

# РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Издание второе,  
дополненное и переработанное

ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
1976

## МОНОКРИСТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В РЕНТГЕНОФАЗОВОМ АНАЛИЗЕ

В этой главе мы рассмотрим некоторые виды съемки монокристаллов и использование полученных результатов в рентгенофазовом анализе. Если кристаллы исследуемого вещества принадлежат к низшим сингониям и имеют большие параметры элементарных ячеек, индицирование линий порошкограмм становится вряд ли разрешимой задачей и результаты индицирования будут неоднозначными. В этом случае необходимо использование монокристалльных методов для определения параметров элементарных ячеек.

Исследование монокристаллов того или иного соединения обычно включает следующие этапы:

1. Выбор монокристалла и съемка его в камере типа РК ОП.
2. Определение параметров ячейки по рентгенограммам качания, выбор элементарной ячейки и трансляционной группы в соответствии с правилами Браве.
3. Выбор направления для съемки рентгенгонометрическим методом и юстировка кристалла в камере РК У (если необходимо, то с переклейкой его).
4. Съемка на рентгенгонометре, определение пространственной группы и индицирование линий рентгенограммы с использованием данных о положении и интенсивностях рефлексов на рентгенограммах разверток слоевых линий.

### § 1. ВЫБОР МОНОКРИСТАЛЛА И СЪЕМКА В КАМЕРЕ РК ОП

В большинстве случаев, особенно при исследовании систем в конденсированном состоянии, приходится иметь дело с неограниченными кристаллами («кристаллическими обломками»), что осложняет работу и требует использования рентгеновских методов юстировки.

Выбор монокристалла для съемки осуществляется обычно с помощью бинокулярной лупы с увеличением порядка  $\times 25$ ,  $\times 150$ .

К выбираемому монокристаллу предъявляются следующие требования:

а) он должен быть чистым, без заметных трещин и внутренних дефектов;

б) размеры кристалла должны быть не более 0,5 мм и не менее 0,1—0,05 мм;

в) желательно выбирать кристаллы, имеющие хотя бы иамак на внешнюю огранку, что в дальнейшем облегчит работу с ними.

Следует отметить, что во многих случаях визуально отобранный кристалл, не имеющий видимых дефектов, оказывается непригодным для исследования, поэтому окончательный вывод о его качестве делается только после съемки кристалла в камере РК ОП.

Отобранный кристалл приклеивается к усилку из стекла «пирекс» диаметром 0,05—0,1 мм. Для этого используется быстро-засыхающий вязкий клей БФ или смесь специального несохнущего клея<sup>1</sup>, цапонлака и амилацетата. Гигроскопичные монокристаллы могут быть помещены в тонкостенные запаянные капилляры, а малогигроскопичные достаточно покрыть тонкой оболочкой используемого клея.

При отборе монокристалла необходимо обращать особое внимание на его габитус. Если, например, монокристалл изучаемого вещества имеет вид иголки, то в большинстве случаев один из периодов ячейки (часто наименьший) направлен вдоль оси иголки. У пластинчатых кристаллов направление одного из векторов ячейки часто совпадает с нормалью к поверхности пластинки. Приклеив кристалл так, чтобы предполагаемое важное направление в кристалле было параллельно оси вращения (усилку), мы значительно облегчим дальнейшую юстировку.

Усилк с приклеенным монокристаллом закрепляется на гониометрической головке, которая устанавливается в камере РК ОП (РКОП-А). После выбора диафрагмы проводится центрировка кристалла (при наблюдении через отверстие диафрагмы кристалл не смещается как при вращении диска вокруг его оси, так и при перемещении диска с держателем вдоль дуги, а также при качании дуги вокруг ее оси вращения). Центрировка осуществляется с помощью двух специальных винтов на основании головки. Далее дуга фиксируется в положении, при котором ее плоскость перпендикулярна первичному пучку, держатель с барабаном устанавливаются в положении, соответствующем 90° по шкале дуги. Угол вращения барабана при этом может быть произвольным. Такая установка кристалла необходима для правильного построения гномостереографической проекции. Обычно снимают три лауэграммы в положениях барабана 0°, 60° и 120°, что дает возможность получить наиболее полную дифракционную картину.

<sup>1</sup> Такой клей может быть приготовлен длительным нагреванием смеси равных количеств канифоли и растительного масла, до прекращения выделения газообразных продуктов.

Если на полученных лауэграммах рефлексы точечные, однородные и располагаются не хаотично, а по правильным геометрическим линиям: прямым, гиперболам, параболам, эллипсам и окружностям, то кристалл может быть использован в дальнейшей работе. Если некоторые рефлексы состоят из двух или более пятен, не располагающихся на правильной линии (это особенно относится к рефлексам, находящимся на пересечении нескольких правильных кривых), кристалл представляет собой сросток нескольких, меньших по размеру, кристаллов. Это часто наблюдается при изучении кристаллов, обладающих спайностью. Правильные двойники типа право-левоповорачивающего кварца нередко могут быть приняты за качественные монокристаллы, однако при дальнейшем изучении на других камерах их двойникованность становится заметной.

При хаотичной дифракционной картине с большим количеством рефлексов можно с уверенностью считать отобранный кристалл поликристаллическим образованием.

## § 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ И ДИФРАКЦИОННОГО КЛАССА

По данным трех лауэграмм, полученных от качественного монокристалла, строятся гномостереографические проекции, которые затем объединяются в сводную проекцию. Сводная стереографическая проекция включает в себя почти полную дифракционную картину изучаемого кристалла. С помощью сетки Вульфа определяются положения важнейших направлений как в обратной, так и в прямой решетке исследуемого кристалла. Затем производится съемка рентгенограмм качания, причем кристалл ориентируется по дуге и барабану таким образом, чтобы ось вращения кристалла и выбранное по проекции важное направление совпали. Работа с камерами типа РК ОП детально рассмотрена в [1, 2].

Затем проводится анализ полученных рентгенограмм качания. На рентгенограмме качания рефлексы будут располагаться на параллельных линиях, одна из которых (нулевая слоевая линия) проходит через след первичного пучка. Величина периода идентичности определяется по формуле

$$T = n\lambda \sqrt{1 + \frac{R^2}{l_n^2}},$$

где  $T$  — величина периода в Å,  $\lambda$  — длина волны используемого излучения в Å,  $R$  — расстояние от кристалла до пленки в мм (в камерах РК ОП-А  $R^2 = 818 \text{ мм}^2$ ),  $l_n$  — расстояние между слоевыми линиями в мм,  $n$  — номер линии.

По виду рентгенограммы качания можно судить о симметрии кристаллов. Если рентгенограмма качания характеризуется нали-

нием плоскости зеркального отражения, проходящей через нулевую слоевую линию (интенсивности симметричных рефлексов обязаны совпадать), то параллельно оси вращения в кристалле проходит ось симметрии четного порядка или нормаль к плоскости симметрии. С помощью сетки Вульфа определяются углы между найденными векторами ячейки и выбирается элементарная ячейка в соответствии с правилами Браве. Во избежание неправильного выбора элементарной ячейки и для определения трансляционной группы необходимо иметь также рентгенограммы качания вокруг граневых и телесных диагоналей. Нужно обращать внимание и на соотношенне размеров полученных векторов ячейки.

### § 3. ЮСТИРОВКА КРИСТАЛЛА

Перед юстировкой кристалла в случае необходимости производится его переклейка таким образом, чтобы выбранное для съемки направление отклонялось бы не более чем на  $10^\circ$  от оси вращения (оси гониометрической головки). После этого головка с кристаллом закрепляется в камере и производится съемка двух рентгенограмм Лауэ или качания. Одна из дуг гониометрической головки должна быть параллельна пучку рентгеновских лучей (рис. 37). Съемка (на одну и ту же пленку) производится в одном положении, а затем барабан поворачивается на  $180^\circ$  и кристалл снимается во втором положении (с экспозицией, в 3—4 раза большей). При закладке пленки необходимо отмечать ее положение, надписывая ту сторону, которая обращена к стенке камеры.

Полученная таким способом рентгенограмма устанавливается так, чтобы надпись находилась со стороны экспериментатора, а область малых углов отражения — слева (рис. 38). Далее производится промер рентгенограммы. Выбираются пары симметричных пятен (например А и  $A_1$ , В и  $B_1$ ) и измеряются расстояния между ними и углы отражения  $\theta$  для каждой пары. Обозначим расстояния между парой А и  $A_1$ , В и  $B_1$  через  $y_1$  и  $y_2$ . Углы поворота рассчитываются по следующим формулам:

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{10(\vec{y}_1 + \vec{y}_2)}{\sin 2\theta}; \quad (40)$$

$$\epsilon_{\perp} = \frac{20(\vec{y}_1 - \vec{y}_2)}{\sin^2 \theta}. \quad (41)$$

Лучше использовать векторные значения  $y_n$ , считая направление вектора от слабого пятна к сильному. Направление вектора снизу вверх будем считать положительным.

В этом случае знаки углов поворота кристалла по обеим дугам головки для совмещения выбранного направления с осью вращения определяются следующим образом. На рис. 37 кристалл

установлен в положении большей экспозиции. Если  $\epsilon_{\parallel}$  имеет положительный знак, то кристалл смещают по дуге, параллельной пучку, на величину этой поправки в направлении, обозначенном «+».

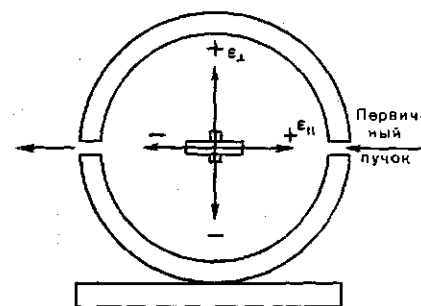


Рис. 37. Юстировка кристалла в камере РКУ по двум лауэграммам

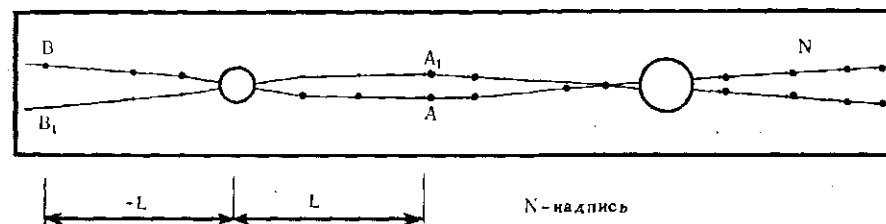


Рис. 38. Расчет юстировочных углов

Для более точной юстировки можно использовать несколько пар симметричных пятен.

Рассмотрим пример:

$$y_1 = -1,2 \text{ мм}; \quad y_2 = 3,8 \text{ мм}; \quad L = 39 \text{ мм};$$

$$\theta = 26^\circ; \quad \sin^2 \theta = 0,192; \quad \sin 2\theta = 0,788;$$

$$\epsilon_{\parallel} = \frac{10(-1,2 + 3,8)}{0,192} = 104'$$

(передвинуть кристалл вправо на рис. 37),

$$\epsilon_{\perp} = \frac{20(-1,2 - 3,8)}{0,788} = -120'$$

(вниз по вертикальной дуге на рис. 37).

Подобный метод юстировки является видоизменением метода, описанного в [3], и позволяет производить точную юстировку с первого раза.

После проведения юстировки необходимо снять рентгенограмму вращения для более точного определения периода, вокруг которого вращается кристалл.

#### § 4. РАБОТА С КАМЕРОЙ КФОР-4

Рентгенограммы, полученные в камере фотографирования обратной решетки (КФОР), представляют собой неискаженные изображения узловых сеток обратной решетки, например, при съемке вокруг оси  $c$ — $hkn$ , перпендикулярных оси вращения кристалла. Условия для съемки рентгенограммы развертки слоевой линии  $hkn$  задаются уравнениями

$$\sin \mu_n = \sin \mu_0 - \frac{n\lambda}{T}, \quad \Delta_n = \Delta_0 \frac{\cos \mu_n}{\cos \mu_0},$$

где  $\mu_n$  — угол поворота оси вращения относительно первичного пучка рентгеновских лучей;  $\mu_0$  — величина постоянная для каждой камеры КФОР;  $\Delta_n$  — величина смещения оси вращения касеты с пленкой относительно оси вращения кристалла;  $\Delta_0$  — также параметр камеры;  $n$  — номер слоевой линии  $hkn$ , рентгенограмму которой надо получить;  $\lambda$  — длина волны используемого излучения (в Å);  $T$  — величина периода прямой решетки, вокруг которого производится вращение (в Å).

Если ось вращения совпадает с ортогональным направлением кристалла: ось  $b$  моноклинной, ось  $c$  тригональной или гексагональной ячеек, любая из осей  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ромбической, тетрагональной, кубической ячеек, точки, соответствующие узлам типа  $[[00n]]$ , будут располагаться строго в центре рентгенограмм разверток слоевых линий, т. е. для воссоздания обратной решетки достаточно совместить центры кфорограмм и повернуть их относительно друг друга так, чтобы пятна одной рентгенограммы находились над пятнами другой либо в середине промежутка между ними. При рассмотрении наложенных таким образом кфорограмм видно, что рефлексы на них располагаются на параллельных, равноотстоящих линиях и рефлексы на этих линиях находятся на равных или кратных друг другу расстояниях.

Если ось вращения кристалла параллельна вектору элементарной ячейки, но не параллельна одноименному вектору обратной решетки, то на кфорограммах  $n$ -й слоевой линии точка, соответствующая узлу обратной решетки  $[[00n]]$ , будет смещена из центра кфорограммы, однако совмещение рентгенограмм для воссоздания картины обратной решетки также возможно. При этом совмещают два любых рефлекса из обеих пленок и вращением добиваются совпадения эквивалентных трансляций. Затем путем параллельного сдвига совмещают центры обеих кфорограмм. При

этом  $[[000]]$  совпадает с центром рентгенограммы развертки слоевой линии  $hkn$ , а величина смещения  $[[001]]$  в  $hkl$  равна  $\delta$  мм. На развертке типа  $hkn$  она будет равна  $n\delta$  мм и направление смещения сохранится. Величина  $n$  и направление смещения могут быть также рассчитаны, исходя из параметров решеток [1].

Совместное рассмотрение двух кфорограмм необходимо потому, что систематические погасания приводят к исчезновению части узлов обратной решетки. В соответствии с правилами Браве производится выбор векторов обратной решетки. Симметрия выбранной ячейки должна соответствовать симметрии кфорограмм, и обратная решетка должна быть примитивной, т. е. все пятна должны лежать в узлах обратной решетки.

Индексирование кфорограммы не представляет труда. Один из индексов определяется номером слоевой линии. Узловые ряды  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$  совпадают по направлению с векторами ячейки, и расстояние от центра узловой сетки до пятен типа  $h00$  и т. д. соответственно равно  $ha^*$  и т. д. Это позволяет определить индексы пятен на этих слоевых линиях. Все остальные пятна лежат на пересечениях узловых линий, параллельных узловым линиям  $h00$ ,  $0k0$ ,  $00l$ . Необходимо помнить, что в случае моноклинной сингонии выбирается обратная ячейка с острым углом  $\beta^*$ . Естественно, что узел с индексами  $hk$  должен лежать на пересечении прямой, параллельной оси  $x^*$  и проходящей через узел  $h0$ , и прямой, параллельной  $y^*$  и проходящей через узел  $0k$ .

Для определения дифракционного класса необходимо сопоставить интенсивности пятен, индексы которых различаются знаками или порядком (в случае средних и кубической сингоний). При этом в случае гексагональной сингонии удобно ввести индекс  $i = -h - k$ . Присутствие части элементов симметрии на некоторых кфорограммах очевидно, но для определения дифракционного класса этого иногда недостаточно. Так, для моноклинного кристалла характерно равенство интенсивностей пятен с индексами  $hkl$ ,  $\bar{h}\bar{k}l$ ,  $\bar{h}kl$ . Поэтому на каждой кфорограмме при съемке вокруг оси  $b$  пятна будут попарно связаны центром симметрии ( $hkl$  и  $\bar{h}\bar{k}l$ ). В случае триклинного кристалла только  $I(h0l) = I(\bar{h}0l)$ , но в общем случае равенство  $I(hkl)$  и  $I(\bar{h}\bar{k}l)$  не соблюдается, хотя углы  $\alpha$  и  $\gamma$  могут быть равны  $90^\circ$ .

Рассмотрение систематики погасаний, т. е. выяснение, при каких комбинациях индексов интенсивность пятен систематически равна нулю, позволяет определить дифракционную группу кристалла и его возможные пространственные группы.

На рис. 39 и 40 приведены кфорограммы нулевой и первой слоевых линий соединения  $K_2Zn_2(MoO_4)_3$ . На рисунках выделены узловые ряды  $h00$ ,  $00l$ ,  $h10$  и  $01l$ . На рентгенограмме нулевой слоевой линии отсутствуют все узловые ряды с нечетным  $l$ , т. е. среди отражений  $h0l$  могут быть только такие, у которых  $l = 2n$ . У отражений типа  $h1l$  систематических погасаний нет. На рентгенограмме

качания вокруг того же периода присутствовала плоскость симметрии (перпендикулярная оси качания). Таким образом, можно сделать вывод, что ячейка примитивная моноклинная, пространственные группы  $P2/c$  или  $P2_1/c$ .

Выбранная элементарная ячейка  $K_2Zn_2(MoO_4)_3$  показана на рентгенограммах  $h0l$  и  $h1l$  заштрихованным параллелограммом (см. рис. 39, 40).

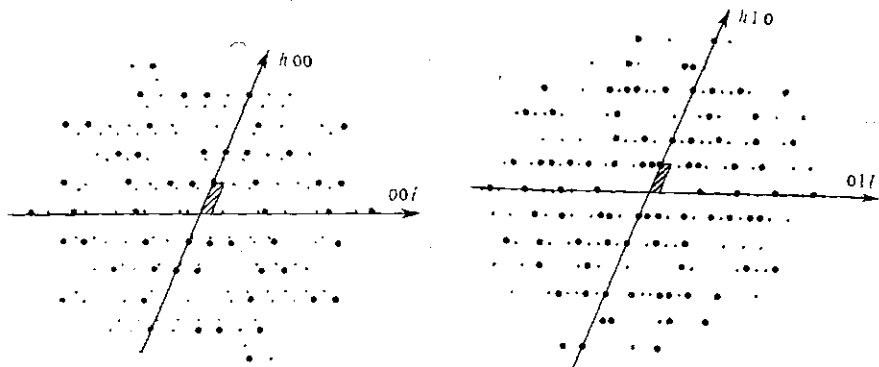


Рис. 39. Кфорограмма  $K_2Zn_2(MoO_4)_3$ ,  $h0l$  Рис. 40. Кфорограмма  $K_2Zn_2(MoO_4)_3$ ,  $h1l$

По формуле  $1/d_{h0l} = kr_{h0l}$ , где  $h, l$  — индексы рефлекса,  $r_{h0l}$  — расстояние от рефлекса до центра кфорограммы в мм, а  $k$  — коэффициент перевода, зависящий от параметров камеры и выбранного излучения<sup>1</sup>, находятся величины векторов обратной решетки. Возведя их в квадрат и сравнивая с набором  $1/d^2$  на рентгенограмме порошка, мы можем провести индцирование линий рентгенограммы порошка:

$$1/d_{hnl}^2 = \frac{n^2}{T^2} + 1/d_{hl}^2; \quad 1/d_{hl} = kr_{hl},$$

$T(A)$  — величина периода, вокруг которого производится вращение (в данном случае  $T=b$ );  $n$  — номер слоевой линии (в данном случае  $n=k$ ).

Для более однозначного определения дифракционной и пространственной группы не хватает сведений о рефлексах типа  $0k0$ .

При съемке кфорограммы  $0kl$  вокруг оси  $a$  было обнаружено, что индексы  $0k0$  с нечетными  $k$  отсутствуют. Следовательно, пространственная группа кристалла  $K_2Zn_2(MoO_4)_3$  —  $P2_1/c$ . Данный пример показывает, что необходима съемка кристалла вокруг двух направлений. Величина периода, вокруг которого осуществляется вращение, вычисляется по формуле  $T = \lambda \sqrt{1 + \frac{1849}{l^2}}$ ,

<sup>1</sup> Для используемой щели  $\mu_0 = 45^\circ$  и  $CuK$ -излучения  $k_{Cu} = 0,0154$ , для  $MoK$ -излучения  $k_{Mo} = 0,0330$ .

где величины  $T, \lambda$  и  $l$  имеют тот же смысл, что и в случае камер РКОП. Теория принципов съемки в камере КФОР-4 подробно изложена в [2].

После выбора ячейки производится индцирование порошковой кфорограммы.

Индцирование рефлексов зоны  $h0l$ . Необходимо найти соответствие между пятнами на кфорограмме и линиями на порошковой кфорограмме.

На кфорограмме  $h0l$  имеются пятна с минимальными  $Q_n$  108(002), 228(100), 232( $10\bar{2}$ ) и 465(102) с интенсивностями соответственно 11; 100; 90; 20. На рентгенограмме порошка (табл. 34) им соответствуют линии  $Q = 107,8; 227,7; 233,2$  и  $456,3$  с интенсивностями 10; 40; 40 и 2. Это позволяет уточнить параметры  $A, C$  и  $D$ , причем для уточнения  $A$  и  $C$  можно использовать линии  $Q_{006} = 938,6(100)$  и  $Q_{200} = 968,7(10)$ , соответствующие пятнам с  $Q = 937$  и  $968$ . Затем находим на рентгенограмме порошка линии, соответствующие пятнам кфорограммы, обращая внимание на примерное соответствие интенсивностей и  $Q_n$ .

Индцирование рефлексов зоны  $h1l$  (и последующих) проводится примерно также. Необходимо только иметь в виду, что кфорограмма первой слоевой линии является сечением плоскостью, перпендикулярной направлению  $[010]$  пространства обратной решетки и находящейся на расстоянии  $1/d_{010}$  от начала координат. Кроме того, в данном случае возникает неопределенность в индцировании рефлексов зоны  $0k0$ , так как мы не имеем кфорограмм, снятых при вращении вокруг периода  $a$  или  $c$ . Однако эта неопределенность кажущаяся. Из рентгенограмм качания мы знаем, что период  $b$  приблизительно равен величине  $9,00A$ . Рассчитанное значение  $Q_{010} = 123,5$ . На рентгенограмме порошка нет линии с таким значением  $1/d^2$ . Предположив, что все  $0k0$  с  $k = 2n$  (т. е. пространственная группа  $P2_1/c$ ), рассчитываем  $Q_{020} = 494$ , что хорошо совпадает с  $Q = 492,3$  ( $I = 20$ ).

Далее проверяем правильность этого выбора, индцируя рефлексы зон  $h10$  и  $01l$  (соответствующие направления на кфорограмме отмечены). Из этих рефлексов на порошковой кфорограмме присутствует только линия  $Q = 1091$  ( $I = 70$ ), имеющая индекс 016. Дальнейшее индцирование не представляет труда и проводится аналогично описанному для зоны  $h0l$ .

Таким же образом проводим индцирование линий с рефлексами типа  $h2l, h3l$  и т. д. После того как предварительное индцирование всех линий рентгенограммы проведено, уточняем параметры методом наименьших квадратов, проводим повторное индцирование (проверочное), результаты которого приведены в табл. 34. Значения параметров решетки  $a = 7,003 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,013 \text{ \AA}$  и  $c = 20,77 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 111^\circ 09'$ .

Число формульных единиц может быть рассчитано, исходя из этих параметров и  $\rho_s = 3,80 \text{ г/см}^3$ :  $Z = 4$  и  $\rho_v = 3,80 \text{ г/см}^3$ . Число

Индицирование рентгенограммы  $K_2Zn_2(MoO_4)_3$ 

$l$	$Q_p$	$hkl$	$Q_B$
10	107,8	002	107,6
100	150,2	011	150,0
40	227,7	102	227,4
40	233,2	100	234,2
5	326,4	11 $\bar{1}$	327,0
10	349,5	21 $\bar{1}$	350,5
5	365,6	013	365,1
10	428,0	11 $\bar{3}$	427,7
10	435,5	10 $\bar{4}$	435,7
2	456,3	102	456,3
20	492,3	020	492,4
20	580,0	112	579,4
5	696,6	12 $\bar{1}$	696,3
10	743,1	11 $\bar{5}$	743,6
1	771,1	113	771,0
30	797,1	12 $\bar{3}$	797,0
2	809,6	121	810,7
1	859,4	10 $\bar{6}$	859,2
2	893,3	104	893,4
70	926,6	024, 12 $\bar{4}$	922,7; 928,1
100	938,6	200, 21 $\bar{2}$	937,0; 938,8
10	968,7	006, 21 $\bar{1}$	968,2; 972,6
5	1017	114	1017
100	1034	21 $\bar{4}$	1033
70	1091	016	1091
1	1114	12 $\bar{5}$	1113
20	1134	031	1135
40	1166	025	1165
5	1202	211	1201
5	1213	032	1215
10	1273	202, 11 $\bar{7}$	1273, 1275
10	1341	21 $\bar{6}$ , 130	1342, 1342
1	1396	212	1397
10	1427	220	1429, 1426

\* Рентгенограмма снята в фокусирующей камере-монокроматоре, описанной в гл. II.

формульных единиц согласуется с кратностью общей позиции в группе  $P2_1/c$ .

В заключение надо сказать, что зачастую при сравнении интенсивностей рефлексов на кфорограммах и порошкограммах ка-

жется, что они не соответствуют друг другу. Это несоответствие вызывается следующими причинами, которые необходимо иметь в виду:

1) разная зависимость от  $\sin \theta/\lambda$  поляризационного фактора и фактора Лоренца на порошкограммах и кфорограммах;

2) на рентгенограммах разверток слоевых линий фактор повторяемости для всех пятен равен единице;

3) влияние поглощения рентгеновских лучей на интенсивность при съемке кристалла и порошка различно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бокый Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. I. Изд-во МГУ, 1960.
2. Уманский М. М. Аппаратура и приборы рентгеноструктурного анализа. М., Физматгиз, 1960.
3. Квитка С. С., Сокурский Ю. Н., Уманский М. М. «Заводская лаборатория», 16, 696, 1950.

$$\text{Значения } PLG = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

$\theta^\circ$	0	2	4	6	8
2	1639	1354	1138	968,9	835,1
3	727,2	638,8	565,6	504,3	452,3
4	408,0	369,9	336,8	308,0	282,6
5	260,3	240,5	222,9	207,1	192,9
6	180,1	168,5	158,0	148,4	139,7
7	131,7	124,4	117,6	111,4	105,6
8	100,3	95,37	90,78	86,51	82,52
9	78,79	75,31	72,05	68,99	66,12
10	63,41	60,87	58,46	56,20	54,06
11	52,04	50,12	48,30	46,58	44,94
12	43,39	41,91	40,50	39,16	37,88
13	36,67	35,50	34,39	33,33	32,31
14	31,34	30,41	29,51	28,66	27,83
15	27,05	26,29	25,56	24,86	24,19
16	23,54	22,92	22,32	21,74	21,18
17	20,64	20,12	19,62	19,14	18,67
18	18,22	17,78	17,36	16,95	16,56
19	16,17	15,80	15,45	15,10	14,76
20	14,44	14,12	13,81	13,52	13,23
21	12,95	12,68	12,41	12,15	11,91
22	11,66	11,43	11,20	10,98	10,76
23	10,55	10,35	10,15	9,951	9,763
24	9,579	9,400	9,226	9,057	8,891
25	8,730	8,573	8,420	8,271	8,126
26	7,984	7,846	7,711	7,580	7,452
27	7,327	7,205	7,086	6,969	6,856
28	6,745	6,637	6,532	6,429	6,329
29	6,230	6,135	6,042	5,950	5,861
30	5,774	5,688	5,605	5,524	5,445
31	5,367	5,292	5,218	5,145	5,075
32	5,006	4,939	4,873	4,809	4,746
33	4,685	4,625	4,566	4,509	4,453
34	4,399	4,346	4,294	4,243	4,193
35	4,145	4,097	4,052	4,006	3,962
36	3,919	3,877	3,836	3,797	3,758
37	3,720	3,683	3,647	3,612	3,577
38	3,544	3,513	3,481	3,449	3,410
39	3,389	3,361	3,333	3,306	3,282
40	3,255	3,230	3,206	3,183	3,160

## ГЛАВА VII

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

В гл. III мы рассмотрели методику качественного фазового анализа. В последнее время в связи с широким распространением дифрактометров, позволяющих значительно точнее определять интенсивность дифракционных линий, увеличилось число работ по количественному фазовому анализу, который находит все большее применение в химических исследованиях.

## § 1. ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИЙ НА РЕНТГЕНОГРАММАХ ПОРОШКА

Соотношение интенсивностей линий на дебаеграммах зависит от ряда факторов, в том числе от условий съемки, вида образца и т. д. Это необходимо иметь в виду при сопоставлении экспериментальных данных, полученных в разных условиях. Интегральная интенсивность отражения  $I$  в случае метода порошка равна

$$\frac{I}{I_0} = k \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \rho |F|^2 A, \quad (42)$$

где  $\rho$  — множитель повторяемости,  $|F|^2$  — структурный фактор,  $A$  — абсорбционный множитель интенсивности,  $I_0$  — интенсивность первичного пучка.

При съемке на прохождение

$$k = \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \cdot \frac{N^2 l}{32 \pi R} V,$$

при съемке на отражение (поликристаллический шлиф)

$$k = \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \cdot \frac{N^2 l}{32 \pi R} \cdot \frac{1}{2\mu},$$

где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона,  $c$  — скорость света,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения,  $N$  — число элементарных ячеек на единицу объема,  $R$  — радиус цилиндрической пленки,  $l$  — ширина полосы почернения или высота щели счетчика,  $V$  —

облучаемый объем порошка и  $\mu$  — линейный коэффициент абсорбции (взяты для монокристаллического образца). Значения  $\frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4}$

для различных длин волн равны:

$$\text{для } \text{Fe } K_{\alpha} \quad 57,4 \cdot 10^{-26},$$

$$\text{для } \text{Cu } K_{\alpha} \quad 28,9 \cdot 10^{-26},$$

для  $\text{Mo K}_\alpha$   $2,84 \cdot 10^{-26}$ .

Коэффициент  $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$  включает фактор интегральности и поляризационный фактор, учитывающий зависимость интенсивности рассеяния рентгеновского излучения электроном от угла  $\theta$ .

Обычно этот множитель называется угловым множителем интенсивности и обозначается *PLG*. В случае съемки в камерах-

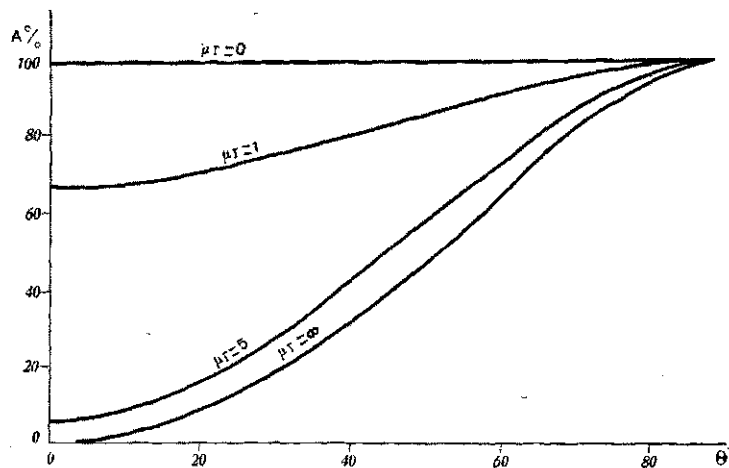


Рис. 41. Зависимость абсорбционного фактора  $A$  от угла  $\theta$  для разных  $\mu\gamma$  (в % к  $A$  для  $\theta=90^\circ$ ). Кривая  $\mu\gamma=0$  соответствует также случаю съемки образца с любым  $\mu$  в дифрактометре

монохроматорах падающий пучок рентгеновских лучей поляризуется при отражении от монокристалла и значения угловых множителей интенсивности несколько изменяются. В табл. 35 приведены значения углового множителя интенсивности для метода порошка (съемка в цилиндрической камере и на дифрактометре).

В формулу интенсивности входит также абсорбционный фактор  $A$ , учитывающий поглощение в образце. При съемке на дифрактометре абсорбционный множитель не зависит от угла отражения (равен  $1/2\mu$ ), и его можно не учитывать. Если образец цилиндрический, то абсорбционный фактор меняется с изменением угла и зависит от  $\mu\gamma$ —произведения радиуса образца на линейный коэффициент абсорбции.

На рис. 41 приведены значения абсорбционного фактора для разных значений  $\mu\gamma$ .

Как видно из рисунка, относительное ослабление интенсивности линий при небольших углах особенно значительно для сильно-

поглощающих образцов. Абсолютное поглощение возрастает с увеличением  $\mu\gamma$ . Ниже даны абсолютные значения  $A$  для  $\theta=90^\circ$ .

$\mu\gamma$	1	2,5	5
$A$	0,295	0,126	0,0635

Полезно рассмотреть изменение в зависимости от угла  $\theta$  произведения абсорбционного фактора (относительного) на угловой множитель интенсивности, т. е. *APLG*. Изменение *APLG* от угла  $\theta$  показано на рис. 42.

Из этого рисунка видно, что при больших  $\mu\gamma$  уменьшение интенсивности отражения при увеличении угла заметно меньше, чем при отсутствии поглощения или при постоянном  $A$ . Это в особенности следует иметь в виду при сопоставлении интенсивностей линий на дифрактограммах ( $A$  постоянно) и на рентгенограммах цилиндрических образцов.

Ослабление интенсивности линий вследствие абсорбционного фактора пропорционально (для цилиндрического образца) радиусу образца. Однако в формулу интенсивности отражения входит облучаемый объем образца, который для сравнительно небольших радиусов (диаметр меньше ширины пучка рентгеновских лучей) и малых  $\mu$  пропорционален квадрату радиуса. Поэтому увеличение радиуса образца (для легких веществ) приводит к увеличению интенсивности линий на дебаеграммах, наиболее заметному при больших углах. Поэтому же в тех случаях, когда необходимо получить достаточно интенсивные отражения при больших углах от легких веществ (например, для прецизионного определения параметров решетки), целесообразно увеличивать толщину образца, хотя это и приводит к увеличению ширины линий на дебаеграмме.

Все рассмотренные факторы плавно меняются при изменении угла отражения и не зависят от структуры вещества.

Множитель повторяемости  $p$  зависит от класса симметрии кристалла и равен числу семейств плоскостей кристалла, принимающих участие в создании данной линии и имеющих одинако-

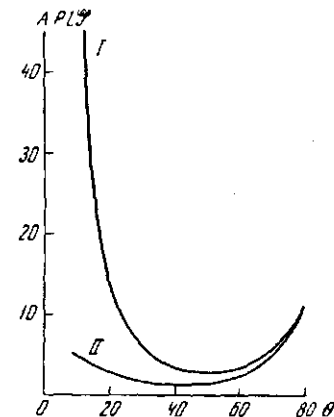


Рис. 42. Зависимость произведения абсорбционного и углового множителей интенсивности от угла  $\theta$  (для сравнения значения *APLG* при  $80^\circ$  взяты равными: I — для  $\mu\gamma=0$ , II — для  $\mu\gamma=5$ )



вую интенсивность. Множители повторяемости для различных классов симметрии приведены в табл. 36.

Таблица 36

Множители повторяемости для метода порошка

Сингония	Индексы						
Кубическая сингония	<i>hkl</i>	<i>hhl</i>	<i>OkI</i>	<i>Okk</i>	<i>hhh</i>	<i>00I</i>	—
<i>O<sub>h</sub></i> , <i>O</i> , <i>T<sub>d</sub></i>	48	24	24	12	8	6	—
<i>T<sub>h</sub></i> , <i>T</i>	24	24	12	12	8	6	—
Гексагональная сингония	<i>hkil</i>	<i>hh2hl</i>	<i>Okkl</i>	<i>hki0</i>	<i>hh2h0</i>	<i>Okk0</i>	<i>000I</i>
<i>D<sub>6h</sub></i> , <i>D<sub>6</sub></i> , <i>C<sub>6v</sub></i> , <i>D<sub>3h</sub></i>	24	12	12	12	6	6	2
<i>C<sub>6h</sub></i> , <i>C<sub>6</sub></i> , <i>C<sub>3h</sub></i>	12	12	12	6	6	6	2
<i>D<sub>3d</sub></i> , <i>D<sub>3</sub></i> , <i>C<sub>3v</sub></i>	12	12	6	12	6	6	2
<i>C<sub>3i</sub></i> , <i>C<sub>3</sub></i>	6	6	6	6	6	6	2
Тетрагональная сингония	<i>hkl</i>	<i>hhl</i>	<i>OkI</i>	<i>hko</i>	<i>hh0</i>	<i>Ok0</i>	<i>00I</i>
<i>D<sub>4h</sub></i> , <i>D<sub>4</sub></i> , <i>C<sub>4v</sub></i> , <i>V<sub>d</sub></i>	16	8	8	8	4	4	2
<i>C<sub>4h</sub></i> , <i>C<sub>4</sub></i> , <i>S<sub>4</sub></i>	8	8	8	4	4	4	2
Ромбическая сингония	<i>hkl</i>	<i>OkI</i>	<i>h0I</i>	<i>hko</i>	<i>h00</i>	<i>Ok0</i>	<i>00I</i>
<i>V<sub>h</sub></i> , <i>V</i> , <i>C<sub>2v</sub></i>	8	4	4	4	2	2	2
Моноклинная сингония	<i>hkl</i>	<i>OkI</i>	<i>hko</i>	<i>h0I</i>	<i>h00</i>	<i>Ok0</i>	<i>00I</i>
<i>C<sub>2h</sub></i> , <i>C<sub>2</sub></i> , <i>C<sub>s</sub></i>	4	4	4	2	2	2	2
Триклинная сингония	<i>hkl</i>	—	—	—	—	—	—
<i>C<sub>i</sub></i> , <i>C<sub>1</sub></i>	2	—	—	—	—	—	—

От расположения атомов в решетке, т. е. от структуры кристалла, зависит только структурный фактор  $|F|^2$  — квадрат амплитуды волны, рассеянной одной элементарной ячейкой в направлении, определяемом индексами *hkl*. Структурная амплитуда  $F_{hkl}$  связана с координатами атомов  $x_j, y_j, z_j$ , индексами *h* и атомным фактором  $f_j$  следующим соотношением:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}; \quad (43)$$

суммирование ведется по всем атомам (в пределах одной элементарной ячейки). Эту же зависимость можно записать несколько иначе:

$$F_{hkl} = A + iB. \quad (44)$$

Квадрат модуля структурной амплитуды  $|F|^2 = A^2 + B^2$ , где

$$A = \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j),$$

$$B = \sum_j f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j). \quad (45)$$

Как видно, в выражение для структурной амплитуды входят факторы атомного рассеяния  $f_j$ . Атомные факторы являются убывающей функцией  $\sin \theta/\lambda$ .

При  $\sin \theta/\lambda = 0$  атомные факторы равны числу электронов у данного атома или иона (если не учитывается поправка на аномальную дисперсию). Значения  $f_j$  для различных атомов и ионов и разных  $\sin \theta/\lambda$  приведены во всех справочниках по рентгеноструктурному анализу.

На рис. 43 показано изменение атомных факторов нескольких атомов и ионов при увеличении  $\sin \theta/\lambda$ . Как видно из рисунка, для легких атомов наблюдается относительно более резкое падение интенсивности рассеяния с увеличением  $\sin \theta/\lambda$ , чем для атомов с большими атомными номерами. Поэтому расположение легких атомов в структурах заметно влияет на интенсивность отражений только при небольших значениях  $\sin \theta/\lambda$  и, следовательно, небольших углах рассеяния.

Приведенное выражение для структурного фактора несколько упрощается при наличии в кристалле различных элементов симметрии (центров, осей и плоскостей симметрии, диагональных трансляций). Так, если начало координат выбрано в центре симметрии (а это имеет место в подавляющем большинстве centrosимметричных пространственных групп), то

$$|F|^2 = A^2 = 4 \left[ \sum_j f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2. \quad (46)$$

Так как каждому атому с координатами  $x, y, z$  будет соответствовать атом с координатами  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ , то  $B=0$ :

$$f \sin 2\pi (hx + ky + lz) + f \sin 2\pi (-hx - ky - lz) = 0.$$

Суммирование ведется только по атомам, не связанным центром симметрии в начале координат.

В нецентросимметричных структурах с четными осями симметрии такое упрощение будет иметь место для некоторых групп индексов.

Наличие дополнительных диагональных трансляций также значительно упрощает выражение для структурного фактора. Покажем это на примере объемно-центрированной ячейки (для простоты возьмем centrosимметричную пространственную группу). Каждому атому с координатами  $x, y, z$  будет в этом случае

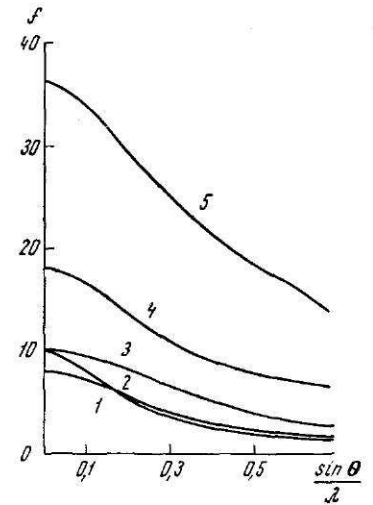


Рис. 43. Кривые атомного рассеяния для  $O^0$  (1),  $O^{-2}$  (2),  $Na^+$  (3),  $K^+$  (4),  $Rb^+$  (5)

соответствовать второй атом с координатами  $1/2+x, 1/2+y, 1/2+z$ . Если на ячейку приходится только 4 атома с координатами  $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; 1/2+x, 1/2+y, 1/2+z; 1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$ , то

$$F = 2f \left[ \cos 2\pi (hx + ky + lz) + \cos 2\pi \left( hx + ky + lz + \frac{h+k+l}{2} \right) \right].$$

При любых  $hkl$  оба косинуса будут иметь одинаковую величину; но если  $h+k+l=2n-1$ , то знаки косинусов будут противоположными и  $F=0$ , а при  $h+k+l=2n$ :

$$F = 4f \cos 2\pi (hx + ky + lz).$$

Этот пример показывает, что при наличии трансляции на  $1/2$  объемной диагонали на рентгенограмме будут присутствовать только линии с  $h+k+l=2n$ . Плоскости скользящего отражения и винтовые оси также содержат в себе трансляции на  $1/2$  или иные доли периодов ячейки. Однако такие простые соотношения между координатами атомов, как у центрированных ячеек, в этом случае наблюдаются только для отдельных групп индексов. Это приводит к закономерному отсутствию линий с определенными сочетаниями индексов—«погасаниям». При индцировании дебаеграмм необходимо учитывать запреты, характерные для той пространственной группы, в которой кристаллизуется данное соединение.

Интенсивность линий на рентгенограммах зависит также от температуры съемки. Тепловые колебания атомов около идеальных позиций вызывают уменьшение интенсивности. Для учета этого в формулу интенсивности вводится тепловой множитель  $e^{-2M}$ ;  $M$  зависит от среднего значения квадрата отклонений атомов от их идеальных положений в решетке  $\bar{u}_a^2$  в направлении нормали к плоскости отражения:

$$M = 8\pi^2 \bar{u}_a^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}. \quad (47)$$

Если смещения  $u$  считать изотропными, то  $\bar{u}_a^2 = \frac{1}{3} \bar{u}^2$ , и тогда

$$M = \frac{8}{3} \pi^2 \bar{u}^2 \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}.$$

Тепловой множитель может быть объединен или со структурной амплитудой, и тогда вместо  $F_{hkl}$  берутся величины  $F_{hkl} e^{-M}$  (т. е. для всех атомов величины  $\bar{u}^2$  принимаются одинаковыми), или с атомным множителем рассеяния  $f_j e^{-M_j}$ , что позволяет учесть

разницу в тепловых колебаниях атомов разного сорта (для каждого сорта атомов берется свое значение  $u_j^2$ ). С учетом теплового множителя формула интенсивности рассеяния приобретает вид

$$\frac{I}{I_0} = k PLG_p |F|^2 e^{-2M} A. \quad (48)$$

## § 2. ВЛИЯНИЕ ТЕКСТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ

Приготовление образцов часто сопровождается появлением преимущественной ориентации кристаллитов—текстуры. На дебаеграммах это выражается в неравномерном распределении почернения вдоль линии (разном для линий с разными индексами), а при съемке на дифрактометре—к сильному искажению интенсивности линий. При съемке металлов и сплавов в основном приходится считаться с текстурой, вызванной механической обработкой (прокаткой, волочением и т. д.). Причиной текстуры при съемке неметаллических объектов обычно является наличие спайности, параллельной некоторым плоскостям решетки. Особенно резко это проявляется у веществ со слоистой структурой. При растирании таких кристаллов образуются преимущественно пластинчатые кристаллики, которые в процессе приготовления образца для съемки ориентируются большей частью параллельно плоскости образца. Относительные интенсивности линий при съемке текстурированного образца могут искажаться в десятки раз и больше. Для устранения текстуры к исследуемому образцу подмешивают аморфное вещество, частицы которого не имеют правильной формы, например крахмал.

Когда образец готовится набивкой капилляра, то пластинки располагаются параллельно стенкам капилляра. При таком расположении пластинок резко усиливаются линии от плоскостей, параллельных поверхности пластинок или расположенных под небольшим углом к ней.

Если кристаллиты имеют форму иголочек (например, ось  $z$ —ось иголки), то усиливается интенсивность линий от плоскостей, параллельных оси иголки (в данном случае  $hk0$ ).

Таким образом, в обоих случаях можно иногда выделить группы линий с индексами одинакового типа ( $00l, 0k0, h00, hk0, 0kl, h0l$ ), что облегчает индцирование дебаеграмм.

Однако следует иметь в виду, что плоскости спайности иногда не параллельны координатным плоскостям и могут иметь сложные индексы.

За небольшими исключениями, текстура обычно не мешает качественному фазовому анализу, но ее влияние на интенсивность обязательно должно быть учтено при количественном анализе. В смесях текстура наблюдается реже (из-за различной огранки кристаллитов, присутствующих в смесях веществ).

### § 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Для количественного фазового анализа необходимо возможно более точное определение интенсивностей, и наиболее удовлетворительные результаты получаются при использовании дифрактометра.

Фотографический метод (даже при использовании камеры Гинье и фотометрировании) дает менее точные результаты, хотя чувствительность его (при использовании камеры-монокроматора) может быть выше.

При съемке плоского образца в дифрактометре

$$\frac{I}{I_0} = \frac{e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} \cdot \frac{I}{32 \pi R} \cdot \frac{N^2}{2\mu} PLG \rho |F|^2.$$

Для смеси веществ интенсивность линии пропорциональна также объемной доле данного компонента. Если известны структуры всех компонентов смеси, то величины  $\rho |F|^2$  могут быть вычислены, угловой множитель  $PLG$  зависит только от угла  $\theta$  и возможно определение концентраций компонентов смеси с использованием только дифрактограммы смеси (если известно отношение  $V_A/V_B$ ). Обозначим через  $I_A$  и  $I_B$  интенсивности дифракционных линий веществ  $A$  и  $B$ , образующих смесь,  $c_A$  и  $c_B$  — их объемные концентрации ( $c_A + c_B = 1$ ),  $N_A$  и  $N_B$  — число элементарных ячеек на единицу объема,  $\mu$  — линейные коэффициенты поглощения (для монокристаллических образцов). Тогда

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{c_A}{c_B} \cdot \frac{(PLG \rho |F|^2)_A}{(PLG \rho |F|^2)_B} \cdot \frac{N_A^2}{N_B^2}. \quad (49)$$

Отношение  $N_A^2/N_B^2$  легко рассчитать, зная параметры решетки, так как оно связано с объемами элементарных ячеек  $V_A$  и  $V_B$ :

$$N_A^2/N_B^2 = V_B^2/V_A^2.$$

Таким образом:

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{I_A}{I_B} k, \quad k = \frac{(PLG \rho |F|^2)_B}{(PLG \rho |F|^2)_A} \cdot \frac{V_A^2}{V_B^2} \quad (50)$$

или для весовых концентраций

$$\frac{m_A}{m_B} = k \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\rho_B}{\rho_A} = k' \frac{I_A}{I_B}. \quad (51)$$

Такой расчет содержит ряд трудно устранимых неточностей: погрешности в определении координат атомов, расчеты отношения  $V_A/V_B$ , если они неизвестны (например, для фаз переменного состава), и т. д. Эти ошибки суммируются с ошибками в определе-

нии интенсивностей. Такая методика количественного фазового анализа имеет поэтому ограниченное применение.

Обычно же используется метод внутреннего стандарта. В этом случае сравниваются два образца, один из которых содержит известное количество определяемой фазы  $A$ . К обоим образцам подмешивается выбранный для сравнения кристаллический порошок  $C$ , дифракционные линии которого (или часть их) не совпадают с линиями остальных компонентов смеси (особенно  $A$ ). Используются соотношения

$$\frac{m_A}{m_C} = k \frac{I_A}{I_C}; \quad \frac{m'_A}{m'_C} = k \frac{I'_A}{I'_C}.$$

Если концентрации  $m_A$ ,  $m_C$  и  $m'_C$  известны, то нетрудно рассчитать  $m'_A$ . В качестве подмешиваемого вещества  $C$  может быть использован один из компонентов смеси. В этом случае к смеси добавляют известное количество одного из определяемых компонентов (обычно присутствующего в меньшем количестве). Съемка на дифрактометре удобна еще и тем, что в этом случае значительно сокращается время эксперимента — записывается не вся дифрактограмма, а только небольшая часть ее, содержащая линии определяемых веществ. Удобно сравнивать линии примерно равной интенсивности. Поэтому при анализе смеси двух компонентов  $A$  и  $B$ , из которых  $A$  присутствует в количестве нескольких процентов, сравниваются интенсивности самой яркой линии  $A$  и слабой линии  $B$ .

Для получения надежных результатов необходимо учитывать влияние зернистости порошка, в особенности когда у компонентов заметно различаются коэффициенты поглощения. В этом случае использование крупнозернистых образцов (с размером зерна больше 0,5—1 микрона) вносит дополнительную ошибку (уменьшается относительная интенсивность линий сильнопоглощающего вещества). Довольно часто встречается случай, когда частицы одного из компонентов обволакивают частицы второго, что приводит к резкому уменьшению интенсивностей линий второй фазы (так, частицы металла в керметах часто обволакиваются окисными фазами). Поэтому при проведении количественного анализа необходимо предварительно обработать методику приготовления образцов на стандартных смесях. Второй источник ошибок — преимущественная ориентация кристаллитов в образце. Для устранения этой ошибки или существенного уменьшения ее к образцу добавляют 30—50% какого-либо аморфного вещества, например крахмала. В случае применения внутреннего стандарта источником ошибки может быть и неравномерное распределение стандарта в смеси.

В качестве примера рассмотрим количественное определение примеси графита в карбиде бора. Содержание графита в смеси было невелико, поэтому для сравнения следовало использовать

самую яркую линию графита (002) и одну из сравнительно слабых линий карбида бора (101). Для исходного образца

$$\frac{m_A}{m_B} = k \frac{I_A}{I_B}, \quad (51)$$

где  $m_A$  — содержание графита,  $m_B$  — содержание карбида бора,  $I_A$  и  $I_B$  — интенсивности линий графита (002) и карбида бора (101). После добавления известного количества ( $n_A$ ) графита

$$\frac{m_A + n_A}{m_B} = k \frac{I'_A}{I_B},$$

отсюда

$$\frac{I'_A}{I_B} : \frac{I_A}{I_B} = \frac{m_A + n_A}{m_B} : \frac{m_A}{m_B} = 1 + \frac{n_A}{m_A}.$$

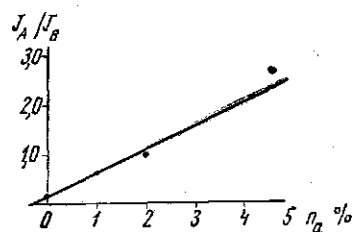


Рис. 44. Зависимость отношения интенсивностей линий графита  $I_A$  (002) и карбида бора  $I_B$  (101) от содержания графита

Для графического определения строится прямая, соответствующая зависимости  $I_A/I_B$  от  $n_A$ ; отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен  $m_A$ . В рассматриваемом случае определялось содержание графита в образцах № 1, 2 и 3, графит добавлялся к образцу № 3 (количество графита дано в % от навески образца № 3). В таблице 37 приведены значения отношения интенсивностей для образцов № 1, 2, 3 и смесей образца № 3 с 1, 2 и 5% графита.

Таблица 37

Определение примеси графита в карбиде бора

Образец	№ 1	№ 2	№ 3	№ 3+1% С	№ 3+2% С	№ 3+5% С
$I_A/I_B$ . . . . .	0,13	0,18	0,17	0,65	1,01	2,65
Содержание графита, вес %	0,30	0,40	0,37	—	—	—

На рис. 44 показана графическая зависимость  $I_A/I_B$  от  $n_A$ . Из графика находим, что содержание графита в образце № 3 равно 0,37%.

Если принять точку пересечения прямой  $I_A/I_B = f(n_A)$  с осью абсцисс за начало координат, то по тому же графику находим,

что содержание графита в образцах № 1 и 2 равно 0,30 и 0,40% соответственно.

Влиянием текстуры на интенсивность линии графита (002) в данном случае можно пренебречь ввиду малого содержания графита.

Возможны и иные способы определения содержания графита. Например, составляют смеси исследуемых образцов с эталоном и графита с эталоном (в последнем случае обращают особое внимание на устранение текстуры), а затем рассчитывают содержание графита по уравнению (51). Этот же метод применяется и при определении содержания примеси кристаллической фазы в аморфной или в случае смеси трех и более веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Порай-Кошиц М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа, т. II. Изд-во МГУ, 1960.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов, гл. 9. М., ИЛ, 1961.
3. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии, гл. 13. М., ИЛ, 1961.
4. Хейкер Д. М., Зевин Л. С. Рентгеновская дифрактометрия, гл. 2, 3. М., Физматгиз, 1963.
5. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Физматгиз, 1961.
6. Видавский Л. М., Решетов К. В., Ковальчук В. Ю., Ковба Л. М. ЖНХ, 11, 929, 1966.
7. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. М., «Мир», 1972.