УДК 538.662.1:546.54

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (GdLaY) (ZnCd)

Э. С. АБОВЯН, В. Е. АДАМЯН, А. А. АРЦРУНИ, М. А. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 10 августа 1993 г.)

Разработан способ разделення суммарного рентгеновского рефлекса, регистрированного в динамическом режиме изменения амплитуд интенсивностей отдельных накладывающихся рефлексов. Экспериментально установленные временные зависимости интенсивностей отдельных рефлексов используются для восстановления их неискаженных профилей. Рассмотрен пример реализации метода.

В работе [1] проведено рентгеновское исследование твердых растворов $(Gd_{x_0}La_{(1-x_0)}Y_{(1-x_0)(1-i)})(Cd_{(1-i)}Zn_i), 0 \le t \le 1, с магнитоактивным$ ионом Gd, имеющих кубическую структуру типа CsCl. В этом ряду твердых растворов (c t=0; 0.1; 0,2; 0.3; 0.5; 0,8; 1.0) образования кристаллического кадмия обнаружено явление на поверхности образца в результате внедрения кислорода из окружающей среды и разрушения решетки твердого раствора в приповерхностных слоях материала. Процесс спонтанного разрушения поверхностного слоя твердого раствора в присутствии кислорода с течением времени стабилизируется, однако он повторяется сразу после очистки образовавшегося налета.

Характерной особенностью дифракционных спектров исследованных твердых растворов является асимметричное искажение профилей некоторых рефлексов.

Ниже детально разбираются причины этих искажений и описывается разработанный нами способ расшифровки таких линий с деформированными профилями. Примерами рефлексов с указанными особенностями являются рефлексы (211), (310), (321) образца с t=0, рефлексы (200), (221), (222) образца с t=0.1 и др.

При сравнении отдельных рефлексов на дифрактограммах этих образцов, снятых сразу после очистки разрушенного поверхностного слоя и через определенный промежуток времени (~0.5÷1 час), выяснилось, что их профили существенно изменяются. Изменение формы приводит к смещению угловых координат максимумов интенсивности и, соответственно, их центров тяжести. Эти изменения происходят с теми рефлексами от основной решетки твердого раствора, на которые накладываются рефлексы от нарастающего на поверхности кристаллического кадмия.

Процесс изменения профиля дифракционной линии начинается с момента очистки поверхности и приостановливается с прекращением

40

роста поверхностного слоя кадмия. При этом интенсивность отражения от решетки кадмия возрастает с одновременным уменьшением интенсивности отражения от основной решетки твердого раствора.

Если рефлекс от основной решетки достаточно интенсивный и не подавляется дифракционной линий кадмия. то разделение можно проводить известными графическими или аналитическими методами [2—4]. Для этого обрабатывается суммарный дифракционный профиль, снятый после прекращения процесса образования кадмия. Если же матричный рефлекс твердого раствора слабый и при регистрации полностью подавляется дифракционной линией кадмия, то разделение таких рефлексов обычными методами затрудняется и приводит к недостоверности окончательных результатов.

В этой связи возникает задача разделения таких перекрывающихся рефлексов, снятых в процессе образования поверхностного слоя. В этом случае сложность заключается в том, что в процессе съемки соотношение интенсивностей рефлексов от основной структуры и от решетки кадмия изменяется во времени. В связи с этим разделение подобных рефлексов требует иного подхода.

Прежде чем описать разработанный способ разделения суммарного рефлекса, снятого в динамическом режиме изменения интенсивностей, рассмотрим процедуру сложения двух перекрывающихся рефлексов с изменяющимися во времени $J(\tau)$ и в зависимости от угла $J(\Theta)$ интенсивностями. На рис. 1 схематически представлены мгно-



Рис. 1. Картина сложения перекрывающихся рефлексов с изменяющимися во времени интенсивностями.

венные картины суммарной интенсивности накладывающихся рефлексов в координатах J, τ и Θ в разные моменты времени: в начале съемки $\tau=0$, при $\tau=\tau_1$ и в конце съемки при $\tau=\tau_k$. Экспериментально регистрируемый профиль суммарного рефлекса представляет собой проекцию сечения плоскостью JOP поверхности, огибающей профили суммарных кривых в течение всего времени съемки, на плоскость JO Θ .

При аналитическом описании накладывающихся рефлексов твердого раствора и кадмия распределение представляется в виде произведения угловой зависимости $J(\Theta)$ и временной зависимости $J(\tau)$ амплитудной части распределения интенсивности.

В этом случае экспериментально регистрируемая суммарная функция распределения интенсивности представляется в виде

$$J(\Theta,\tau) = J_{\tau,0}(\tau) J_{\tau,0}(\Theta) + J_{Cd}(\tau) J_{Cd}(\Theta) + J_{\phi}(\Theta), \tag{1}$$

где $J(\tau)$ и $J(\Theta)$ — временные и угловые зависимости интенсивностей рефлексов твердого раствора и кадмия, $J_{\phi}(\Theta)$ — экспериментально регистрируемый фон.

Предполагается, что зависимости от угловой координаты обоих рефлексов описываются гуассовскими кривыми распределения [4]:

$$J(\Theta) = \exp(-\alpha(\Theta - \Theta_0)^2),$$

где Θ_0 —угловая координата максимума интенсивности, α —постоянная, определяющая полуширину рефлекса.

Пользуясь выражением (1), можно восстановить профиль распределения $J_{\tau.p.}$ (Θ)—интенсивности искомого рефлекса твердого раствора. Очевидно, что для этого необходимо знать точное местоположение и полуширину рефлекса кадмия, а также установить характер изменения интенсивности во времени соответствующих рефлексов кадмия $J_{Cd}(\tau)$ и выделяемого матричного рефлекса $J_{\tau.p.}(\tau)$.

С этой целью проводились эксперименты по одновременной записи временных зависимостей максимумов интенсивностей различных рефлексов кристаллического кадмия и твердого раствера. Для этого детектор дифрактометра поочередно перемещался с угла дифракции, соответствующего максимуму интенсивности одного рефлекса, на максимум другого рефлекса. Установлено, что все рефлексы дифракционного спектра кристаллического кадмия, образовавшегося в приповерхностном слое твердого раствора, имеют идентичный характер изменения (увеличения) интенсивности во времени. Этот результат показывает, что в образовавшемся слое кадмия отсутствует текстурированный рост кристаллов и что для сравнения интенсивностей различных рефлексов можно воспользоваться соотношениями, полученными для тех же рефлексов от металлического кадмия [5].

Отметим, что вследствие разрушения приповерхностного слоя и образования поликристаллического кадмия, интенсивности всех рефлексов матричной решетки твердого раствора уменьшаются по одинаковому закону.

Рассмотрим конкретный пример разделения суммарных рефлексов с целью получения в «чистом виде» матричного рефлекса твердсго раствора. В качестве рабочего рефлекса основной структуры исследуется рефлекс (211) (образец с t=0,1), который находится по соседству с рефлексами (103) с $2\Theta=72,5^{\circ}$ и (110) с $2\Theta=73,8^{\circ}$ металлического кадмия (рис. 2).

На рис. З приведен профиль рефлекса (211) твердого раствора (кривая 1), снятого с очищенной и сразу же покрытой слоем ваку-

умной смазки поверхности образца (нанесение слоя вакуумной смазки замедляет процесс разрушения твердого раствора). Так как в про-



Рис. 2. Угловое распределение интенсивности исследуемых рефлексов и суммарного рефлекса, снятого после прекращения поверхностного роста кадмия (кривая 1).



Рис. 3. Профиль рефлекса (211), снятого в процессе роста кадмия (кривая 1), разностный профиль (кривая 2), восстановленный профиль (кривая 3).

цессе съемки поверхностный разрушенный слой не успевает достичь сколь-нибудь значительной толщины, то линии кадмия выражены слабо, и рефлекс (211) основной структуры лишь незначительно деформирован рефлексом кадмия (103).

Использованием соотношений между интенсивностями одиночных рефлексов металлического кадмия (002), (110) и (103) и результатов специальных экспериментов по определению временной зависимости изменения интенсивностей этих рефлексов, полученных от поверхности твердого раствора [1,5], установлено, что характер увеличения интенсивности в течение эксперимента можно аппроксимировать линейной зависимостью

$$J(\tau) = J_0 + \beta \tau$$

где β—скорость изменения интенсивности данного рефлекса, J₀—параметр, определяемый начальными условиями рентгеносъемки. Величина этого параметра определяется количеством кадмия, образовавшегося в пространстве между зернами на поверхности образца до начала съемки. После снятия разрушеннго слоя твердого раствора поверхность поликристаллического образца приобретает новую зернистую микроструктуру, и поэтому интенсивности рефлексов кадмия к началу съемки различны. Таким образом, распределение интенсивности рефлекса (103) кадмия представляется следующим аналитическим выражением:

$$\bigwedge_{Ca}^{(103)}(\Theta,\tau) = (J_0 + \beta\tau) \exp\left[-\alpha(\Theta - \Theta_0)^2\right].$$
(2)

Параметры J₀, β, α, Θ₀ определяются экспериментально, и при расчетах по формуле (2) использованы их значения из работы [5].

С учетом линейно изменяющегося фона $J_{\phi}(\Theta_i)$ для каждой точки Θ_i из суммарного экспериментального профиля рефлекса (211) твердого раствора (рис. 3, кривая 1) вычитается значение интенсивности рефлекса кадмия (103), рассчитанного по формуле (2). В результате получена кривая 2 (рис. 3).

Отметим, что для любой точки соответствующие значения τ_i и Θ_i связаны линейным соотношением $\tau_i = (\tau_9 + \tau_m)(\Theta_i - \Theta_n)/\Delta\Theta_m$, где Θ_n угол слияния линии пика с уровнем фона, $\Delta\Theta_m$ — величина углового шага детектора, τ_m — транспортное время прохождения детектором шага при регистрации по точкам, τ_9 — время экспозиции в *i*-ой точке.

Представленный на рис. З профиль 2 рефлекса (211) твердого раствора, полученный в результате проведения вышеописанной процедуры, все еще деформирован. Это искажение связано с уменьшением во времени интенсивности матричного рефлекса (211) твердого раствора вследствие распада приповерхностного слоя образца.

Экспериментально установлено [1], что закон изменения интенсивности рефлексов от решетки твердого раствора, поверхность которого находится под слоем вакуумной смазки, имеет экспоненциальный характер:

$$I_{\tau,p}(\tau) = A \exp(-\gamma \tau). \tag{3}$$

Значения параметров А и у установлены экспериментально по исследованию ряда рефлексов твердого раствора [5]. Используя формулы (2), (3) и выражение (1), окончательно можно восстановить искаженный профиль рефлекса (211) твердого раствора J_{т.р.} (Θ), который представлен на рис. З (кривая З). Восстановленный профиль можно использовать для точного определения параметра элементарной ячейки. С этой целью проведено сглаживание эксперименталного профиля по трем точкам [6] и далее с учетом линейного фона определена угловая координата центра тяжести рефлекса 20²¹¹=71,730 (погрешность △ (20 ц) = ±0,01°). Для определения параметра решетки и оценки его погрешности применен метод наименьших квадратов [4], учитывающий систематические приборные ошибки. В результате для постоянной решетки твердого раствора, вычисленной по восстановленному профилю, получено значение а211=3,742Å, с погрешностью $\Delta a_{211} = \pm 0,001 \, \text{\AA}.$

Метод расчета стехнометрических составов твердых растворов, приведенный в [7], обеспечивает постоянство параметра кубической решетки во всех образцах системы. С целью экспериментального подтверждения этого обстоятельства для различных составов твердых растворов регистрированы 25 рефлексов типа (211), (220), (310), (220), (320), (321) и проведено восстановление «чистых» профилей рефлексов матричной решетки по вышеизложенной методике [8]. По результатами этого эксперимента проведено вычисление усредненного параметра решетки. Это значение составило \overline{a} = (3,741±0.0015)Å, что в пределах ошибки вычисления хорошо совпадает с усредненным параметром отдельных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. В. Е. Адамян, А. А. Арцруни, Э. С. Абовян, М. А. Меликян. Изв. НАН Армении, Физика, 28, № 2-3, 88 (1993).
- 2. S. Ostley, S. Franch. Acta crystallogr., A38, 537 (1982).
- Методы структурного анализа. Сборник научных трудов АН СССР. М., Наука, 1989.
- 4. А. А. Русаков. Рентгенография металлов. М., Атомиздат, 1977.
- 5. А. А. Арцруни. Кандидатская диссертация. Ереван, 1992.
- Б. Г. Дьяконов. Справочник по алгоритмам и программам на языке Бейсик для персональных ЭВМ. М., Наука, 1987.
- 7. V. E. Adamian, A. A. Artsruni, A. Benaissa, A. N. Kocharian, M. A. Melikian and A. G. Toneian. Phys, Stat. Sol. (b) 156, 633 (1989).
- 8. В. Е. Адамян. Докторская диссертация. Ереван, 1992.

(GdLaY)(ZnCd) ማኮՆጉ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՌԵՆՏԳԵՆՅԱՆ ԴԻՖՐԱԿՅԻԱՑԻ ՊԱՏԿԵՐՆԵՐԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՑՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

t. U. U.PALBUZ, L. b. U.AUTBUZ, U. U. U.POPAPEP, U. U. UDIPPBUZ

Մշակված է ռենտգենյան գումարային ռեֆլեջոի բաժանման եղանակ, որը կիրառելի է առանձին վերադրվող ռեֆլեջոների ինտենսիվության ամպլիտուդային արժեջների ժամանակից կախված փոփոխության դեպջում։ Այդ ժամանակային կախվածության բնույթը օգտագործվում է առանձին ռեֆլեջոների չաղավաղված պրոֆիլը վերականգնելու նպատակով։ Օրինակի վրա ցուցադրված է մեթոդի կիրառումը։

STUDY OF X-RAY DIFFRACTION PICTURES SPECIFICITIES OF (GdLaY)(ZnCd) SOLID SOLUTIONS SYSTEM

E. S. ABOVIAN, V. E. ADAMIAN, A. A. ARTSRUNI, M. A. MELIKIAN

A method is developed enabling to separate the total X-ray reflex when registration is taken while the intensity amplitudes of superimposed reflexes are varying. Experimentally established time dependences of intensities are used to restore undistorted profiles. The example for the method realization is considered.

45