

09

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

© А.А. Левин<sup>1</sup>, М.С. Ломакин<sup>1,2</sup>, О.В. Проскурина<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$  и позволила определить прецизионный состав соединения со структурой пирохлора в образце, полученном методом гидротермального синтеза —  $(\text{Bi}_{1.08}\text{Na}_{0.08}\square_{0.84})(\text{Fe}_{0.44}\text{W}_{1.56})\text{O}_7$ , 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ , 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):  $\text{Bi}/\text{W} = 0.81(2)$ ,  $\text{Fe}/\text{W} = 0.53(1)$ ,  $\text{Bi}/\text{Fe} = 1.53(3)$  и  $\text{Na}/\text{W} = 0.06(1)$ . Порошковая рентгеновская дифрактограмма образца была получена при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре

Rigaku SmartLab 3 (Брэгг–Брентано геометрия,  $\text{Cu-K}\alpha$  излучение рентгеновской трубки с  $\text{Cu}$  анодом,  $\text{Ni K}\beta$ -фильтр,  $2\theta\text{--}\theta$  режим сканирования). Предварительный анализ дифрактограммы проводился с целью определения параметра *a* кубической элементарной ячейки пирохлора по углам Брэгга  $2\theta_{\text{В}}$  рефлексов и их индексам Миллера *hkl* и параметров микроструктуры (среднего размера *D* кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей) и абсолютных значений средних микродеформаций  $\epsilon_s$  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  $\varepsilon_s$ ) и структурные ( $a$ ;  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;  $B_{\text{iso}}$ ;  $p$  и  $q$  (суммарный коэффициент заполнения для близких эквивалентных позиций)) параметры, полученные в профиле 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ . Также указаны величины средних критериев  $FWHM/B_{\text{int}}$  типа наблюдаемых рефлексов (pV-тип) и коэффициенты детерминации  $R_{\text{cod}}$  для графиков WHP и SSP, и коэффициенты согласия ( $R_{\text{wp}}$  и  $R_{\text{B}}$ ) для методов LB и Ритвельда. Остальные обозначения приводятся в тексте и в подписях к рисункам

Профильный анализ РД рефлексов: $a = 10.36836(10) \text{ \AA}$ , рефлексы pV-типа: $FWHM/B_{\text{int}} = 0.75(7)$		WHP ( $R_{\text{cod}} = 73.88\%$ )	$D = 1876 \text{ nm}^{\text{a,b}}$ , $\varepsilon_s = 0.057(6)\%$ <sup>b</sup>				
		SSP ( $R_{\text{cod}} = 0.58\%$ )	$D = \infty^{\text{b}}$ , $\varepsilon_s = 0.057(10)\%$ <sup>b</sup>				
Уточнение методом LB: $a = 10.36867(7) \text{ \AA}$ , $D = 608(24) \text{ nm}^{\text{b}}$ , $\varepsilon_s = 0.0543(5)\%$ <sup>b,c</sup> , $R_{\text{wp}} = 3.096\%$ , $m_{\text{e.s.d.}} = 4.819^{\text{d}}$							
Уточнение методом Ритвельда: $a = 10.36866(8) \text{ \AA}$ , $D = 627(32) \text{ nm}^{\text{b}}$ , $\varepsilon_s = 0.0541(5)\%$ <sup>b,c</sup> , $R_{\text{wp}} = 3.169\%$ , $R_{\text{B}} = 0.510\%$ , $m_{\text{e.s.d.}} = 5.288^{\text{d}}$							
Атом	Wyckoff позиция	$x$	$y$	$z$	$p$	$q$	$B_{\text{iso}}, \text{ \AA}^2$
Bi	96g	0.4785(6)	0.5163(4)	$y$	0.0902(4)	0.541(2) <sup>e</sup>	1.63(9)
Na	96g	$x_{\text{Bi}}$	$y_{\text{Bi}}$	$y_{\text{Bi}}$	0.007(3)	0.042(16) <sup>e</sup>	$B_{\text{iso Bi}}$
W	16c	0	0	0	0.779(4)	0.779(4) <sup>e</sup>	1.55(4)
Fe	16c	0	0	0	0.221(4) <sup>f</sup>	0.221(4) <sup>e</sup>	$B_{\text{iso W}}$
O <sub>1</sub> (O)	48f	0.3130(10)	1/8	1/8	1	1	0.2(4)
O <sub>2</sub> (O')	8b	3/8	3/8	3/8	1.00(1) <sup>g</sup>	1.00(1)	10(2)

Примечание. <sup>a</sup> О.с.о. не указано, т.к. больше, чем полученное значение  $D$ .

<sup>b</sup> При вычислениях использовались коэффициенты  $K_{\text{Scherrer}} = 0.94$  и  $K_{\text{strain}} = 4$  для уравнений Шеррера (Scherrer) и Вильсона–Стокса (Wilson–Stokes), отвечающих соответственно вкладом FWHM-компонент в уширение рефлексов из-за размера кристаллита и из-за величины микродеформации, см. [1,2].

<sup>c</sup> Величина  $\varepsilon_s$  связана с величиной  $e_0$ , получаемой в уточнениях по методам LB и Ритвельда программой TOPAS, как  $\varepsilon_s(\%) = 2e_0 \cdot 100\%$ .

<sup>d</sup> Все о.с.о., полученные в уточнениях методами LB и Ритвельда, скорректированы на занижение из-за сериальных корреляций путем умножения на коэффициент  $m_{\text{e.s.d.}}$ , вычисленный по процедуре Берара (Bégar), см. [2].

<sup>e</sup> 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 ( $0 \leq q \leq 1$ ). В случае атомов W и Fe, расположенных в позиции B,  $q = p$  — это коэффициенты заполнения этой позиции атомами W и Fe соответственно ( $0 \leq p \leq 1$ ).

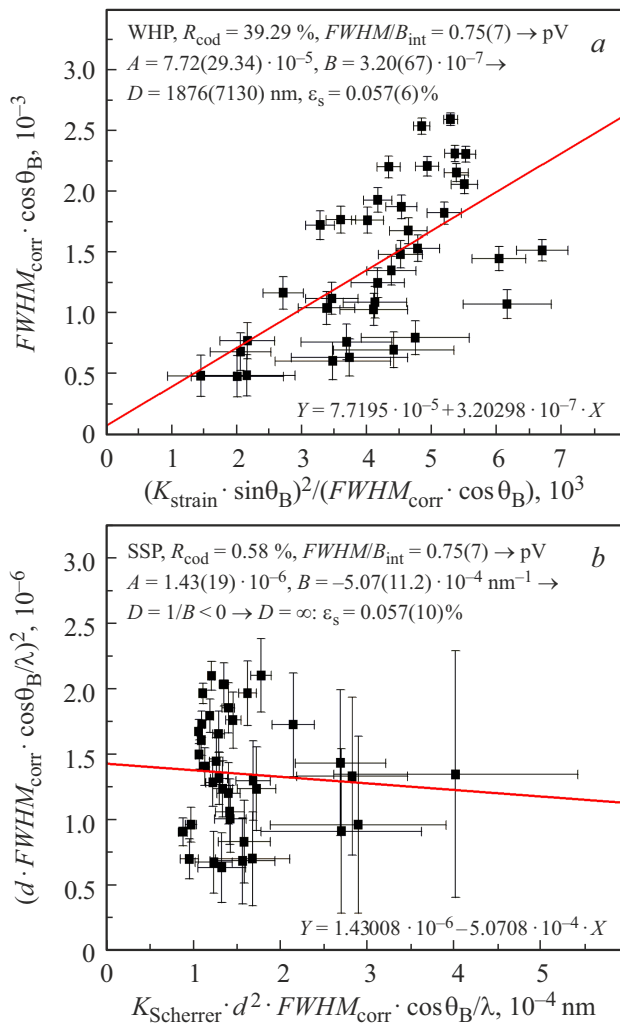
<sup>f</sup> Вычислено как  $p_{\text{Fe}} = 1 - p_{\text{W}}$ .

<sup>g</sup> Вычислено из принципа электронейтральности, предполагая заряды ионов:  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Na}^{1+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$ .

уширение рефлексов в основном обусловлено наличием микродеформаций в кристаллитах „бесконечного“ (суб-микронного) размера.

Полученные таким образом значения  $a$ ,  $D$  и  $\varepsilon_s$  пирохлора использовались в качестве стартовых для полнопрофильной подгонки LB (см. таблицу). Два аморфных гало (с центрами на  $2\theta \approx 25.6$  и  $52.5^\circ$ , относительными максимальными интенсивностями  $I_{\text{max}} \sim 0.7$  и  $0.3\%$ , соответственно, и полной шириной на половине максимума интенсивности (FWHM, full width at half maximum)  $\sim 8.5^\circ$ ) 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  $2\theta_{\text{B}} = 21.13, 23.98$  и  $24.71^\circ$ ) задавались как рефлексы pV-типа и параметры их уточнялись. Финальное достигнутое значение весового профильного фактора согласия составило  $R_{\text{wp}} = 3.096\%$ .

Значения  $a$ ,  $D$  и  $\varepsilon_s$  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  $\text{W}^{6+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (по полученным данным Мессбауэровской спектроскопии), вакансии на позиции O 48f ( $x, 1/8, 1/8$ ) отсутствуют, а в позиции A наряду с катионами  $\text{Bi}^{3+}$  имеются вакансии, и могут находиться катионы  $\text{Na}^+$ . Заселенность позиции O' рассчитывалась по принципу электронейтральности из полученных заселенностей катионных позиций (при условии, что коэффициент заполнения  $p_{\text{O}'} \leq 1$ ). 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)),  $FWHM_{\text{corr}}$  — это наблюдаемая FWHM рефлекса, исправленная на инструментальное уширение по процедуре для наблюдаемого pV-типа рефлексов,  $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$  — длина волны Cu- $K_{\alpha 1}$  излучения (после корректировки вклада Cu- $K_{\alpha 2}$ ). Другие символы объяснены в тексте. FWHM и  $B_{\text{int}}$  — это наблюдаемая FWHM рефлекса (без корректировок) и интегральная ширина рефлекса соответственно.

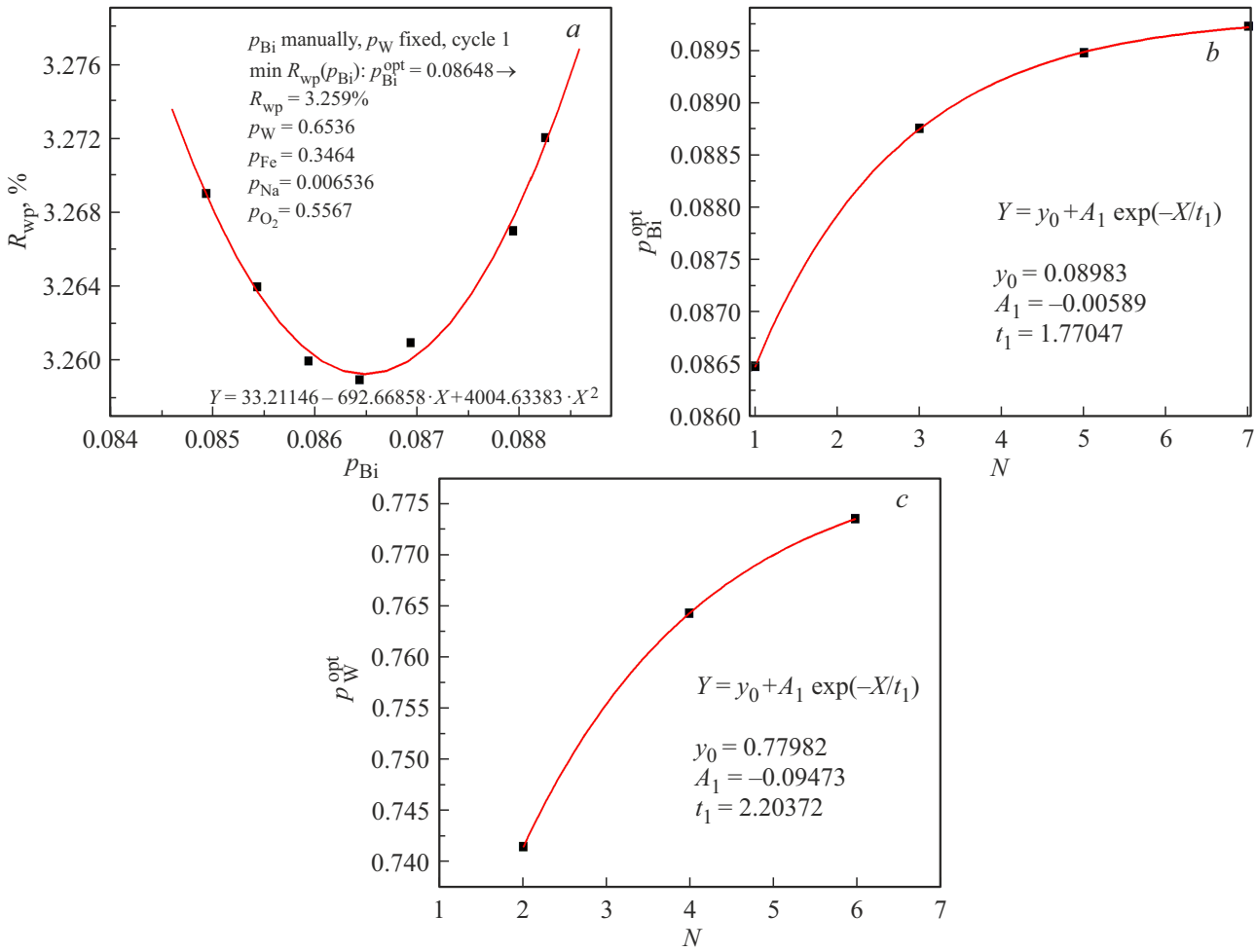
ленностей вручную при уточнении всех неструктурных и структурных параметров и построение графиков зависимости весового профильного фактора согласия  $R_{\text{wp}}$  от задаваемых коэффициентов  $p$  заполнения позиций. Из минимума зависимости  $R_{\text{wp}}(p)$ , имеющей характерный вид параболической 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  $R_{\text{wp}}(p)$  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  $R_{\text{wp}}(p)$  позволила успешно получить состав сегнетоэлектрика-релаксора  $\text{PbNi}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_{3-\delta}$ , 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:  $q_{\text{Bi}}/q_{\text{W}} = 0.81$ ,  $q_{\text{Fe}}/q_{\text{W}} = 0.53$  и  $q_{\text{Na}}/q_{\text{W}} = 0.06$ , и при этом  $p_{\text{Fe}} = 1 - p_{\text{W}}$ . Таким образом, на первом этапе единственным варьируемым параметром заселенностей являлся коэффициент заполнения  $p_{\text{W}}$  позиции  $B$  атомами W, оптимальное значение которого ( $p_{\text{W}} = 0.6536$ ) было определено из минимума параболической функции, описывающей зависимость  $R_{\text{wp}}(p_{\text{W}})$ . Варьирование  $p_{\text{W}}$  начиналось со значения, определяемого соотношением  $q_{\text{Fe}}/q_{\text{W}} = 0.53$  согласно результатам ЭДС, с последующей отменой этого соотношения и изменения величины  $p_{\text{W}}$  вручную. Достигнутый на этом этапе  $R_{\text{wp}} = 3.272\%$  (и Брэгговский фактор согласия  $R_{\text{B}} = 0.649\%$ ).

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

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



**Рис. 2.** Зависимость весового профильного фактора  $R_{wp}$  от коэффициента заполнения позиции А 96g атомами Вi ( $p_{Bi}$ ) в цикле  $N = 1$  второго этапа уточнения при варьировании  $p_{Bi}$  вручную (а). Зависимости оптимальных значений коэффициентов заполнения (b)  $p_{Bi}^{opt}$  и (c)  $p_W^{opt}$ , полученных из минимумов  $R_{wp}(p)$ , подобных изображенному на (а), от номера циклов уточнения ( $N$ ), в которых эти оптимальные значения получены. На (а) показана формула параболической аппроксимирующей функции, где  $Y = R_{wp}$ , а  $X = p_{Bi}$ . На (а) 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 Вi в позиции А, рассеивающих также, как атомы Вi и Na с этими коэффициентами заполнения:

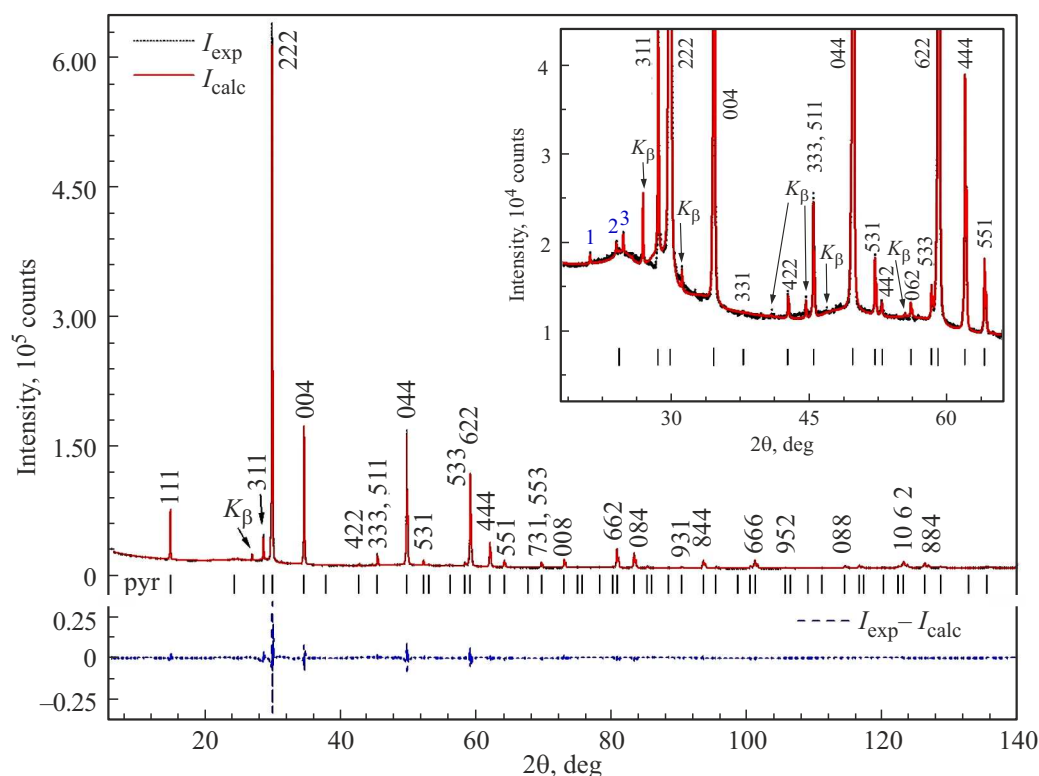
$$p_{Bi}^{obs0} = \frac{p_{Bi}^{opt} Z_{Bi} + p_{Na}^{opt} Z_{Na}}{Z_{Bi}}, \quad (1)$$

где  $Z_{Bi} = 83$  и  $Z_{Na} = 11$  — это атомные номера Вi и Na. Данное выражение является приближенным и следует из выражения структурной амплитуды для позиции А. Используя значение  $p_{Bi}^{obs0} = 0.09587$  как стартовое для заселенности атомами Вi позиции А 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 Вi и Na в позиции А описывалось рассеянием только атомов Вi. Финальные оптимальные значения заселенности позиции А атомами Вi и Na были получены из минимума аппроксимации зависимости  $R_{wp}(p_{Bi})$ , построенной при варьировании величины  $p_{Bi}$  при условии, что суммарное рассеяние атомами Вi и Na — такое же, как и в случае описания этого рассеяния только рассеянием атомами Вi:

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

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 Ритвельдской подгонки симулированной РД картины к экспериментальной ( $2\theta = 6\text{--}140^\circ$  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  $2\theta = 18\text{--}66^\circ$  в увеличенном масштабе. Указаны индексы Миллера  $hkl$  избранных рефлексов пирохлора. Позиции неидентифицированных рефлексов указаны цифрами. Рефлексы из-за остаточного  $K_\beta$  излучения также указаны.

методика позволила определить состав кристаллической фазы пирохлора  $(\text{Bi}_{1.08}\text{Na}_{0.08}\square_{0.84})(\text{Fe}_{0.44}\text{W}_{1.56})\text{O}_7$ , где  $\square$  — катионная вакансия. При сравнении состава пирохлора с валовым составом образца, полученным методом ЭДС, можно предположить наличие в образце рентгеноаморфной фазы состава  $(\text{Bi}_{1.89}\text{Na}_{0.18})\text{Fe}_{4.05}\text{O}_9$ , что близко к составу известного соединения  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Следует заметить, однако, что из-за ограниченной точности метода ЭДС в случае анализа порошков, состав рентгеноаморфной фазы требует дальнейшего изучения.

- [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. Кумаев

### 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