

06.5

Рентгеновская дифракция и структурное упорядочение B -катионов в двойных перовскитах $A_2B'B''O_6$

© О.А. Бунина, В.А. Чичканов, М.А. Бунин

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: chichkanov.2000@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 12 июня 2024 г.

Принято к публикации 13 июня 2024 г.

Проанализирован метод количественной оценки степени структурного упорядочения s по интенсивностям сверхструктурных рефлексов рентгеновской дифракции для двойных перовскитов типа $A_2B'B''O_6$. Показано, что предложенная в 1980 г. и до сих пор широко применяемая методика не всегда может давать корректный результат для описываемых нецентросимметричными группами и наиболее важных для практики полярных фаз перовскитов. На примере Pb_2ScTaO_6 и Ca_2CrSbO_6 показано, что зависимость s от вероятности заполнения узлов решетки может быть нелинейной, неодинаковой для разных рефлексов, а при сильном разупорядочении ее значения могут отличаться (до 10–50%) от величины, соответствующей представлению о ее физическом смысле.

Ключевые слова: структурное упорядочение, рентгеновская дифракция, оксиды со структурой перовскита.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.19.58656.19973

Электрически активные оксиды семейства перовскита (ОСП) ABO_3 и их твердые растворы широко используются как основа материалов и элементов устройств электроники, механики, акустики, в датчиках, тепловизорах, детекторах. Управлять практически важными характеристиками материалов можно, варьируя значение степени структурного упорядочения s , применяя разнообразные методы обработки и не прибегая к изменению химического состава при синтезе. Значение s необходимо знать и при получении материала, и для теоретического анализа связи решеточного упорядочения с его технически важными характеристиками.

Классическими объектами для изучения связи s с макроскопическими свойствами материалов считаются двойные ОСП состава $A_2B'B''O_6$, где упорядоченное чередование B -катионов двух сортов способствует возникновению полярных систем смещений атомов в A - и O -подрешетках. В зависимости от технологических условий приготовления для некоторых из них возможно существование в упорядоченном состоянии, неупорядоченном состоянии или в состоянии с промежуточной степенью структурного порядка.

Методика количественной оценки упорядочения в ОСП $A_2B'B''O_6$, предложенная в [1], основана на представлении о линейном упорядочении катионов B -подрешеток и простом соотношении

$$s = 2p - 1, \quad (1)$$

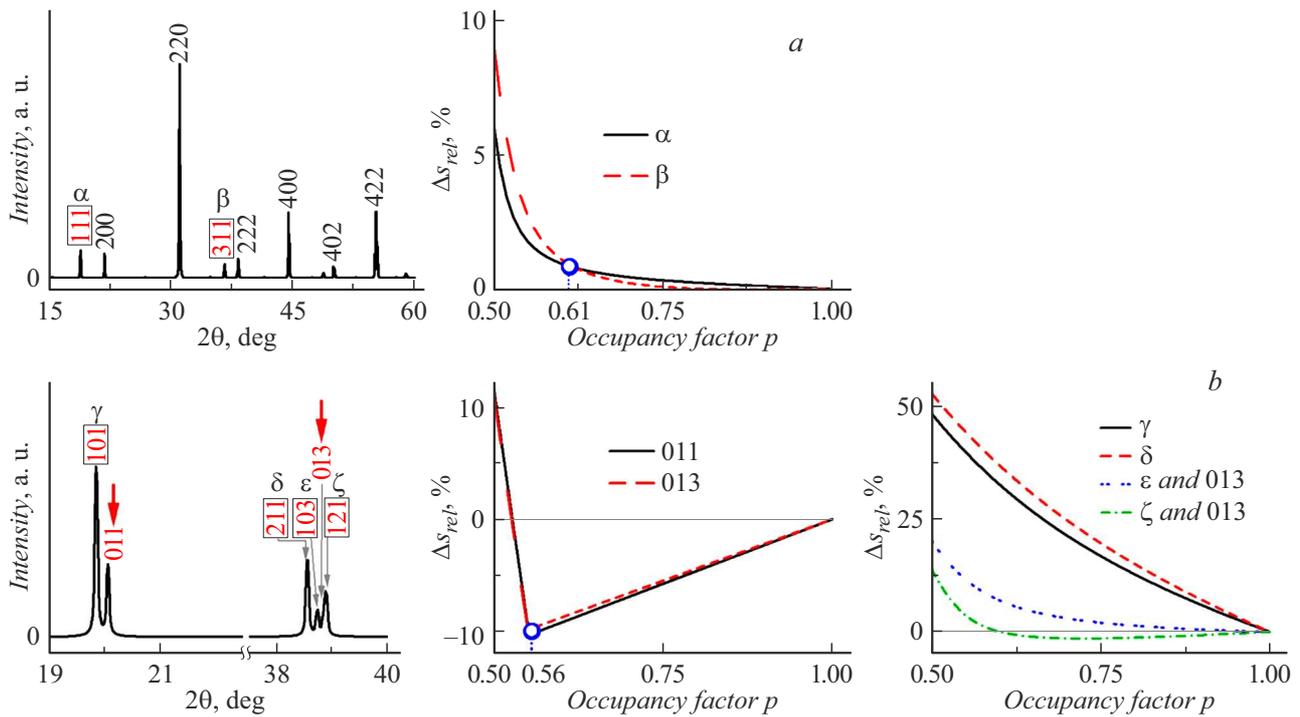
которое определяет физический смысл s , связывая этот параметр с вероятностью p заполнения атомом одного из двух сортов (B' или B'') позиций в подрешетке $B1$ или $B2$. Это не единственное определение s , эквивалентное соотношению предложено Сахненко на основе статистических представлений [2].

В (1) зависимость $s(p)$ линейная, и значения $0 \leq s \leq 1$, а значения p достаточно задавать в интервале $0.5 \leq p \leq 1$. Величина p в (1) относится к группе позиционных параметров атомов (site occupancy factor, SOF) и входит в структурные амплитуды $F(hkl)$, т.е. в интенсивности рентгенодифракционных рефлексов. Именно поэтому метод рентгеновской дифрактометрии (XRD) чаще всего применяется для измерения значений s .

Проанализируем подробнее широко применяемую до сих пор методику [1] определения s из XRD-данных по формуле (1). В ней неявно предполагается, что для рассматриваемого соединения известно корректное значение параметра p хотя бы для одной из октаэдрических подрешеток, т.е. что разработана и применена полная структурная модель, учитывающая пространственную группу, все систематические атомные смещения и SOF всех подрешеток. На практике это означает заведомое знание результата. Этот подход включает также выполнение полнопрофильного анализа Ритвельда, трудоемкость которого несовместима с требованием экспрессности оценки результатов рутинного синтеза. Поэтому на практике значения s до сих пор определяют из приведенных интенсивностей отдельных сверхструктурных рефлексов, которые дополнительно возникают вследствие кратного увеличения размера ячейки (по сравнению с ячейкой кубического перовскита с параметром элементарной ячейки $\sim 4 \text{ \AA}$), по предложенной в 1980 г. методике [3]:

$$s^2 = \frac{(I_{ss}/I_m)_{meas}}{(I_{ss}/I_m)_{calc\ s=1}}. \quad (2)$$

В (2) для приведения интенсивностей к абсолютной шкале измеренные ($meas$) значения интенсивностей основных (m) и сверхструктурных (ss) рефлексов делятся



Рентгенограммы $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ [4] (a) и $\text{Ca}_2\text{CrSbO}_6$ [5] (b), а также зависимости $\Delta s(p)$ для них. В рамках указаны индексы Миллера одного из рефлексов соответствующего набора (их полный список приведен в тексте). Стрелки показывают положения отдельных сверхструктурных рефлексов для $\text{Ca}_2\text{CrSbO}_6$.

на соответствующие расчетные значения для структуры с полным упорядочением ($calc\ s = 1$). Совпадение интенсивностей значений ($meas$) и ($calc\ s = 1$) означает полное структурное упорядочение образца при $s = 1$. Если интенсивность сверхструктурных рефлексов равна нулю, то структурное упорядочение отсутствует, и формула (2) дает $s = 0$.

Однако за рамками внешне простых и понятных в применении соотношений (1) и (2) оказалась несложная идея, что в (2) величины p в явном виде не входят, т.е. физический смысл параметра s в (1) и применяемое для его экспериментального определения соотношение (2) основаны на разных представлениях. Отсюда становится очевидной проблема эквивалентности определений (1) и (2), для чего необходимо выяснить, как связаны s и p в (2). Это позволит адекватно оценивать погрешность методики [3] при экспрессном определении степени упорядочения s и ее физического смысла.

Связь s с интенсивностями XRD-рефлексов I задается соотношением $I = GF^2$, G — множитель, зависящий только от угла рассеяния рентгеновских лучей θ ; F — структурная амплитуда, зависящая от координат атомов ($x y z$) и индексов рефлекса (hkl):

$$F = \sum_j p_j f_j \exp(2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)), \quad (3)$$

где p_j — вероятности заполнения кристаллографических позиций, f_j — функции атомного рассеяния. Для получения в (2) явной зависимости $s(p)$ рассмотрим

вклад p в ее компоненты. При подстановке (3) в (2) несложно понять, что для B -катионов I_m не зависят от параметра p , поскольку для всего интервала значений p структурные данные считаем одинаковыми, как и значения G . Тогда s будет зависеть только от отношения $(I_{ss})_{meas} / (I_{ss})_{calc\ s=1}$, т.е. от соответствующих F . Учитывая, что из-за особенностей структуры материала экспериментальные рефлексы могут иметь близкие углы Брэгга и накладываться друг на друга, в выражении для s эти вклады следует суммировать

$$s^2 = \sum (|F_{ss}^2|)_{meas} / \sum (|F_{ss}^2|)_{calc\ s=1}. \quad (4)$$

Воспользуемся (4), чтобы проверить эквивалентность применения подходов (1) и (2) для оценки степени упорядочения в $A_2B'B''O_6$. Для этого используем структурные данные для $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$ (PST), пространственная группа $R3$ (146) (rhombohedral axes) [4], а также для $\text{Ca}_2\text{CrSbO}_6$ (CCS), пространственная группа $P2_1/n$ (14) (unique axes b) [5]. В [5] указано, что атомы Sb находятся в позиции $2b$ ($1/2, 0, 1/2$), которая невозможна в группе при данной установке. Возможно, в [5] опечатка, поэтому для моделирования структуры использованы позиции $2c$ ($1/2, 0, 1/2$). В расчетах s по формуле (4) структурные амплитуды F взяты в виде (3), а f_j — по известной методике [6] для излучения $\text{CuK}\alpha_1$. При использованном излучении и параметрах элементарной ячейки материала возможны наборы сверхструктурных рефлексов с близкими углами Брэгга, неразрешающихся или плохо

разрешающихся. Они обозначались греческими буквами. Для PST это 111 и $1\bar{1}\bar{1}$ (набор α); 311, $3\bar{1}\bar{1}$, $3\bar{1}\bar{1}$, $3\bar{1}\bar{1}$ (β) (см. рисунок, *a*). Для CCS в [5] указаны отдельные рефлексы: 011 и 013 (стрелки на рисунке, *b*). Кроме них при моделировании рентгенограммы обнаружены наборы $\bar{1}01$, 101 (γ); $\bar{2}11$, 211 (δ); $\bar{1}03$, 103 (ϵ); $\bar{1}21$, 121 (ξ) (см. рисунок, *b*). Два последних (ϵ , ξ) расположены близко или накладываются на 013 (см. рисунок, *b*), что несколько осложняло расчеты, которые для наборов выполнялись так же, как и для отдельных рефлексов. Результаты вычислений представлены на рисунке как разность $\Delta s(p)$ значений, рассчитанных по (4) и задаваемых представлением о физическом смысле s в (1).

Зависимости $\Delta s(p)$ получились разными из-за того, что взаимное расположение и/или наложение рефлексов задается индивидуальными структурными характеристиками материала. Для PST погрешность $\sim 1\%$ в диапазоне $0.61 \leq p \leq 1$ для наборов α и β (см. рисунок, *a*). При $p < 0.61$ погрешность начинает увеличиваться, достигая $\sim 9\%$ при $p = 0.5$. В CCS ситуация иная: для рефлексов 011 и 013 погрешность достигает $\sim 10\%$ при $p = 0.5$ (см. рисунок, *b*). Для наборов погрешность может достигать $\sim 12\%$ (ξ и 013), $\sim 20\%$ (ϵ и 013). Для γ (рефлексы $\bar{1}01$, 101) и δ (рефлексы $\bar{2}11$, 211) отклонение максимально: $\sim 50\%$ при $p = 0.5$.

Для зависимостей $\Delta s(p)$ на рисунке отклонение максимально при полном разупорядочении, что может являться следствием искажения кислородных октаэдров. Из-за этого в плоскости отражения, в которой изначально находились только В-катионы, может измениться относительный вклад ионов из А- и О-подрешеток. Таким образом, при приближении к $p = 0.5$ (разупорядочению) уменьшается вклад В-катионов в этот рефлекс, а вклад от А- и О-подрешеток остается неизменным, что приводит к сильному отклонению значений s при определении этого параметра по методике (2).

Сравнение для PST и CCS показало, что применение методики (2) может давать разную зависимость $s(p)$, причем при $p \sim 0.6-1$ различие может быть $< 1\%$, но может достигать и 10% (см. рисунок). При сильном разупорядочении применение этой методики может давать погрешность более 10% , а в некоторых случаях — до 50% .

В целом причина погрешности методики заключается в задаваемой определением s линейной связи $s(p)$, не учитывающей реальный порядок в строении материала, определяемый сложными структурами и связями атомов, особенно при сильном разупорядочении.

Благодарности

Авторы (О.А. Бунина и М.А. Бунин) признательны В.П. Сахненко за обсуждение при постановке задачи.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госзадание в сфере научной деятельности на 2023 г., проект № FENW-2023-0015).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.G.F. Stenger, F.L. Scholten, A.J. Burggraaf, *Solid State Commun.*, **32** (11), 989 (1979). DOI: 10.1016/0038-1098(79)90812-3
- [2] V.P. Sakhnenko, N.V. Ter-Oganessian, *Acta Cryst. B*, **74** (3), 264 (2018). DOI: 10.1107/S205252061800392X
- [3] N. Setter, L.E. Cross, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2478 (1980). DOI: 10.1007/BF00550750
- [4] P.M. Woodward, K.Z. Baba-Kishi, *J. Appl. Cryst.*, **35** (2), 233 (2002). DOI: 10.1107/S0021889802001280
- [5] M. Retuerto, J.A. Alonso, M. García-Hernández, M.J. Martínez-Lope, *Solid State Commun.*, **139** (1), 19 (2006). DOI: 10.1016/j.ssc.2006.05.011
- [6] D. Waasmaier, A. Kirfel, *Acta Cryst. A*, **51** (3), 416 (1995). DOI: 10.1107/S0108767394013292