

УДК 548.736.442.6:539.261:548.4:001.57

Моделирование рентгенодифракционных картин наноструктурированных перовскитов $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$

У. В. АНЧАРОВА¹, С. В. ЧЕРЕПАНОВА², Н. З. ЛЯХОВ¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: ancharova@gmail.com

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 07.12.11)

Аннотация

Рассмотрены различные модели упорядочения дефектов в сильно нестехиометрических перовскито-подобных оксидах на базе ферритов/кобальтитов стронция: $\text{Sr}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$, $(\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3})(\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$, $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})(\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}(\text{Co}_{0.75}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sr}(\text{Co}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.95}\text{Mo}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ ($2.5 < (3 - \delta) < 2.7$). На дифракционных картинах ряда образцов с различным катионным составом и степенью нестехиометрии наблюдаются интенсивные рефлекссы, характерные для структурного типа перовскита со слабыми более широкими сверхструктурными пиками. Методами компьютерного моделирования рассеяния рентгеновских лучей на кристаллах с различными дефектами показано, что такая дифракционная картина может соответствовать трем моделям упорядочения кислородных вакансий – образованию гомогенной структуры с упорядоченным состоянием кислородных вакансий (элементов структуры низкосимметричной фазы) и образованию наногетерогенных систем (браунмиллерит $\text{ABO}_{2.5}$ + перовскит ABO_3) двух типов. В первом случае компоненты системы имеют пластинчатую форму и чередуются в одном направлении (одномерный беспорядок). Во втором случае речь идет о структуре браунмиллеритных доменов, повернутых друг относительно друга на 90° , с различными способами распределения перовскитной компоненты – на интерфейсах или в виде отдельных доменов. С помощью двумерной дифракции рентгеновских лучей показано, что такая текстура наблюдается не только на наноуровне, но и для образцов с микродоменами.

Ключевые слова: наноструктурирование, перовскит, дефекты в кристаллах, синхротронное излучение, моделирование дифракции

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные системы ABO_3 привлекают внимание исследователей благодаря целому ряду химических и физических свойств, в том числе сегнетоэластичности, смешанной кислород-ионной проводимости и др. Один из важнейших факторов, определяющих функциональные свойства простых $\text{ABO}_{3-\delta}$ и комплексных $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_{3-\delta}$ нестехиометрических перовскитов, – их микродоменная структура.

Дефектность реальных кристаллов обусловлена тем, что накопление дефектов до

определенной концентрации приводит к уменьшению свободной энергии системы: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Образование равновесных дефектов – термодинамически разрешенный процесс, поскольку образование большинства дефектов, невыгодное в энергетическом плане, выгодно из-за возрастания энтропии. В этой связи в реальных кристаллах всегда имеются различные типы дефектов, нарушающие идеальный порядок [1, 2].

Сильно нестехиометрические соединения имеют такие области гомогенности, в пределах которых достигается концентрация вакансий, обеспечивающая их взаимодействие

между собой. При определенных условиях вакансии могут образовывать кластеры или перераспределяться по узлам кристаллической решетки с образованием упорядоченных структур различного типа, в том числе с упорядочением самих кластеров [3]. При температурах до 700–1000 °С термодинамически равновесным состоянием нестехиометрических соединений является упорядоченное состояние, а неупорядоченное состояние метастабильно. Таким образом, нестехиометрические твердые растворы на микроуровне обладают гетерогенной структурой. Распространенные способы ассимиляции вакансий в структуре – возникновение плоскостей кристаллографического сдвига [2] или структуры когерентного срастания [4]: например, ряд $A_nB_nO_{3n-1}$ ($n \geq 2$), где в зависимости от толщины блока октаэдров возникают фазы Браунмиллерита, Гринье и т. д.

Нестехиометрические ферриты/кобальтиты стронция $Sr(Fe,Co)O_{3-\delta}$, обладающие смешанной кислород-электронной проводимостью, считаются перспективными материалами для создания кислородопроницаемых мембран и электродов для твердооксидных топливных элементов [5]. Для этих соединений микрогетерогенность может играть определяющую роль, так как повышенная концентрация подвижных дефектов на интерфейсах облегчает диффузию вдоль границ [6]. Таким образом, наноструктурирование приводит к появлению высокой концентрации каналов для облегченной диффузии кислорода.

С точки зрения исследования структуры особый интерес представляют образцы с составом по кислороду $2.5 < (3 - \delta) < 2.7$, т. е. сильно нестехиометрические перовскиты с высокой дефектностью.

Цель данной работы – выявление способов упорядочения экстремально большой концентрации дефектов в структуре сильно нестехиометрических ферритов/кобальтитов стронция.

Моделирование рентгенодифракционных картин перовскитоподобных оксидов на базе $LaFeO_{3-\delta}$ проведено в работах [7, 8], методологический подход симуляции дифракционных картин на низкоупорядоченных системах описан авторами [9–12]. Ранее нами были представлены [13] результаты структурных исследований методами дифракции синхротронного излучения нестехиометрических

$Sr(Fe,Co)O_{3-\delta}$, допированных неизовалентными катионами с различной степенью нестехиометрии по кислороду. Моделирование рентгенодифракционных картин наноструктурированных перовскитов $Sr(Fe,Co)O_{3-\delta}$ с кислородной стехиометрией, близкой к браунмиллеритной $2.5 \sim (3 - \delta) < 2.7$, проведено впервые. Структурные исследования сильно нестехиометрических ферритов/кобальтитов стронция с использованием комбинации экспериментальных методов и компьютерного моделирования необходимы, чтобы подтвердить наноструктурирование и приблизиться к пониманию кинетики кислородного транспорта в данных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые соединения $(Sr_{1-y}(La, Ca)_yCo_{0.8-z}(Al, Nb)_zFe_{0.2}O_{3-\delta})$ и $SrFe_{1-z}Mo_zO_{3-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.5$) синтезированы стандартным керамическим способом. Для изменения кислородной стехиометрии использовали различную обработку образцов: 1) медленное охлаждение в печи; 2) дальнейший отжиг образцов при 900 °С в динамическом вакууме ($P \sim 10^3$ Па) и последующая закалка образцов до комнатной температуры; 3) отжиг образцов при 500 °С в атмосфере 5 % H_2/Ar с последующим медленным остыванием в этой атмосфере. Содержание кислорода в образцах контролировалось методом йодометрического титрования (точность определения ± 0.5 %) и согласуется с результатами термогравиметрического метода.

Для дифракционных исследований использовалось синхротронное излучение (СИ) накопителя ВЭПП-3*. Эксперименты проводились на двух экспериментальных станциях: 1) дифрактометрия с высоким разрешением и аномальное рассеяние на втором канале СИ ВЭПП-3 [14]; 2) дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении 33.7 кэВ на четвертом канале СИ ВЭПП-3 [15, 16].

Эксперименты на втором канале проводились на длине волны 1.77 Å, $\Delta E/E \sim 10^{-4}$. Полученные картины дифракции порошкообразных образцов

*Использовалось оборудование ЦКП СЦСТИ (Новосибирск).

ТАБЛИЦА 1

Структурные параметры нестехиометрических перовскитов со сверхструктурными рефлексами (см. рис. 1)

Номер образца	Химический состав	Способ обработки	$2a_{\text{п}}$, Å
1	$\text{SrFe}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{2.66}$	Закаленный в вакууме	7.843
2	$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.64}$	Медленно охлажденный	7.728
3	$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.54}$	Закаленный в вакууме	7.794
4	$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.49}$	Отожженный в атмосфере 5 % H_2/Ar	7.814
5	$\text{SrCo}_{0.75}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.45}$	Закаленный в вакууме	7.803
6	$\text{SrCo}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.47}$	То же	7.818

позволяют с хорошей точностью обработать слабые сверхструктурные рефлексы и различить близкие по положению рефлексы.

На экспериментальной станции на четвертом канале [15, 16] регистрация дифрагированного излучения проводилась с помощью двухкоординатного детектора MAR-345 фирмы Marresearch на базе Image Plate. Пространственное разрешение 100×100 мкм, время экспозиции 5–10 мин (в зависимости от силы тока в накопительном кольце, которая изменялась в пределах 100–50 мА). Пучок синхротронного излучения имел длину волны $\lambda = 0.369$ Å, $\Delta E/E \sim 3 \cdot 10^{-3}$, поперечный размер 0.4×0.4 мм, с крайне малой расходимостью пучка: угловой разброс составляет $(3 \cdot 10^{-3})^\circ$.

2D-дифракционные картины обрабатывались с помощью программы Area Diffraction Machine интегрированием по всем углам для получения усредненной дифракционной картины $I(2\theta)$ по регистрируемым телесным углам.

Индексирование методом подбора изоструктурного соединения и уточнение параметров элементарной ячейки методом наименьших квадратов проводили с использованием программ PowderCell (ВАМ Berlin). Дифракционные картины для моделей одномерно (1D) разупорядоченного кристалла рассчитывались с помощью программы [9, 10], написанной в Лаборатории структурных методов исследования Института катализа СО РАН (Новосибирск). Дифракционные картины для моделей нанодоменов рассчитывались по формуле Дебая.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В дифракционных экспериментах на СИ для целого ряда образцов с различным кати-

онным составом (табл. 1) и кислородной стехиометрией $2.45 < (3 - \delta) < 2.66$ наблюдаются специфические дифракционные явления: на фоне узких рефлексов, индицируемых в кубической ячейке перовскита ($Pm-3m$ (#221), параметр решетки элементарной ячейки $a_{\text{п}} \sim 3.9$ Å), возникают уширенные малоинтенсивные дополнительные пики (рис. 1).

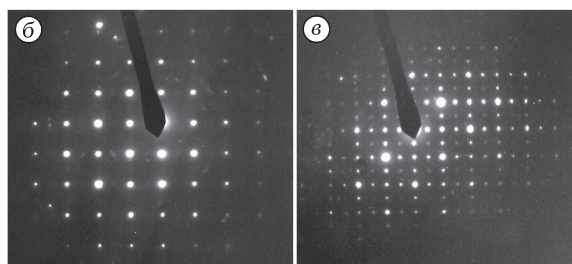
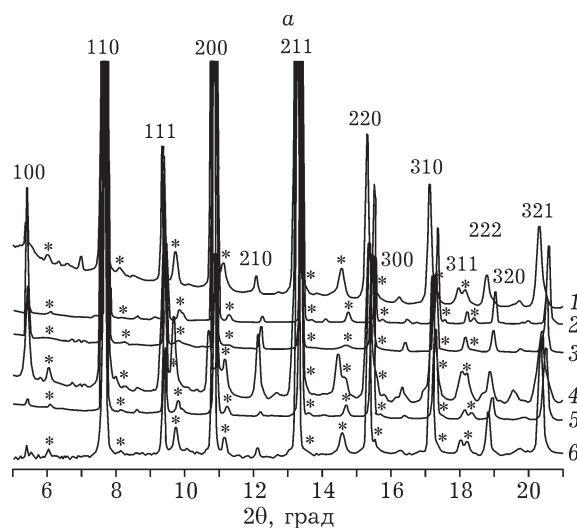


Рис. 1. а – Дифрактограммы образцов № 1–6 (см. табл. 1) нестехиометрических перовскитов со сверхструктурными рефлексами (*), $\lambda = 0.369$ Å (1–6); б, в – дифракция электронов на образцах состава $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ с различной степенью нестехиометрии по кислороду: $3 - \delta = 2.68$ (б), 2.54 (в).

Каждая рентгенограмма может быть проиндцирована в двойной кубической ячейке размерности $a_{\text{п}} \times 2a_{\text{п}} \times a_{\text{п}}$ (критерий Де Вольфа $M_{39} = 22 > 10$). На электронной дифракции (см. рис. 1, б) также наблюдаются дополнительные размытые рефлекссы, соответствующие удвоенной кубической ячейке.

Однородное упорядочение кислородных вакансий может происходить с образованием ряда стехиометрических фаз (браунмиллерита, Гринье и др.), при этом существует дискретный набор возможных стехиометрических фаз упорядочения дефектов и, соответственно, кислородной стехиометрии перовскита $ABO_{3-\delta}$, где $2.5 \leq (3 - \delta) \leq 3$.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследуемых перовскитов, каждый элемент кристалла с доменной структурой содержит фазы, характерные для различных типов упорядочения вакансий (преимущественно структуры перовскита и браунмиллерита, реже двойного перовскита, фазы Гринье, Руддлсдена – Поппера и др.). Многообразие стехиометрических фаз и наличие в кристалле протяженных дефектов по типу плоскостей кристаллографического сдвига или антифазных границ объясняют тот факт, что значения кислородной стехиометрии для некоторых образцов (см. табл. 1) меньше по сравнению с таковыми для идеальной браунмиллеритной структуры $ABO_{2.5}$. Согласно данным ПЭМ и экспериментальных исследований из работ [17, 18], упорядочение вакансий обеспечивается преимущественно сосуществованием доменов перовскитной и браунмиллеритной структур. В этой связи при рассмотрении моделей упорядочения вакансий в кристаллах предпочтительны те из них, которые предполагают когерентное сочленение блоков именно таких составов.

Природа упорядочения кислородных вакансий исследована с привлечением методов компьютерного моделирования дифракционных картин. Нами рассмотрены возможности как однородного, так и неоднородного упорядочения с использованием различных моделей.

Модель однородного упорядочения

Данная модель образования сверхструктуры предполагает упорядочение вакансий в

ТАБЛИЦА 2

Координаты атомов в двойной кубической перовскитной ячейке $a_{\text{п}} \times 2a_{\text{п}} \times a_{\text{п}}$. Группа симметрии $Pm\bar{3}m$ (#47)

Атомы	Позиция	x	y	z
Sr	2p	0.50	0.25	0.50
Fe	1a	0	0	0
Fe	1e	0	0.50	0
O	1b	0.50	0	0
O	1c	0	0	0.5
O	2m	0	0.25	0
O	1f	0.50	0.50	0
O*	1g	0	0.50	0.50

* Координаты кислородных вакансий.

двойной кубической ячейке. Нами выбрана ячейка $a_{\text{п}} \times 2a_{\text{п}} \times a_{\text{п}}$, состоящая из двух перовскитных ячеек, в каждой из которых координаты атомов соответствовали группе симметрии $Pm\bar{3}m$ (#221), $2a_{\text{п}} \sim 7.8 \text{ \AA}$.

Найдена такая сверхячейка с параметрами $2a = b = 2c = 2a_{\text{п}}$ (табл. 2), чтобы положение всех рефлекссов с высокой точностью соответствовало дифракционной картине (рис. 2, а) (ромбическая группа симметрии $Pm\bar{3}m$ (#47), критерий Де Вольфа $M_{22} = 38 > 10$). В этом случае сверхячейка рассматривается нами исключительно как элемент гетерогенной системы: стехиометрический состав такой фазы $ABO_{2.5}$ соответствует браунмиллеритной, но кислородный состав соединений, демонстрирующих на дифрактограмме сверхструктуру, варьирует в пределах $2.45 < (3 - \delta) < 2.66$. По данным ПЭМ [17, 18] и результатам мессбауэровской спектроскопии, очевидно преобладание браунмиллеритных компонентов гетерогенной системы $ABO_3 + ABO_{2.5}$. В связи с этим данная модель упорядочения вакансий, по нашему мнению, маловероятна по сравнению с неоднородным упорядочением при участии доменов браунмиллеритной структуры.

Модель неоднородного упорядочения

Вдоль одного направления кристалла.

Согласно данным ПЭМ, данная модель предполагает чередование когерентно сращенных пластинчатых компонентов со структурой пе-

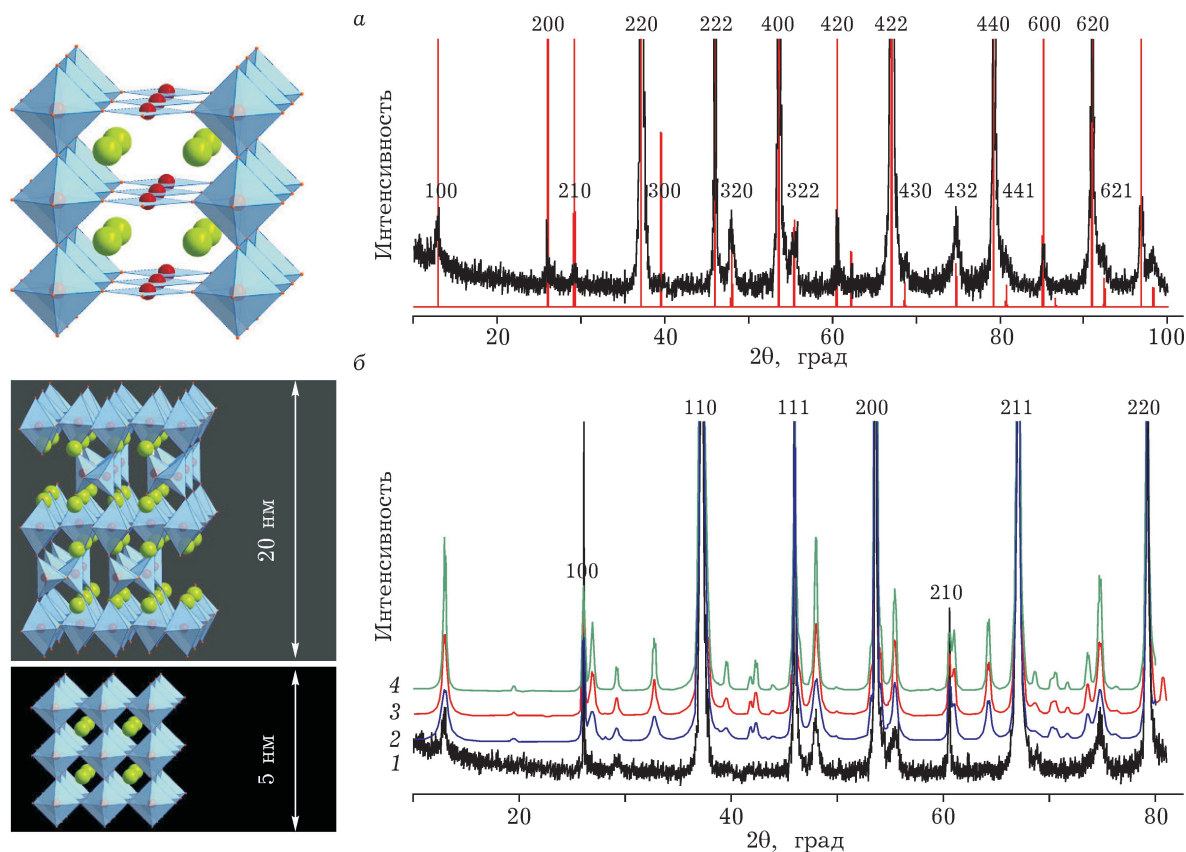


Рис. 2. Модели однородного упорядочения вакансий (а) и неоднородного упорядочения структур перовскита и браунмиллерита $ABO_3 + ABO_{2.5}$ вдоль одного направления кристалла (б): 1 – экспериментальная дифрактограмма образца $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.66}$, закаленного в вакууме; 2–4 – вероятность группировки ячеек ($ABO_{2.5}$): $P_{22} = 0.7$ (2), 0.8 (3), 0.9 (4); $\lambda = 1.77 \text{ \AA}$; линии красного цвета (а) – расчетное положение дифракционных максимумов.

ровскита и браунмиллерита. Структура перовскита может быть представлена как последовательность слоев октаэдров (O), а структура браунмиллерита как чередование слоев октаэдров и тетраэдров (ОТОТ'). В общем случае нарушение порядка в одном направлении приводит к появлению диффузного рассеяния. Посредством моделирования дифракционных картин мы показали, что диффузное рассеяние сосредоточено именно в области сверхструктурных пиков (см. рис. 2, б). В моделировании для сращивания фаз применена пространственно повернутая (построенная на диагоналях) ячейка перовскитной структуры ($a = a_n 2^{1/2}$; $b = a_n$; $c = a_n 2^{1/2}$) и деформированная по осям a и c ячейка браунмиллеритной ($a = a_n 2^{1/2}$; $b = b_6$; $c = a_n 2^{1/2}$). С учетом кислородной нестехиометрии $ABO_{2.6}$ соотношение фаз со структурами браунмиллерита и перовскита должно быть равным 4 : 1. Таким образом, усредненная толщина

пласта со структурой браунмиллерита должна быть в четыре раза больше средней толщины пласта со структурой перовскита. Следовательно, на каждый слой типа O должен приходиться один слой типа ОТОТ', так как второй слой примерно в четыре раза толще первого. Определив вероятность появления слоя ОТОТ' как $W_2 = 0.5$, мы задаем необходимое по стехиометрии соотношение толщин пластинчатых компонентов. Абсолютные значения толщины пластов определяются вероятностным параметром группирования браунмиллеритоподобных слоев P_{22} (условная вероятность следования слоя типа ОТОТ' за слоем ОТОТ'). Чем больше параметр P_{22} , тем больше толщина пластов со структурой браунмиллерита и перовскита.

Рассчитанные дифракционные картины хорошо описывают положения как основных, так и дополнительных пиков. Средний размер ОКР (модельных частиц), рассчитанный из

ширины узких основных пиков, приблизительно равен 75 нм. Толщина слоев (варьирование параметра P_{22}) влияет на интенсивность дополнительных пиков. Экспериментальные и расчетные данные максимально согласуются между собой в случае модели, для которой средняя толщина слоев со структурой перовскита и браунмиллерита составляет 5 и 20 нм соответственно. Согласно данной модели, имеющиеся дифракционные эффекты могут быть связаны с наноструктурированием по типу когерентного сочленения двух упорядоченных фаз. Более того, вакансионно-упорядоченная идеальная структура $ABO_{3-\delta}$ должна иметь следующий состав по кислороду: $(3-\delta) = 2.5$ (ОТОТ'), 2.67 (ООТ), 2.75 (ОП, ОООТ), 2.8 (ООООТ), 2.83 (ООП, ОООООТ); ... 3(О) (где О – октаэдры, Т – тетраэдры, П – пентаэдры). Видно, что кислорододефицитные составы $\sim ABO_{2.6}$ не попадают ни в одну стехиометрическую фазу, а это указывает на гетерогенное состояние структуры, сложенной двумя типами доменов стехиометрических фаз.

Таим образом, структура данных нестехиометрических перовскитоподобных материалов может быть представлена браунмиллеритной системой, переложенной перовскитными фрагментами, где накапливается весь сверхстехиометрический кислород $(0.5 - \delta)$ и, возможно, высокозаряженные катионы.

По всему объему кристалла (нанодоменная система). Выбрана такая модель, в которой деформированные браунмиллеритные ($a_{6/m} = c_{6/m} = 2^{2/1}a_{\text{п}}$; $b_{6/m} = 4a_{\text{п}}$) блоки размером $8 \times 16 \times 8$ нм и $5 \times 5 \times 5$ нм (рис. 3, а и б соответственно) имеют три равнозначных взаимно перпендикулярных ориентации, когерентно сращены между собой и с учетом стехиометрии по кислороду перемежаются перовскитными блоками соответствующих размеров. Для моделирования использовались программы для расчета дифракционных картин от структурированной частицы по формуле Дебая. Рассмотрены несколько различных вариантов состыковки блоков. В одном варианте

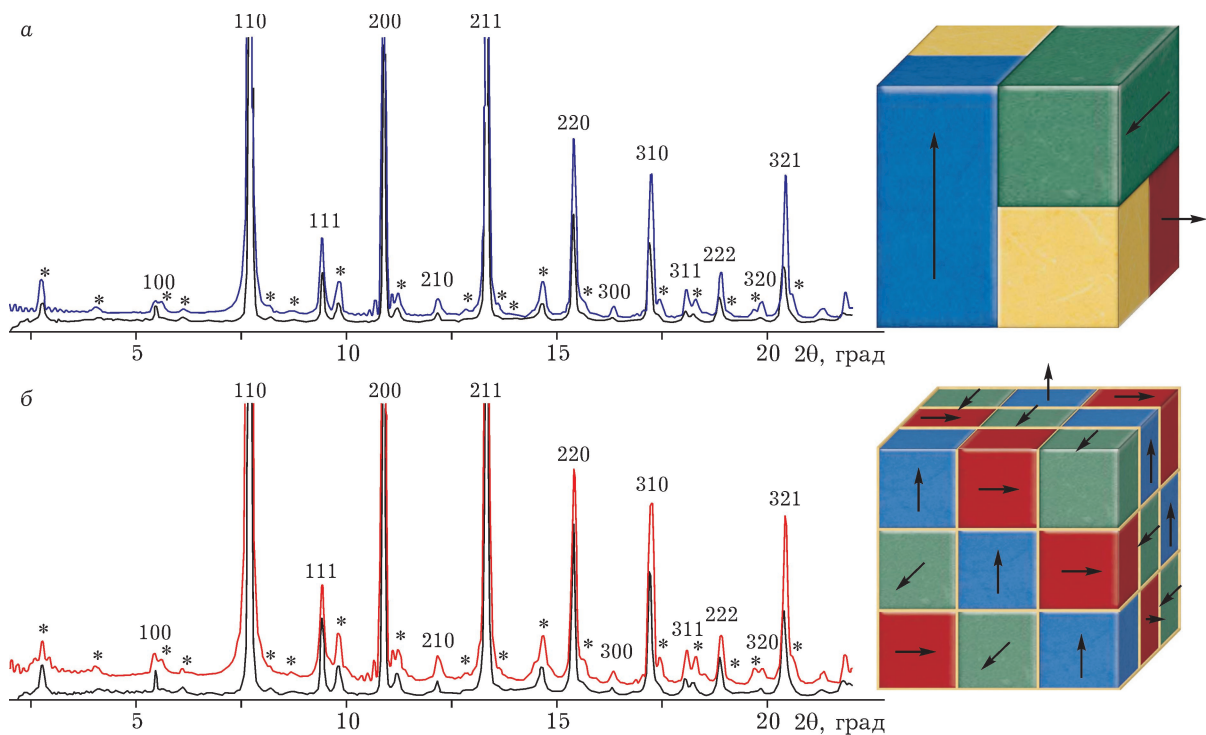


Рис. 3. Моделирование нанодоменной системы и расчет рентгенограмм по формуле Дебая для состава $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.66}$ (черные линии – экспериментальные рентгенограммы, красные и синие – расчетные; области желтого цвета – перовскитная структура, области красного, синего и зеленого цветов – браунмиллеритная структура): а – частица размером около 15.5 нм состоит из пяти блоков: трех ортогональных браунмиллеритных и двух перовскитных; б – частица размером около 15 нм состоит из 27 браунмиллеритных блоков трех ортогональных типов с перовскитной прослойкой между ними, $\lambda = 0.369$ Å; стрелками показаны направления оси b структуры доменов низкосимметричной фазы.

размер частицы составляет $40 \times 40 \times 40 a_{\text{п}}^3$ (~15.5 нм в сечении), размер браунмиллеритных блоков – $40 \times 20 \times 20 a_{\text{п}}^3$, перовскитных – $20 \times 20 \times 20 a_{\text{п}}^3$, блоки состыкованы друг с другом без прослоек (двойники) (см. рис. 3, а). Другой вариант предполагает наличие частицы размером $39 \times 39 \times 39 a_{\text{п}}^3$ (~15 нм в сечении, см. рис. 3, б), состоящей из 27 браунмиллеритных доменов ($12 \times 12 \times 12 a_{\text{п}}^3$) трех различных ориентаций, переложенных перовскитными прослойками толщиной $a_{\text{п}}$.

На дифрактограммах наблюдается специфический тип дифракционных явлений: высокая симметрия перовскитной матрицы частично сохраняется таким образом, что суперпозиция нанодоменов приводит к возникновению рентгенограммы с кажущейся “кубической” структурой перовскита и дополнительными сверхструктурными рефлексами. При этом внутри доменов наблюдается локальный порядок в ближнем окружении, а точечные дефекты – атомы сверхстехиометрического кислорода x ($\text{ABO}_{2.5+x}$) – вытесняются на границы доменов.

Таким образом, весь избыток кислорода вытесняется в доменные стенки. Относительная плотность доменных стенок в объеме кристалла задана значением сверхстехиометрии по кислороду ($x = 0.5 - \delta$) и зависит от размера доменов со структурой браунмиллерита, поскольку пропорциональна суммарной площади поверхности доменов в кристалле. Из данных рис. 1 видно, что рентгенограммы образцов, одинаковых по катионному составу, но различных по степени кислородной нестехиометрии (кривые 3, 4), различаются по интенсивности дополнительных дифракционных максимумов: с уменьшением сверхстехиометрии ($0.5 - \delta$) интенсивность дополнительных рефлексов увеличивается. При расчете интенсивности рассеяния по формуле Дебая для частиц одинакового диаметра, но с различным размером доменов обнаружено, что с увеличением размера доменов дополнительные рефлексы становятся более интенсивными, при этом их ширина не изменяется. Следовательно, отличия в интенсивности дополнительных максимумов для кривых 3 и 4 (см. рис. 1) отражают различия не только по кислородной стехиометрии, но и по размеру доменов в кристаллах.

В пользу модели микродвойничкования указывает и возникновение парных колец на 2D-дифракционной картине от браунмиллеритных ($\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$) образцов: распределение пятен (текстура) от отдельных кристаллитов по периметру одного кольца повторяется на соседнем [13]. Данный эффект наблюдается только для рефлексов, принадлежавших кубической сингонии до понижения симметрии, а после претерпевших ромбические расщепления (рис. 4). В общем случае текстурные максимумы от различных

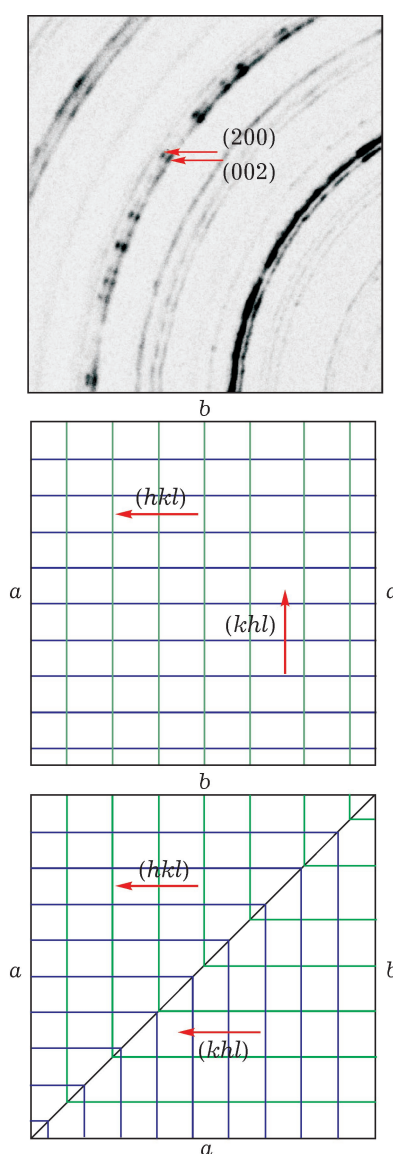


Рис. 4. Фрагмент 2D-дифракционной картины браунмиллеритного состава $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{2.5}$, $\lambda = 0.369 \text{ \AA}$. Схема возникновения двойных рефлексов в результате двойничкования в структуре.

плоскостей ((hkl) , (lkh) , (khl) и т. д.) должны лежать на 2D-дифракционной картине в различных азимутальных направлениях, определяемых геометрией кристаллической решетки. Как следствие, соседние парные пятна не могут принадлежать одному кристаллиту, поэтому наблюдаемый эффект обусловлен ориентацией блоков друг относительно друга.

Согласно принципу Кюри, в случае искажений, вызванных температурными воздействиями, образующиеся домены ориентируются таким образом, чтобы усредненно по многим доменам сохранилась исходная симметрия. В нашем случае понижения симметрии от кубической к ромбической при усреднении по всем доменам должна восстановиться ось 3-го порядка [19]. Для достижения этого двойникование должно произойти в трех взаимно перпендикулярных направлениях. В результате обратное пространство локального множества доменов, претерпевших двойникование, будет представлять суперпозицию шести обратных пространств взаимно перпендикулярных двойников, так как при фазовом переходе ориентация блока возникает по любому из начальных направлений (a , b и c). Другими словами, появляется пара или более блоков, которые, деформируясь в перпендикулярных направлениях, унаследовали изначальную кубическую ориентацию. Таким образом, макроскопически (для группы доменов) восстановлены те элементы симметрии, которые исчезли при фазовом переходе в низкосимметричную фазу. Следовательно, максимум на одном кольце образует пару с максимумом на соседнем кольце, возникшим от соседних блоков, перпендикулярно ориентированных.

В случае идеального кристалла два дифракционных максимума от одного кристаллита с различными межплоскостными расстояниями d_1 и d_2 могут одновременно выйти в отражающее положение только при условии, что относительный разброс по углам $\Delta 2\theta_S = 2 \operatorname{tg} \theta (\Delta E/E)$ спектральной ширины рентгеновского излучения $\Delta E/E$ превышает угловое расстояние между рефлексами $\Delta 2\theta_R = 2(\arcsin(\lambda/2d_1) - \arcsin(\lambda/2d_2))$. В эксперименте (см. рис. 4) для двойных рефлексов $\Delta 2\theta_S \sim 0.06^\circ < \Delta 2\theta_R \sim 0.2^\circ$, следовательно, доменная структура кристалла значительно неидеальна. Неидеальность структуры прояв-

ляется в возникновении малоугловых границ между микродоменами из-за несоответствия атомных рядов на границах доменов. Степень отклонения от идеального состояния кристалла и величину малоугловых границ можно оценить из азимутальной ширины дифракционных максимумов на 2D-дифракционной картине (см. рис. 4) $\Delta 2\theta_A \sim 4^\circ$, что превышает величины $\Delta 2\theta_S$ и $\Delta 2\theta_R$. Таким образом, при наследовании ориентации высокосимметриной фазы блоки со структурой браунмиллерита создали мозаичную морфологию микродоменов в кристалле, аналогичную нанодоменному состоянию (см. рис. 3).

В зависимости от размера двойников наблюдаются различные дифракционные эффекты: на наноуровне – дифрактограмма с узкими интенсивными перовскитными и уширенными слабыми дополнительными рефлексами; на микроуровне образуются парные текстурные максимумы на дифракционных кольцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской дифракции исследованы сильно нестехиометрические перовскитоподобные оксиды на основе ферритов/кобальтитов стронция. Для ряда образцов с различным катионным составом и степенью нестехиометрии $2.5 < (3 - \delta) < 2.7$ наблюдаются эффекты наноструктурирования, проявляющиеся в виде слабых широких дополнительных пиков на фоне интенсивных пиков, характерных для структурного типа перовскита. С использованием методов компьютерного моделирования дифракции на кристаллах с дефектами рассмотрены различные модели упорядочения кислородных вакансий: однородное упорядочение в виде отдельной фазы, где кислородные вакансии являются элементом структуры, и неоднородное упорядочение в виде когерентного сосуществования двух крайних состояний твердого раствора $ABO_3 + ABO_{2.5}$ – перовскитной и браунмиллеритной структуры соответственно. Для неоднородного упорядочения рассмотрены три типа структур: одномерно разупорядоченных компонентов, двойников и трехмерно упорядоченных доменов. Показано, что в исследуемых сильно нестехиометрических перовскито-

подобных системах кислородные вакансии упорядочиваются путем образования структуры браунмиллеритных нанодоменов, повернутых друг относительно друга на 90° с распределением перовскитной компоненты на границах между доменами. Показано, что такая текстура наблюдается не только на наноуровне, но и в случае образцов с микродоменами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Авторы выражают благодарность А. П. Немудрому за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ария С. М., Попов Ю. Г. // Журн. общ. химии. 1962. Т. 32. С. 2077.
- 2 Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988.
- 3 Anderson J. S. Problems of Nonstoichiometry. Amsterdam: North-Holland, 1970.
- 4 Hodges J. P., Short S., Jorgensen J. D., Xiong X., Dabrowski B., Mini S. M., Kimball C. W. // J. Solid State Chem. 2000. Vol. 151, Issue 2. P. 190–209.
- 5 Bouwmeester H. J. M., Burgraaf A. J. // Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology / A. J. Burgraaf and L. Cot (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 435–528.
- 6 Salje E. K. H., Hayward S. A., Lee W. T. // Foundations of Crystallography. 2005. Vol. 61, No. 1. P. 3.
- 7 Cherepanova S. V., Tsybulya S. V. // Zeitschrift für Kristallographie. 2008. Vol. 27, No. 1. P. 5.
- 8 Надеев А. Н., Цыбуля С. В., Герасимов Е. Ю., Куликовская Н.А., Исупова Л.А. // Журн. структ. химии. 2010. Т. 51, № 5. С. 927–933.
- 9 Cherepanova S. V., Tsybulya S. V. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2000. Vol. 158, No. 1. P. 263.
- 10 Черепанова С. В. Моделирование структуры частично разупорядоченных ультрадисперсных материалов на основе полнопрофильного анализа порошковых дифракционных картин: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2000.
- 11 Proffen T., Neder R. B. // J. Appl. Cryst. 1997. Vol. 30. P. 171.
- 12 Neder R. B., Proffen T. Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations. Oxford: University Press, 2008.
- 13 Ancharova U. V., Ancharov A. I., Lyakhov N. Z., Nemudry A. P., Pyatiletova E. B., Savinskaya O. A., Tsybulya S. V. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2007. Vol. 575, Issue 1–2. P. 144–148.
- 14 Электронный ресурс: Шмаков А. Н. <http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/stations/passport/2/>
- 15 Электронный ресурс: Анчаров А. И. <http://ssrc.inp.nsk.su/CKP/stations/passport/4/>
- 16 Ancharov A. I., Manakov A. Yu., Mezentsev N. A., Tolochko B. P., Sheromov M. A., Tsukanov V. M. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2001. Vol. 470, Issues 1–2. P. 80–83.
- 17 Nakayama N., Takano M., Inamura S., Nakanishi N., Kosuge K. // J. Solid State Chem. 1987. Vol. 71, Issue 2. P. 403–417.
- 18 Alario-Franco M. A., Gonzalez-Calbet J. M., Vallet-Regi M., Grenier J. C. // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 49, Issue 2. P. 219–231.
- 19 Кюри П. Симметрия в физических явлениях // Избр. труды. М.: Наука, 1966.