

**РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ И СУБСТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ И МАССИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ  $W_2B_5$ - $TiB_2$  ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОГРАММЫ ОБРАБОТКИ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ “NEW\_PROFILE”**

**М.В. Решетняк, О.В. Соболев**

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»  
МОН Украины  
Украина*

Поступила в редакцию 11.12.2008

Для обработки результатов рентгенодифрактометрических исследований нанокристаллических ионно-плазменных конденсатов квазибинарной  $W_2B_5$ - $TiB_2$  системы предложено использовать программный пакет, включающий комплекс средств предварительной обработки дифракционных спектров, позволяющий производить выбор аппроксимирующей функции с последующим ее использованием в случае необходимости разделения сложного профиля накладываются дифракционных пиков, а также удобную для использования электронную базу сравнения.

Выявлено, что в конденсатах квазибинарной системы  $W_2B_5$ - $TiB_2$  при отношении  $Ti/W < 0,5$  формируется двухфазное состояние, где помимо твердого раствора  $(W,Ti)B_2$  присутствует вторая I-WB фаза с меньшим содержанием бора по сравнению с распыляемой диборидной мишенью. Показано, что с увеличением толщины конденсата происходит повышение структурного совершенства формирующихся кристаллитов, выражающееся в увеличении их среднего размера и уменьшении величины микродеформации решетки.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Получение материалов в условиях сильной неравновесности этого процесса сформировалось в последние годы, как новое направление для создания материалов с уникальным структурным состоянием и высокими физико-механическими (функциональными) свойствами. Среди различных методов формирования структурного состояния материалов в таких условиях наибольшее развитие получил метод сверхбыстрого охлаждения, и в частности, одна из наиболее используемых в последние годы его разновидность – осаждение материала из ионно-плазменных потоков в вакууме с высокой скоростью термализации пленкообразующих частиц.

В этой связи необходимым стало дальнейшее развитие методов анализа состава и структуры формируемого материала и математической обработки полученных результатов. Применение в этом случае рентгенодифракционных методов давно доказало свою эффективность, однако уровень программного обеспечения используемый в настоя-

щее время для обработки полученных результатов, нуждается в постоянном обновлении и повышении универсализации и точности вычислительной базы.

В работе на примере комплексного анализа результатов рентгенодифракционных исследований, заключающегося в изучении по полученным дифракционным спектрам фазового состава, структурного состояния и субструктурных характеристик ионно-плазменных конденсатов  $W_2B_5$ - $TiB_2$  квазибинарной системы, апробированы возможности использования разработанного с этой целью оригинального программного пакета “New\_profile”, его отладка и оптимизация применительно к наноструктурированному состоянию конденсированного материала.

## **ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Образцами служили конденсаты квазибинарной системы  $W_2B_5$ - $TiB_2$ , полученные магнетронным распылением горячепрессованных мишеней в среде распыляющего газа ар-

гона при давлении  $0,2 \div 0,4$  Па. Осаждение производилось на нагреваемые кремниевые подложки при средней температуре конденсации ( $T_k$ ) 970 К.

Анализ элементного состава проводился методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии на спектрометре СПРУТ-2. В качестве первичного возбуждающего излучение использовалось излучение рентгеновской трубки прострельного типа с Ag анодом при  $U = 42$  кВ.

Рентгендифрактометрические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении Cu (фильтр – Ni) и Fe (фильтр – Mn) по схеме  $\theta$ - $2\theta$  с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Использовалась регистрация в дискретном режиме с шагом  $\Delta(2\theta) = 0,01 \div 0,1^\circ$ , при времени экспозиции в точке  $40 \div 100$  с. Обработка полученных рентгендифрактометрических данных осуществлялась с использованием программного пакета “New\_profile”.

## ПРОГРАММНЫЙ ПАКЕТ “NEW\_PROFILE” ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Функциональная схема программного пакета “New\_profile” приведена на рис. 1. Все функции пакета можно условно разделить на несколько групп: ввод-вывод данных, предварительная обработка, работа с профилями линий, анализ структуры и субструктуры и вспомогательные операции. Большая часть расчетных процедур имеет универсальный характер и может использоваться для различных видов анализа. Однако, основная направленность этого программного пакета – обработка рентгендифракционных данных. Для предварительной обработки таких данных обязательными являются следующие этапы: сглаживание, отделение фона (в программе заложено три различных метода отделения фона) и исключение  $K_{\alpha 2}$  – составляющей дублета (основной вариант – по методу Речингера [1]).

Сглаживание экспериментальных данных является одной из наиболее важных операций предварительной обработки результатов рентгендифрактометрических исследований, так как при проведении любого экспе-

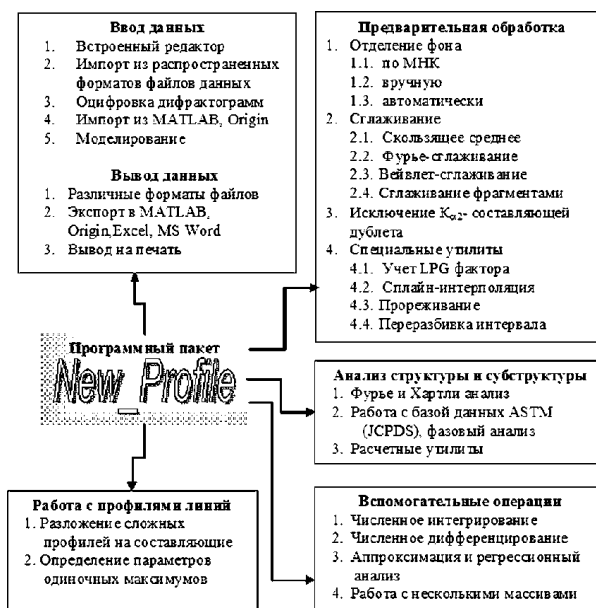


Рис. 1. Функциональная схема программного пакета «New\_Profile».

римента получаемые данные могут существенно отличаться от реальной зависимости из-за наложения на полезный сигнал шумов различного происхождения. Если экспериментальный шум обусловлен инструментальной погрешностью, то в большинстве случаев его величина может быть уменьшена чисто техническими мерами. Однако в рентгеновском эксперименте основной причиной шума является сама статистическая природа рентгеновского излучения. Регистрируемая скорость счета импульсов подчиняется статистике Пуассона, и оценка ошибки измерения может быть получена по формуле [2]:

$$\sigma = \sqrt{N}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – ошибка измерения,  $N$  – скорость счета импульсов.

Для десятикратного уменьшения шума необходимо в сто раз увеличить число импульсов, набираемых в каждой точке спектра. Таким образом, техническое сглаживание шумов связано с очень большим увеличением времени рентгеновского эксперимента. В то же время анализ с использованием производных, возможен только для достаточно гладких спектров. Это обуславливает необходимость предварительной обработки для сглаживания (цифровой фильтрации) полученных экспериментальных данных.

Простейший способ цифровой фильтрации, реализованный в данной программе, на-

зывается “скользящее среднее”. Сглаживание шумов осуществляется путем проведения кривой, наиболее близко расположенной ко всем полученным в эксперименте точкам. Взяв ряд с нечетным числом точек, в результате такой процедуры получают сглаженное значение для средней точки ряда. Оно является наилучшим для выбранной группы точек и выбранной аппроксимирующей функции. Сместившись на одну точку, можно найти сглаженное значение для следующей точки и т. д. В простейшем случае, используется линейное приближение. Тогда средняя точка ряда вычисляется как среднее арифметическое ординат всех точек входящих в группу. При этом сглаживание, проводимое с помощью линейного цифрового фильтра, позволяет снизить уровень шумов на величину, приблизительно равную корню квадратному из числа используемых точек. Число точек следует выбирать таким, чтобы в любой интервал свертки включалась не более чем одна точка перегиба. В то же время линейный фильтр искажает и полезный сигнал. В частности, снижается пиковая интенсивность. Кроме линейного цифрового фильтра в программе “New\_Profile” реализовано кубическое полиномиальное сглаживание.

Экспериментальные данные могут быть обработаны и с использованием концепции свертки. Однако возникает задача нахождения такого способа свертки, который привел бы к сглаживанию флуктуации, но не вызывал уменьшения интенсивности в максимуме. Поэтому в ряде случаев целесообразно использовать нелинейные методы, например медианную фильтрацию.

Важным преимуществом медианной фильтрации является способность к удалению импульсных помех практически без искажения плавно изменяющихся последовательностей значений сигнала, длительность которых превышает половину длины апертуры медианного фильтра. Одномерный медианный фильтр представляет собой “скользящее окно” протяженностью  $N$  отсчетов, в котором центральный элемент заменяется медианой. Согласно данным [3], для стационарного случайного процесса медианный фильтр с апертурой  $N \geq 5$  имеет характеристики, близ-

кие к методу “скользящее среднее” (рис. 2). Недостатком этого способа является появление искажения профиля типа “ступенька”.

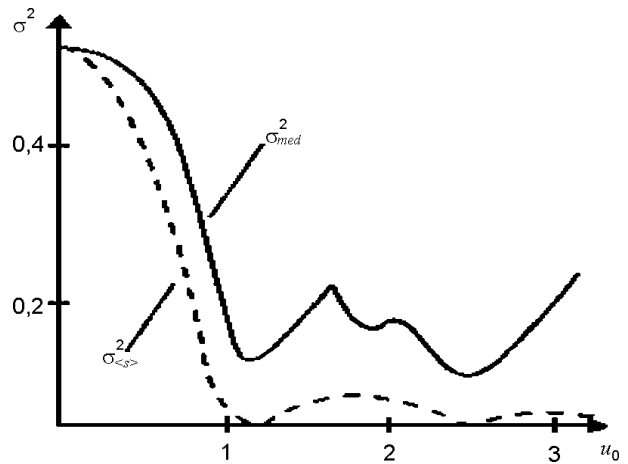


Рис. 2. Уменьшение дисперсии шума при фильтрации методом скользящего среднего ( $\sigma_{<s>}^2$ ) и медианной фильтрации ( $\sigma_{med}^2$ ).

Наиболее эффективным и универсальным способом сглаживания является представление произвольной функции в виде рядов Фурье. Ряды Фурье представляют собой тригонометрические многочлены, построенные на основе периодической базисной функции – синусоиды. Благодаря этому ряды Фурье способны приближать периодические функции. В основе представления периодического сигнала  $y(t)$  рядом Фурье лежит соотношение [4]:

$$y(t) \sim \sum_{n=0}^N c_n \cdot e^{i n t}, \quad (2)$$

где  $i$  – мнимая единица. Функция  $y(t)$  является суммой произведений синусоид, представленных членом  $e^{i n t}$ , на коэффициенты Фурье  $c_n$ , которые вычисляются как:

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} y(t) e^{-i n t} dt. \quad (3)$$

К недостаткам представления преобразованием Фурье произвольных сигналов и функций можно отнести:

- неприменимость к анализу нестационарных сигналов;
- базисной функцией при разложении в ряд является гармоническое колебание, которое математически определено на всей временной оси и имеет неизменные во времени параметры;

- отдельные особенности сигнала вызывает незначительные изменения частотного образа сигнала во всем интервале частот, которые “размазываются” по всей частотной оси, что делает их обнаружение по спектру практически невозможным.

Проблемы спектрального анализа и синтеза сигналов, ограниченных во времени, частично решаются переходом к кратковременному или оконному преобразованию Фурье. Идея этого преобразования заключается в следующем: временной интервал существования сигнала разбивается на ряд промежутков – временных окон. В каждом промежутке вычисляется свое преобразование Фурье. Если в каком-то окне существовали частотные составляющие некоторого сигнала, то они будут присутствовать в спектре. Таким образом, можно перейти к частотно-временному представлению сигнала.

Кратковременное (оконное) преобразование выполняется с использованием выражения:

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} y(t) \cdot \omega(t-b) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (4)$$

Здесь, в отличие от интеграла Фурье, функция  $y(t)$  под знаком интеграла дополнительно умножается на оконную функцию  $\omega(t-b)$ . Параметр  $b$  окна задает его сдвиг на временной оси. Так, для простейшего прямоугольного окна функция  $\omega(t-b)$  в пределах окна дает 1, а за пределами окна – 0. При этом, для каждого окна получается свой набор комплексных амплитуд сигнала в частотной области.

Поскольку каждое окно охватывает небольшой участок по времени, точность описания локальных изменений сигнала может быть повышена. Однако, учитывая принцип неопределенности Гейзенберга, следует что, выбирая окно с малой шириной по времени, получается высокое временное разрешение, но низкое частотное разрешение; и наоборот, взяв окно с большой шириной во времени, получится хорошее разрешение по частоте, но плохое по времени. Оконное преобразование оперирует с окнами, имеющими одинаковую ширину, а поэтому данное противоречие для этого метода неразрешимо.

Вейвлет-преобразование сигналов используется для сглаживания в пакете “New\_Profile” основано на разбивке приближения на две составляющие: аппроксимирующую и детализирующую, с последующим их уточнением. Вейвлеты можно представить как волновые сигналы, образованные на основе некоторой исходной (базисной) функции, способные осуществлять преобразования Фурье не по всей временной оси (или оси  $x$ ), а локально по месту своего расположения [5, 6]. Базисные функции предполагаются заданными как определенные функции, и только коэффициенты  $C_k$  содержат информацию о сигнале. Коэффициенты для такого Фурье-подобного ряда для произвольного сигнала  $s(t)$  вычисляются так:

$$C_k = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} s(t) e^{-itk} dt \quad (5)$$

Удаление шумов основано на исключении высокочастотных составляющих из спектра сигнала. Однако применительно к вейвлетам есть еще один способ – ограничение детализирующих коэффициентов. Кратковременные особенности сигнала (к ним можно отнести шумы в виде множества таких особенностей) создают детализирующие коэффициенты с высоким содержанием шумовых компонент, имеющих большие случайные выбросы значений сигнала. Задав некий порог для их уровня, и убрав по уровню детализирующие коэффициенты, можно уменьшить уровень шумов и таким образом провести сглаживание кривой спектрального распределения.

Важным этапом предварительной обработки экспериментальных рентгенодифрактограм является операция по отделению фона. В программе «New\_Profile» предусмотрено три различных способа реализации этой операции. Выбор способа зависит от вида экспериментальных данных. Ручной выбор параметров линейного косоугольного фона может быть использован только для случаев обработки профилей с “оборванными хвостами”, т.е. для тех линий, где из-за неполноты информации, можно отделить фон, только используя дополнительную информацию из опыта обработки подобных массивов.

Наиболее широко применяется отделение линейного фона по методу наименьших квадратов (МНК). В этом варианте обработки указываются интервалы точек, по которым методом наименьших квадратов программа проводит прямую линию. Эта прямая и есть тот линейный фон, который необходимо исключить из исходных данных для корректного проведения последующих этапов расчета.

Третий вариант исключения фона в программе "New\_Profile" предусматривает полностью автоматическое определение параметров линейного или криволинейного фона.

Исключение  $K_{\alpha 2}$  – составляющей дублета в программе "New\_Profile" осуществляется несколькими способами. Базовым для применения в программе заложен классический метод Речингера [1]. В программе он реализуем двумя способами – расчет слева и расчет справа. Второй способ предпочтителен при наличии длинных хвостов справа и при их отсутствии с левой части профиля. Однако, из-за специфики организации расчетов, этот вариант более критичен к качеству исходных данных для расчета, особенно, с точки зрения корректности отделения фона и правильности сглаживания.

Для определения параметров рентгеновских пиков используется методика подбора модельных функций, наилучшим образом описывающих экспериментальные данные. В качестве модельных используются колоколообразные функции типа параболы, Гаусса, Коши и др.:

а) Функция Лоренца (Коши)

$$I(x) = I_0 / (1 + kx^2), \quad (6)$$

где  $I_0$  – интенсивность в максимуме;  $k = 1/(\omega/2)^2$ ;  $\omega$  – ширина на половине высоты.

б) Модифицированная функция Лоренца (Коши)

$$I(x) = I_0 / (1 + kx^2)^2, \quad (7)$$

где  $k = 0,4142/(\omega/2)^2$ .

в) Промежуточная функция Лоренца (Коши)

$$I(x) = I_0 / (1 + kx^2)^{1,5}, \quad (8)$$

где  $k = 0,5874/(\omega/2)^2$ .

г) Функция Пирсона VII

$$I(x) = I_0 / (1 + kx^2)^n, \quad (9)$$

где  $k = (2^{(1/n)} - 1) / (\omega/2)^2$ ;  $n$  – коэффициент формы.

д) Раздвоенная функция Пирсона VII

$$\begin{cases} I(x) = I_0 / (1 + k_1 x^2)^{n_1}, & x > 0 \\ I(x) = I_0 / (1 + k_2 x^2)^{n_2}, & x \leq 0 \end{cases}, \quad (10)$$

где  $k_1 = (2^{(1/m_1)} - 1) / (\omega/2)^2$ ;  $k_2 = (2^{(1/m_2)} - 1) / (\omega/2)^2$ ;  $m_1, m_2$  – коэффициенты формы.

е) Функция Пирсона IV

$$I(x) = I_0 / (1 + kx^2)^m \cdot e^{-\eta \arctan kx^2}, \quad (11)$$

где  $k = (2^{(1/m)} - 1) / (\omega/2)^2$ ;  $m$  – коэффициент формы.

ж) Функция Гаусса

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-kx^2), \quad (12)$$

где  $k = 0,6931 / (\omega/2)^2$ .

В качестве критерия точности подгонки параметров используется величина средней остаточной невязки, рассчитываемая по формуле:

$$\bar{\epsilon} = \left( \sum_{j=1}^N [y_j - I(x_j)]^2 \right) / \sum_{j=1}^N [y_j]^2 \cdot 100\%, \quad (3)$$

где  $y_j$  – экспериментальный массив величин интенсивности;  $x_j$  – массив углов;  $N$  – число точек рентгеновского профиля;  $I(x_j)$  – величины интенсивности для углов  $x_j$ , полученные с помощью модельного расчета.

При разложении сложных профилей на составляющие в программе "New\_Profile" используется методика полнопрофильного анализа. Т.е., строится модельное представление, которое последовательно уточняется, путем добавления новых линий и корректировкой их параметров для наилучшего совпадения с реальным профилем. В качестве критерия используется значение невязки (13). Для поиска оптимальных значений параметров используются следующие методы минимизации: Хука-Дживса, Нэлдера-Мида, сопряженных направлений Пауэла, Давидона-Флетчера-Пауэла и Левенберга-Маркуарта [7, 8, 9]. Для описания формы модельных линий используются те же функции, что и для описания отдельных пиков (6 – 12). В зависимости от настройки параметров оптимизации, расчет идет либо до достижения величины минимальной невязки либо до максимально возможного количества итераций.

Результат разложения сложного профиля на составляющие (количество, интенсив-

ность и положение линий) может служить основой для проведения качественного фазового анализа. Для этого используется электронная база картотеки ASTM [10]. Работа с базой данных ASTM предусмотрена в двух видах: ручном и полуавтоматическом. При “ручном” варианте работы из базы данных делается выборка в соответствии с фильтрами запросов. В качестве фильтров могут использоваться как ограничения на номера карточки и на наличие/отсутствие химических элементов, так и более сложные ограничения на наличие в карточках выбранных линий с заданной точностью. В полуавтоматическом режиме ограничения, связанные с положением найденных линий могут формироваться автоматически на основе результата разложения сложного профиля на составляющие. Полученный список карточек просматривается и сопоставляется с выявленными линиями.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым шагом при анализе любого материала рентгенодифрактометрическими методами является изучение фазового состава. Применение программного пакета “New\_profile” в этой связи позволяет провести комплексное исследование многофазного материала даже при наличии текстуры. На рис. 3 приведен спектр дифракционных линий, полученный от распыляемой мишени квазибинарной системы 75 мол.%W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> – 25 мол.%TiB<sub>2</sub>. Используя последовательные операции по выделению фона, сглаживанию пика, выделению

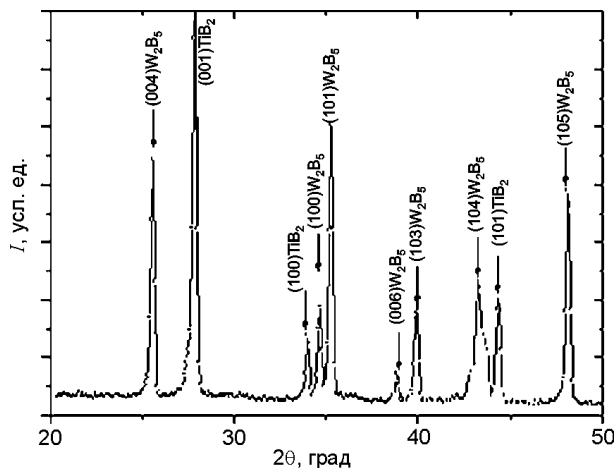


Рис. 3. Участок дифракционного спектра мишени состава 75 мол.%W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> – 25 мол.%TiB<sub>2</sub>, снятый в излучении Cu-K<sub>α</sub>.

K<sub>α</sub>-дублета позволяет повысить точность при изучении фазового состава, осуществляемого путем сравнения экспериментальных данных с данными картотеки ASTM [10].

Используя визуализированные данные по положению и интенсивности (рис. 4) в сравнении с имеющимися результатами экспериментального исследования позволили установить, что исходная мишень состоит из двух фаз, что отвечает состоянию термодинамически равновесной диаграммы [11]. При этом особенностью, полученного горячим прессованием материала мишени является преимущественная ориентация зерен с плоскостью (00,1) параллельной поверхности для TiB<sub>2</sub> составляющей (проявляется в относительном увеличении интенсивности линии (00,1) по сравнению с порошковым состоянием) и практически отсутствие текстуры для W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> составляющей.

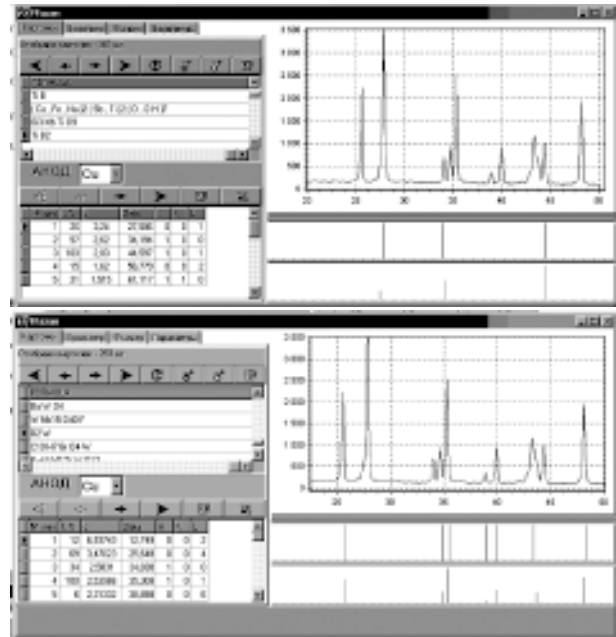


Рис. 4. Вид окна используемого при анализе фазового состава сравнением экспериментального дифракционного спектра с данными картотеки ASTM при выделении 2-х составляющих фаз (TiB<sub>2</sub> и W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>).

В конденсированном нанокристаллическом состоянии ширина дифракционных пиков достаточно большая, что позволяет использовать при первичной обработке достаточно простое сглаживание по методу скользящего среднего. Однако при этом большая ширина дифракционных пиков значительно осложняет процесс обработки профилей линий т.к. при наличии многофазности дифрак-

ционные пики в большинстве своем накладываются, что делает необходимым их предварительное разделение.

На рис. 5 приведены участки дифракционных спектров конденсатов  $W_2B_5$ - $TiB_2$  квазибинарной системы, полученные магнетронным распылением составной мишени  $W_2B_5$  – основа,  $TiB_2$  – расходная составляющая с уменьшающимся по мере распыления удельным содержанием.

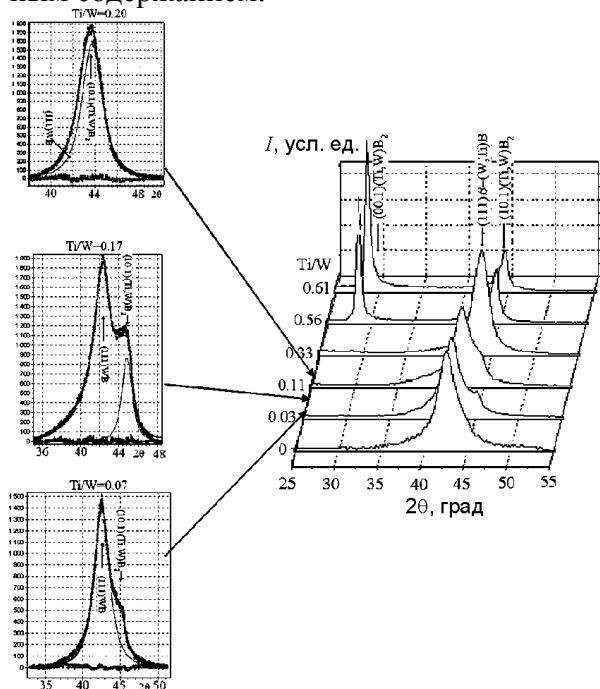


Рис. 5. Участки дифракционных спектров конденсатов, полученных при  $T_k = 970$  К с различным атомным соотношением Ti/W (приведено на левой шкале).

Пленки осаждались при  $T_k = 970$  К и при соотношении Ti/W атомов в конденсате меньше 0,5 появлялась асимметрия дифракционных пиков. В этом случае наименьшая невязка была получена при разделении профиля на две составляющие. Такое разделение, как показали исследования дифракционных профилей с меньшим отношением Ti/W атомов, является обоснованной, т.к. при меньшем относительном содержании атомов титана в конденсате на месте выделенной второй линии появляется отдельный дифракционный пик.

Появляющийся при отношении Ti/W атомов меньше 0,2 спектр линий, присущий для второй фазы, позволил провести ее идентификацию и определить как  $\beta$ -WB фазу с орторомбической решеткой ( $a = 0,313$  нм,  $b = 0,931$  нм,  $c = 0,3071$  нм). Отношение

объемного содержания в конденсате исходной –  $(Ti, W)B_2$  и  $\beta$ -WB фаз, полученное при близком значении  $\Delta\psi$  [12] из расчета интегральной площади под кривой с учетом отражательной способности, приведено на рис. 6 для разного отношения Ti/W атомов в конденсате.

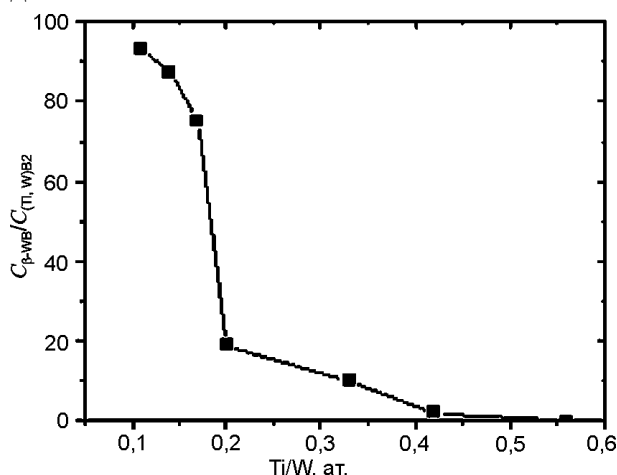


Рис. 6. Изменение отношения объемного содержания  $\beta$ -WB и  $(Ti, W)B_2$  фаз в зависимости от атомного соотношения Ti/W в конденсате.

Полученная зависимость свидетельствует о наличии критического соотношения, ниже которого, объемное содержание  $\beta$ -WB фазы в конденсате становится определяющим. Если рассмотреть кристаллические решетки присущие двум выявляемым фазам (рис. 7), то такое различие в основном обуславливается присущему  $(Ti, W)B_2 \rightarrow \beta$ -WB переходу уменьшению относительного содержания атомов бора на один металлический атом.

Для исследования субструктурных характеристик наиболее используемым методом является аппроксимация формы дифрак-

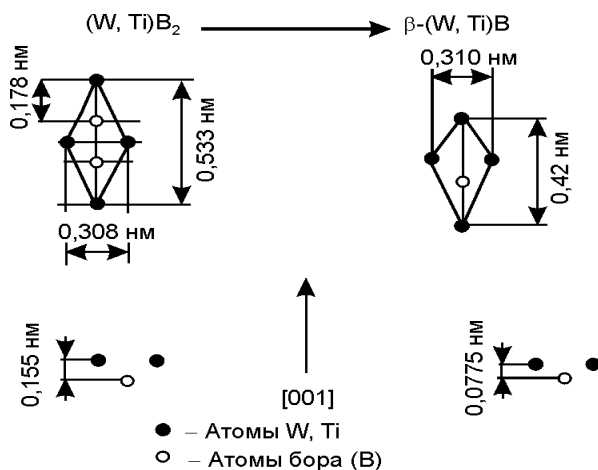


Рис. 7. Схема изменения межатомного расположения в решетке при переходе  $(Ti, W)B_2 \rightarrow \beta$ -WB.

ционного пика, для чего необходим выбор аппроксимирующей функции, обеспечивающий наименьшую невязку в сравнении с экспериментальной кривой. Обычно используемые для аппроксимации функции Коши  $(1 + \alpha x^2)^{-1}$  или Гаусса  $\exp(-\alpha x^2)$  относятся к предельным случаям и описывают реальный экспериментальный профиль с относительно большой невязкой. Для задания более точной аппроксимирующей функции в программе "New\_profile" предусмотрен сравнительный подбор, включающий описание профиля 8 основными функциями в том числе асимметричными (рис. 8). Последнее важно в случае появления асимметрии профиля при образовании, например, ростовых дефектов упаковки.

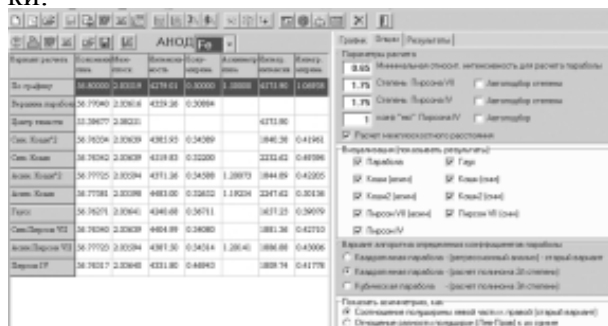


Рис. 8. Вид окна используемого при выборе функции аппроксимации дифракционных линий.

Как показал анализ результатов подбора аппроксимирующей функции, в случае размера кристаллитов в материале менее 30 нм форма профиля дифракционных линий на среднеугловой части спектра достаточно хорошо может быть описана функцией Коши или квадратичной функцией Коши.

Этот результат позволяет производить разделения и определять субструктурные характеристики даже в случае наложения нескольких дифракционных линий, пример которого приведен на рис. 9.

С использованием обработки дифракционных данных по программе "New\_profile" в работе проведено исследование субструктурных характеристик конденсатов состава 50 мол.% TiB<sub>2</sub>/50 мол.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Для исследования использовались дифракционные профили от 3-х порядков отражения от плоскости текстуры {00,1}, что позволило получить информацию в наиболее чувствительном к изменению таких характеристик в гексагональной решетке со слоистой упаковкой атомов направлении [00,1]. Установлено, что по мере

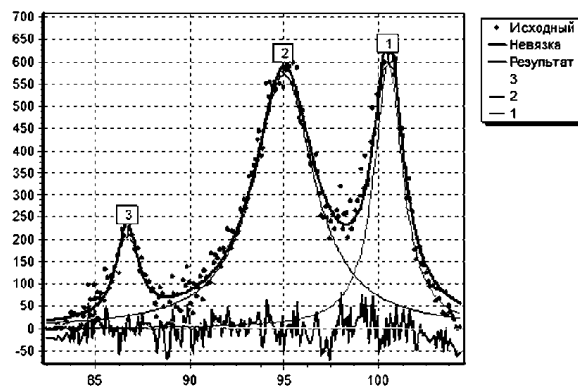


Рис. 9. Пример обработке сложного дифракционного профиля с выделением 3-х составляющих пиков при использовании установленной ранее Коши-функции  $(1 + \alpha x^2)^{-1}$  аппроксимации формы.

увеличения толщины конденсата происходит увеличение среднего размера кристаллитов ( $L$ ) и понижается микродеформация ( $\langle \epsilon \rangle$ ) (табл. 1).

Таблица 1  
Значения показателей  $L$  и  $\langle \epsilon \rangle$  при разной толщине конденсатов состава 50 мол.% TiB<sub>2</sub>/50 мол.% W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>

Толщина конденсата, мкм	$L$ , нм	$\langle \epsilon \rangle$ , %
1,5	40	0,74
4,0	52	0,52
8,0	79	0,48

## ВЫВОДЫ

1. Задача по изучению фазового состава, структуры и субструктурных характеристик конденсатов сложных систем может быть успешно решена путем использования современных программных средств обработки результатов рентгенодифрактометрического эксперимента, включающих комплекс средств предварительной обработки дифракционных спектров, удобную для использования электронную базу сравнения, а также возможность выбора аппроксимирующих функций с последующим их использованием в случае необходимости разделения сложного профиля накладывающихся дифракционных пиков.
2. Использование в качестве такого средства обработки разработанного программного пакета "New\_profile" позволило выявить в конденсатах квазибинарной системы W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>-TiB<sub>2</sub> при отношении Ti/W < 0,5 формирование двухфазного состояния, где помимо твердого раствора (W, Ti)B<sub>2</sub> присут-



ствуует вторая  $\beta$ -WB фаза с меньшим содержанием бора по сравнению с распыляемой диборидной мишенью.

3. При увеличении толщины конденсата происходит повышение структурного совершенства формирующихся кристаллитов, выражающееся в увеличении их среднего размера и уменьшении величины микродеформации решетки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.
2. Лисойван В.И., Громилов С.А. Аспекты точности в дифрактометрии поли кристаллов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. – 243 с.
3. Васильев В.Н., Гуров И.П. Компьютерная обработка сигналов в приложении к интерферометрическим системам-СПб.: БХВ. – Санкт-Петербург, 1998. – 240 с.
4. Мэтьюз Джон Г., Финк Куртис Д. Численные методы. Использование MATLAB, 3-е изд-ие/Пер. с англ. – М.: Изд-кий дом “Вильямс”, 2001. – 720 с

#### РОЗШИРЕННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ АНАЛІЗУ СТРУКТУРИ ТА СУБСТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКРИСТАЛІЧНИХ КОНДЕНСОВАНИХ І МАСИВНИХ МАТЕРІАЛІВ КВАЗІБІНАРНОЇ СИСТЕМИ $W_2B_5$ -TiB<sub>2</sub> ПРИ ВИКОРИСТАННІ ПРОГРАМИ ОБРОБКИ РЕНТГЕНДИФРАКЦІЙНИХ ДАНИХ “NEW\_PROFILE”

**М.В. Решетняк, О.В. Соболев**

Для обробки результатів рентгендифрактометричних досліджень нанокристалічних іонно-плазмових конденсатів квазібінарної  $W_2B_5$ -TiB<sub>2</sub> системи запропоновано використовувати програмний пакет, що включає комплекс засобів попередньої обробки дифракційних спектрів, зручну для використання електронну базу порівняння, а також дозволяє робити вибір апроксимуючої функції з наступним її використанням у випадку необхідності поділу складного профілю дифракційних піків, що накладаються.

Виявлено, що у конденсатах квазібінарної системи  $W_2B_5$ -TiB<sub>2</sub> при відношенні Ti/W < 0,5 формується двофазний стан, де крім твердого розчину (W,Ti)B<sub>2</sub> присутня друга  $\beta$ -WB фаза з меншим вмістом бору у порівнянні з диборидною мишенню, що розпилюється.

Показано, що із збільшенням товщини конденсату відбувається підвищення структурної досконалості кристалітів, що формуються, яке виражається у збільшенні їх середнього розміру та зменшенні величини мікродеформації решітки.

5. Torrence C., Compo G.P.A Practical Guide to Wavelet Analysis//Bulletin of the American Meteorological Society.– 1998. – Vol. 79, № 1.– P. 61-78.
6. Дьяконов В.П. Вейвлеты. От теории к практике. – М.: СОЛОН-Р, 2002. – 448 с.
7. Реклейтис Г., Рейвиндран А., Регсдел К. Оптимизация в технике. Т. 1. – М.: Мир, 1986. – 349 с.
8. Банди Б. Методы оптимизации: Вводный курс. М.: Радио и связь, 1988. – 64 с.
9. Бейко И.В., Бублик Б.Н., Зинько П.Н. Методы и алгоритмы решения задач оптимизации. – К.: Вища школа, 1983. – 512 с.
10. Powder Diffraction File of the International Centre for Diffraction Data, PDF , Philadelphia, 1996.
11. Schmalzried C., Telle R., Freitag B. Solid State Reaction in Transition Metal Diboride-Based Materials//Z. Metallkd. – 2001. – Vol. 92, № 11. – P. 1197-1202.
12. Sobol' O.V. Phase composition, structure and stress state of magnetron sputtered W-Ti condensates//Functional Materials. – 2006. – Vol. 13, № 4. – P. 577-583.

#### ENHANCEMENT OF STRUCTURE AND SUBSTRUCTURE ANALYSIS OF $W_2B_5$ -TiB<sub>2</sub> QUASI-BINARY NANO-CRYSTALLINE CONDENSED AND BULK MATERIALS WITH APPLICATION OF “NEW\_PROFILE” SOFTWARE FOR X-RAY DIFFRACTION DATA TREATMENT

**M.V. Reshetnyak, O.V. Sobol'**

For treatment of X-ray diffraction results on ion-plasma  $W_2B_5$ -TiB<sub>2</sub> quasi-binary nano-crystalline condensates, the program package was proposed including both a complex of means for diffraction spectra preliminary treatment allowing selection of approximation function applied, if necessary, for resolution of complex profile with overlaid diffraction peaks, and easy-to-use electronic bases of comparison.

In  $W_2B_5$ -TiB<sub>2</sub> quasi-binary condensates with Ti/W < 0.5, the formation of two-phase state was revealed, where besides (W,Ti)B<sub>2</sub> solid solution, the second  $\beta$ -WB phase exists with less boron content comparing to sputtered diboride target.

It was shown, with increasing condensate thickness, structure perfection is improved that manifested both in growing crystallite average size and decreasing lattice micro-strain.