряду соединений, обеспечивает такую степень близости кристаллических структур, что дает возможность когерентного сопряжения кристаллитов этих фаз друг с другом и образования материала, выглядящего однофазным (и даже вырастающим в монокристалльные формы) при его диагностике структурными методами дальнего порядка. Одновременное существование двух фаз в сверхпроводящем материале является следствием того, что его синтез происходит в областях двухфазного равновесия. Отсюда вытекает общий подход к решению проблемы структурной и электронной неоднородности высокотемпературных сверхпроводников: необходимо проводить детальное исследование фазовых равновесий с целью поиска области однофазного существования только сверхпроводящей фазы. На наш взгляд проблема неоднородности существующих высокотемпературных оксидов является главной на пути дальнейшего понимания их свойств и выявления действующего в них механизма сверхпроводимости, т.к. из-за нее не выявлена истинная кристаллическая структура сверхпроводящих фаз и присущие только им физические свойства.

Выдвинутые положения о природе неоднородности высокотемпературных сверхпроводников обосновываются результатами выполненных нами исследований фазовых равновесий и структуры перовскитовых оксидов в системе Ва-Vi-O, процессов фазообразования и структуры оксидов сверхпроводящей системы К-Ва-Vi-O. Как показано выше в разделе 3.4 Главы 3, в двухфазных областях системы Ва-Vi-O образованных богатыми барием оксидами и перовскитом ВаViO₃, происходит формирование оксидного материала, выглядящего как однофазный твердый раствор с наличием статистически совместных позиций бария и висмута. Материал не показывает на картинах электронной дифракции (рис.50) сверхструктурных отражений, характерных для содержащегося в нем богатого барием оксида. Мы предположили, что его структура образована малыми кристаллитами

нанометровых размеров богатого барием оксида, разориентированных и смещенных друг относительно друга, и кристаллитов перовскита BaBiO_3 между ними. Рассмотрение процесса дифракции электронов подтверждает эту гипотезу. Кристаллографическая совместимость структур богатых барием оксидов, граничащих с BaBiO_3 и самим перовскитом BaBiO_3 , позволяет образовываться двухфазному материалу с кристаллитами размерами в несколько нанометров.

Анализируя картины электронной дифракции KBaBiO -сверхпроводников синтезируемых по стандартной технологии, которые приведены на рис.62а-б, и, сравнивая их с картинами электронной дифракции богатых барием оксидов с кажущейся структурой твердого раствора в системе Ва-Ві-О (рис.50а, г), образованных с участием оксидов со слоевым типом упорядочения, нетрудно прийти к заключению об их полной идентичности. Сравнение картин электронной дифракции полупроводниковых оксидов KBaBiO (рис.65а-б) и богатых барием оксидов с кажущейся структурой твердого раствора, образованных с участием оксидов с объемным типом упорядочения (рис.50а-б), также убеждает в их сходстве. Мы полагаем, что эти совпадения являются не случайными. Отсутствие на картинах электронной дифракции KBaBiO -оксидов сверхструктурных отражений, которые бы свидетельствовали о катионном упорядочении бария и калия, может быть обусловлено теми же причинами, что и для богатых барием оксидов с кажущейся структурой твердого раствора. А именно, двухфазной структурой KBaBiO -сверхпроводников, образованной кристаллитами сверхпроводящей и несверхпроводящей фаз с нанометровыми размерами.

Исследовав процессы фазообразования при электролизе расплава $\text{KOH-Ba(OH)}_2\text{-Vi}_2\text{O}_3$, мы получили сверхпроводящие и несверхпроводящие KBaBiO -кристаллы, дающие на картинах электронной дифракции сверхструктурные отражения типов представленных на рис.62в-г и рис.65в-г, соответственно. Было показано, что природа сверхструктурных отражений на дифракционных картинах сверхпроводящих кристаллов связана с упорядочением бария и калия.

Следует отметить, в полученных сверхпроводящих кристаллах упорядочение бария и калия выглядит не до конца полным, т.к. одна из позиций в решетке является совместной для бария и калия, хотя и с сильным превашированием калия. Модель сверхъядерки на рис.70 с наличием совместной позиции бария и калия является вынужденным компромиссом, т.к. полное занятие калием позиции в центре перовскитовой ячейки отвечало бы составу $K_{0.5}Ba_{0.5}BiO_3$, в то время как экспериментальный состав упорядоченных кристаллов близок к $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$. Можно предположить, что полученные упорядоченные сверхпроводящие кристаллы не были 100% однофазными. Малая примесь сопутствующей фазы вызвала погасание сверхструктурных отражений более слабых, чем сверхструктурные отражения с вектором $q=1/2[001]$. Аналогичный процесс постепенного погасания сначала слабых, а затем все более сильных сверхструктурных отражений наблюдался нами для двухфазных образцов в системе Ba-Bi-O (рис.49). Отсутствие на дифракционных картинах (рис.62в-г) упорядоченных сверхпроводящих кристаллов еще одного семейства сверхструктурных отражений не дает, к сожалению, получить представление о полной сверхъядерке, в которой позиции бария и калия были бы полностью разделены. Возможным кандидатом на роль сопутствующей полупроводниковой фазы в сверхпроводящих упорядоченных кристаллах является фаза, дающая дифракционные картины на рис.65в-г, а не перовскит $BaBiO_3$. Дело в том, что при измерениях электрической проводимости в нормальном состоянии $KBaBiO$ -кристаллов, полученных методом электролиза [209], было показано ее двухкомпонентная природа, металлическая и полупроводниковая, и определена энергия активации полупроводниковой составляющей, оказавшейся равной 40 meV. В то время как для $BaBiO_3$ энергия активации равна 200 meV [140].

Интересный и важный случай влияния двухфазной структуры оксидных материалов на свойства может быть проиллюстрирован на примере манганитов щелочноземельных и редкоземельных металлов, проявляющих гигантский эффект отрицательного магнитосопротивления. Явление гигантского

магнитосопротивления (ГМС) обнаружено в ряде материалов, которые можно разделить на два типа. К первому типу относятся материалы с гетерогенной структурой, наличие которой четко фиксируется. К таким материалам относятся металлические гетероструктуры из чередующихся слоев магнитного и немагнитного металлов [317], гранульные структуры, состоящие из частиц магнитных металлов в матрицах из немагнитного металла [318] или диэлектрика [319], и гранульные структуры из частиц магнитного материала (Fe_3O_4) в полимерной матрице [320]. Явление ГМС в этом классе материалов объясняется со сходных позиций: для металлических матриц это спин-зависимое рассеяние электронов между магнитными слоями или частицами [321], для изолирующих матриц это спин-зависимое туннелирование [322]. Первоначально предполагалось, что спин-зависимое рассеяние электронов в гетерогенных системах происходит на границах раздела [317, 321]. Однако в последующем показано [323], что для возникновения ГМС роль границ раздела может быть несущественна.

Вторым типом материалов с ГМС являются материалы, в которых наличие неоднородности не обнаруживается структурными методами дальнего порядка. Этими материалами являются халькогениды европия [324] и перовскитовые манганиты $\text{RE}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ [325], где RE - редкоземельный и M - щелочноземельный элемент. Большой интерес к последним материалам возник именно с открытием в них эффекта ГМС. Эффект ГМС в халькогенидах европия объясняется [326] наличием в них фазового разделения на ферромагнитную и антиферромагнитную составляющие, что придает им определенное сходство с первым типом материалов. Напротив, в большинстве публикуемых работ эффект ГМС в перовскитовых манганитах связывается с двойным электронным обменом [327] между ближайшими разновалентными ионами марганца Mn^{3+} - Mn^{4+} через соединяющий их ион кислорода O^{2-} с учетом или без учета сильного электрон-фононного взаимодействия [328] из-за наличия ян-теллеровского иона Mn^{3+} . Структура магнитного материала при этом считается однородным твердым раствором замещения со случайным расположением ионов

редкоземельного и щелочноземельного металлов в общих позициях. Однако из анализа известных данных в [329] следует, что манганитном материале реализуется магнитно-двухфазное (ферромагнитное и антиферромагнитное) состояние. Механизм ГМС в этом случае обуславливается [329] подавлением локальных флуктуаций намагниченности, вызывающих дополнительное рассеяние носителей тока и их локализацию.

Мы предлагаем, что причиной возникновения магнитно-двухфазного состояния в манганитовых материалах является их структурная неоднородность, а именно, манганитные материалы состоят из разориентированных нанометровых кристаллитов двух фаз. Эти фазы имеют кристаллографически близкие решетки, но различный тип магнитного упорядочения, ферромагнитный и антиферромагнитный.

Мы провели в просвечивающем электронном микроскопе аналитико-дифракционное исследование материала манганитов лантана-стронция, синтезированного спеканием прессованных таблеток перемешанных порошков La_2O_3 , SrCO_3 и MnO_2 . На рис.71 представлена картина электронной дифракции оксида LaMnO_3 в двух зонах [010] и [110]. Эти дифракционные картины характеризуются наличием разных типов отражений: 1) сильных основных с индексами $h+k+l=2n$, 2) слабых основных ($h+k+l=2n+1$) и 3) рефлексов с вектором $\mathbf{q}_1=1/2[001]$ в зоне [010] (обозначены горизонтальными стрелками на рис.71а) и рефлексов с вектором $\mathbf{q}_2=1/2\langle 111 \rangle$ в зоне [110] (обозначены вертикальными стрелками на рис.71б).

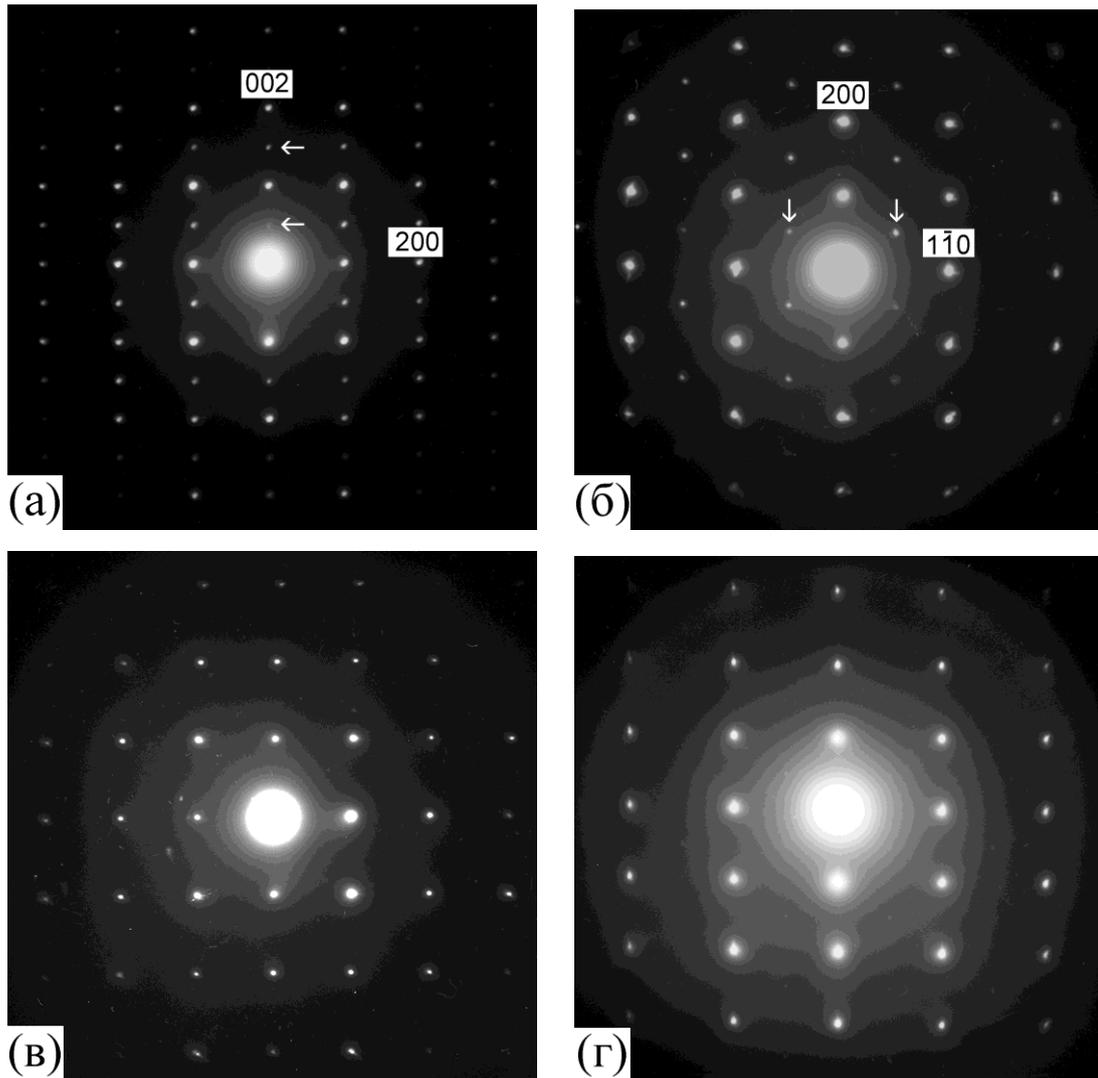


Рис.71. Картины электронной дифракции от манганитов LaMnO_3 (а)-(б) и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (в)-(г). Рисунки (а), (в) - зона $[010]$, рисунки (б), (г) - зона $[110]$. Рефлексы с вектором $\mathbf{q}_1 = \frac{1}{2}[001]$ и с вектором $\mathbf{q}_2 = \frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ обозначены на рисунках (а) и (б), соответственно, горизонтальными и вертикальными стрелками.

Наличие первых двух типов рефлексов указывает на перовскитовую структуру LaMnO_3 , которая может быть представлена следующим образом. Ионы лантана и марганца занимают отдельные позиции, соответственно, в центре и вершинах ячейки, близкой к кубической. В серединах ребер располагаются ионы кислорода, образующие октаэдры вокруг ионов марганца. Существование рефлексов с векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 указывает на то, что ячейка LaMnO_3 превышает стандартную ячейку кубического перовскита, поэтому эти рефлексы можно рассматривать как сверхструктурные. Считается, что

существование этих рефлексов обусловлено искажением кислородных октаэдров. Для перовскита LaMnO_3 эти искажения при комнатной температуре обуславливают формирование ячейки с размерами $\approx\sqrt{2}a_p \approx 2a_p \approx\sqrt{2}a_p$ [330], где a_p - параметр неискаженной (кубической) ячейки перовскита.

Картина электронной дифракции манганита материала содержащего лантан и стронций с соотношением $\text{La}:\text{Sr}=9:1$ визуально не отличается от картины LaMnO_3 . Заметные изменения наблюдаются для манганита $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ с соотношением $\text{La}:\text{Sr}=4:1$. На дифракционной картине такого материала в зоне $[010]$ наблюдаются только отражения от основной решетки перовскита, т.к. отражения с $\mathbf{q}_1=\frac{1}{2}[001]$ исчезли (рис.71в). В зоне $[110]$ рефлексы с вектором $\mathbf{q}_2=\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ практически отсутствуют (рис.71г). Эти данные свидетельствуют, что на дифракционных картинах стронций-содержащего материала не появляется дополнительных (по сравнению с LaMnO_3) сверхструктурных отражений, а, наоборот, с увеличением содержания стронция наблюдается затухание сверхструктурных отражений с векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 .

Такая эволюция картин электронной дифракции обычно интерпретируется как образование кубического твердого раствора при статистическом замещении лантана стронцием в решетке LaMnO_3 . Это находит отражение в формулировке $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, используемой для обозначения манганитных материалов. Считается, что погасание сверхструктурных отражений с векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 обусловлено снятием искажений кислородных октаэдров. Такие представления о структуре манганитных материалов, широко распространенные в литературе, следуют из структурных исследований методами дальнего порядка: нейтронной, рентгеновской и электронной дифракцией. Однако эти представления противоречат результатам исследований методами ближнего порядка [331]. Исходя из предположения, что по-прежнему имеет место образование твердого раствора, результаты исследований в [331] были проинтерпретированы как демонстрация существования локальных искажений кислородных октаэдров. Было предположено, что локальные деформации кислородных октаэдров обусловлены поляронным эффектом конденсации носителей тока.

На наш взгляд, альтернативной гипотезой позволяющей дать основу для объяснения свойств манганитных материалов является предположение об их структурной неоднородности. Эта гипотеза логически вытекает из результатов наших исследований фазообразования в системах Ва-Ві-О и К-Ва-Ві-О, в которой также присутствует элемент переменной валентности висмут (Bi^{+3} - Bi^{+5}), перовскит BaBiO_3 и в двухфазных областях формируются оксиды с кажущейся структурой твердого раствора.

Полагая, что характер фазовых соотношений в любой металл-оксидной системе с элементом переменной валентности и с наличием перовскитоподобных оксидов одинаков, можно представить, что структура синтезированного стандартным способом манганитного материала является двухфазной, образованной нанометровыми кристаллитами двух разных фаз. Эти фазы имеют упорядоченные структуры с отдельными позициями ионов лантана, стронция и марганца. Одной из фаз является ферромагнитная фаза, обладающая также металлическим типом проводимости. Другая фаза имеет антиферромагнитное упорядочение [332] и является полупроводниковой.

Согласно предлагаемой гипотезе, двухфазное магнитное состояние в манганитных материалах имеет кристаллохимическую природу, а именно, материал состоит из ферромагнитных кристаллитов одной фазы, разделенных кристаллитами антиферромагнитной фазы другого состава и структуры. В отсутствие магнитного поля вектора намагниченности кристаллитов ферромагнитной фазы будут хаотично распределены, т.к. этим обеспечивается минимум магнитной энергии. Иллюстрация двухфазного магнитного состояния показана на рис.54. При наложении магнитного поля вектора намагниченности ферромагнитных кристаллитов будут ориентироваться по полю. Это будет обеспечивать более благоприятные условия для прохождения носителей тока вследствие уменьшения спин-зависимого рассеяния и/или спин-зависимого туннелирования, что и вызывает эффект отрицательного магнитосопротивления.

Гипотеза о неоднородной двухфазной структуре перовскитовых манганитов демонстрирующая эффект гигантского магнитосопротивления

ставит их в один ряд с другими материалами с гетерогенной структурой также демонстрирующих этот эффект. Это дает основание полагать, что гигантское магнитосопротивление наблюдается только в материалах с неоднородной структурой.

5.7. Выводы к Главе 5.

1. При исследованиях фазового состава образцов системы К-Ва-Ві-О, полученных при керамическом синтезе, обнаружено по крайней мер четыре катионно-упорядоченные перовскитоподобные фазы, состав которых может быть аппроксимирован рядом $KV_{m-1}V_{m+n}O_y$. Фазы демонстрируют на картинах электронной дифракции характерные типы сверхструктурных отражений сходные с типами сверхструктурных отражений от богатых барием оксидов – членов ряда $V_mV_{m+n}O_y$. Характер сверхструктурных отражений указывает, что фазы 1:4:7, 1:3:6, 1:4:8 имеют слоистые двумерные структуры с наличием вдвоенных металл-кислородных плоскостей, а фаза 1:5:11 – трехмерную структуру.

2. По результатам исследования структуры и состава перовскитовых КВаВіО-оксидов, полученных электролизом расплава системы КОН-Ва(ОН)₂-Ві₂О₃, выделено 4 группы оксидов: три группы несверхпроводящих и одну группу сверхпроводящих оксидов, различающихся составом, отсутствием или присутствием определенного типа вектора сверхструктурных отражений q (в единицах ячейки кубического перовскита) на картинах электронной дифракции. Существование сверхструктурных отражений позволяет предположить наличие катионного упорядочения (по крайней мере, частичного) в структуре некоторых групп этих оксидов. Из типов векторов сверхструктурных отражений q следует, что две группы оксидов, включая сверхпроводящую, имеют слоевую двумерную структуру, а две другие группы оксидов, а также сверхпроводящие оксиды без сверхструктурных отражений – трехмерную структуру. Результаты исследований дают основание предполагать существование дискретного ряда сверхпроводящих фаз $K_nV_mV_{m+n}O_y$, являющегося производным от ряда $V_mV_{m+n}O_y$.

3. Результаты исследования влияния электронного облучения на КВаВіО-оксиды указывают, что оно вызывает как потерю кислорода по аналогии с облучением перовскита ВаВіО₃, так и изменение катионного содержания.

Характер процессов протекающих в КВаВиО-оксидах под воздействием электронного облучения различается для различных групп оксидов.

4. На основании результатов экспериментальных электронно-микроскопических исследований и симуляции картин высокого разрешения установлено, что структура сверхпроводящего КВаВиО-оксида с вектором сверхструктуры $q=1/2[001]$ является катионно-упорядоченной по барии и калию, что придает структуре оксида слоистый анизотропный характер вдоль направления $[001]$. Такой характер структуры объединяет висмутатные и купратные высокотемпературные сверхпроводники как имеющие один кристаллографический тип структуры, что дает важный аргумент для существования единого механизма высокотемпературной сверхпроводимости немагнитной природы.

5. Сравнение результатов исследования структуры оксидов системы Ва-Ви-О, для которой была построена фазовая диаграмма, и КВаВиО-оксидов позволяют выдвинуть предположение о том, что структурная и электронная неоднородность висмутатных и купратных сверхпроводников, а также манганитов с гигантским магнитосопротивлением, в масштабе нескольких нанометров, наличие которой, согласно литературным данным, зарегистрировано рядом методов, обусловлена их двухфазной структурой, состоящей из нанометровых кристаллитов собственно сверхпроводящей фазы и сопутствующей несверхпроводящей (магнитной и немагнитной в случае манганитов), имеющих кристаллографически родственные структуры.

Глава 6. Исследование богатых висмутом оксидов бария-висмута с неперовскитовой структурой.

6.1. Введение.

Интерес к оксиду висмута Bi_2O_3 и оксидам на его основе обусловлен тем, что эти материалы имеют рекордно высокие значения проводимости по ионам кислорода в области температур до 800°C . Оксиды на основе Bi_2O_3 начинают показывать заметную проводимость по ионам кислорода уже при температуре $500\text{-}600^\circ\text{C}$, т.е. значительно меньшей, чем для большинства оксидных твердых электролитов. В последнее время в связи с развернувшимися широкими исследованиями в области экологии и водородной энергетики, в технических устройствах которых требуется использование оксидных твердых электролитов с высокой проводимостью работающих желательнее при низких температурах, изучение оксида висмута Bi_2O_3 и оксидов на его основе является весьма актуальным.

В предыдущих главах показано, что использование просвечивающей электронной микроскопии, особенно в сочетании с возможностью одновременного измерения элементного состава исследуемого образца, является чрезвычайно информативным. По завершении ряда исследований перовскитовых оксидов системы Ba-Bi-O, в работе было решено обратить внимание на область составов этой системы вблизи Bi_2O_3 (80-100 мол.% $\text{BiO}_{1.5}$), в которой существуют оксиды бария-висмута с неперовскитовой структурой.

6.2. Оксиды бария-висмута с ромбоэдрической структурой.

6.2.1. Оксиды со структурой на основе элементарной ромбоэдрической ячейки с симметрией $R\bar{3}m$.

При электронно-микроскопическом исследовании образцов состава 80-90 мол.% $\text{BiO}_{1.5}$, полученных отжигом при достаточно высокой температуре (720°C) или доведенных до плавления, установлено, что частицы оксидов имеют резко анизотропную пластинчатую форму. При наблюдении картин электронной дифракции образцов приготовленных обычным способом, т.е. с использованием суспензии, наносимой на тонкие поддерживающие углеродные пленки, отмечено, что дифракционная картина всех частиц имеет ось симметрии 6-го порядка (рис.72а). Единообразная ориентировка частиц вполне объяснима и является следствием того, что кристаллическая структура оксидов является сильно анизотропной. Их кристаллы при механическом разрушении раскалываются параллельно плоскостям со слабым взаимодействием, образуя пластинчатую форму. После испарения носителя эмульсии, частицы прилипают к углеродной пленке развитой поверхностью. Поэтому при обычном способе приготовления образцов для электронно-микроскопических наблюдений можно наблюдать только картины электронной дифракции вдоль направлений, отстоящих от направления перпендикулярного к развитой поверхности частиц не более чем на максимальный угол наклона образца в микроскопе ($45-60^\circ$). Для наблюдения картин электронной дифракции частиц в направлениях вдоль поверхности (рис.72б-в), которые невозможно достигнуть наклоном образца в держателе микроскопа, мы использовали разработанную нами методику, описанную в разделе 2.2. Главы 2.

Оценивая в первом приближении межплоскостные расстояния по картинам на рис.72 можно установить, что они могут быть ассоциированы с известной из литературы [1] моделью структуры барий-висмутовых оксидов богатых висмутом. Согласно этой модели структура оксидов является ромбоэдрическим твердым раствором и описывается в рамках пространственной группы $R\bar{3}m$ (No.166). В гексагональной установке ячейка

имеет параметры $a \approx 4.0$, $c \approx 28.6$ Å для всего диапазона составов и содержит девять металл-кислородных слоев вдоль оси c . Двойные слои висмута чередуются с одинарными слоями, содержащими статистически совместные позиции висмута и бария.

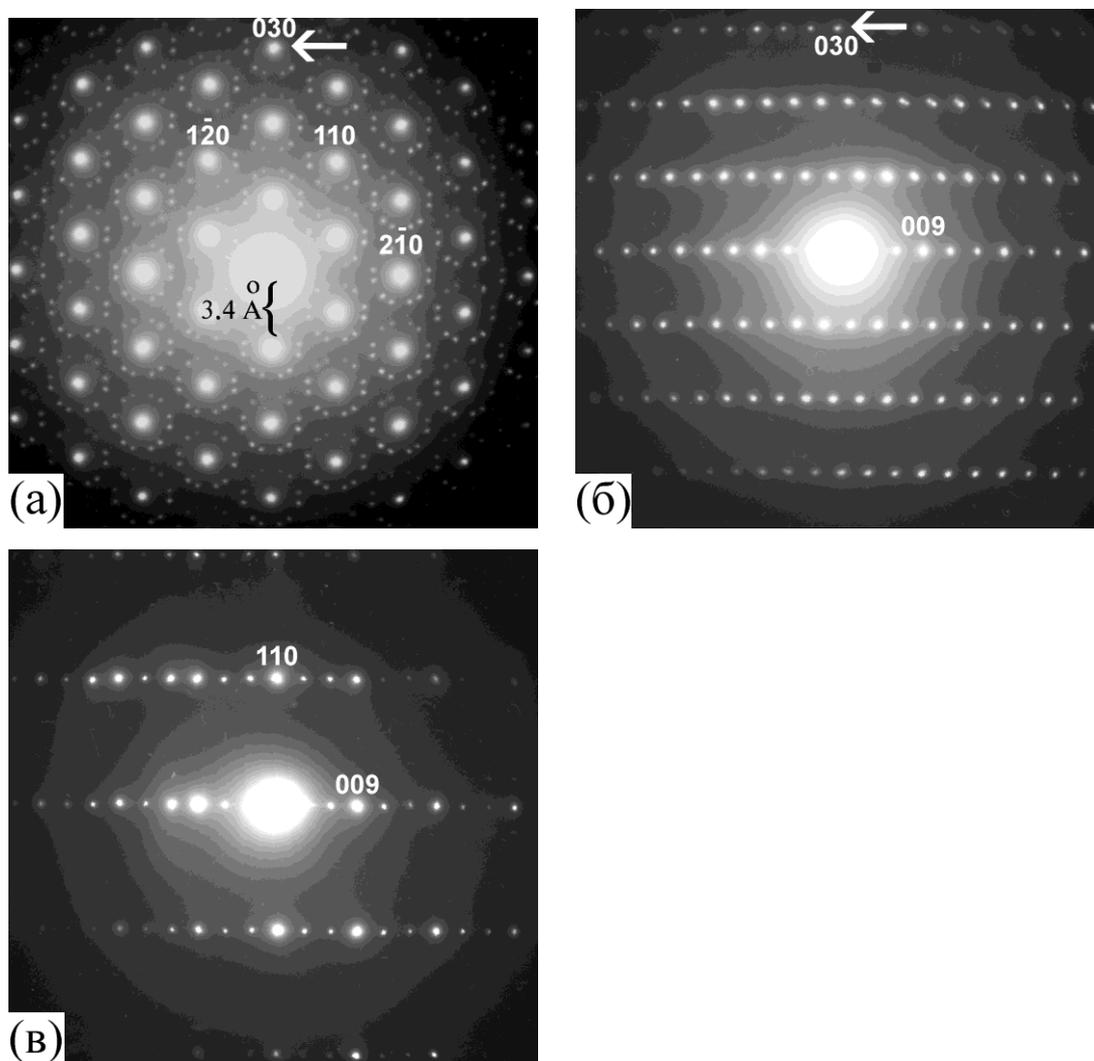


Рис.72. Картины электронной дифракции оксидов бария-висмута состава (Ba:Bi) 1:9-1:5 с ромбоэдрической структурой $R\bar{3}m$ и с наличием двойникования: (а) - зона близкая к $[001]$, (б) - зона $[100]$, (в) – зона $[1\bar{1}0]$. Обозначенные стрелками основные отражения в зонах $[001]$ и $[100]$ находятся на одинаковом угловом расстоянии.

С помощью программы NCEMSS были выполнены расчеты картин электронной дифракции (рис.73) для модели из работы [1]. Изучение экспериментальных картин и их сравнение с расчетными приводит к следующим выводам:

1) Экспериментальные картины в зонах $[100]$ и $[1\bar{1}0]$ соответствуют расчетным как в качественном, так и в количественном отношении (индексы отражений приведены на расчетных картинах).

2) Основные отражения на экспериментальной и расчетной картинах в зоне $[001]$ внешне выглядят похожими, однако положения ближайших основных дифракционных пятен в эксперименте (рис.72а) соответствуют межплоскостному расстоянию $d_{110}=3.4 \text{ \AA}$, в то время как на аналогичной расчетной картине (рис.73а), эти пятна отвечают межплоскостному расстоянию 2.0 \AA . Это означает, что ближайшим пятнам на экспериментальной картине следует приписать индексы типа $\langle 100 \rangle$, которые запрещены в ромбоэдрической решетке, в которой соблюдается закон существования индексов $-h+k+l=3n$.

3) На экспериментальной картине в зоне $[001]$ во всем диапазоне составов оксидов в дополнение к основным отражениям наблюдается один и тот же тип сверхструктурных отражений с вектором $q=1/7\langle 210 \rangle$, ориентированным вдоль всех шести (без учета знака) направлений семейства $\langle 210 \rangle$. Всю сложную картину сверхструктурных отражений можно представить двойникованием отражений с вектором $q=1/7\langle 210 \rangle$ относительно плоскости (110) .

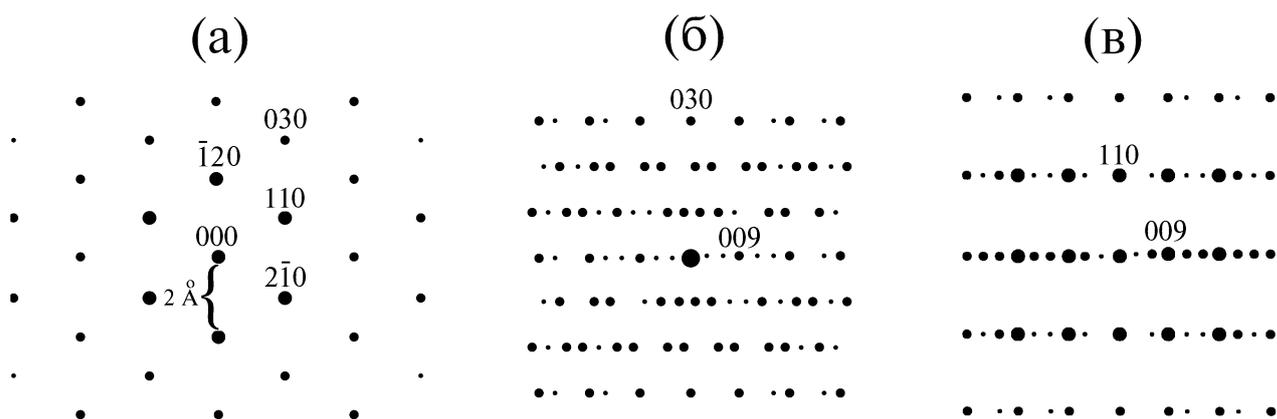


Рис.73. Теоретические картины электронной дифракции оксидов бария-висмута с ромбоэдрической структурой с симметрией $R\bar{3}m$. (а) зона $[001]$, (б) зона $[100]$, (в) зона $[1\bar{1}0]$.

Из вывода 1 следует, что для описания кристаллической структуры исследованных слоевых оксидов на основе только основных отражений (определяющих усредненную ячейку без учета сверхструктурных отражений) правомерно использование ромбоэдрической модели с пространственной группой $R\bar{3}m$ предложенной в работе [1].

Причина появления на картине электронной дифракции в зоне [001] отражений с запрещенными индексами (вывод 2) может быть понята из рис.72б и 73б. Как видно из этих рисунков, наличие слоевой структуры этих оксидов с большой величиной параметра $c \approx 28.6 \text{ \AA}$ приводит к существованию в обратном пространстве вдоль направления [001] высокой плотности дифракционных узлов, разнесенных на малые углы. Неизбежно присутствующие в тонком образце локальные наклоны, а также неточность ориентировки самого образца, приводят эти узлы в отражающее положение. Поэтому при ориентации электронного пучка вдоль направления близкого к [001] отражения с индексами вблизи сферы Эвальда ($0\bar{1}1$, 021 и т.д.) легко попадают в отражающее положение. В плоскости дифракционной картины они проектируются в положения с запрещенными индексами (соответственно $0\bar{1}0$, 020 и т.д.).

Вывод 3 указывает на существование сверхструктурной модуляции, которая не была обнаружена при рентгеноструктурных исследованиях [1, 112]. Поэтому истинной структуре ромбоэдрических оксидов удовлетворяет не ячейка, показанная на рис.1, а сверхъячейка построенная на ее основе. Существование сверхструктурной модуляции аналогичной на рис.72а было показано ранее в работе [114] с использованием просвечивающего электронного микроскопа, необорудованного, однако, системой элементного анализа, что не позволило провести сопоставление сверхструктуры с катионным составом.

В нашей работе мы систематически исследовали появление сверхструктурных отражений в зависимости от состава образца и способа его получения.

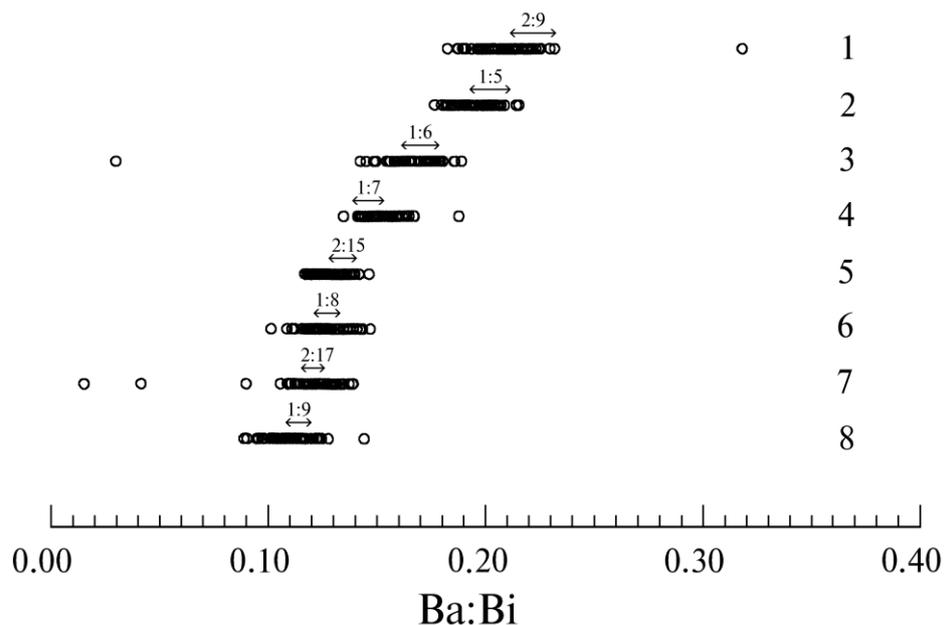


Рис.74. Катионный состав образцов оксидов бария-висмута состава (Ba:Bi) 2:9 (номер 1), 1:5 (2), 1:6 (3), 1:7 (4), 2:15 (5), 1:8 (6), 2:17 (7), 1:9 (8), отожженных на воздухе при температуре 720°C. Стрелками показан состав фаз с учетом ошибки измерения.

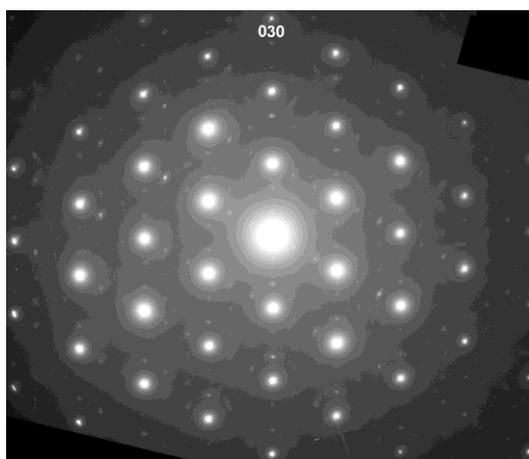


Рис.75. Картина электронной дифракции ромбоэдрического оксида бария-висмута состава (Ba:Bi) состава 2:9 в зоне близкой к [001].

На рис.74 представлен состав образцов синтезированных отжигом смесей BaO_2 и Bi_2O_3 исходных составов Ba:Bi=1:9-2:9 на воздухе при 720°C. Эти данные показывают, основная масса из большого числа (50-100) измеренных частиц имела состав вблизи состава исходного состава образца, хотя следует отметить, что разброс измеренных составов выходит за пределы ошибки измерения. Выбросы состава отдельных частиц в сторону очень малого

содержания бария соответствуют частицам Bi_2O_3 , а в сторону большего содержания соответствуют частицам перовскитовой фазы $\text{Ba}:\text{Bi}=4:13$.

Частицы из образцов составов 1:9-1:5 имели картины электронной дифракции в зоне $[001]$ аналогичные на рис.72а. В образце состава $\text{Ba}:\text{Bi}=2:9$ обнаружен новый тип сверхструктурного упорядочения в оксидах с ромбоэдрической структурой показанный на рис.75. Ему соответствует сверхструктурный вектор $\mathbf{q}=1/3\langle 100 \rangle$.

При анализе кривых дифференциально-термического анализа было установлено, что ромбоэдрические оксиды испытывают фазовое превращение первого рода, т.е. с поглощением тепла, в области температур $560\text{-}570^\circ\text{C}$. При охлаждении, как и это должно быть для фазовых переходов первого рода, наблюдаются выделение тепла и гистерезис, т.е. понижение температуры фазового превращения. Существование фазового перехода может указывать, что выше температуры фазового перехода оксиды переходят в т.н. суперионное состояние, т.е. состояние с высокой подвижностью ионов кислорода.

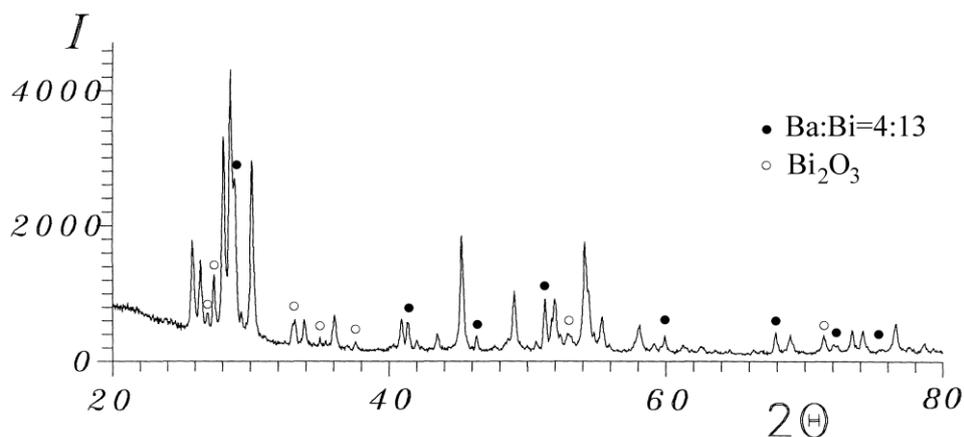


Рис.76. Рентгенограмма образца оксида бария-висмута состава 83.3 мол.% $\text{BiO}_{1.5}$, отожженного на воздухе при температуре 530°C в течение 72 ч. Неотмеченные пики принадлежат ромбоэдрической фазе с симметрией $R\bar{3}m$.

Для исследования влияния фазового перехода в суперионное состояние на структуру оксидов, были проведены синтезы оксидов из исходных компонентов BaO и Bi_2O_3 при температуре 530°C т.е. ниже фазового превращения. Рентгеноструктурный и элементный анализ продукта синтеза выявил, что он

является неоднородным и содержит наряду с ромбоэдрической фазой перовскитовую фазу $\text{Ba:Bi}=4:13$ и Bi_2O_3 (рис.76). Аналитико-дифракционное исследование частиц ромбоэдрической фазы выявило, что их картины электронной дифракции в зоне $[001]$ показывают сверхструктурное упорядочение (рис.77а) с тем же самым сверхструктурным вектором $\mathbf{q}=1/7\langle 210 \rangle$. Однако частицы ромбоэдрической фазы синтезированной при низкой температуре показывают дифракционные картины без присутствия двойников, в то время как частицы ромбоэдрической фазы синтезированной при температурах выше фазового превращения, всегда имеют двойниковую структуру (рис.72а). Второй главной особенностью частиц ромбоэдрической фазы, синтезированных при низкой температуре, является постоянство их состава, близкого к 1:6, независимо от исходного состава синтеза. В отличие от этого, как показано выше, основная масса частиц ромбоэдрической фазы синтезированной при высокой температуре имеет состав вблизи исходного состава синтеза.

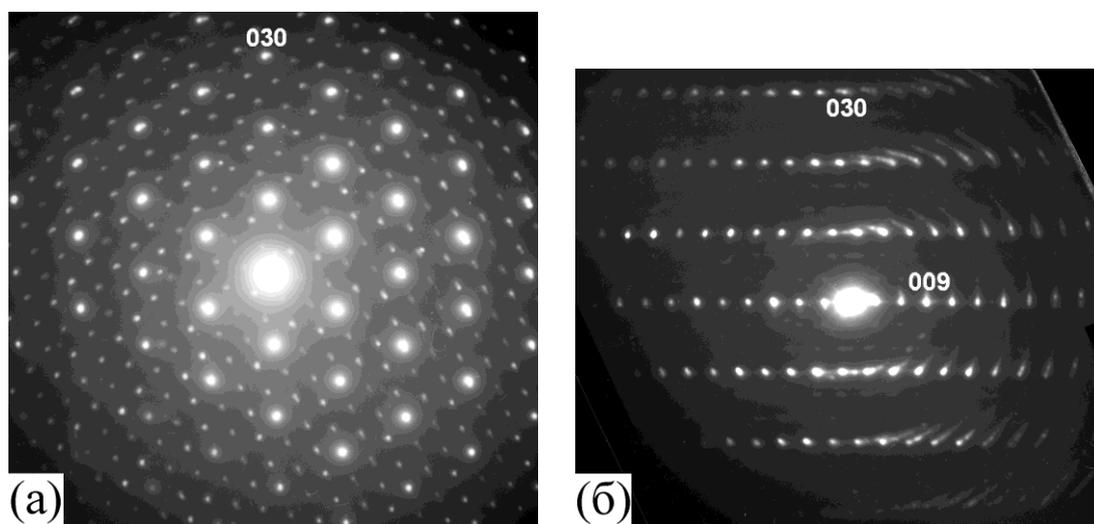


Рис.77. Картины электронной дифракции оксида бария-висмута состава (Ba:Bi) 1:6 с бездвойниковой структурой: (а) зона близкая к $[001]$, (б) зона $[100]$.

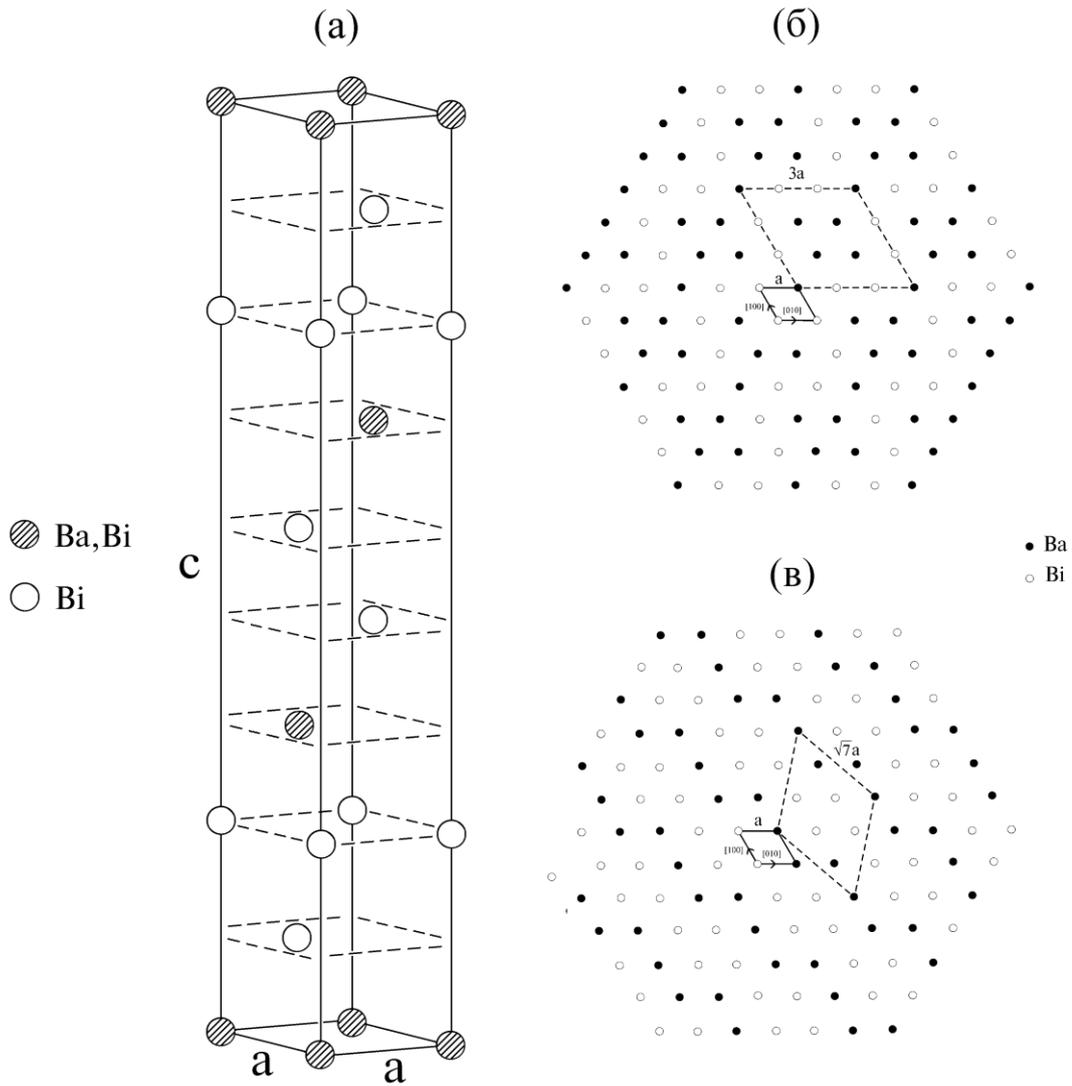


Рис.78. Элементарная гексагональная ячейка оксидов бария-висмута с симметрией $R\bar{3}m$ (а), схемы катионного упорядочения в совместных плоскостях бария и висмута в сверхъячейке оксидов бария-висмута состава (Ba:Bi) 5:22 (б) и 1:6 (в), которые соответствуют сверхструктурным отражениям на картинах электронной дифракции, показанным на рис.75 и 77. На рисунках (б) и (в) размеры элементарной ячейки (a - параметр элементарной гексагональной ячейки) и сверхъячейки обозначены, соответственно, сплошными и пунктирными линиями.

Постоянство картин электронной дифракции и состава позволяют сделать вывод о том, что дифракционные картины на рис.75 и 77 отвечают упорядоченным фазам с эмпирическим катионным составом Ba:Bi=2:9 и 1:6, соответственно. Исходя из векторов сверхструктурных отражений и данных катионного состава были построены сверхъячейки этих фаз на основе элементарной ромбоэдрической ячейки $R\bar{3}m$. В построенных сверхъячейках

присутствуют плоскости с упорядоченным расположением бария и висмута (рис.78), а не плоскости с позициями занятыми барием и висмутом совместно статистическим образом, как это предполагалось ранее. Число барий-висмутовых плоскостей в ромбоэдрической сверхячейке равно трем. Остальные шесть плоскостей, разбитые на три сдвоенные пары, являются чисто висмутовыми.

Катионные составы фаз с упорядоченными ячейками равны Ва:Ви=5:22 (0.227) и 3:18 (1:6), что очень близко или точно соответствует экспериментальным значениям Ва:Ви=2:9 (0.222) и 1:6. Размеры сверхячейки фазы Ва:Ви=5:22 равны $3a$ и c , фазы 1:6 - $\sqrt{7}a$ и c , где a и c – параметры элементарной ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке.

6.2.2. Оксид Ва:Ви=1:15 с ромбоэдрической ячейкой с симметрией

R3c ($R\bar{3}c$).

Новый оксид Ва:Ви=1:15 был открыт в процессе исследования фазовых соотношений в богатой висмутом области системы Ва-Ви-О реализующихся в атмосфере аргона. Он был обнаружен в образцах исходного состава 93.0 и 94.4 мол.% $ViO_{1.5}$ отожженных в аргоне при 430°C в течение 70 ч. Его состав Ва/Ви=0.066 установлен по данным элементного анализа в просвечивающем микроскопе, что соответствует эмпирическому формульному составу 1:15. Структура оксида 1:15 сохраняется при охлаждении до 20°C.

На картинах электронной дифракции оксида 1:15 было обнаружено наличие сверхструктурных отражений (рис.79), что предполагает упорядоченное расположение ионов бария и висмута в кристаллической структуре. При анализе симметрии дифракционных картин снятых вдоль различных направлений выявлено наличие уникальной оси 6-го порядка (рис.79а). Такую симметрию дифракционной картины может обеспечивать как ромбоэдрическая, так и гексагональная структура. Дело в том, что в стандартном режиме наблюдения дифракционной картины с выбранного поля ее симметрия определяется комбинацией элементов симметрии

кристаллической решетки и центра симметрии. Поэтому дифракционная картина ромбоэдрической фазы имеющей кристаллографическую ось 3-го порядка похожа на дифракционную картину гексагональной фазы имеющей ось симметрии 6-го порядка.

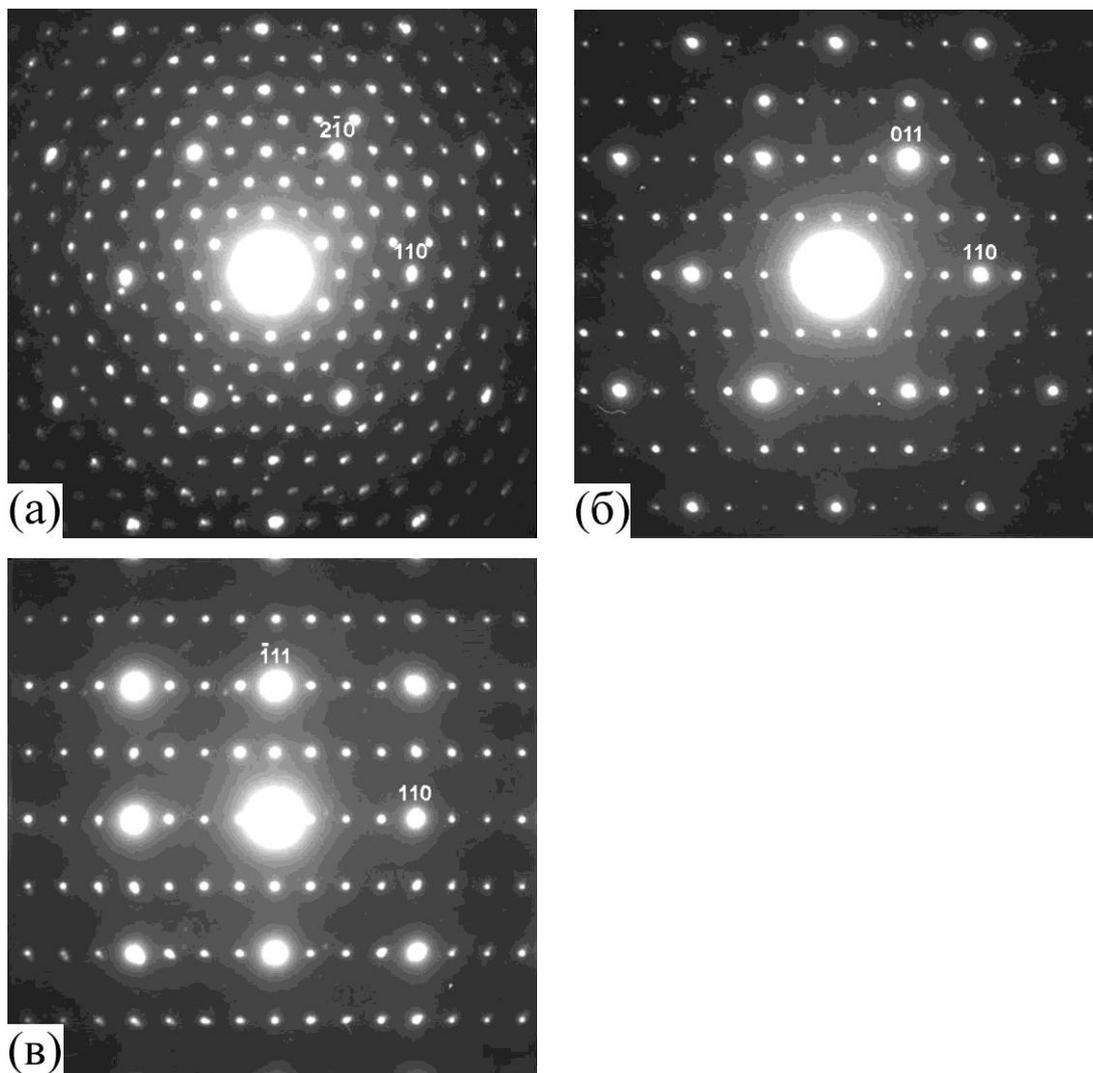


Рис.79. Картины электронной дифракции ромбоэдрического оксида бария-висмута состава Ва:Ви=1:15 с симметрией ячейки $R\bar{3}c$ ($R\bar{3}c$) в зоне $[001]$ (а), $[\bar{1}11]$ (б) и $[1\bar{1}2]$ (в). Сильные отражения обозначены в индексах элементарной ромбоэдрической ячейки.

Для выявления истинной симметрии оксида 1:15 были сняты порошковые рентгенограммы двух продуктов синтеза, содержащих оксид 1:15 (рис.80). Продукты синтеза оказались многофазными, содержащими наряду с фазой 1:15 ромбоэдрическую фазу симметрии $R\bar{3}m$ и барий-содержащий оксид $\alpha^* - \text{Bi}_2\text{O}_3$ со

структурой α - Bi_2O_3 . После учета линий ромбоэдрической фазы $R\bar{3}m$ и фазы α^* - Bi_2O_3 из рентгенограммы были выделены линии, принадлежащие только оксиду 1:15. В рамках гексагональной или ромбоэдрической симметрии был проведен их анализ с учетом приближенных значений межплоскостных расстояний соответствующих основным отражениям, измеренным на картинах электронной дифракции. Этот анализ выявил, что симметрия оксида 1:15 является ромбоэдрической. Также были определены точные значения параметров элементарной ячейки оксида 1:15 в гексагональной установке: $a=6.018$ и $c=4.070$ Å.

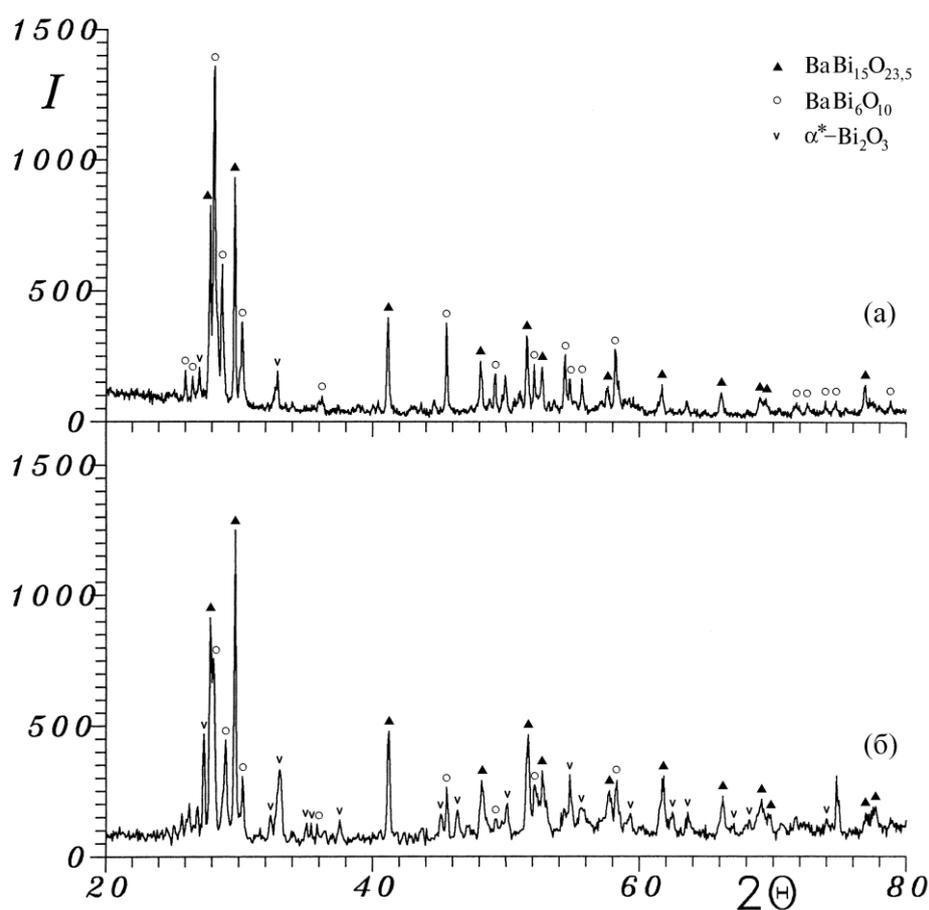


Рис.80. Рентгенограммы образцов оксидов бария-висмута, содержащих 93.0 (а) и 94.4(б) мол.% $\text{BiO}_{1.5}$, отожженных в атмосфере аргона при температуре 430°C в течение 70 ч.

Из картин электронной дифракции на рис.79 видно, что на них присутствуют сверхструктурные отражения с векторами $\frac{1}{4}[110]$ и $\frac{1}{2}[003]$ в индексах элементарной ромбоэдрической ячейки. Анализ основных и сверхструктурных отражений на дифракционных картинах в различных зонах

показывает, что они соответствуют законам погасания ромбоэдрической ячейки с симметрией $R3c$ (No.161) или $R\bar{3}c$ (No.167): $-h+k+l=3n$ для отражений с индексами hkl ; $-h+l=3n$, $l=2n$ для отражений $h\bar{h}l$; $l=3n$ для отражений hhl ; $l=6n$ для отражений $00l$. С учетом сверхструктуры параметры сверхъячейки ромбоэдрической фазы 1:15 равны $4a$ и $2c$. Ее объем равен 4084.88 \AA^3 .

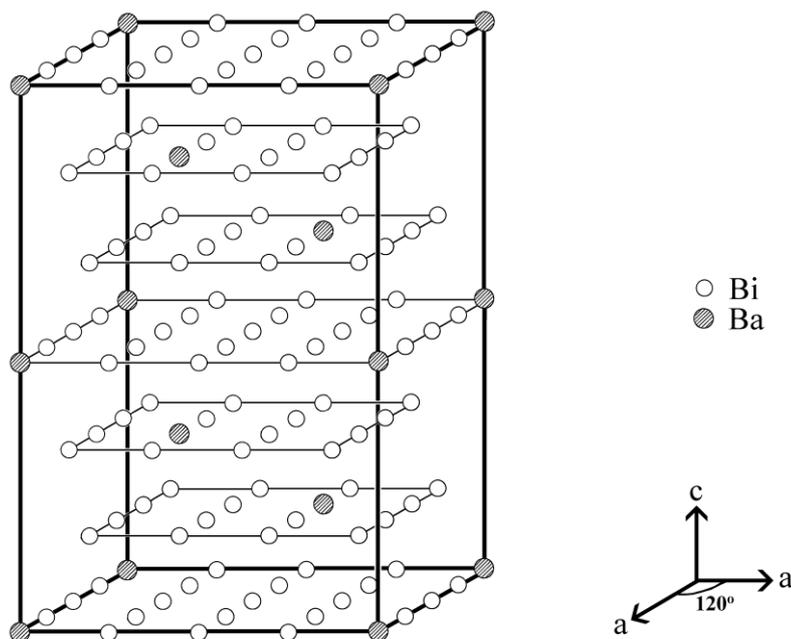


Рис.81. Схема структуры ромбоэдрического оксида бария-висмута состава (Ba:Bi) 1:15 с симметрией $R3c$ ($R\bar{3}c$).

В известных оксидах бария-висмута (все модификации Bi_2O_3 , BaBiO_3 и т.д.) на одну мольную единицу Bi_2O_3 приходится объем $82\text{-}84 \text{ \AA}^3$. В рассматриваемой ромбоэдрической сверхъячейке находится около 48 единиц Bi_2O_3 , что соответствует 96 катионным позициям. Это согласуется с тем, что превращение элементарной ромбоэдрической ячейки, содержащей 3 катионные позиции в сверхъячейку размерами $4a \times 4a \times 2c$ обеспечивает существование в последней 96 позиций для катионов. Сопоставление экспериментального состава ($\text{Ba}/\text{Bi}=0.066$) и возможных значений катионного состава выявляет точный состав фазы в виде целочисленного отношения $\text{Ba}:\text{Bi}=6:90$ (1:15). Так как для пространственной группы $R3c$ ($R\bar{3}c$) имеются позиции с фактором повторяемости, кратным 6, то можно утверждать, что сверхъячейка

ромбоэдрической фазы является катионно-упорядоченной, в которой барий и висмут занимают отдельные позиции.

Полученных данных, а именно, катионного состава и размера сверхъячейки достаточно для построения модели кристаллической структуры. Схема структуры фазы 1:15 представлена на рис.81. Структура включает шесть слоев. В крайних слоях и в среднем слое ионы бария расположены в вершинах и вблизи середин *c*-ребер ячейки. Слои смещены относительно друг друга на вектор $\langle \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0 \rangle$ вследствие наличия ромбоэдрической симметрии.

6.3. Оксиды бария-висмута со структурой α -, γ - и ε - Bi_2O_3 .

При исследовании фазовых соотношений в системе Ва-Вi-О при $p_{\text{O}_2}=0.21$ атм (воздух) составов близких к Bi_2O_3 были обнаружены барий-содержащие оксиды, которые имеют структуру наследующую структуру некоторых структурных модификаций этого оксида. В образцах, содержащих 97.44 мол.% $\text{BiO}_{1.5}$, синтезированных при температуре 740-750°C, были обнаружены оксиды усредненного состава Ва:Вi=1:39 и 1:46, структура которых наследует структуру известных модификаций α - и γ - Bi_2O_3 , соответственно.

Обнаружен также новый оксид усредненного состава Ва:Вi=1:40 обозначенный как ε^* - Bi_2O_3 , структура которого не имеет аналогов в литературе. Обнаружение этого оксида позволяет предположить о существовании новой модификации оксида висмута ε - Bi_2O_3 .

В литературе принято обозначать оксиды с малым содержанием другого элемента содержащего в какой-либо модификации Bi_2O_3 в виде формулы этой модификации со звездочкой: α^* -, γ^* - и ε^* - Bi_2O_3 . Присутствие бария в исследованных оксидах подтверждается их элементным анализом в просвечивающем электронном микроскопе (рис. 82).

В процессе анализа образцов, синтезированных в разных условиях, обнаружено (табл. 6), что на формирование оксидов α^* -, γ^* - и ε^* - Bi_2O_3 играет роль атмосфера синтеза: окислительная, реализуемая при использовании исходных компонентов ВаО₂ или Ва(НО₃)₂ и Bi_2O_3 , или восстановительная с

использованием BaCO_3 и Bi_2O_3 , а также материал тигля, в котором проводится синтез: алунд (Al_2O_3) или платина, которая, как известно, обладает каталитической активностью. При использовании алундовых тиглей в восстановительной атмосфере формируется оксид $\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$, а в окислительной - $\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ и $\varepsilon^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ в качестве примеси. В платиновом тигле в восстановительной атмосфере формируется главным образом $\gamma^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ и частично $\varepsilon^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$, а в окислительной атмосфере - главным образом $\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ и частично $\varepsilon^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$.

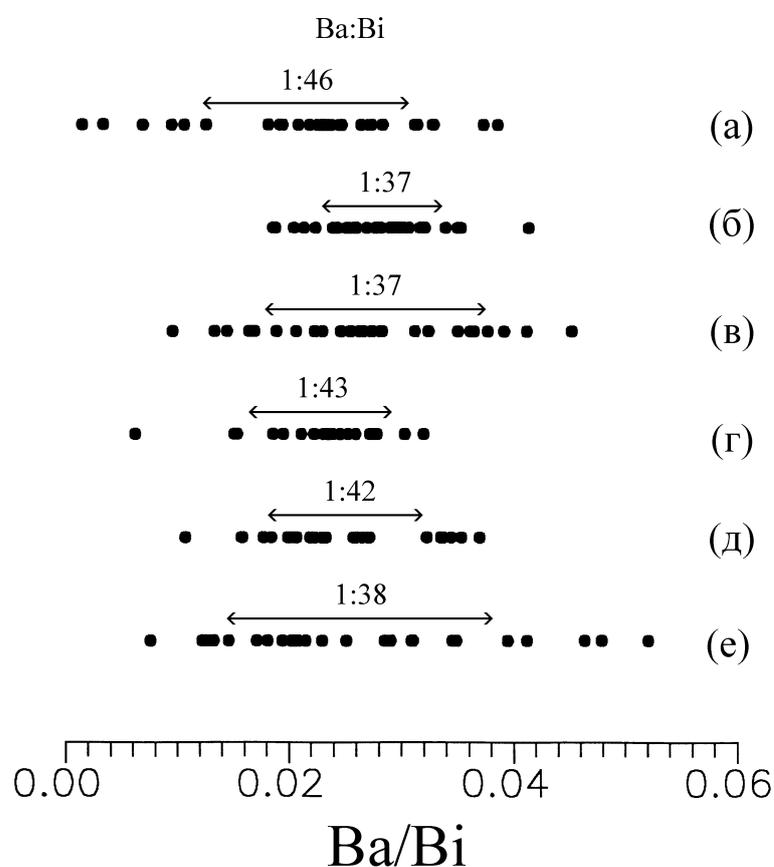
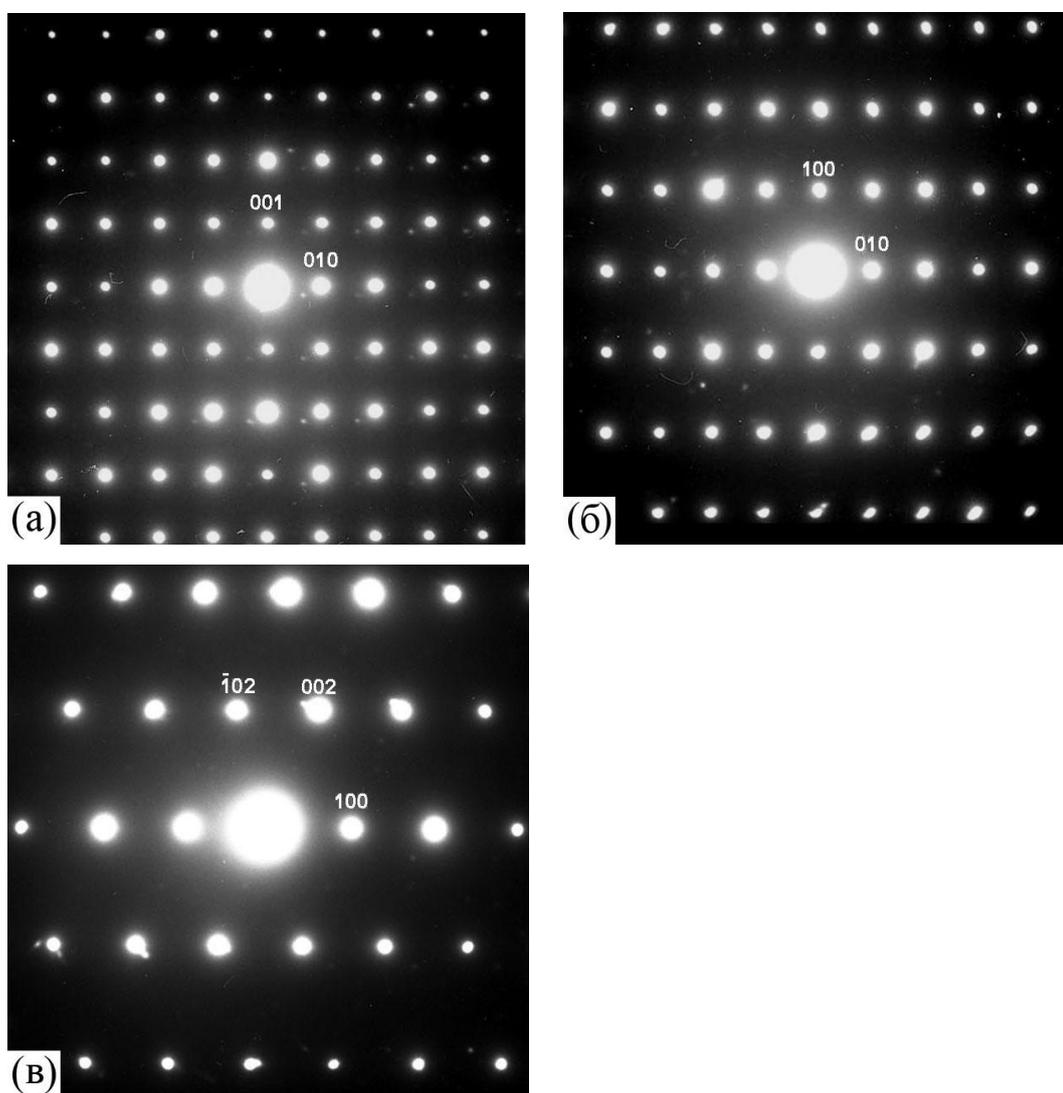


Рис.82. Данные элементного анализа частиц оксида бария-висмута с кубической $\gamma^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (а), триклинной $\varepsilon^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (б, г) и моноклинной $\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (в, д, е) структурой, обнаруженных в образцах 1 (а, б), 2 (в, г), 3(д), 4(е) (табл.6). Стрелками показан интервал среднеквадратичного отклонения целочисленного отношения Ba:Bi.

Таблица 6.

Состав и структура оксидов висмута Bi_2O_3 , легированных барием.

№ образца	Условия синтеза				Структура оксида	Состав фазы Ва/Ві		Состав оксида (Ва:Ві)
	исходное вещество	T, °C	τ , ч	тигель		Ва/Ві	мол.% ВаО	
1	BaCO_3	740	120	Pt	$\gamma^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.022	2.15	1:46
					$\varepsilon^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.028	2.72	1:37
2	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	740	94	Pt	$\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.027	2.63	1:37
					$\varepsilon^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.023	2.25	1:43
3	BaCO_3	750	24	Al_2O_3	$\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.024	2.34	1:42
4	BaO_2	740	51	Al_2O_3	$\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.026	2.53	1:38

Рис.83. Картины электронной дифракции моноклинной оксида $\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ катионного состава Ва/Ві = 0.027 вдоль оси зоны [100] (а), [001] (б) и [010] (в).

На рис.83 представлены картины электронной дифракции оксида $\alpha^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ с моноклинной структурой. На них присутствуют только отражения известной

моноклинной ячейки с симметрией $P2_1/c$ и параметрами $a \approx 5.85$, $b \approx 8.15$, $c \approx 7.50$ Å, $\beta \approx 113^\circ$. Как видно из рис.83, сверхструктурных отражений на дифракционных картинах не наблюдается. Вид картин электронной дифракции оксида γ^* - Bi_2O_3 в различных зонах т подтверждает кубическую симметрию с законом погасания индексов $h+k+l=2n$ (объемноцентрированная ячейка) и также не показывает наличия сверхструктурных отражений (рис.84). Оценочное значение параметра ячейки $a \approx 10.27$ Å.

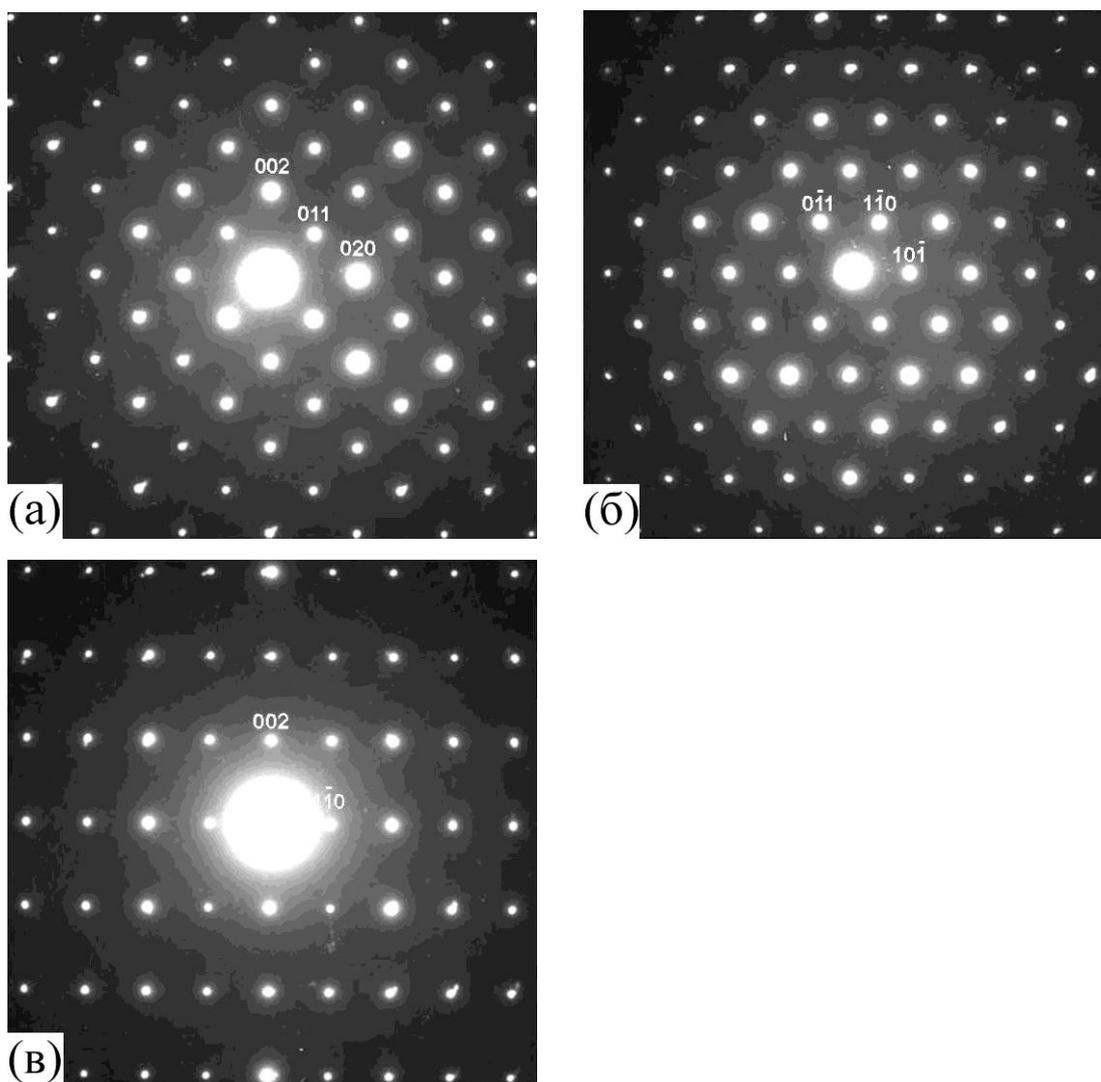


Рис.84. Картины электронной дифракции кубического оксида γ^* - Bi_2O_3 катионного состава $\text{Ba/Bi} = 0.022$ вдоль оси зоны $[100]$ (а), $[111]$ (б), $[110]$ (в).

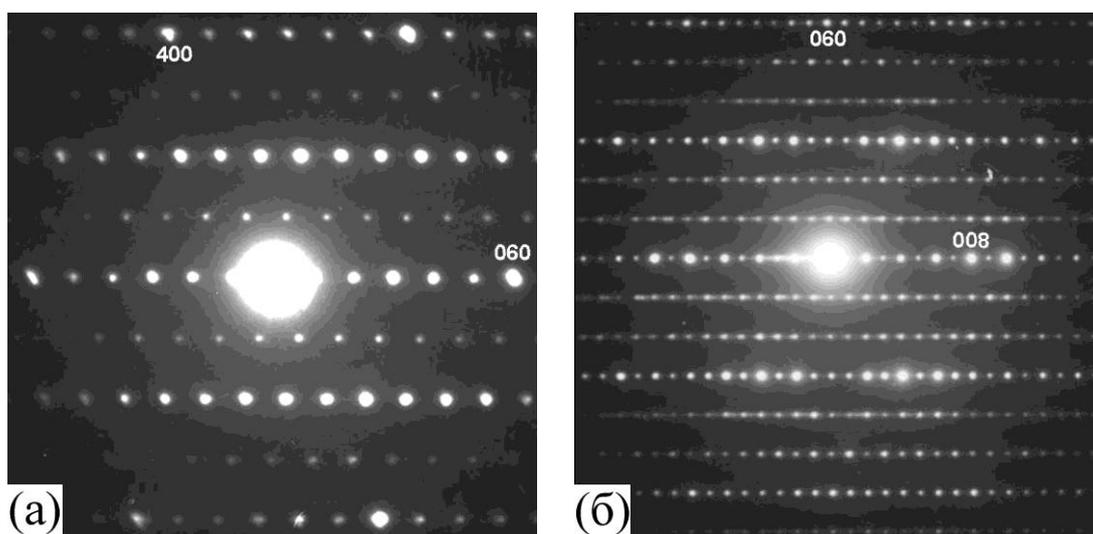


Рис.85. Картины электронной дифракции триклинного оксида ϵ^* - Bi_2O_3 катионного состава $\text{Ba/Bi} = 0.028$ перпендикулярно (а) и вдоль (б) развитой поверхности частиц. Ось зоны: (а) $[001]$, (б) $[100]$.

При электронно-микроскопическом исследовании обнаружено, что частицы оксида ϵ^* - Bi_2O_3 имеют резко выраженную пластинчатую форму. На рис.85 представлены характерные для них картины электронной дифракции вдоль направлений: перпендикулярно (а) и параллельно (б) развитой поверхности частиц. Картина на рис.85б демонстрирует наличие направления с максимальной плотностью дифракционных пятен, указывающего на то, что структура является анизотропной и слоистой вдоль этого направления. Измерения углов между всеми направлениями, которые могут быть приняты в качестве осевых, обнаруживают, что они взаимно не перпендикулярны. Это указывает на триклинную структуру оксида ϵ^* - Bi_2O_3 . Оценка параметров кристаллической ячейки по дифракционным картинам на рис.85 дает следующие значения $a \approx 7.12$, $b \approx 11.27$, $c \approx 24.34 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 90$, $\beta \approx 90$, $\gamma \approx 114^\circ$.

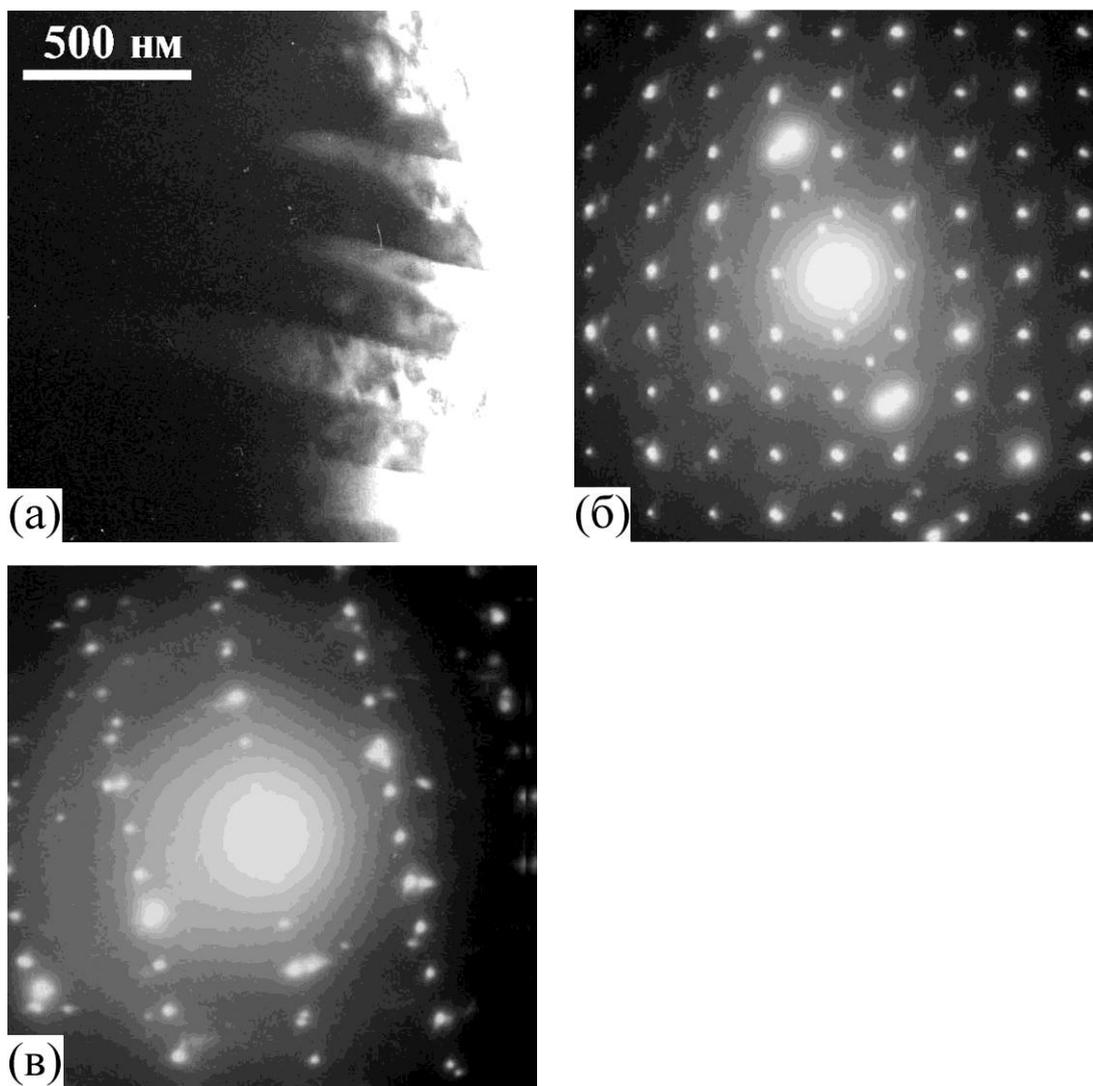


Рис.86. Электронно-микроскопическое изображение (а) и картины электронной дифракции, демонстрирующие одновременное присутствие в частице кристаллитов кубического γ^* - Bi_2O_3 (б) и триклинного (в) оксида ϵ^* - Bi_2O_3 .

В процессе электронно-микроскопического исследования образца 1 (табл.6) обнаружены частицы с полосчатой структурой, состоящие из чередующихся кристаллитов (рис.86а). Установлено, что полосчатая структура сформирована из чередующихся кристаллитов кубического и триклинного оксидов, т.к. при наклонах частиц можно было выявить картины электронной дифракции, характерные для кубического оксида γ^* - Bi_2O_3 (рис.86б) и триклинного ϵ^* - Bi_2O_3 (рис.86в). Это наблюдение указывает, что структуры оксидов γ^* - Bi_2O_3 и ϵ^* - Bi_2O_3 обладают определенным кристаллографическим сходством, что позволяет образованию материала, состоящего из их чередующихся кристаллитов с

сопряженными границами. Вероятно, что структура показанная на рис.86а образовалась вследствие спинодального распада высокотемпературного оксида.

6.4. О термической устойчивости Vi_2O_3 .

Согласно литературным данным оксид висмута Vi_2O_3 существует в различных модификациях: α , β , γ и δ (см. главу 1). Картина перехода Vi_2O_3 из одной модификации в другую является довольно сложной и зависит от направления изменения температуры (нагрев или охлаждение), а также от конечной температуры, до которой нагревался Vi_2O_3 и скорости охлаждения. В литературе считается, что кислородное содержание модификаций Vi_2O_3 одинаково. Однако, наличие зависимости переходов из одной модификации в другую от кинетических параметров температурной обработки заставляет предположить участие кислорода во взаимных превращениях модификаций Vi_2O_3 . В частности, модификации α , β , γ и δ - Vi_2O_3 могут различаться по содержанию кислорода. Очевидно, что такое различие очень мало, т.к. оно не фиксируется стандартным методом масс-гравиметрического анализа при наблюдениях фазовых превращений.

Одним из возможных и доступных в нашей работе методов изменения кислородного содержания является т.н. отжиг в динамическом вакууме, когда образец нагревается в условиях постоянной откачки вакуумным насосом. В наших условиях откачка производилась форвакуумным насосом, обеспечивающим остаточное давление кислорода $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-2}$ мм рт.ст. Для проведения этого эксперимента использовался оксид Vi_2O_3 , структура которого при комнатной температуре (модификация α - Vi_2O_3) является моноклинной. После отжига в динамическом вакууме при температуре 800°C в течение нескольких часов и охлаждения до комнатной температуры образец исследовался в просвечивающем электронном микроскопе. Это исследование выявило наличие в продукте отжига частиц оксида модификации γ - Vi_2O_3 , картины электронной дифракции которых представлены на рис.87.

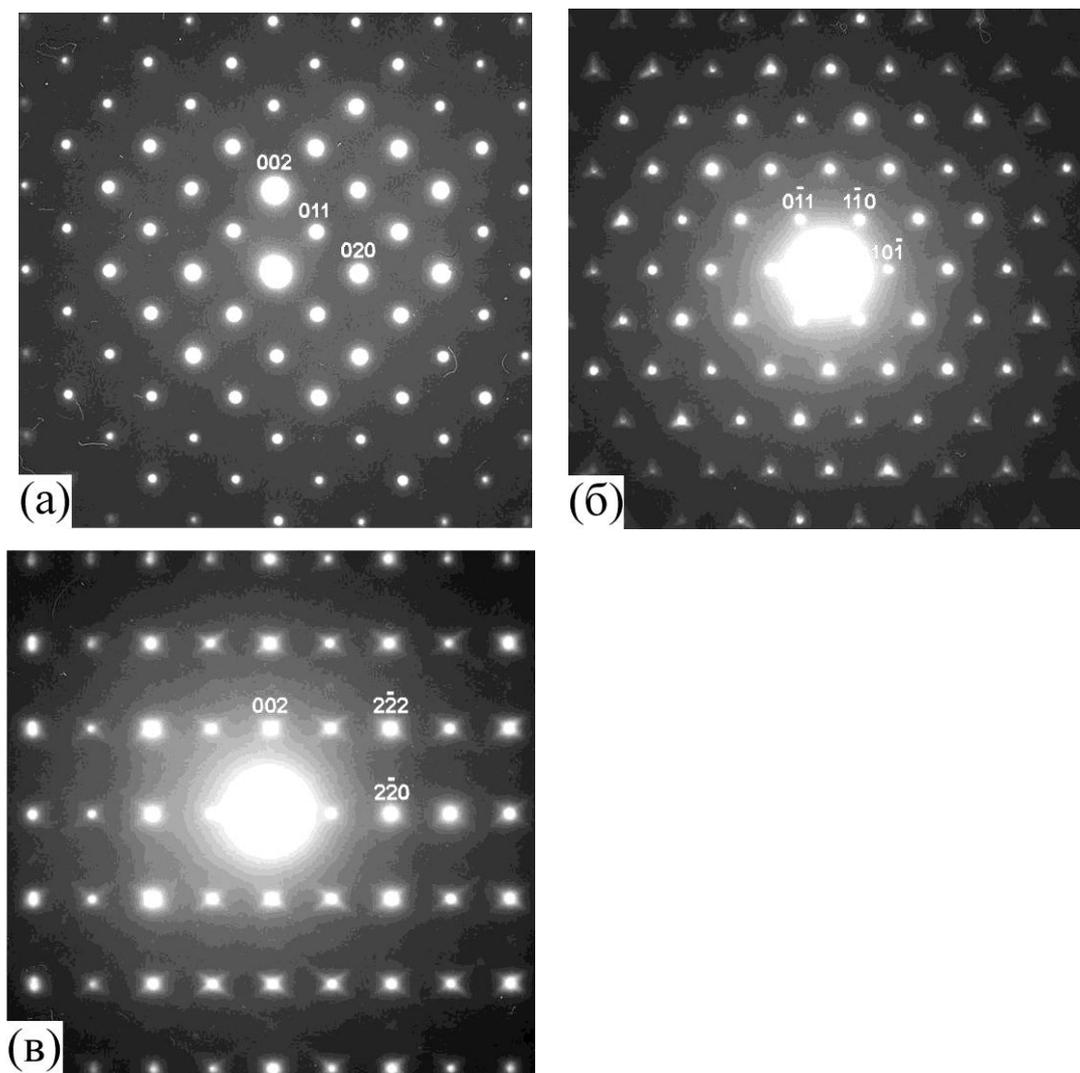


Рис.87. Картины электронной дифракции частиц оксида $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, обнаруженных в продукте отжига оксида Bi_2O_3 в динамическом вакууме.

На дифракционной картине в зоне $[110]$ (рис.87в) видны тяжи вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, что указывает на наличие в структуре пластинчатых дефектов или кристаллитов с некогерентными границами по плоскостям $\{111\}$. Из результатов динамического отжига следует, что модификация $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является кислорододефицитной по отношению к $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

При вакуумном отжиге оксида Bi_2O_3 обнаружены также частицы другой фазы, известной из литературы как оксид $\text{Bi}_2\text{O}_{2.3-2.4}$ [68]. Как видно из этой формулы, оксид $\text{Bi}_2\text{O}_{2.3-2.4}$ имеет кислородное содержание значительно меньшее чем у Bi_2O_3 . Оксид имеет сильно анизотропную структуру. При наблюдении картин электронной дифракции в зоне $[001]$ (рис.88) обнаружено наличие

сверхструктурных отражений, ориентированных вдоль одного направления [110]. Их существование вероятно обусловлено упорядоченным расположением кислородных вакансий в структуре оксида $\text{Bi}_2\text{O}_{2.3-2.4}$. Однонаправленная ориентация сверхструктурных отражений указывает, что истинная структура оксида $\text{Bi}_2\text{O}_{2.3-2.4}$ является ромбической, а не тетрагональной, как это предполагается в известных литературных и кристаллографических базах данных.

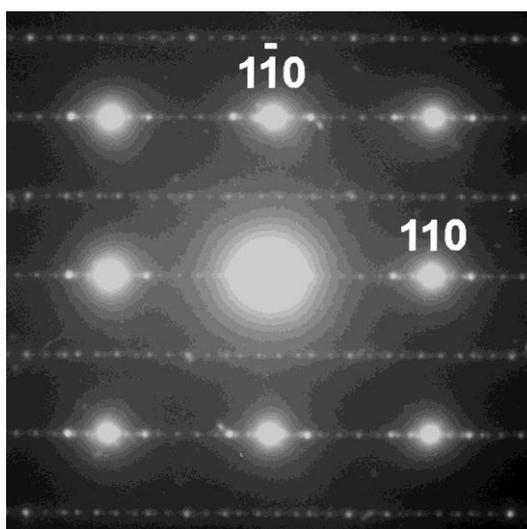


Рис.88. Картина электронной дифракции в зоне [001] частиц тетрагонального оксида $\text{Bi}_2\text{O}_{2.3-2.4}$, обнаруженных в продукте отжига оксида Bi_2O_3 в динамическом вакууме.

Таким образом, результаты отжига оксида Bi_2O_3 в динамическом вакууме указывают на возможность ухода из него кислорода, и могут свидетельствовать о том, что кислород участвует в его фазовых превращениях.

6.5. Выводы к Главе 6.

1. Результаты электронно-микроскопического исследования оксидов системы Ba-Bi-O из области составов 80-100 мол.% $\text{BiO}_{1.5}$ вблизи оксида Bi_2O_3 выявили существование новых фаз с неперовскитовой структурой: составов (Ba:Bi) 2:9, 1:6 и 1:16, имеющих ромбоэдрическую симметрию кристаллической структуры, и фазы состава 1:40 имеющей триклинную симметрию.

2. Картины электронной дифракции фаз 2:9, 1:6 и 1:16 демонстрируют наличие сверхструктурных отражений, что указывает на катионно-упорядоченную структуру этих фаз.

3. Обнаружено, что при небольшом содержании бария до $\text{Ba/Bi} \approx 0.03$ барий-содержащие оксиды наследуют структуры известных форм оксидов висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При отжиге $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в условиях динамического вакуума формируется вначале $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, что указывает на кислорододефицитность $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ по отношению к $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а затем формируется оксид $\text{Bi}_2\text{O}_{2.3-2.4}$ с малым содержанием кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Общий итог работы заключается в том, что применение просвечивающей электронной микроскопии для исследования оксидов систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O позволило выявить истинную картину фазовых соотношений в этих системах, обнаружить существование и исследовать структуру большого числа упорядоченных соединений дискретного катионного и анионного составов. Данный опыт использования просвечивающей электронной микроскопии является пионерским в мировой практике исследования фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм. Результаты исследований опровергли известные представления о существовании в этих системах широких областей твердых растворов переменного состава с катионно-разупорядоченной структурой.

Можно предположить, что применение просвечивающей электронной микроскопии, обладающей высокой чувствительностью к детектированию сверхструктурных отражений и высокой разрешающей способностью, для исследования других гетеровалентных металл-оксидных систем с элементом переменной валентности, в частности купратных сверхпроводящих систем, также может привести к принципиальному пересмотру известных представлений о структуре соединений этих систем.

Результаты исследований систем Ва-Vi-O и К-Ва-Vi-O позволяют сформулировать следующие основные выводы:

1) В системе Ва-Vi-O в богатой барием области (20-50 мол.% $\text{ViO}_{1.5}$) обнаружено 14 новых дискретных перовскитовых фаз с упорядоченной структурой эмпирических составов Ва:Vi=13:4, 19:6, 25:8, 3:1, 11:4, 21:8, 5:2, 21:10, 9:4, 2:1, 9:5, 3:2, 4:3, 5:4. В области богатой висмутом (50-80 мол.% $\text{ViO}_{1.5}$) обнаружено 13 новых перовскитовых фаз составов Ва:Vi=7:8, 9:11, 4:5, 7:9, 3:4, 2:3, 3:5, 1:2, 2:5, 4:11, 1:3, 4:13, 1:4.

2) Обнаружено, что на основе перовскита ВаViO_3 существуют кислорододефицитные фазы ВаViO_{3-x} , которые могут быть получены нагреванием или электронным облучением ВаViO_3 в колонне электронного

микроскопа. Состав фаз может быть аппроксимирован формулой $\text{Ba}_{2n}\text{Vi}^{3+}_{n+1}\text{Vi}^{5+}_{n-1}\text{O}_{6n-1}$. Картины электронной дифракции фаз при $n=2, 3, 4$ указывают, что их кристаллические решетки содержат упорядоченное расположение кислородных вакансий.

3) Методом высокоразрешающей электронной микроскопии проведено исследование структуры богатых висмутом перовскитоподобных оксидов системы Ва-Vi-O. Обнаружено, что структура оксидов состава Ва:Vi=4:5, 2:3, 1:2 является анизотропной с ярко выраженным двумерным характером структуры. Структура оксидов содержит перовскитовые ячейки и сдвоенные висмут-кислородные слои с ориентацией (001), сдвинутые друг относительно друга на вектор $\frac{1}{2}[111]$. В этой группе оксидов обнаружено также дополнительное упорядочение, связанное с существованием блочной (островковой) структуры перовскитового слоя между сдвоенными висмут-кислородными плоскостями. В структуре оксидов Ва:Vi=7:8, 3:4, 3:5 присутствует блочная структура со сдвигом вдоль кристаллографической плоскости с большими индексами. В структуре оксидов Ва:Vi=2:5, 4:11, 4:13 блочная структура имеет трехмерный характер, в связи с этим оксиды состава 2:5 и 4:11 имеют квазиизотропную псевдокубическую структуру, а состава 4:13 – истинно кубическую структуру. Проведена расшифровка структуры оксида 4:13 методом трехмерной реконструкции электрического потенциала, с использованием фазовой информации содержащейся в электронно-микроскопических изображениях высокого разрешения.

4) Обнаружено, что в системе Ва-Vi-O оксиды с кажущейся структурой твердого раствора, т.е. не показывающие на дифракционных картинах сверхструктурных отражений, формируются в областях двухфазного равновесия богатых барием оксидов с перовскитоподобной структурой и перовскита BaViO_3 . Структура этих оксидов состоит из когерентно сросшихся кристаллитов двух разных фаз размерами в несколько нанометров. При приближении состава оксида к точному составу богатого барием оксида на картинах электронной дифракции происходит сначала появление, а затем усиление интенсивности

сверхструктурных отражений, характерных для этого дискретного оксида, связанное с укрупнением размеров его кристаллитов в двухфазной среде. Полученный результат указывает, что природа оксидов со структурой твердого раствора, широко распространенных в гетеровалентных металл-оксидных системах, и многих других системах, является, вероятно, двухфазной. Среди таких оксидов важное место занимают высокотемпературные оксидные сверхпроводники.

5) Выдвинута гипотеза о том, что двухфазное состояние высокотемпературных оксидных сверхпроводников, включая и сверхпроводники системы K-Ba-Vi-O, о котором свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные, является результатом синтеза в условиях, когда одновременно формируются сверхпроводящая фаза с металлическим типом проводимости в нормальном состоянии и примесная полупроводниковая. Эти фазы принадлежат одному гомологическому ряду оксидов и имеют близкое кристаллографическое сходство, что дает возможность их кристаллитам, имеющим нанометровые размеры, когерентно сращиваться. Аналогично предположено, что перовскитовые манганиты с колоссальным эффектом магнитосопротивления состоят из нанометровых кристаллитов ферромагнитной (металлической) и антиферромагнитной (полупроводниковой) фаз, что является необходимым условием для существования этого эффекта. Двухфазное состояние оксидов маскирует истинную кристаллическую структуру входящих в них фаз. Из данной работы следует, что решение проблемы двухфазности заключается в тщательном исследовании фазовых равновесий и поиске таких условий синтеза, при которых будет формироваться преимущественно одна фаза. Методикой, которая позволяет контролировать реализацию таких условий, является просвечивающая электронная микроскопия, она детектирует появление и динамику интенсивности сверхструктурных отражений.

6) Обнаружены 4 несверхпроводящих фазы ряда $\text{KVa}_{m-1}\text{Vi}_{m+n}\text{O}_y$ составов K:Ba:Vi=1:4:7, 1:3:6, 1:4:8 и 1:5:11 с упорядоченной перовскитоподобной

структурой, полученных методом твердофазного синтеза. Характер сверхструктурных отражений указывает, что фазы 1:4:7, 1:3:6, 1:4:8 имеют слоистые двумерные структуры, а фаза 1:5:11 - трехмерную.

7) Исследована структура и состав КВаВиО-оксидов с перовскитовой структурой, полученных электролизом расплава системы КОН-Ва(ОН)₂-Ви₂О₃ в широком диапазоне соотношения Ва/Ви, различных температурах и времени электролиза. Выделены 4 группы несверхпроводящих и сверхпроводящих оксидов, различающихся составом и вектором сверхструктурных отражений q (в единицах ячейки кубического перовскита) на картинах электронной дифракции. Три группы несверхпроводящих оксидов демонстрируют следующие вектора сверхструктурных отражений: 1) $q=1/5[002]$ при (К+Ва)/Ви=1.25-1.65; 2) $q=1/2[110]$ при (К+Ва)/Ви=1.1-1.25; 3) $q=1/2[111]$ при Ва/Ви=0.70-0.95. Группа сверхпроводящих оксидов показывает: 1) отсутствие сверхструктурных отражений при Ва/Ви=0.40-0.70 или 2) наличие $q=1/2[001]$ вблизи состава К_{0.4}Ва_{0.6}ВиО₃. Получены данные указывающие на существование дискретного ряда сверхпроводящих фаз К_nВа_mВи_{m+n}О_y. Обнаружено, что при облучении электронами в колонне электронного микроскопа происходит изменения структуры и фазового состава оксидов, различные для каждой группы оксидов.

8) Методом высокого разрешения проведена расшифровка структуры сверхпроводящего КВаВиО-оксида с вектором сверхструктуры $q=1/2[001]$. Показано, что природа этой сверхструктуры связана с упорядочением ионов бария и калия, что придает структуре оксида слоистый характер вдоль направления [001]. Данный результат снимает кристаллографическое противопоставление висмутатного и купратного класса высокотемпературных сверхпроводников, и, следовательно, указывает на существование единого механизма высокотемпературной сверхпроводимости немагнитной природы.

9) Проведено электронно-микроскопическое исследования оксидов системы Ва-Ви-О из области составов 80-100 мол.% ВиО_{1.5} вблизи оксида Ви₂О₃. Обнаружены новые фазы с неперовскитовой структурой: составов (Ва:Ви) 2:9, 1:6 и 1:16, имеющие ромбоэдрическую симметрию структуры, и состава 1:40

имеющей триклинную симметрию, что указывает на существование новой формы оксида висмута $\epsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с триклинной структурой. Картины электронной дифракции фаз 2:9, 1:6 и 1:16 демонстрируют наличие сверхструктурных отражений, что указывает на катионно-упорядоченную структуру этих фаз. Обнаружено, что при небольшом содержании бария до $\text{Ba}/\text{Bi} \approx 0.03$ барийсодержащие оксиды наследуют структуры известных форм оксидов висмута $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. При отжиге $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ в условиях динамического вакуума формируется вначале $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, что указывает на кислорододефицитность $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ по отношению к $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, а затем формируется оксид $\text{Bi}_2\text{O}_{2.3-2.4}$ с большой кислородной дефицитностью.

Автор выражает глубокую благодарность заведующей лабораторией химических основ технологии сложных оксидов Института физики твердого тела РАН Любови Александровне Клинковой за приглашение участвовать в чрезвычайно интересной работе по исследованию высокотемпературных сверхпроводников и затем за возможность в течение более 10 лет с энтузиазмом проводить с ней совместные исследования. Автор благодарен заведующему лабораторией просвечивающей электронной микроскопии Института проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН Игорю Ивановичу Ходосу за поддержку при выполнении диссертационной работы. С большой теплотой автор вспоминает о коротком, но очень плодотворном, сотрудничестве с профессором Университета Антверпена (Бельгия) Северином Амелинксом, одним из наиболее известных в мире специалистом в области теории и практики применения просвечивающей электронной микроскопии для исследования материалов, к сожалению, недавно ушедшим из жизни.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aurivillius B. An X-ray investigation of the systems $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-O}$ (Mixed oxides with a defect oxygen lattice). *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **16A**, 1-13 (1943).
2. Itoh M., Sawada T., Liang R., Kawaji H., Nakamura T. Oxygen-deficient and ordered perovskite-type solid-solution system $\text{Ba}_{1+x}\text{Bi}_{1-x}\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $3.00 \geq y \geq 2.75$). *J. Solid State Chem.* **87**, 245-249 (1990).
3. Pei S., Jorgensen J.D., Dabrowski B., Hinks D.G., Richards D.R., Mitchell A.W., Newsam J.M., Sinha S.K., Vaknin D., Jacobson A.J. Structural phase diagram of the $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ system. *Phys. Rev. B* **41**, 4126-4141 (1990).
4. Клинкова Л.А. Единый гомологический ряд оксидов в А-В-О системе (А=Ca, Sr, Ba, La, Y; В=Cu, Bi, Tl, Pb). *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* **6**, 1-18 (1993).
5. Клинкова Л.А. О природе сверхструктуры псевдокубических оксидов системы К-Ва-Ві-О. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* **7**, 418-426 (1994).
6. Shuk P., Wiemhöfer H.-D., Guth U., Göpel W., Greenblatt M. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 . *Solid State Ionics* **89**, 179-196 (1996).
7. Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H., Aldinger F. Bismuth based oxide electrolytes – structure and ionic conductivity. *J. European Ceramic Soc.* **19**, 1801-1826 (1999).
8. Kharton V.V., Naumovich E.N., Yaremchenko A.A., Marques F.M.B. Research on the electrochemistry of oxygen ion conductors in the former Soviet Union. IV. Bismuth oxide-based ceramics. *J. Solid State Electrochem.* **5**, 160-187 (2001).
9. Goodenough J.B. Oxide-ion electrolytes. *Ann. Rev. Mater. Res.* **33**, 91-128 (2003).
10. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction. *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1233-1314 (2004).

11. Immovilli S., Morten B., Prudenziati M., Gualtieri A., Bersani M. Interactions between bismuth oxide and ceramic substrates for thick film technology. *J. Mat. Res.* **13**, 1865-1874 (1998).
12. Bohannan E.W., Janes C.C., Shumsky M.G., Barton J.K., Switzer J.A. Low-temperature electrodeposition of the high-temperature cubic polymorph of bismuth(III) oxide. *Solid State Ionics* **131**, 97-107 (2000).
13. Zeng Y., Lin Y.S. Oxygen permeation and oxidative coupling in yttria doped bismuth oxide membrane reactor. *J. Catalysis* **193**, 58-64 (2000).
14. Shao Z.P., Cong Y., Xiong G.X., Sheng S.S., Yang W.S. Perovskite-type B-site Bi-doped ceramic membranes for oxygen separation. *Chinese Science Bull.* **45**, 889-893 (2000).
15. Lee T.H., Yang Y.L., Jacobson A.J. Electrical conductivity and oxygen permeation of Ag/BaBi₈O₁₃ composites. *Solid State Ionics* **134**, 331-339 (2000).
16. Shao Z.P., Xiong G.X., Yang W.S. Progress in bismuth-contained mixed conducting oxide membranes. *J. Inorg. Materials* **16**, 23-31 (2001).
17. Leontie L., Caraman M., Alexe M., Harnagea C. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. *Surface Science* **507-510**, 480-485 (2002).
18. Xia C.R., Zhang Y., Liu M.L. Composite cathode based on yttria stabilized bismuth oxide for low-temperature solid oxide fuel cells. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 901-903 (2003).
19. Huang C.C., Fung K.Z. Effect of water/water vapor on microstructure and phase stability (Y_{0.25}Bi_{0.75})₂O₃ solid electrolytes. *J. Mat. Res.* **18**, 2624-2632 (2003).
20. Sillen L.G. X-ray studies of bismuth trioxide. *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **12A**, 1-15 (1937).
21. Sillen, L.G. The crystal structure of monoclinic α -Bi₂O₃. *Naturwissenschaften* **28**, 206-207 (1940).
22. Sillen, L.G., Crystal structure of monoclinic α -Bi₂O₃. *Zeitschrift für Kristallographie A* **103**, 274-290 (1941).

23. Schumb W.C., Rittner E.S. Polymorphism of bismuth trioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1055-1060 (1943).
24. Aurivillius B., Sillen L.G. Polymorphy of bismuth trioxide. *Nature* **155**, 305-306 (1945).
25. Gattow G., Schröder H. Die Kristallstruktur der hochtemperaturmodifikation von Wismut (III)-oxid (δ - Bi_2O_3). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **318**, 176-189 (1962).
26. Levin E.M., Roth R.S. Polymorphism of bismuth sesquioxide. *J. Research of the National Bureau of Standards – A. Phys. and Chem.* **68**, 189-206 (1964).
27. Завьялова А.А., Имамов Р.М. К вопросу о кубической структуре δ - Bi_2O_3 . *Кристаллография* **14**, 331-333 (1969).
28. Gattow G., Schutze D. Über ein Wismut(III)-oxid mit höherem sauerstoffgehalt (β -modifikation). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **328**, 44-68 (1964).
29. Malmros G. Crystal structure of α -bismuth trioxide. *Acta Chemica Scandinavia* **24**, 384-396 (1970).
30. Aurivillius B., Malmros G. Crystal structure of β - Bi_2O_3 . *Trans. Royal Inst. Technol.* No. 291, 3 (1972).
31. Завьялова А.А., Имамов Р.М. Особенности кристаллических структур оксидов висмута. *Журнал структурной химии* **13**, 869-873 (1972).
32. Фомченков Л.П., Майер А.А., Грачева Н.А. Полиморфизм окиси висмута. *Известия АН СССР. Неорганические материалы* **10**, 2020-2023 (1974).
33. Medernach J.W. On the structure of evaporated bismuth oxide thin films. *J. Solid State Chem.* **15**, 352-359 (1975).
34. Medernach J.W., Martin R.C. Optical properties and stoichiometry of evaporated bismuth oxide thin films. *J. Vacuum Sci. Technol.* **12**, 63-66 (1975).
35. Malmros G., Thomas J.O. Least squares refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitomer. *J. Appl. Cryst.* **10**, 7-11, (1977).

36. Cheetham A.K., Taylor J.C. Profile analysis of powder neutron diffraction data: its scope, limitations, and applications in solid state chemistry. *J. Solid State Chem.* **21**, 253-275 (1977).
37. Medernach J.W., Snyder R.L. Powder diffraction patterns and structure of the bismuth oxides. *J. American Ceramic Soc.* **61**, 494-497 (1978).
38. Harwig H. A., Weenk J.W. Phase relations in bismuth sesquioxide. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **444**, 167-177 (1978).
39. Harwig H.A. On structure of bismuth sesquioxide: the α , β , γ , and δ -phase. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **444**, 151-166 (1978).
40. Harwig H.A., Gerards A.G. The polymorphism of bismuth sesquioxide. *Thermochimica Acta* **28**, 121-131 (1979).
41. Oniyama E., Wahlbeck P.G. Phase equilibria in the bismuth-oxygen system. *J. Physical Chem. B* **102**, 4418-4425 (1998).
42. Ivanov S.A., Tellgren R., Rundlöf H., Orlov V. G. Structural studies of α - Bi_2O_3 by neutron powder diffraction. *Powder Diffraction* **16**, 227-230 (2001).
43. Gualtieri A.F., Immovilli S., Prudenziati M. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic ω - Bi_2O_3 . *Powder diffraction* **12**, 90-92 (1997).
44. Каргин Ю.Ф. Фазовые соотношения в системе Bi_2O_3 -BeO. *Журнал неорганической химии* **47**, 481-482 (2002).
45. Mansfield R. The electrical properties of bismuth oxide. *Proc. Phys. Soc. (London)* **62B**, 478-483 (1949).
46. Hauffe K., Peters H. Conductivity measurements in the system bismuth (III) oxide. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **201**, 121-209 (1952).
47. Rao C. N. R., Subba Rao G. V., Ramdas S. Phase transformations and electrical properties of bismuth sesquioxide. *J. Physical Chem.* **73**, 672-675 (1969).
48. Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y. High oxide ion conduction in sintered bismuth oxide containing strontium oxide, calcium oxide, or lanthanum oxide. *J. Appl. Electrochem.* **2**, 97-104 (1972).
49. Harwig H.A., Gerards A.G. Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide. *J. Solid State Chem.* **26**, 265-274 (1978).

50. Shuk P., Mobius H.-H. Oxide-ion conducting electrolytes. Transport numbers and electrical conductivity of modifications of bismuth (III) oxide. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **266**, 9-16 (1985).
51. Willis B.T.M. Neutron diffraction studies of the actinide oxides II: thermal motions of the atoms in uranium dioxide and thorium dioxide between room temperature and 1100°C. *Proceedings of the Royal Society* **A274**, 134-144 (1963).
52. Willis B.T.M. The anomalous behavior of the neutron reflections of fluorite. *Acta Cryst.* **18**, 75-76 (1965).
53. Battle P.D., Catlow C.R.A., Drennan J., Murray A.D. The structural properties of the oxygen conducting δ phase of Bi_2O_3 . *J. Physics C* **16**, L561-L566 (1983).
54. Yashima M., Ishimura D. Crystal structure and disorder of the fast oxide-ion conductor cubic Bi_2O_3 . *Chemical Phys. Lett.* **378**, 395-399 (2003).
55. Laarif A., Theobald F. The lone pair concept and the conductivity of bismuth oxides Bi_2O_3 . *Solid State Ionics* **21**, 183-193 (1986).
56. Kamijo N., Kageyama H., Koto K., Maeda H., Hida M., Ishida T., Terauchi, H. Edge and EXAFS studies of bismuth oxide-yttrium oxide ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) oxygen conductor. *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 2217-2231 (1986).
57. Battle P.D., Catlow C.R.A., Chadwick A.V., Cox P., Greaves G.N., Moroney L.M. Structural and dynamical studies of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oxide ion conductors. IV. An EXAFS investigation of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{M}_2\text{O}_3)_x$ for $\text{M}=\text{Y,Er, and Yb}$. *J. Solid State Chem.* **69**, 230-239 (1987).
58. Koto K., Ito H., Kanamaru F., Emura S., Yoshiasa A. EXAFS study of the fluorite-type compounds in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$. *Solid State Ionics* **40-41**, 288-292 (1990).
59. Koto K., Suda K., Ishizawa N., Maeda H. Oxide ion motion in bismuth sesquioxide ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$). *Solid State Ionics* **72**, 79-85 (1994).
60. Jacobs P.W.M., Mac Donnell D.A. Computer simulation of δ -bismuth oxide. *Solid State Ionics* **18-19**, 209-213 (1986).

61. Jacobs P.W M., Mac Donaill D.A. Computational simulation of δ - Bi_2O_3 . I. Disorder. *Solid State Ionics* **23**, 279-293 (1987).
62. Jacobs P.W M., Mac Donaill D.A. Computational simulation of δ - Bi_2O_3 . II. Charge migration. *Solid State Ionics* **23**, 295-305 (1987).
63. Jacobs P.W M., Mac Donaill D.A. Computational simulation of δ - Bi_2O_3 . III. A comparative study of static lattice models. *Solid State Ionics* **23**, 307-318 (1987).
64. Зайнуллина В.М., Жуков В.П. Эффект кластеризации дефектов и транспортные свойства оксидных и фторидных ионных проводников со структурой флюорита. Квантомеханический подход. *Физика твердого тела* **43**, 1619-1631 (2001).
65. Tsubaki M., Koto K. Superstructures and phase transitions of Bi_2O_3 . *Mat. Res. Bull.* **19**, 1613-1620 (1984).
66. Завьялова А.А., Иمامов Р.М. К вопросу о структуре β - $\text{Bi}_2\text{O}_{2,5}$ в тонких слоях. *Кристаллография* **16**, 516-519 (1971).
67. Завьялова А.А., Иمامов Р.М., Пинскер З.Г. Определение кристаллической структуры гексагональной фазы BiO . *Кристаллография* **10**, 480-484 (1965).
68. Завьялова А.А., Иمامов Р.М. Определение кристаллической структуры новой тетрагональной фазы в системе Bi-O . *Кристаллография* **13**, 49-52 (1968).
69. Завьялова А.А., Иمامов Р.М., Пинскер З.Г. Электронографическое исследование системы Bi-O в тонких пленках. *Кристаллография* **9**, 857-863 (1964).
70. Watanabe A. Is it possible to stabilize δ - Bi_2O_3 by an oxide additive? *Solid State Ionics* **40-41**, 889-892 (1990).
71. Watanabe A. Phase equilibria in the system Bi_2O_3 - Y_2O_3 : no possibility of δ - Bi_2O_3 stabilization. *Solid State Ionics* **86-88**, 1427-1430 (1996).
72. Iwahara H., Esaka T., Sato T., Takahashi T. Formation of high oxide ion conductive phases in the sintered oxides of the system Bi_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La-Yb}$). *J. Solid State Chem.* **39**, 173-180 (1981).

73. Watanabe A., Kikuchi T. Cubic-hexagonal transformation of yttria-stabilized d-bismuth sesquioxide, $\text{Bi}_{2-2x}\text{Y}_{2x}\text{O}_3$ ($x=0.215-0.235$). *Solid State Ionics* **21**, 287-291 (1986).
74. Kruidhof H., Bouwmeester H.J.M., DeVries K.J., Gellings P.J., Burggraaf A.J. Thermochemical stability and nonstoichiometry of erbia-stabilized bismuth oxide. *Solid State Ionics* **50**, 181-186 (1992).
75. Datta R.K., Meehan J.P. The system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Y},\text{Gd}$). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **383**, 328-337 (1971).
76. Takahashi T., Iwahara H., Arao T. High oxide ion conducting in sintered oxides of the system bismuth (III) oxide-yttrium oxide. *J. Appl. Electrochem.* **5**, 187-195 (1975).
77. Takahashi T., Iwahara H. Oxide ion conductors based on bismuth sesquioxide. *Mat. Res. Bull.* **13**, 1447-1453 (1978).
78. Verkerk M. J., Burggraaf A.J. High oxygen ion conduction in sintered oxides of the bismuth oxide-dysprosium oxide ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$) system. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 75-82 (1981).
79. Verkerk M.J., van De Velde G.M.H., Burggraaf A.J., Helmholdt R.B. Structure and ionic conductivity of bismuth sesquioxide substituted with lanthanide oxides. *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 1129-1136 (1982).
80. Infante C.E., Gronemeyer C., Li F. Neutron diffraction study of the oxide conducting δ^* -phase of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x=0.25$). *Solid State Ionics* **25**, 63-70 (1987).
81. Duran P., Jurado J.R., Moure C., Valverde N., Steele B.C.H. High oxygen ion conduction in some bismuth sesquioxide-yttrium sesquioxide (erbium sesquioxide) solid solutions. *Mat. Chem. and Phys.* **18**, 287-294 (1987).
82. Battle P.D., Catlow C.R.A., Heap J.W., Moroney L.M. Structural and dynamical studies of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oxide-ion conductors. I. The structure of $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$. *J. Solid State Chem.* **63**, 8-15 (1986).

83. Battle P.D., Catlow C.R.A., Moroney L.M. Structural and dynamical studies of δ -Bi₂O₃ oxide-ion conductors. II. A structural comparison of (Bi₂O₃)_{1-x}(M₂O₃)_x for M = Y, Er, and Yb. *J. Solid State Chem.* **67**, 42-50 (1987).
84. Battle P.D., Hu G., Moroney L.M., Munro D.C. Structural and dynamical studies of δ -Bi₂O₃ oxide ion conductors. III. Phase relationships in the system (Bi₂O₃)_{1-x}(M₂O₃)_x as a function of pressure and temperature (M=Y, Er, or Yb). *J. Solid State Chem.* **69**, 30-35 (1987).
85. Jurado J.R., Moure C., Duran P., Valverde N. Preparation and electrical properties of oxygen ion conductors in the Bi₂O₃-Y₂O₃(Er₂O₃). *Solid State Ionics* **28-30**, 518-523 (1988).
86. Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Naumovich E.N., Tonoyan A.A. Stability of δ -Bi₂O₃-based solid electrolytes. *Mat. Res. Bull.* **35**, 515-520 (2000).
87. Turkoglu O., Soylak M., Belenli I. Synthesis and characterization of P type solid solution in the binary system of Bi₂O₃-Eu₂O₃. *Bull. Mater. Sci.* **25**, 583-588 (2002).
88. Turkoglu O., Soylak M. Synthesis of the β and δ phases of Bi₂O₃ stabilized by Gd₂O₃. *Asian J. Chem.* **14**, 1698-1704 (2002).
89. Barker W.W., Graham J., Parks T.C., Speed T.P. Electrostatic energy of disordered distributions of vacancies or altrivalent ions. *J. Solid State Chem.* **22**, 321-329 (1977).
90. Fung K.Z., Chen J., Virkar A.V. Effect of aliovalent dopants on the kinetics of phase transformation and ordering in RE₂O₃-Bi₂O₃ (RE=Yb, Er, Y, or Dy) solid solutions. *J. Amer. Ceramic Soc.* **76**, 2403-2418 (1993).
91. Wachsman E.D., Boyapati S., Kaufman M.J., Jiang N.X. Modeling of ordered structures of phase-stabilized cubic bismuth oxides. *J. Amer. Ceramic Soc.* **83**, 1964-1968 (2000).
92. Wachsman E.D., Jiang N., Mason D.M., Stevenson D.A. Solid state oxygen kinetics in Er₂O₃ stabilized Bi₂O₃. *Proc. Electrochem. Soc.* **15**, 89-111 (1989).

93. Jiang N., Buchanan R.M., Henn F.E.G., Marshall A.F., Stevenson D.A., Wachsman E.D. Aging phenomenon of stabilized bismuth oxides. *Mater. Res. Bull.* **29**, 247-254 (1994).
94. Wachsman E.D., Ball G.R., Jiang N.X, Stevenson D.A. Structural and defect studies in solid oxide electrolytes. *Solid State Ionics* **52**, 213-218 (1992).
95. Boyapati S., Eric D. Wachsman E.D. Jiang N. Effect of oxygen sublattice ordering on interstitial transport mechanism and conductivity activation energies in phase-stabilized cubic bismuth oxides. *Solid State Ionics* **140**, 149–160 (2001).
96. Boyapati S., Wachsman E.D., Chakoumakos B.C. Neutron diffraction study of occupancy and positional order of oxygen ions in phase stabilized cubic bismuth oxides. *Solid State Ionics* **138**, 293–304 (2001).
97. Mercurio D., El Farissi M., Champarnaud-Mesjard J. C., Frit B., Conflant P., Roult G. Etude structurale par diffraction X sur monocristal et diffraction neutronique sur poudre de l'oxyde mixte $\text{Bi}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{O}_{1.5}$. *J. Solid State Chem.* **80**, 133-143, (1989).
98. Mercurio D., El Farissi M., Frit B., Reau J.M., Senegas J. Fast ionic conduction in new oxide materials of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ systems (Ln=La, Sm, Gd, Er). *Solid State Ionics* **39**, 297-304 (1990).
99. Drache M., Wignacourt J. P., Conflant P. Bi–La-based oxide conductors with rhombohedral Bi–Sr–O type: structural and conductivity properties optimization by polycationic substitutions for La. *J. Solid State Chem.* **149**, 341-348 (2000).
100. Obbade S., Huve M., Suard E., Drache M., Conflant P. Powder neutron diffraction and TEM investigations of $\text{Bi}_{0.775}\text{Ln}_{0.225}\text{O}_{1.5}$ oxide conductors (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) with rhombohedral Bi-Sr-O type: structural relations with monoclinic $\epsilon\text{-Bi}_{4.86}\text{La}_{1.14}\text{O}_9$ form. *J. Solid State Chem.* **168**, 91-99 (2002).
101. Sillen L.G., Aurivillius B. Oxide phases with a defect oxygen lattice. *Zeitschrift für Kristallographie* **101**, 483-495 (1939).
102. Conflant P., Boivin J.C., Thomas D. Le diagramme des phases solides du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. *J. Solid State Chem.* **18**, 133-140 (1976).

103. Guillermo R., Conflant P., Boivin J.C., Thomas D. Le diagramme des phases du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$. *Revue de Chimie Minérale* **15**, 153-159 (1978).
104. Conflant P., Jean-Claude Boivin J.C., Thomas D. Etude structurale du conducteur anionique $\text{Bi}_{0.765}\text{Sr}_{0.235}\text{O}_{1.383}$. *J. Solid State Chem.* **35**, 192-199 (1980).
105. Boivin J.C., Thomas D.J. Structural investigations on bismuth-based mixed oxides. *Solid State Ionics* **3-4**, 457-462 (1981).
106. Boivin J.C., Thomas D.J. Crystal chemistry and electrical properties of bismuth-based mixed oxides. *Solid State Ionics* **5**, 523-526 (1981).
107. Blower S. K., Greaves C. A neutron diffraction study of $\text{Ca}_{1.176}\text{Bi}_{1.824}\text{O}_{1.412}$. *Mater. Res. Bull.* **23**, 765-772 (1988).
108. Mercurio D., Champarnaud-Mesjard J. C., Frit B., Conflant P., Boivin J. C., Vogt T. Thermal evolution of the crystal structure of the rhombohedral $\text{Bi}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{O}_{1.375}$ phase: a single crystal neutron diffraction study. *J. Solid State Chem.* **112**, 1-8, (1994).
109. Payzant E.A., Porter W.D., Hubbard C.R. High temperature phase transformation in rhombohedral bismuth strontium oxide. *Thermochimica Acta* **318**, 45-50 (1998).
110. Payzant E.A., King H.W. A high temperature X-ray diffraction investigation of the $\beta\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{SrO})_x$ solid solution. *Canadian Metallurgical Quarterly* **41**, 263-271 (2002).
111. Withers R.L., Rossell H. A TEM study of rhombohedral β type solid solutions in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ systems. *J. Solid State Chem.* **118**, 66-73 (1995).
112. Conflant P., Boivin J. C., Nowogrocki G., Thomas D. Etude structure par diffractometrie X a haute temperature du conducteur anionique $\text{Bi}_{0.844}\text{Ba}_{0.156}\text{O}_{1.422}$. *Solid State Ionics* **9**, 925-928 (1983).
113. Шевчук А.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Константинов В.В. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$. *Журнал неорганической химии* **30**, 1519-1522 (1985).
114. Tilley R.J.D. An electron microscope study of the rhombohedral phase occurring in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ system. *J. Solid State Chem.* **41**, 233-243 (1982).

115. Takahashi T., Esaka T., Iwahara H. Electrical conduction in the sintered oxides of the bismuth oxide-barium oxide systems. *J. Solid State Chem.* **16**, 317-323 (1976).
116. Suzuki T., Dansui Y., Shirai T., Tsubaki C. Defect structure and electrical conductivity in rapidly-quenched and slowly-cooled rhombohedral solid solutions of the system (III) oxide-barium oxide. *J. Materials Science* **20**, 3125-3130 (1985).
117. Imai Y., Kato M., Koike Y., Sleight A.W. Synthesis of the electron-doped oxide $(\text{Ba}_{0.6}\text{Bi}_{0.4})\text{BiO}_{3-x}$. *Physica C* **388-389**, 449-450 (2003).
118. Abbatista F., Hervieu M., Vallino M., Michel C., Raveau B. Numerous polymorphic phases $\text{BaBi}_3\text{O}_{5.5}$ related to the perovskite. *J. Solid State Chem.* **104**, 338-344 (1993).
119. Michel C., Pelloquin D., Hervieu M., Raveau B., Abbatista F., Valino M. The anionic superconductor $\text{Bi}_3\text{BaO}_{5.5}$ – a bcc structure closely related to the perovskite – relationships with anti-alpha-AgI. *J. Solid State Chem.* **109**, 122-126 (1994).
120. Esmaeilzadeh S., Berastegui P., Grins J., Rundflöl H. Crystal growth and structural investigations of the oxygen ion conductor $\text{BaBi}_3\text{O}_{5.5}$. *J. Solid State Chem.* **152**, 435-440 (2000).
121. Sleight A.W., Gillson J.L., Bierstedt P.E. High-temperature superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ system. *Solid State Commun.* **17**, 27-28 (1975).
122. Bednorz J.G., Müller K.A. Possible high T_c superconductivity in Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B* **64**, 189-193 (1986).
123. 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 Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908-910 (1987).
124. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., Asano T. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Jpn. J. Appl.* **27**, L209-L210 (1988).

125. Putilin S.N., Antipov E.V., Marezio M. Superconductivity above 120-K in $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$. *Physica C* **212**, 266-270 (1993).
126. Monteverde M., Nunez-Regueiro M., Acha C., Lokshin K.A., Pavlov D.A., Putilin S.N., Antipov E.V. Fluorinated Hg-1223 under pressure: the ultimate T_c of the cuprates? *Physica C* **408-410**, 23-24 (2004).
127. Белявский В.И., Копаев Ю.В., Обобщающий взгляд на природу высокотемпературной сверхпроводимости (по материалам M2S-HTSC-VII). *Успехи физических наук* **174**, 457-465 (2004).
128. Гинзбург В.Л., Максимов Е.Г. О возможных механизмах высокотемпературной сверхпроводимости. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **5**, 1543 (1992).
129. Varma C.M. Missing valence states, diamagnetic insulators and superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2713-2716 (1988).
130. Pines D. Understanding high-temperature superconductivity – a progress report. *Physica B* **199**, 300-309 (1994).
131. Mook H.A. Dai P.C., Hayden S.M., Aeppli G., Perring T.G., Dogan F. Spin fluctuations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$. *Nature* **395**, 580-582 (1998).
132. Mattheis L.F., Gyorgy E.M., Johnson D.W., Jr. Superconductivity above 20 K in the Ba-K-B-O system. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 3745-3746 (1988).
133. Nakamura T., Kose S., Sata T. Paramagnetism and superconductivity in a triclinic perovskite BaBiO_3 . *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 1284 (1971).
134. Шуваева Е.Т., Фесенко Е.Г. Синтез и структурные исследования некоторых висмутсодержащих оксидов. *Кристаллография* **14**, 1066-1068 (1969).
135. Богатко В.В., Веневцев Ю.Н. Твердые растворы системы BaPbO_3 - BaBiO_3 . *Известия АН СССР. Неорганические материалы* **20**, 127-133 (1984).
136. Фесенко Е.Г., Шуваева Е.Т., Гольцов Ю.А. Исследование фазового перехода в $\text{Ba}_2\text{Bi}^{5+}\text{Bi}^{3+}\text{O}_6$. *Кристаллография* **17**, 419-420 (1972).
137. Khan Y., Nahm K., Rosenberg M., Willner H. Superconductivity and semiconductor-metal phase transition in the system $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. *Physica Status Solidi (a)* **39**, 79-88 (1977).

138. Arpe R., Müller-Buschbaum H. Ein Beitrag zur Kristallchemie von BaBiO₃. Z. Anorg. Allg. Chem. **434**, 73-77 (1977).
139. Cox D.E., Sleight A.W. Crystal structure of Ba₂Bi³⁺Bi⁵⁺O₆. Solid State Commun. **19**, 969-973 (1976).
140. Cox D.E., Sleight A.W. Mixed-valent Ba₂Bi³⁺Bi⁵⁺O₆: structure and properties. Acta Cryst. B **35**, 1-10 (1979).
141. Sholder R., Ganter K., Glaser H., Merz G. Z. Über Alkali- und Erdalkalioxobismutate(V). Anorg. Allg. Chem. **319**, 375-386 (1963).
142. Venevtsev Yu.N. Ferroelectric family of barium titanate. Mater. Res. Bull. **6**, 1085-1096 (1971).
143. Thornton G., Jacobson A.J. A neutron diffraction determination of the structures Ba₂Sb^VBi^{III}O₆ and Ba²Bi^VBi^{III}O₆. Acta Cryst. B **34**, 351-354 (1978).
144. Chaillout C., Remeika J.P., Santoro A., Marezio M. The determination of the Bi valence state in BaBiO₃ by neutron powder diffraction data. Solid State Commun. **56**, 829-831 (1985).
145. Chaillout C., Santoro A., Remeika J.P., Cooper A.S., Espinosa G.P. Bismuth valence order-disorder study in BaBiO₃ by powder neutron diffraction. Solid State Commun. **65**, 1363-1369 (1988).
146. Oda M., Hidaka Y., Katsui A., Murakami T. Structural phase transition in superconducting BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O₃. Solid State Commun. **55**, 423-426 (1985).
147. Koyama Y., Ishimaru M. Structural transitions in the superconducting oxides Ba-Pb-Bi-O. Phys. Rev. B **45**, 9966-9975 (1992).
148. Hashimoto T., Kawazoe H., Shimamura H. Effects of substitution of Bi with Pb in BaBi_{1-x}Pb_xO₃ on crystal-structure and conduction behaviour. Physica C **223**, 131-139 (1994).
149. Hashimoto T., Hirasawa R., Kobayashi T., Hirai H., Tagawa H., Mizusaki J., Toraya H., Tanaka M., Ohsumi K. Characterization of crystal system of BaPb_{1-x}Bi_xO₃ with X-ray diffraction for synchrotron radiation. Solid State Commun. **102**, 561-564 (1997).

150. Hashimoto T., Tsuda K., Shiono J., Mizusaki J., Tanaka M. Determination of the crystal system and space group of BaBiO₃ by convergent-beam electron diffraction and x-ray diffraction using synchrotron radiation. *Phys. Rev. B* **64**, 224114 (2001).
151. Zhou Q., Kennedy B. High temperature structure of BaBiO₃ – a synchrotron X-ray powder diffraction study, *Solid State Commun.* **132**, 389-392 (2004).
152. Beyerlein R.A., Jacobson A.J., Yacullo L.N. Preparation and characterization of oxygen deficient perovskites, BaBiO_{3-x}. *Mat. Res. Bull.* **20**, 877-886 (1985).
153. Chaillout C., Remeika J.P. Oxygen vacancy ordering in the BaBiO_{3-y} system. *Solid State Commun.* **56**, 833-835 (1985).
154. Saito T., Maruyama T., Yamanaka A. Thermoanalytical investigation of the phase relation in BaBiO_{3-x}. *Thermochim. Acta* **115**, 199-205 (1987).
155. Kushihara H., Yamanaka A., Sakuma H., Hashizume H., Crystal structures of BaBiO_{3-x} at high temperatures. *Jap. J. Appl. Phys.* **28**, 678-684 (1989).
156. Sakuma H., Hashizume H., Yamanaka A. Bi ordering in high-temperature structures of BaBiO_{3-x}. *Acta Cryst. B* **46**, 693-698 (1990).
157. Pei S., Jorgensen J.D., Hinks D.G., Lightfoot P., Zheng Y., Richards D.R., Dabrowski B., Mitchell A.W. Structure of BaBiO_{3-δ} at high temperature. *Mat. Res. Bull.* **25**, 1467-1476 (1991).
158. Abbatista F., Vallino M., Delmastro A., Mazza D., Ronchetti S. Research on the BaBiO_{3-δ} system ($0 \leq \delta \leq 0.5$). *Solid State Chem.* **117**, 55-63 (1995).
159. Hashimoto T., Kobayashi T., Tanaka H., Hirasawa R., Hirai H., Tagawa H. Oxygen nonstoichiometry of BaBiO_{3-δ}. *Solid State Ionics* **108**, 371-376 (1998).
160. Lightfoot P., Hriljac J.A., Pei S., Zheng Y., Mitchell A.W., Richards D.R., Dabrowski B., Jorgensen J.D., Hinks D.G. BaBiO_{2.5}, a new bismuth oxide with a layered structure. *J. Solid State Chem.* **92**, 473-479 (1991).
161. Kambe S., Shime I., Ohshima S., Okuyama K., Sakamoto K. Crystal structure and electronic properties of BaBiO_y ($2.5 \leq y \leq 2.9$) and Ba_{1-x}La_xBiO₃ ($0 \leq x \leq 0.5$). *Solid State Ionics* **108**, 307-313 (1998).

162. de Hair J.Th.W., Blasse G. Determination of the valency state of bismuth in BaBiO₃ by infrared spectroscopy. *Solid State Commun.* **12**, 727-729 (1973).
163. Shen Z.-X., Lindberg P.A.P., Wells B.O., Dessau D.S., Borg A., Lindau I., Spicer W.E., Ellis W.P., Kwei G.H., Ott K.C., Kang J.-S., Allen K.C. Photoemission study of monoclinic BaBiO₃. *Phys. Rev. B* **40**, 6912-6918 (1989).
164. Akhtar Z. N., Akhtar M. J., Catlow C. R. A. X-ray absorption near-edge studies of BaBiO₃, BaBi_{1-x}Pb_xO₃ and Ba_{1-x}K_xBiO₃ systems. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 2643-2646 (1993).
165. Mattheis L.F., Hamann D.R. Electronic structure of BaPb_{1-x}Bi_xO₃. *Phys. Rev. B* **28**, 4227-4241 (1983).
166. Mattheis L.F., Hamann D.R. Electronic structure of the high-T_c superconductor Ba_{1-x}K_xBiO₃. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2681-2684 (1988).
167. Sugai S. Dimerization model for the metal-semiconductor transition in BaPb_{1-x}Bi_xO₃. *Phys. Rev. B* **35**, 3621-3624 (1987).
168. Minami H. Electronic state study of BaBiO₃ and related superconductors. *Physica C* **282-287**, 1931-1932 (1997).
169. Zhao L.-Z., Zhang J.-B. Bi and O valences in Ba-K-Bi-O, Ba-K-M-Bi-O (M=Rb, La, Eu, In, Tl, and Pb) and the related compounds. *Solid State Commun.* **90**, 709-712 (1994).
170. Fedorov V. E., Zakharchuk N. F., Naumov N. G., Paek U.-H. Study of electronic states of copper, bismuth, lead and oxygen atoms in some superconducting and related bismuth containing oxide phases. *Physica C* **282-287**, 1099-1100 (1997).
171. Uchida S., Kitazawa K., Tanaka S. Superconductivity and metal-semiconductor transition in BaPb_{1-x}Bi_xO₃. *Phase transitions* **8**, 95-128 (1987).
172. Tajima S., Uchida S., Masaki A., Takagi H., Kitazawa K., Tanaka S., Katsui A. Optical study of the metal-semiconductor transition in BaPb_{1-x}Bi_xO₃. *Phys. Rev. B* **32**, 6302-6311 (1985).
173. Batlogg B., Cava R.J., Rupp L.W. Jr., Mujsee A.M., Krajewski J.J., Remeika J.P., Peck W.F., Jr., Cooper A.S., Espinoza G.P. Density of states and isotope

- effect in BiO superconductors: evidence for nonphonon mechanism. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1670-1673 (1988).
174. Shizuya M., Fujimura S., Imai H., Ji X., Minami H., Kita E., Uwe H. Magnetic susceptibility of electron-doped BaBiO₃. *Physica C* **357-360**, 169-172 (2001).
175. Uemura Y.J., Sterlieb B.J., Cox D.E., Brwer J.H., Kadono R., Kempton J.R., Kiefl R.F., Kreitzman S.R., Luke G.M., Mulhern P., Riseman T., Williams D.L., Kossler W.J., Yu X.H., Stronach C.E., Subramanian M.A., Gopalakrishnan J., Sleight A.W. Absence of magnetic order in (Ba,K)BiO₃. *Nature* **335**, 151-152 (1988).
176. Cava R.J., Batlogg B., Krajewski J.J., Farrow R., Rupp L.W. Jr., White A.E., Short K., Peck W.F., Kometani T. Superconductivity near 30 K without copper: the Ba_{0.6}K_{0.4}BiO₃ perovskite. *Nature* **332**, 814-816 (1988).
177. Hinks D.G., Dabrowski B., Jorgensen J.D., Mitchell A.W., Richards D.R., Pei S., Shi D. Synthesis, structure and superconductivity in the Ba_{1-x}K_xBiO_{3-δ} system. *Nature* **333**, 836-838 (1988).
178. Jones N.L., Parise J.B., Flippen R.B., Sleight A.W. Superconductivity at 34 K in the K/Ba/Bi/O system. *J. Solid State Chem.* **78**, 319-321 (1989).
179. Hinks D.G., Mitchell A.W., Zheng Y., Richards D.R., Dabrowski B. Synthesis of high-density Ba_{1-x}K_xBiO₃ superconducting samples. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1585-1587 (1989).
180. Schneemeyer L.F., Thomas J.K., Siegrist T., Batlogg B., Rupp L.W., Opila R.L., Cava R.J., Murphys D.W. Growth and structural characterization of superconducting single crystals Ba_{1-x}K_xBiO₃. *Nature* **335**, 421-423 (1988).
181. Chaillout C., Dürr J., Chenavas J., Marezio M., Schneemeyer L.F., Siegrist T. The crystal structure of Ba(Bi_{0.977}K_{0.023})O₃ by single-crystal X-ray diffraction. *Physica C* **181**, 325-330 (1991).
182. Wochner P., Wang Q.J., Moss S.C., Sinha S.K., Grübel G., Chou H., Berman L.E., Axe J.D., Loong C.-K., Liu J.Z., Mosley W.D., Klavins P., Shelton R.N. X-ray search for charge-density-wave satellites in single-crystal Ba_{1-x}K_xBiO₃. *Phys. Rev. B* **47**, 9120-9123 (1993).

183. Norton M.L. Electrodeposition of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$. *Mater. Res. Bull.* **24**, 1391-1397 (1989).
184. Pei S., Zaluzec N.J., Jorgensen J.D., Dabrowski B., Hinks D.G., Mitchell A.W., Richards D.R. Charge-density wave and superconductivity in the $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-y}$ system. *Phys. Rev. B* **39**, 811-814 (1989).
185. Hewat E.A., Chailout C., Godinho M., Gortus M.F., Marezio M. Electron beam induced superstructure in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-y}$. *Physica C* **157**, 228-236 (1989).
186. Verwerft M., Van Tendeloo G., Hinks D.G., Dabrowski B., Richards D.R., Mitchell A.W., Marx D.T., Pei S., Jorgensen J.D. Incommensurate modulation in the high- T_c superconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ and its relation with the superconducting properties. *Phys. Rev. B* **44**, 9547-9555 (1991).
187. Koyama Y., Nakamura S.-I., Inoue Y. Observation of a structural-fluctuation enhancement in the vicinity of superconducting transitions in $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{BiO}_3$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$). *Phys. Rev. B* **46**, 9186-9189 (1992).
188. Zhang J.P., Wang Y.Y., Ai R., Platt C.E., Zhang Y., Shi D.L., Hinks D.C., Marks L.D. Atomic imaging of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ using low-dose techniques. *Physica C* **219**, 191-194 (1994).
189. Baumert B.A. Barium potassium bismuth oxide: a review. *J. Superconductivity* **8**, 175-181 (1995).
190. Taraphder A., Pandit R., Krishnamurthy H.R., Ramakrishnan V.T. The exotic barium bismuthates. *Intern. J. Modern Phys.* **10**, 863-955 (1996).
191. Hinks D.G., Richards D.R., Dabrowski B., Marx D.T., Mitchell A.W. The oxygen isotope effect in $\text{Ba}_{0.625}\text{K}_{0.375}\text{BiO}_3$. *Nature* **335**, 419-421 (1988).
192. Kondou S., Sera M., Ando Y., Sato M. Normal state properties and oxygen isotope effect of $(\text{Ba},\text{K})\text{BiO}_3$. *Physica C* **157**, 469-477 (1989).
193. Zasadzinski J.F., Tralshawala N., Hinks D.G., Dabrowski B., Mitchell A.W., Richards D.R. Tunneling spectroscopy in superconducting $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$: direct evidence for phonon-mediated coupling. *Physica C* **158**, 519-524 (1989).

194. Liechtenstein A.I., Mazin I.I., Rodriguez C.O., Jepsen O., Andersen O.K., Methfessel M. Structural phase diagram and electron-phonon interaction in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$. *Phys. Rev. B* **44**, 5388-5391 (1991).
195. Kaufmann H.J., Dolgov O.V., Salje E.K.H. Optical response of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$: evidence for an unusual mechanism of superconductivity. *Phys. Rev. B* **58**, 9479-9484 (1998).
196. Meregalli V., Savrasov S.Y. Is doped BaBiO_3 a conventional superconductor? *Phys. Rev. B* **57**, 14453-14469 (1998).
197. Kuentzler R., Hornick C., Dossman Y., Wegner S., El Farsi R., Drillon M. Superconductivity of Pb, K and Rb-doped BaBiO_3 . *Physica C* **184**, 316-320 (1991).
198. Kasakov S.M., Chaillout C., Bordet P., Capponi J.J., Nunez-Regueiro M., Rysak A., Tholence J.L., Radaelli P.G., Putilin S.N., Antipov E.V. Discovery of a second family of bismuth-oxide-based superconductors. *Nature* **390**, 148-150 (1997).
199. Khasanova N.R., Yamamoto A., Tajima S., Wu X.-J., Tanabe K. Superconductivity at 10.2 K in the K-Bi-O system. *Physica C* **305**, 275-280 (1998).
200. Khasanova N.R., Yoshida K., Yamamoto A., Tajima S. Extended range of superconducting bismuthates $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{BiO}_3$ (A=La, Bi, and Ca). *Physica C* **356**, 12-22 (2001).
201. Rao C.N.R., Raveau B. Structural aspects of high-temperature cuprate superconductors. *Acc. Chem. Res.* **22**, 106-113 (1989).
202. Goodenough J.B. Metallic oxides. *Progr. Solid State Chem.* **5**, 145-399 (1971).
203. Gabovich M.A., Voitenko A.I., Annett J.F., Ausloos M. Charge- and spin-density-wave superconductors. *Supercond. Sci. Technol.* **14**, R1-R27 (2001).
204. Battlog B., Cava R.J., Schneemeyer L.F., Espinosa G.P. High- T_c superconductivity in bismuthates – How many roads lead to high T_c ? *IBM J. Res. Develop.* **33**, 208-214 (1989).

205. Sharifi F., Pargellis A., Dynes R.C., Miller B., Hellman E.S., Rosamilia J.R., Hartford E.H. Jr. Electron tunneling in the high- T_c bismuthate superconductors. *Phys. Rev. B* **44**, 12521-12524 (1991).
206. Bozovic I., Kim J.H., Harris J.S. Jr., Hellman E.S., Hartford E.H., Chan P.K. Free-charge-carrier plasmons in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$: A close relation to cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **46**, 1182-1187 (1992).
207. Wang Y.Y., Zhang H., Dravid V.P., Shi D., Hinks D.G., Zheng Y., Jorgensen J.D. Evolution of the low-energy excitations and dielectric function of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.50$). *Phys. Rev. B* **47**, 14503-14509 (1993).
208. Hellman E.S., Hartford E.H., Jr. Normal-state resistivity and Hall effect in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ epitaxial films. *Phys. Rev. B* **47**, 11346-353 (1993).
209. Nagata Y., Mishiro A., Uchida T., Ohtsuka M., Samata H. Normal-state transport properties of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1933-1942 (1999).
210. Lee J.H., Char K., Park Y.W., Zhao L.Z., Zhu D.B., McIntosh G.C., Kaiser A.B. Electronic properties of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ single crystals. *Phys. Rev. B* **61**, 14815-14820 (2000).
211. Blanton S.H., Collins R.T., Kelleher K.H., Rotter L.D., Schlesinger Z., Hinks D.G., Zheng Y. Infrared study of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ from charge-density-wave insulator to superconductor. *Phys. Rev. B* **47**, 996-1001 (1993).
212. Marcus J., Escribe-Filippini C., Agarwal S. K., Chaillout C., Durr J., Fournier T., Tholence J. L. Electrochemical synthesis and characterization of superconducting $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ single crystals. *Solid State Commun.* **78**, 967-969 (1991).
213. Uchida T., Nakamura S., Suzuki N., Nagata Y., Mosley W.D., Lan M.D., Klavins P., Shelton R.N. Effect of growth conditions on the superconductivity of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ crystals. *Physica C* **215**, 350-358 (1993).
214. Marcus J., Escribe-Filippini C., Agarwal S.K., Chaillout C., Durr J., Fournier T. Variation of T_c as a function of the stoichiometry in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ single crystals. *Physica C* **185-189**, 707-708 (1991).

215. Tamura H., Haga T., Abe Y. Characterization of electrochemically grown $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ single crystals by ion channeling methods. *Physica C* **280**, 109-114 (1997).
216. Zheng X.G., Taira M., Suzuki M., Xu C.N. Growing a periodic microstructure on the superconductor crystal surface by electro-crystallization. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1155-1157 (1998).
217. Liu S.F., Fu W.T. Synthesis of superconducting $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ by a modified molten salt process. *Mat. Res. Bull.* **36**, 1505-1512 (2001).
218. Tretyakov Yu.D., Goodilin E.A. Chemical design of metal-oxide superconductors. *Physica B* **321**, 249-256 (2002).
219. Anshoukova N.V., Golovashkin A.I., Gorelik V.S., Ivanova I.I., Mitsen K.V., Rusakov A.P., Phaizullov T.P. The properties of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ high-temperatures superconductors at different potassium concentrations. *Physica C* **162-164**, 1657-1658 (1989).
220. Anshoukova N.V., Golovashkin A.I., Gorelik V.S., Ivanova I.I., Mitsen K.V., Rusakov A.P., Khashimov R. N. Raman scattering of light in perovskite-like superconductor of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. *J. Molecular Structure* **219**, 147-151 (1990).
221. Pashkevich Y.G., Gnezdilov V.P., Eremenko A.V., Lemmens P., Guntherodt G., Reichardt W., Braden M., Shiryayev S.V., Barilo S.N., Soldatov A.G. Local distortions in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ observed in low frequency phonon Raman scattering. *Int. J. Mod. Phys. B* **14**, 3637-3642 (2000).
222. Rosenfeld D., Egami T. The local atomic structure of superconducting $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$: temperature dependence near T_c . In *Lattice Effects in high T_c superconductors*, eds. Y. Bar-Yam, T. Egami, J. Mustre de Leon, A. Bishop (World Scientific, 1992) c.105-110.
223. Yacoby Y., Heald S.M., Stern E.A. Local oxygen octahedra rotations in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ and $BaBiO_3$. *Solid State Commun.* **101**, 801-806 (1997).
224. Менушенков А.П., Клементьев К.В., Конарев П.В., Мешков А.А. Ангармонизм и сверхпроводимость в $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$. *Письма в ЖЭТФ* **67**, 977-982 (1998).

225. Braden M., Reichardt W., Elkaim E., Lauriat J.P., Shiryaev S., Barilo S.N. Structural distortion in superconducting $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. *Phys. Rev. B* **62**, 6708-6715 (2000).
226. Kim B.J., Kim Y.C., Kim H.-T., Kang K.-Y., Lee J.M. EXAFS observation of two distinct Bi-O distances below T_c for a $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$ single crystal. *Physica C* **392-396**, 286-290 (2003).
227. Клинкова Л.А., Барковский Н.В., Ван К.В., Батова Д.Е., Мартыненко Н.Г. Синтез и свойства сверхпроводящих фаз в системе К-Ва-Ві-О. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **4**, 783-787 (1991).
228. Клинкова Л.А., Филатова М.В., Ван К.В., Батова Д.Е., Мартыненко Н.Г. О содержании калия в сверхпроводящих фазах $K_xBa_{0.7}BiO_y$ и $K_xBa_{0.5}BiO_y$. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **4**, 1351-1356 (1991).
229. Клинкова Л.А., Барковский Н.В., Зверьков С.А., Гусев Д.А. О механизме формирования К-Ва-Ві-О фаз при электролизе расплава $KOH \cdot Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O - Bi_2O_3$. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* **7**, 1437-1452 (1994).
230. Misra S.K., Andronenko S.I., Andronenko R.R., Mezenteva L.P. Synthesis of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ceramic specimens: electron paramagnetic resonance and microwave absorption. *Phys. Rev. B* **53**, 9442-9447 (1996).
231. Du C.-H., Hatton P.D., Tang H.Y., Wu M.K. Observation of a charge-density-wave-induced supercell in single-crystal $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, L575-581 (1994).
232. Du C.-H., Hatton P.D. Observation of an incommensurate charge density wave in the oxide superconductor $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. *Europhysics Lett.* **31**, 145-150 (1995).
233. Аншукова Н.В., Головашкин А.И., Иванова Л.И., Малючков О.Т., Русаков А.П. Фазовый переход диэлектрик-металл и сверхпроводимость в системе $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. *ЖЭТФ* **108**, 2132-2146 (1995).
234. Аншукова Н.В., Головашкин А.И., Иванова Л.И., Русаков А.П. Сверхструктурное упорядочение и модуляция электронной плотности в оксидных системах ВТСП. *Физика твердого тела* **44**, 769-773 (2002).

235. Kodialam S., Korthius V.C., Hoffman R.-D., Sleight A.W. Electrodeposition of potassium bismuthate: KBiO_3 . *Mat. Res. Bull.* **27**, 1379-1384 (1992).
236. Hellman E.S., Hartford E.H., Jr., Fleming R.M., Marsh P., Werder D.J. $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3/\text{BaBiO}_2\text{O}_y$ thin film heterostructures. *Physica C* **185-189**, 2089-2090 (1991).
237. Kim H.T., Sumi A., Uwe H., Fujita J., Ohshima K. Synthesis of superconducting epitaxial films of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ by laser ablation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4529-4534 (1993).
238. Shiryayev S.V., Barilo S.N., Zhigunov D.I., Fedotova V.V., Pushkarev A.V., Kurochkin L.A., Soldatov A.G. Investigation of nucleation and epitaxial growth of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ films. *J. Crystal Growth* **198-199**, 631-635 (1999).
239. Mijatovic D., Rijnders G., Hilgenkamp H., Blank D.H.A., Rogalla H. Growth studies of $\text{Ba}_{1-x}(\text{K}_x)\text{BiO}_{3-\delta}$ thin films by pulsed-laser deposition. *Physica C* **372-376**, 596-599 (2002).
240. Yamamoto H., Aoki K., Tsukuda A., Naito M. Growth of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ thin films by molecular beam epitaxy. *Physica C* **412-414**, 192-195 (2004).
241. Tranquada J.M., Axe J.D., Ichikawa N., Nakamura Y., Uchida S., Nachumi B. Neutron-scattering study of stripe-phase order of holes and spins in $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **54**, 7489-7499 (1996).
242. Bianconi A., Saini N.L., Lanzara A., Missori M., Rosseti T., Oyanagi H., Yamaguchi H., Oka K., Ito T. Determination of the local lattice distortions in the CuO_2 plane of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3412-3415 (1996).
243. Etheridge J. Structural perturbations at intervals of the coherence length in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta < 0.1$). *Phil. Mag. A* **73**, 643-668 (1996).
244. Qadri S.B., Osofsky M.S., Browning V.M., Skelton E.F. High resolution characterization of structural inhomogeneities in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystal with sharp superconducting transitions. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2729-2731 (1996).
245. Browning V.M., Skelton E.F., Osofsky M.S., Qadri S.B., Hu J.Z., Finger L.W., Caubet P. Structural inhomogeneities observed in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals with optimal transport properties. *Phys. Rev. B* **56**, 2860-2870 (1997).

246. Božin E.S., Kwei G.H., Takagi H., Billinge S.J.L. Neutron diffraction evidence of microscopic charge inhomogeneities in the CuO_2 plane of superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.30$). *Phys. Rev. Lett.* **63**, 140510 (2001).
247. Huang B., Fu Y.Y., Zhang H. Evidence for the existence of a substructure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 871-874 (2002).
248. Wu X.S., Lu L., Zhang D.L., Xuan Y., Tao H.J. Observation of room-temperature spontaneous chemical phase segregation in overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ single crystals. *Phys. Rev. B* **66**, 134506 (2002).
249. Billinge S.J.L., Duxbury P.M. Structural compliance, misfit strain, and stripe nanostructures in cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **66**, 064529 (2002).
250. Eisaki H., Kaneko N., Feng D.L., Damascelli A., Mang P.K., Shen K.M., Shen Z.-X., Greven M. Effect of chemical inhomogeneity in bismuth-based copper oxide superconductors. *Phys. Rev. B* **69**, 064512 (2004).
251. Mang P.K., Larochelle S., Mehta A., Vajk P.P., Erickson A.S., Lu L., Buyers W.J.L., Marshall A.F., Prokes K., Greven M. Phase decomposition and chemical inhomogeneity in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$. *Phys. Rev. B* **70**, 094507 (2004).
252. Pan S.H., O'Neal J.P., Badzey R.L., Chamon C., Ding H., Engelbrecht J.R., Wang Z., Eisaki H., Uchida S., Guptak A.K., Ng K.W., Hudson E.W., Lang K.M., Davis J.C. Discovery of microscopic electronic inhomogeneity in the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. *Nature* **413**, 282-285 (2001).
253. Lang K.M., Madhavan V., Hoffman J.E., Hudson E.W., Eisaki H., Uchida S., Davis J.C. Imaging the granular structure of high- T_c superconductivity in underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature* **415**, 412-416 (2002).
254. Derro D.J., Hudson E.W., Lang K.M., Pan S.H., Davis J.C., Markert J.T., de Lozanne A.L. Nanoscale one-dimensional scattering resonances in the CuO chains of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097002 (2002).
255. Maki M., Nishizaki T., Shibata K., Kobayashi N. Low-temperature scanning tunneling microscopy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C* **378-381**, 84-88 (2002).

256. Maki M., Nishizaki T., Shibata K., Kobayashi N. Electronic structure of the CuO-chain layer in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* **65**, 140511(R) (2002).
257. McElroy K., Lee J., Slezak J.A., Lee D.-H., Eisaki H., Uchida S., Davis J.C. Atomic-scale sources and mechanism of nanoscale electronic disorder in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science* **309**, 1048–1052 (2005).
258. Darhmaoui H., Jung J. Crossover effects in the temperature dependence of the critical current in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B* **53**, 14621-14630 (1996).
259. Emery V.J., Kivelson S.A., Zachar O. Spin-gap proximity effect mechanism of high-temperature superconductivity. *Phys. Rev. B* **56**, 6120-6147 (1997).
260. Zachar O., Kivelson S.A., Emery V.J. High-temperature pairing in stripes. *J. Superconductivity* **10**, 373-378 (1997).
261. Jung J. Experimental evidence for intrinsic ferroelastic nanodomains and their effect on the physical properties of HTSC cuprates. *Physica C* **364-365**, 216-221 (2001).
262. Kresin V.Z., Ovchinnikov Yu.N., Wolf S.A. Intrinsic inhomogeneity: application to the high T_c oxides. *J. Superconductivity* **14**, 301-304 (2001).
263. Phillips J.C., Jung J. Nanodomain structure and function of high-temperature superconductors. *Philos. Mag. B* **81**, 745-756 (2001).
264. Meingast C., Pasler V., Nagel P., Rykov A., Tajima S., Olsson P. Phase fluctuations and the pseudogap in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1606-1609 (2001).
265. Uemura Y.J. Microscopic phase separation in the overdoped region of high- T_c cuprate superconductors. *Solid State Commun.* **120**, 347-351 (2001).
266. Phillips J.C. Percolative model of nanoscale phase separation in high-temperature superconductors. *Philos. Mag. B* **82**, 783-790 (2002).
267. Phillips J.C., Saxena A., Bishop A.R. Pseudogaps, dopants, and strong disorder in cuprate high-temperature superconductors. *Reports on Progress in Physics* **66**, 2111-2182 (2003).

268. Dagotto E., Burgy J., Moreo A. Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials: lessons for cuprates? *Solid State Commun.* **126**, 9-22 (2003).
269. Dagotto E. Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems. *Science* **309**, 257-262 (2005).
270. Нипан Г.Д., Кольцова Т.Н. Влияние условий синтеза на свойства твердых растворов $Y_xBa_yCu_zO_{7-\delta}$. *Журнал неорганической химии* **43**, 908-913 (1998).
271. Eisaki H., Kaneko N., Feng D. L., Damascelli A., Mang P. K., Shen K. M., Shen Z.-X., Greven M. Effect of chemical inhomogeneity in bismuth-based copper oxide superconductors. *Phys. Rev. B* **69**, 064512 (2004)
272. Максимов С.К. Дефектные структуры в $YBa_2Cu_3O_7$ и $YBa_2Cu_4O_8$ и непрерывность ряда твердых растворов между этими точками в системе Y-Ba-Cu-O. *Доклады АН* **317**, 1390-1393 (1991).
273. Licheron M., Gervais F., Coutures J., Choisnet J. “ Ba_2BiO_4 ” surprisingly found as a cubic double perovskite $Ba_2(Bi_{2/3}Bi_{1/3})BiO_{6-\delta}$. *Solid State Commun.* **75**, 759-763 (1990).
274. Reis K.P., Jacobson A.J Effects of synthesis conditions on cation ordering in barium bismuth oxide (Ba/Bi=2). *Chem. Mat.* **5**, 1070-1072 (1993).
275. Reis K.P., Jacobson A.J., Nicol J.M. A powder neutron diffraction investigation of structure and cation ordering in $Ba_{2+x}Bi_{2-x}O_{6-y}$. *J. Solid State Chem.* **107**, 428-443 (1993).
276. Fendorf M., Powers M., Gronsky R. Preparation of oxide superconductor specimens for TEM examination. *Microscopy research and technique* **30**, 167-180 (1995).
277. Williams D.B *Practical analytical electron microscopy in materials science.* Verlag Chemie International, 1984.
278. Cliff G., Lorimer G.W. The quantitative analysis of thin specimens. *J. Microscopy* **103**, 203-207 (1975).

279. Goldstein J.I., Costley J.L., Lorimer G.W., Redd S.J.B. Quantitative X-ray analysis in the electron microscope. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, **1**, 315-324 (1977).
280. Вайштейн Б.К. Структурная электронография. М., 1956.
281. Thomas G., Goringe M.J. *Transmission electron microscopy of materials*. NY: John Wiley and Sons, 1979. Томас Г., Горинж М.Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. Пер. с англ./Под ред. Вайнштейна Б.К. – Москва: Наука, 1983.
282. Williams D.B., Carter C.B. *Transmission electron microscopy: a textbook for material science*. NY: Plenum Press, 1996.
283. Gjønnes J., Moodie A.F. Extinction conditions in the dynamic theory of electron diffraction. *Acta Cryst.* **19**, 65-67 (1965).
284. Howie A., Whelan M.J. Diffraction contrast of electron microscope images of crystal lattice defects. II. The development of a dynamical theory. *Proc. Roy. Soc. (London) A* **263**, 217-234 (1961).
285. Hirsh P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W., Whelan M.J. *Electron microscopy of thin crystals*. London: Butterworth, 1965. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уилан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Пер. с англ. Москва, Мир, 1968.
286. Николайчик В.И. Определение параметров дислокаций и дислокационных петель по электронно-микроскопическим изображениям в сильных и слабых пучках. Диссертация на ученую степень кандидата физико-математических наук. 1987.
287. NCEMSS. The National Center for Electron Microscopy, Berkeley, California, USA. <http://ncem.lbl.gov/frames/software.htm>.
288. Cowley J.M. *Diffraction physics*. Amsterdam: North Holland, 1975. Каули Дж. Физика дифракции. Пер. с англ./Под ред. Пинскера З.Г. – Москва, Мир, 1979.
289. Spence J.C.H. *Experimental high resolution electron microscopy*. Oxford: Clarendon Press, 1981. Спенс Дж. Экспериментальная электронная

микроскопия высокого разрешения. Пер. с англ./Под ред. Рожанского В.Н.
– Москва: Наука, 1986.

290. Amelinckx S., Van Dyck D. Electron diffraction effects due to modulated structures. In “Electron diffraction techniques” (Cowley J.M. Ed.) Vol.2, pp.309-372. NY: Oxford Univ. Press, 1993.
291. Ruddlesden S.N., Popper P. New compounds of the K_2NiF_4 type. *Acta Cryst.* **10**, 538-539 (1957)
292. Ruddlesden S.N., Popper P. The compound $Sr_3Ti_2O_7$ and its structure. *Acta Cryst.* **11**, 54-55 (1958).
293. Weirich T.E., Zou X.D., Ramlau R., Simon A., Cacarano G.L., Giacobazzo C., Hovmöller S. Structures of nanometre-size crystals determined from selected-area electron diffraction data. *Acta Cryst. A* **56**, 29-35 (2000).
294. Jansen J., Tang D., Zandbergen H.W., Schenk H. MSLS, a least-squares procedure for accurate crystal structure refinement from dynamical electron diffraction patterns. *Acta Cryst. A* **54**, 1-101 (1998).
295. Avilov A., Kuligin K., Nicolopoulos S., Nickolskiy M., Boulahaya K., Portillo J., Lepeshov G., Sobolev B., Collette J.P., Martin N., Robins A.C., Fischione P. Precession technique and electron diffractometry as new tools for crystal structure analysis and chemical bonding determination. *Ultramicroscopy* **107**, 431-444 (2007).
296. Unwin P.N., Henderson R. Molecular structure determination by electron microscopy of unstained crystalline specimens. *J. Molecular Biology* **94**, 425-432 (1975).
297. International tables for crystallography. (Ed. Hahn T.) V.A. P.47. D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, 1987.
298. Hovmöller S. CRISP: Crystallographic image processing on a personal computer. *Ultramicroscopy* **40**, 121-135 (1992).
299. McRee D.E. XtalView Xfit - A versatile program for manipulating atomic coordinates and electron density. *J. Structural Biology* **125**, 156-165 (1999).

300. Egami T. Inhomogeneous charge state in HTSC cuprates and CMR manganites. *Physica C* **364-365**, 441-445 (2001).
301. Hovmöller S., Zou X.D., Weirich T. Crystal Structure Determination from EM Images and Electron Diffraction Patterns. *Advances in Imaging and Electron Physics* **123**, 257-289 (2002).
302. Knotek M.L., Feibelman P.J. Stability of ionically bonded surfaces in ionizing environments. *Surface Science* **90**, 78-90 (1979).
303. Diaz-Guerra C., Piqueras J., Tomashpolsky Yu.Ya., Sadovskaya N.V., Opagiste C. Electron beam induced compositional and structural changes in $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$. *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 766-774 (1996).
304. Ai R., Fan H.J., Stair P.C., Marks L.D. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **157**, 599 (1990).
305. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М., Наука, 1971, с.138.
306. Tang H.-Y., Chen W.-L., Chien T.-R., Norton M.L., Wu M.-K. Study of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ superconducting crystals grown by anodic electrocrystallization method. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L312-L314 (1993).
307. Barilo S.N., Shiryayev S.V., Soldatov A.G., Smirnova T.V., Gatalskaya V.I., Riechardt W., Braden M., Szymczak H., Szymczak R., Baran M. Potassium doped barium bismuthates coexisting near the tetra (ortho) and cubic phases boundary: crystal growth and properties. *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 1145-1150 (2000).
308. Cava R.J., Siegrist T., Peck W.F., Jr., Krajewski J.J., Batlogg B., Rosamalia J. $(Ba,K)_3Bi_2O_7$: a layered oxide. *Phys. Rev. B* **44**, 9746-9748 (1991).
309. Woodward P.M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical consideration. *Acta Cryst. B* **53**, 32-43 (1997).
310. Heald S.M., DiMarzio D., Croft M., Hedge M.S., Li S., Greenblatt M. X-ray-absorption study of charge-density ordering in $(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$. *Phys. Rev. B* **40**, 8828-8833 (1989).
311. Salem-Sugui S., Jr., Alp E.E., Mini S.M., Ramanathan M., Campuzano J.C., Jennings G., Faiz M., Pei S., Dabrowski B., Zheng Y., Richards D.R., Hinks

- D.G. Determination of the local structure in $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ by x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B* **43**, 5511-5515 (1991).
312. Phillips J.C. Physics of complex metals: Temperature-dependent resistivities in ionic superconductors and stable quasicrystals. *Phys. Rev. B* **46**, 8542-8558 (1992).
313. Varma C.M., Littlewood P. B., Schmitt-Rink S., Abrahams E., Ruckenstein A. E. Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996–1999 (1989).
314. Горьков Л.П., Сокол А.В. Фазовое расслоение электронной жидкости в новых сверхпроводниках. *Письма в ЖЭТФ* **46**, 333-336 (1987).
315. Mayr M., Alvarez G., Moreo A., Dagotto E. One-particle spectral function and local density of states in a phenomenological mixed-phase model for high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B* **73**, 014509 (2006).
316. Sun X.F., Ono S., Abe Y., Komiya S., Segawa K., Ando Y. Electronic inhomogeneity and breakdown of the universal thermal conductivity of cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 017008 (2006).
317. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A, F. Nguyen Van Dau, Petroff F., Eitenne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472-2475 (1988).
318. Xia J.Q., Jiang S., Chien C.L. Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749-3752 (1991).
319. Gittelmann J.I., Goldstein Y., Bozovsky S. Magnetic properties of granular nickel films. *Phys. Rev. B* **5**, 3609-3621 (1972).
320. Варфоломеев А.Е., Волков А.В., Годовский Д.Ю., Капустин Г.А., Москвина М.А. Эффект гигантского отрицательного магнитосопротивления в композитной системе на основе нанокристаллов Fe_3O_4 в полимерной матрице. *Письма в ЖЭТФ* **67**, 37-40 (1998).
321. Camley R.E., Barnas J. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 664-667 (1989).

322. Inoue J., Maekawa S. Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films. *Phys. Rev. B* **53**, 11927-11929 (1996).
323. Schep K.M., Kelly P.J., Bauer G.E.W. Giant magnetoresistance without defect scattering. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 586-589 (1995).
324. Shapira Y., Foner S., Oliveira N. Jr., Reed T.B. Resistivity and Hall effect of EuSe in fields up to 150 kOe. *Phys. Rev. B* **10**, 4765-4780 (1974).
325. Jin S., Tiefel T.H., McCormac M., Fastnacht R.A., Ramesh R., Chen L.H. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science* **264**, 413-415 (1994).
326. Нагаев Э.Л. Разделение фаз в высокотемпературных сверхпроводниках и родственных им магнитных материалах. *Успехи физических наук* **165**, 529-554 (1995).
327. deGennes P.G. Effects of double exchange in magnetic crystals. *Phys. Rev.* **118**, 141-154 (1960).
328. Millis A.G., Littlewood P.B., Shraiman B.I. Double exchange alone does not explain the resistivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5144-5147 (1995).
329. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитным сопротивлением. *Успехи физических наук* **166**, 833-858 (1996).
330. van Roosmalen J.A.M., van Vlaanderen P., Cordfunke E.H.P., Ijdo W.L., Ijdo D.J.W. Phases in the perovskite-type $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ solid solution and the La_2O_3 - Mn_2O_3 phase-diagram. *J. Solid State Chem.* **114**, 516-523 (1995).
331. Louca D., Egami T., Brosha E.L., Roder H., Bishop A.R. Local Jahn-Teller distortion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ observed by pulsed neutron diffraction. *Phys. Rev. B* **56**, R8475-R8478 (1997).
332. Wollan E.O., Koeler W.C. Neutron diffraction study of the magnetic properties of the series of perovskite-type compounds $[(1-x)\text{La},x\text{Ca}]\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B* **100**, 545-563 (1955).