

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 линейной упорядочении катионов  $B$ -подрешеток и простом соотношении

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

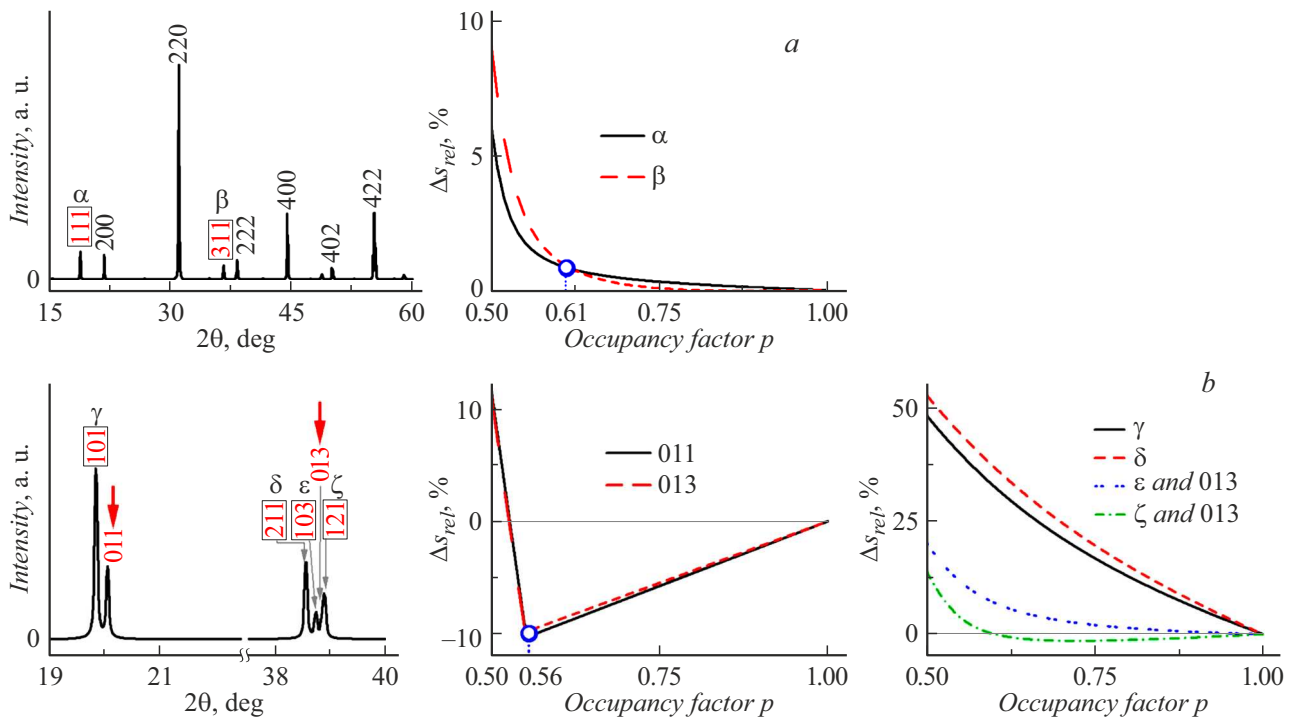
которое определяет физический смысл  $s$ , связывая этот параметр с вероятностью  $p$  заполнения атомом одного из двух сортов ( $B'$  или  $B''$ ) позиций в подрешетке  $B1$  или  $B2$ . Это не единственное определение  $s$ , эквивалентное соотношению предложено Сахненко на основе статистических представлений [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  $\theta$ ;  $F$  — 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  $\alpha$ ); 311,  $3\bar{1}\bar{1}$ ,  $3\bar{1}\bar{1}$ ,  $3\bar{1}\bar{1}$  ( $\beta$ ) (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 ( $\gamma$ );  $\bar{2}11$ , 211 ( $\delta$ );  $\bar{1}03$ , 103 ( $\epsilon$ );  $\bar{1}21$ , 121 ( $\xi$ ) (см. рисунок, *b*). Два последних ( $\epsilon$ ,  $\xi$ ) 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  $\alpha$  и  $\beta$  (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  $\sim 12\%$  ( $\xi$  и 013),  $\sim 20\%$  ( $\epsilon$  и 013). Для  $\gamma$  (рефлексы  $\bar{1}01$ , 101) и  $\delta$  (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