09

Рентгеноструктурный анализ порошков многокомпонентных оксидов со структурой пирохлора методом Ритвельда: особенности, приемы, ограничения

© А.А. Левин[1], М.С. Ломакин[1,2], О.В. Проскурина[1,3]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
Санкт-Петербург, Россия
[3] Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lomakinmakariy@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.
В окончательной редакции 28 октября 2024 г.
Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Разработан комплекс приемов анализа порошков многокомпонентных оксидов со структурой пирохлора методом Ритвельда, позволяющий проводить прецизионное уточнение состава соединений при наличии атомов разного сорта в каждой из двух структурно-неэквивалентных кристаллографических позиций (A и B). Разработанная методика была апробирована на примере системы $Bi_2O_3-Na_2O-Fe_2O_3-WO_3$ и позволила определить прецизионный состав соединения со структурой пирохлора в образце, полученном методом гидротермального синтеза — $(Bi_{1.08}Na_{0.08}\square_{0.84})(Fe_{0.44}W_{1.56})O_7$, где $\square$ — катионная вакансия.

Ключевые слова: многокомпонентные оксиды, структура пирохлора, рентгеноструктурный анализ порошков, метод Ритвельда.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59596.6523PA

Сложные оксиды со структурой пирохлора проявляют ряд важных физико-химических свойств, среди которых магнитные, транспортные, фотокаталитические и другие свойства. Структура пирохлора ($A_{2-x}B_2O_6O'_{1-\delta}$) построена двумя взаимопроникающими подрешетками A_2O' и B_2O_6. Позицию A занимают катионы $Me^{1+,2+,3+}$ относительно большого радиуса, позицию B — катионы $Me^{4+,5+,6+}$ меньшего радиуса. Катионы $Me^{2+,3+}$ относительно малого радиуса располагаются преимущественно в позиции B. Прецизионное определение химического состава многокомпонентных пирохлоров методом Ритвельда является нетривиальной задачей: требуется уточнение заселенностей позиций, в которых одновременно располагаются атомы разного сорта и могут присутствовать вакансии.

Целью настоящей работы является разработка методики уточнения состава многокомпонентных пирохлоров методом Ритвельда. В роли модельного объекта выступает пирохлор в системе $Bi_2O_3-Na_2O-Fe_2O_3-WO_3$, полученный методом гидротермального синтеза [1].

Валовый химический состав образца в виде атомных соотношений был определен на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH с приставкой Oxford Instruments для энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС): $Bi/W = 0.81(2)$, $Fe/W = 0.53(1)$, $Bi/Fe = 1.53(3)$ и $Na/W = 0.06(1)$. Порошковая рентгеновская дифрактограмма образца была получена при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Брэгг–Брентано геометрия, Cu-K_α излучение рентгеновской трубки с Cu анодом, Ni K_β-фильтр, $2\theta-\theta$ режим сканирования). Предварительный анализ дифрактограммы проводился с целью определения параметра a кубической элементарной ячейки пирохлора по углам Брэгга $2\theta_B$ рефлексов и их индексам Миллера hkl и параметров микроструктуры (среднего размера D кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) и абсолютных значений средних микродеформаций ε_s в них) графическими методами Вильямсона–Холла (WHP, Williamson–Hall plot) и „Размер–Микродеформация“ (SSP, Size–Strain plot) с учетом псевдо-Фойгтовского (pV, pseudo-Voigt) типа наблюдаемых рефлексов. Метод Ле Бойла (LB, Le Bail) и метод Ритвельда (Rietveld) применялись с использованием программы TOPAS, версия 5 (Bruker AXS, Германия). Подробное изложение деталей рентгеновских измерений, предварительного анализа и обработки дифрактограмм, процедуры применения методов LB и Ритвельда, а также используемых программ дано в работах [1,2].

Порошковая рентгеновская дифрактограмма образца содержит набор достаточно узких рефлексов, принадлежащих фазе кубической сингонии со структурой пирохлора [1]. Результаты предварительного анализа структурных и микроструктурных параметров пирохлора приведены в таблице. Оба графических метода, WHP (рис. 1, *a*) и SSP (рис. 1, *b*), дают схожие результаты:

Таблица. Финальные микроструктурные (D и ε_s) и структурные (a; x, y, z; B_{iso}; p и q (суммарный коэффициент заполнения для близких эквивалентных позиций)) параметры, полученные в профильном анализе РД рефлексов графическими методами WHP и SSP, а также в уточнениях методами LB и Ритвельда для фазы пирохлора (пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (227), установка 2) в системе Bi_2O_3–Na_2O–Fe_2O_3–WO_3. Также указаны величины средних критериев $FWHM/B_{int}$ типа наблюдаемых рефлексов (pV-тип) и коэффициенты детерминации R_{cod} для графиков WHP и SSP, и коэффициенты согласия (R_{wp} и R_B) для методов LB и Ритвельда. Остальные обозначения приводятся в тексте и в подписях к рисункам

Профильный анализ РД рефлексов: $a = 10.36836(10)$ Å, рефлексы pV-типа: $FWHM/B_{int} = 0.75(7)$	WHP ($R_{cod} = 73.88\%$)	$D = 1876\,\text{nm}^{a,b}$, $\varepsilon_s = 0.057(6)\%^{b}$
	SSP ($R_{cod} = 0.58\%$)	$D = \infty^{b}$, $\varepsilon_s = 0.057(10)\%^{b}$
Уточнение методом LB: $a = 10.36867(7)$ Å, $D = 608(24)\,\text{nm}^{b}$, $\varepsilon_s = 0.0543(5)\%^{b,c}$, $R_{wp} = 3.096\%$, $m_{e.s.d.} = 4.819^{d}$		
Уточнение методом Ритвельда: $a = 10.36866(8)$ Å, $D = 627(32)\,\text{nm}^{b}$, $\varepsilon_s = 0.0541(5)\%^{b,c}$, $R_{wp} = 3.169\%$, $R_B = 0.510\%$, $m_{e.s.d.} = 5.288^{d}$		

Атом	Wyckoff позиция	x	y	z	p	q	B_{iso}, Å^2
Bi	96g	0.4785(6)	0.5163(4)	y	0.0902(4)	0.541(2)[e]	1.63(9)
Na	96g	x_{Bi}	y_{Bi}	y_{Bi}	0.007(3)	0.042(16)[e]	$B_{iso\,Bi}$
W	16c	0	0	0	0.779(4)	0.779(4)[e]	1.55(4)
Fe	16c	0	0	0	0.221(4)[f]	0.221(4)[e]	$B_{iso\,W}$
O_1 (O)	48f	0.3130(10)	1/8	1/8	1	1	0.2(4)
O_2 (O′)	8b	3/8	3/8	3/8	1.00(1)[g]	1.00(1)	10(2)

Примечание. [a] О.с.о. не указано, т. к. больше, чем полученное значение D.
[b] При вычислениях использовались коэффициенты $K_{Scherrer} = 0.94$ и $K_{strain} = 4$ для уравнений Шеррера (Scherrer) и Вильсона–Стокса (Wilson–Stokes), отвечающих соответственно вкладам FWHM-компонент в уширение рефлексов из-за размера кристаллита и из-за величины микродеформации, см. [1,2].
[c] Величина ε_s связана с величиной e_0, получаемой в уточнениях по методам LB и Ритвельда программой TOPAS, как $\varepsilon_s(\%) = 2e_0 \cdot 100\%$.
[d] Все о.с.о., полученные в уточнениях методами LB и Ритвельда, скорректированы на занижение из-за сериальных корреляций путем умножения на коэффициент $m_{e.s.d.}$, вычисленный по процедуре Берара (Bérar), см. [2].
[e] Для атомов Bi и Na в позиции A 96g (x, y, y), атомы распределены по шести близким эквивалентным позициям, поэтому $q = 6p$ — это суммарный коэффициент заполнения шести близких эквивалентных позиций A, в которых могут располагаться атомы Bi и Na ($0 \le q \le 1$). В случае атомов W и Fe, расположенных в позиции B, $q = p$ — это коэффициенты заполнения этой позиции атомами W и Fe соответственно ($0 \le p \le 1$).
[f] Вычислено как $p_{Fe} = 1 - p_W$.
[g] Вычислено из принципа электронейтральности, предполагая заряды ионов: Bi^{3+}, Na^{1+}, W^{6+}, Fe^{3+} и O^{2-}.

уширение рефлексов в основном обусловлено наличием микродеформаций в кристаллитах „бесконечного“ (субмикронного) размера.

Полученные таким образом значения a, D и ε_s пирохлора использовались в качестве стартовых для полнопрофильной подгонки LB (см. таблицу). Два аморфных гало (с центрами на $2\theta \approx 25.6$ и $52.5°$, относительными максимальными интенсивностями $I_{max} \sim 0.7$ и 0.3%, соответственно, и полной шириной на половине максимума интенсивности (FWHM, full width at half maximum) $\sim 8.5°$) описывались путем подгонки параметров широких рефлексов pV-типа, которые рассматривались как добавка к фону, описываемому полиномом Чебышева 6-ого порядка с гиперболической добавкой. Для лучшей подгонки рентгенодифракционной (РД) картины, три неидентифицированных слабых рефлекса (с углами Брэгга $2\theta_B = 21.13$, 23.98 и $24.71°$) задавались как рефлексы pV-типа и параметры их уточнялись. Финальное достигнутое значение весового профильного фактора согласия составило $R_{wp} = 3.096\%$.

Значения a, D и ε_s пирохлора, полученные в результате полнопрофильной подгонки методом LB, использовались в качестве стартовых для уточнения структуры пирохлора методом Ритвельда. В качестве стартовых координат атомов структуры пирохлора была взята одна из структурных моделей из [3] (пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (227), установка 2) с атомами Bi и O в позициях A 96g (x, y, y) и O′ 8b (3/8, 3/8, 3/8), соответственно. Было положено, что позиция B 16c (0, 0, 0) заполнена без вакансий катионами W^{6+} и Fe^{3+} (по полученным данным Мессбауэровской спектроскопии), вакансии на позиции O 48f (x, 1/8, 1/8) отсутствуют, а в позиции A наряду с катионами Bi^{3+} имеются вакансии, и могут находиться катионы Na^+. Заселенность позиции O′ рассчитывалась по принципу электронейтральности из полученных заселенностей катионных позиций (при условии, что коэффициент заполнения $p_{O'} \le 1$). Ключевым приемом, позволившим произвести прецизионное уточнение заселенностей позиций A и B атомами разного сорта, являлось попеременное варьирование этих засе-

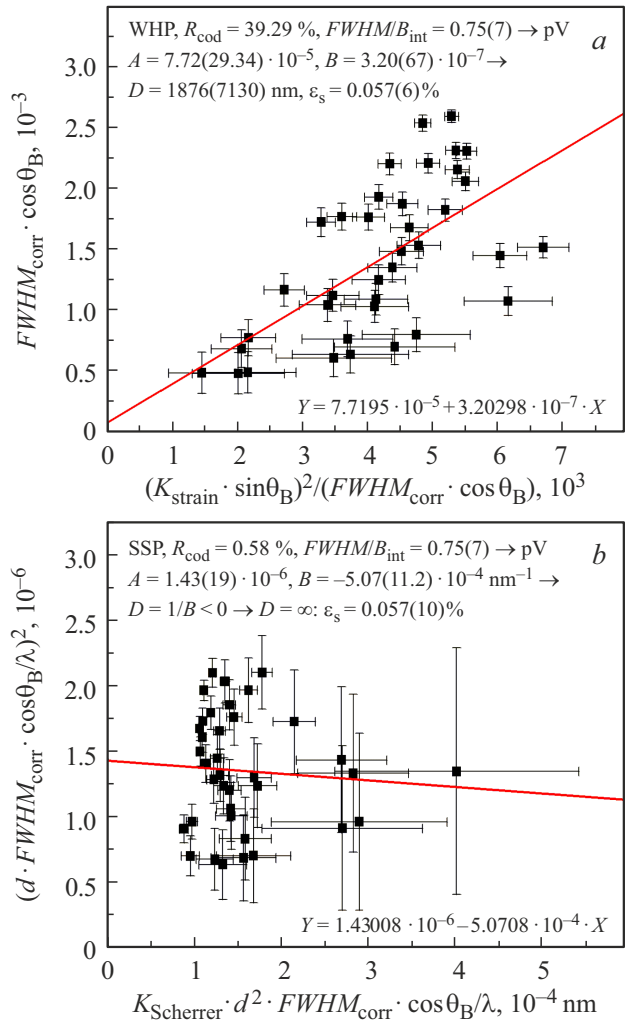


Рис. 1. (*a*) WHP и (*b*) SSP графики, построенные для рефлексов фазы пирохлора по процедурам для рефлексов pV-типа (см. [1]). Аппроксимационные прямые $Y = A + BX$ показаны на (*a*) и (*b*), где аналитические выражения для величин Y и X указаны, соответственно, в подписях к осям ординат и абсцисс. Символ d означает межплоскостное расстояние, отвечающее рефлексу с индексами Миллера hkl и углу Брэгга $2\theta_B$ (величины $2\theta_B$ скорректированы на угловые поправки на сдвиг нуля счетчика (zero shift) и на смещение поверхности образца из фокальной плоскости дифрактометра (displacement)), $FWHM_{corr}$ — это наблюдаемая FWHM рефлекса, исправленная на инструментальное уширение по процедуре для наблюдаемого pV-типа рефлексов, $\lambda = 1.540598$ Å — длина волны Cu-$K_{\alpha 1}$ излучения (после корректировки вклада Cu-$K_{\alpha 2}$). Другие символы объяснены в тексте. FWHM и B_{int} — это наблюдаемая FWHM рефлекса (без корректировок) и интегральная ширина рефлекса соответственно.

ленностей вручную при уточнении всех неструктурных и структурных параметров и построение графиков зависимости весового профильного фактора согласия R_{wp} от задаваемых коэффициентов p заполнения позиций. Из минимума зависимости $R_{wp}(p)$, имеющей характерный вид параболической функции, на каждом цикле определялась заселенность уточняемой позиции. Далее этот найденный коэффициент p заполнения позиции дополнительно уточнялся (меняясь при этом лишь слабо) и фиксировался на следующем цикле при построении графика $R_{wp}(p)$ для другой позиции. Подобные циклы уточнения повторялись до тех пор, пока заселенности не переставали меняться в пределах оцениваемого стандартного отклонения (далее — о.с.о.). Ранее [2], подобная методика построения графиков $R_{wp}(p)$ позволила успешно получить состав сегнетоэлектрика-релаксора $PbNi_{1-x}Ta_xO_{3-\delta}$, в котором тяжелые атомы Ta ($Z = 73$) и легкие атомы Ni ($Z = 28$) находятся в одной кристаллографической позиции.

На первом этапе уточнения предполагалось, что для заселенностей катионных позиций A и B выполняются соотношения, найденные при анализе методом ЭДС: $q_{Bi}/q_W = 0.81$, $q_{Fe}/q_W = 0.53$ и $q_{Na}/q_W = 0.06$, и при этом $p_{Fe} = 1 - p_W$. Таким образом, на первом этапе единственным варьируемым параметром заселенностей являлся коэффициент заполнения p_W позиции B атомами W, оптимальное значение которого ($p_W = 0.6536$) было определено из минимума параболической функции, описывающей зависимость $R_{wp}(p_W)$. Варьирование p_W начиналось со значения, определяемого соотношением $q_{Fe}/q_W = 0.53$ согласно результатам ЭДС, с последующей отменой этого соотношения и изменения величины p_W вручную. Достигнутый на этом этапе $R_{wp} = 3.272\%$ (и Брэгговский фактор согласия $R_B = 0.649\%$).

На втором этапе уточнения соотношение q_{Bi}/q_W=0.81 было отменено, но условие $q_{Na} = 0.06 \cdot q_W$ сохранялось. В первом цикле второго этапа уточнения оптимальное значение p_W, найденное на первом этапе, фиксировалось, и вручную менялось уже значение p_{Bi} для позиции A, и строилась зависимость $R_{wp}(p_{Bi})$ (рис. 2, *a*), аппроксимируемая параболической функцией, минимум которой давал оптимальное значение p_{Bi}, которое дополнительно уточнялось по завершении цикла. В свою очередь, на втором цикле фиксировалось значение p_{Bi}, найденное на первом цикле, и варьировалось вручную уже значение p_W с построением опять зависимости $R_{wp}(p_W)$ и повторением всех шагов, описанных для первого цикла. Подобная процедура повторялась до тех пор, пока величины коэффициентов заполнения p_W и p_{Bi} не перестали меняться с точностью до о.с.о. ($N = 7$ циклов). Предельные значения y_0, полученные из аппроксимации зависимостей $p_{Bi}(N)$ и $p_W(N)$ по закону экспоненциального падения (рис. 2, *b, c*), задавались и снова уточнялись, слабо меняясь. Полученные значения заселенностей $p_{Bi}^{opt} = 0.08972$ и $p_W^{opt} = 0.7736$ являлись оптимальными при условии, что атомное соотношение Na/W отвечает результатам ЭДС. Достигнутый на этом этапе $R_{wp} = 3.170\%$ (при $R_B = 0.516\%$).

На заключительном этапе уточнения производилось определение окончательного значения содержания Na^+ и катионных вакансий в позиции A. Значения p_{Bi}^{opt} и $p_{Na}^{opt} = (0.06 \cdot p_W^{opt})/6$, полученные при условии, что

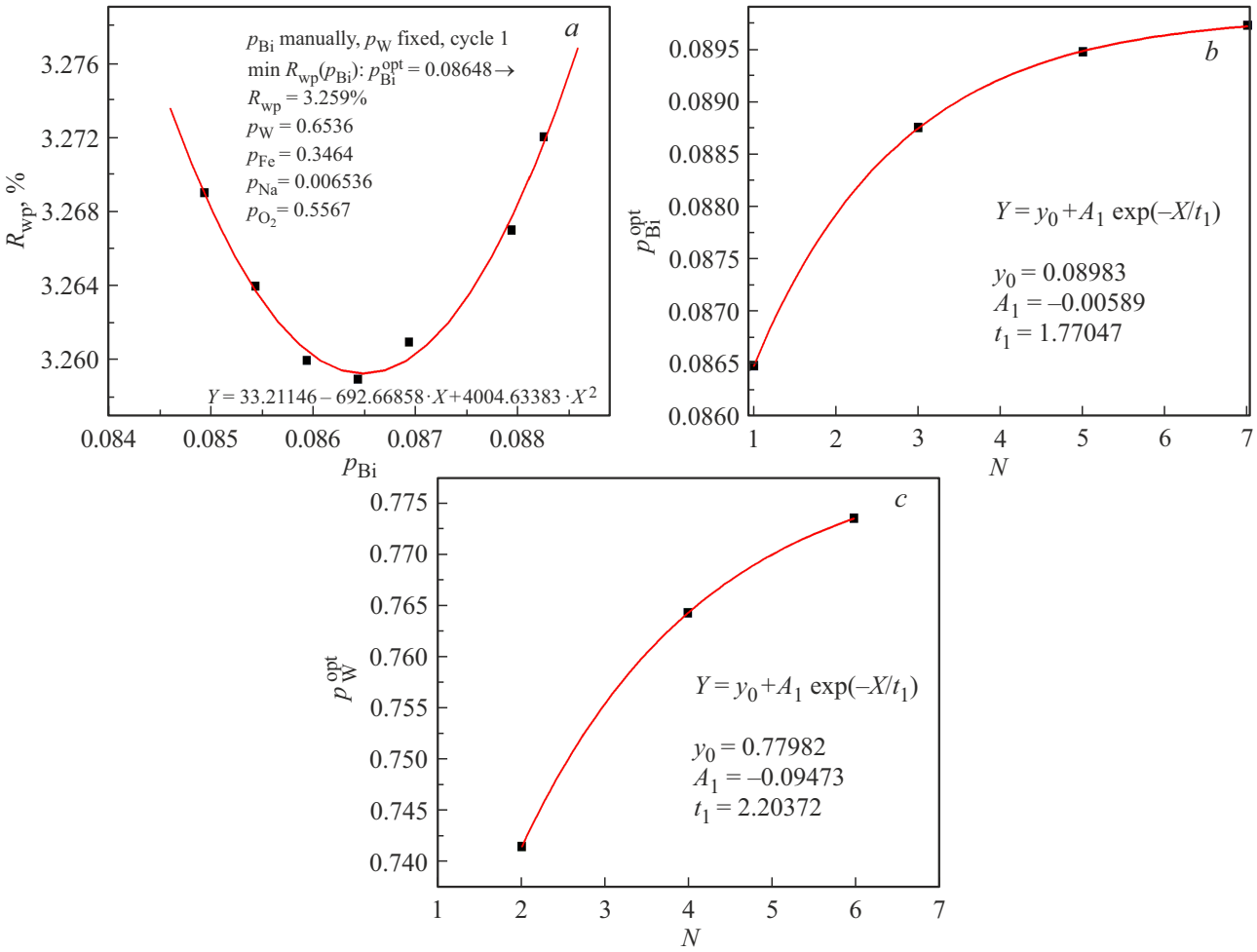


Рис. 2. Зависимость весового профильного фактора R_{wp} от коэффициента заполнения позиции A 96g атомами Bi (p_{Bi}) в цикле $N = 1$ второго этапа уточнения при варьировании p_{Bi} вручную (a). Зависимости оптимальных значений коэффициентов заполнения (b) p_{Bi}^{opt} и (c) p_W^{opt}, полученных из минимумов $R_{wp}(p)$, подобных изображенному на (a), от номера циклов уточнения (N), в которых эти оптимальные значения получены. На (a) показана формула параболической аппроксимирующей функции, где $Y = R_{wp}$, а $X = p_{Bi}$. На (a) указаны значения коэффициентов заполнения всех позиций атомами, полученные для оптимального значения p_{Bi}^{opt}, отвечающего минимуму $R_{wp}(p)$. На (b, c) указаны коэффициенты y_0, A_1 и t_1 аппроксимирующей функции экспоненциального падения $Y = y_0 + A_1 \exp(-X/t_1)$, где $Y = p_{Bi}^{opt}$ или p_W^{opt} на (b) и (c), соответственно, а $X = N$.

атомное соотношение Na/W отвечает результатам ЭДС, пересчитывались к значению p_{Bi}^{obs0} в предположении только атомов Bi в позиции A, рассеивающих также, как атомы Bi и Na с этими коэффициентами заполнения:

$$p_{Bi}^{obs0} = \frac{p_{Bi}^{opt} Z_{Bi} + p_{Na}^{opt} Z_{Na}}{Z_{Bi}}, \qquad (1)$$

где $Z_{Bi} = 83$ и $Z_{Na} = 11$ — это атомные номера Bi и Na. Данное выражение является приближенным и следует из выражения структурной амплитуды для позиции A. Используя значение $p_{Bi}^{obs0} = 0.09587$ как стартовое для заселенности атомами Bi позиции A в модели, где Na в этой позиции отсутствует, была, как описано выше, построена зависимость $R_{wp}(p_{Bi})$, из минимума аппроксимирующей параболической функции которой, было найдено оптимальное „кажущееся“ значение $p_{Bi}^{obs} = 0.0911$ в модели, когда рассеяние атомов Bi и Na в позиции A описывалось рассеянием только атомов Bi. Финальные оптимальные значения заселенности позиции A атомами Bi и Na были получены из минимума аппроксимации зависимости $R_{wp}(p_{Bi})$, построенной при варьировании величины p_{Bi} при условии, что суммарное рассеяние атомами Bi и Na — такое же, как и в случае описания этого рассеяния только рассеянием атомами Bi:

$$p_{Na} = \left(p_{Bi}^{obs} - p_{Bi}\right) \frac{Z_{Bi}}{Z_{Na}}. \qquad (2)$$

Финальные значения параметров структуры и микроструктуры кристаллической фазы пирохлора ($R_{wp} = 3.169\%$, $R_B = 0.510\%$), полученные при уточнении методом Ритвельда, сведены в таблицу. Графические результаты финальной подгонки расчетной дифрактограммы приведены на рис. 3. Описанная

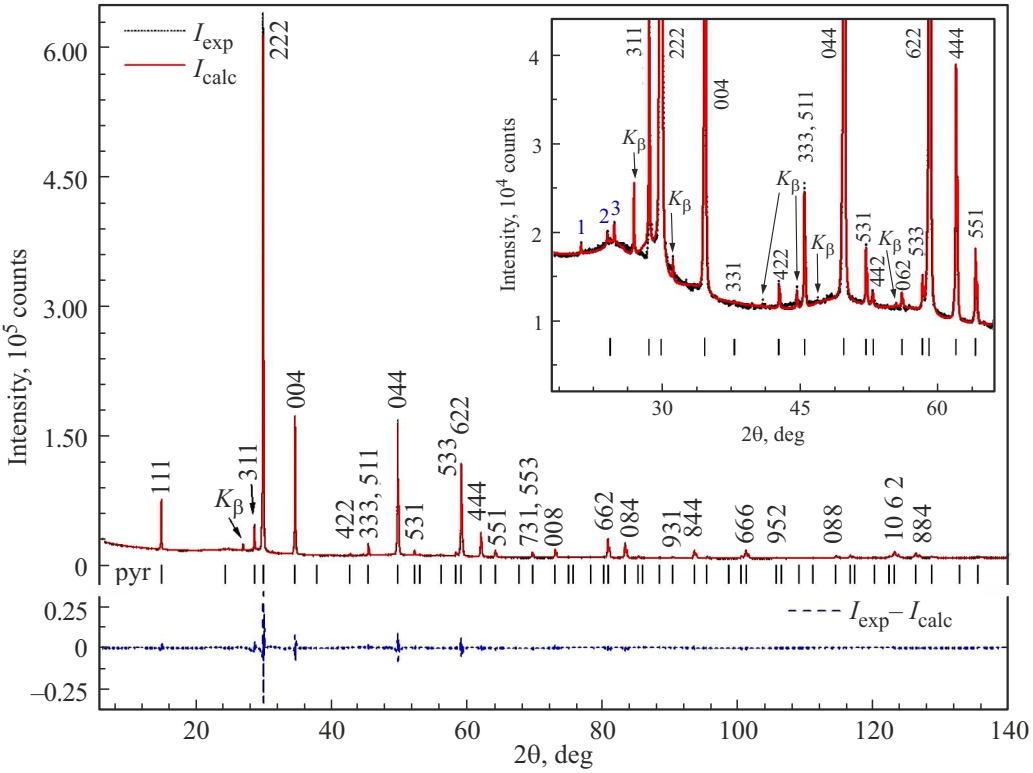


Рис. 3. Финальные графические результаты Ритвельдовской подгонки симулированной РД картины к экспериментальной ($2\theta = 6-140^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$, суммарное время в точке 2560 сек (пересчет с используемого линейного детектора на точечный детектор)). На вставке показан диапазон углов дифракции $2\theta = 18-66^\circ$ в увеличенном масштабе. Указаны индексы Миллера *hkl* избранных рефлексов пирохлора. Позиции неидентифицированных рефлексов указаны цифрами. Рефлексы из-за остаточного K_β излучения также указаны.

методика позволила определить состав кристаллической фазы пирохлора $(Bi_{1.08}Na_{0.08}\square_{0.84})(Fe_{0.44}W_{1.56})O_7$, где $\square$ — катионная вакансия. При сравнении состава пирохлора с валовым составом образца, полученным методом ЭДС, можно предположить наличие в образце рентгеноаморфной фазы состава $(Bi_{1.89}Na_{0.18})Fe_{4.05}O_9$, что близко к составу известного соединения $Bi_2Fe_4O_9$. Следует заметить, однако, что из-за ограниченной точности метода ЭДС в случае анализа порошков, состав рентгеноаморфной фазы требует дальнейшего изучения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.S. Lomakin, O.V. Proskurina, A.A. Levin, V.N. Nevedomskiy. Nanosyst.: Phys. Chem. Math. **15**, *2*, 240–254 (2024). DOI: 10.17586/2220-8054-2024-15-2-240-254

[2] А.А. Левин, Т.А. Смирнова, Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский, А.И. Федосеев, С.Г. Лушников, Кристаллография **68**, *5*, 722–733 (2023). DOI: 10.31857/S0023476123600532

[3] M.W. Lufaso, T.A. Vanderah, I.M. Pazos, I. Levin, R.S. Roth, J.C. Nino, V. Provenzano, P.K. Schenck, J. Solid State Chem. **179**, *12*, 3900–3910 (2006). DOI: 10.1016/j.jssc.2006.08.036

Редактор Ю.Э. Китаев