

## 2 劳厄法

劳厄照相法是劳厄(M.von Laue)等人于 1912 年发明的用来证明晶体的 X 射线衍射作用的一种实验方法. 它用连续谱 X 射线射入固定的单晶体, 并由平板照相底片来记录衍射花样的全貌. 由于这种方法设备简单, 又可说明 X 射线衍射和晶体中原子周期排列的内在关系, 因而成为研究晶体的对称性、确定晶体取向的重要实验方法. 利用劳厄斑点内部的精细结构, 还可以研究晶体的亚结构, 利用同步辐射连续谱作光源, 劳厄法有可能成为研究动态过程的重要方法.

本实验学习劳厄照相法的基本原理和方法, 并用透射劳厄照相法进行单晶定向.

### 实验原理

劳厄法单晶定向就是用劳厄照相法来确定单晶轴 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 与外坐标轴 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 的夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ . 通常选入射线方向、水平方向、竖直方向分别为外坐标(在底片上标定)的 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 方向. 对于有规则外形的单晶外, 可令某些晶棱平行于坐标轴, 没有规则外形的单晶体可刻上记号.

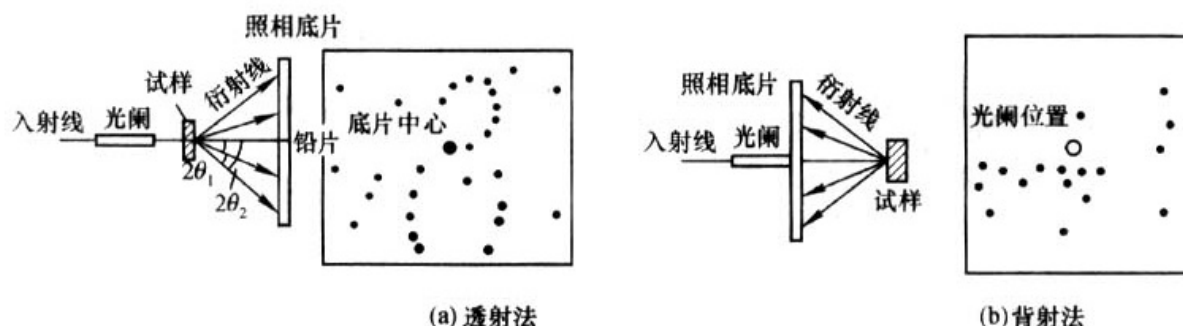


图 2.4.2-1 劳厄法实验装置与衍射花样

图 2.4.2-1 是劳厄照相法的实验布置图(左)和所得的衍射花样(右). 连续谱 X 射线经光阑后成为近似的平行光束射到样品上, 用与入射光束垂直的 X 射线底片记录单晶体样品的衍射花样, 图中(a)的方法称为透射法, (b)的方法称为背射法. 背射劳厄法对样品的厚度及吸收都没有特殊的限制, 故应用较广. 本实验采用透射劳厄法. 为便于调节位置与取向, 通常将样品安装在测角头上. 测角

头能使样品分别沿三个互相垂直的方向平移和分别绕三个互相垂直的轴转动。

### 1. 劳厄相形成的原理

当连续谱 X 射线射到单晶体上时,如晶面间距为  $d$  的某个晶面与入射线成  $\theta$  角,则在连续谱中总可以找到合适的波长使其满足布拉格方程  $2d \sin \theta = \lambda$ ,X 射线在此晶面上将发生反射(衍射),衍射线在底片上感光而得到一个斑点,此斑点就称为劳厄斑点.晶体的一个晶面族对应于一个劳厄斑点.劳厄衍射花样就是由很多这样的劳厄斑点所构成的。

当入射线与样品单晶体中某一晶带轴的夹角为  $\alpha$  时,同一晶带中的各个晶面族所产生的衍射线束都位于一个以该晶带轴为轴、以  $\alpha$  角为半顶角的圆锥面上,如图 2.4.2-2 所示.显然,底片平面与此圆锥面的交线为二次曲线,而圆面上的一条母线与入射线重合.对透射光而言,当  $\alpha < 45^\circ$  时,其交线为一椭圆; $\alpha = 45^\circ$ ,为抛物线; $45^\circ < \alpha < 90^\circ$  时,为双曲线; $\alpha = 90^\circ$  时,则成一条直线.而在背射法中, $\alpha \leq 45^\circ$  时,圆锥面不可能与底片相交; $45^\circ < \alpha < 90^\circ$  时,与底片相交成一条双曲线; $\alpha = 90^\circ$  时,也为一条直线.由此可见,同一晶带内各晶面族产生的劳厄斑点,在透射法中可以连成一系列过入射线与底片交点的椭圆、抛物线、双曲线或直线;在背射法中可连成一系列双曲线或直线.衍射花样中那些最亮的劳厄斑点,往往对应着粒子(原子或离子)分布最密的晶面族。

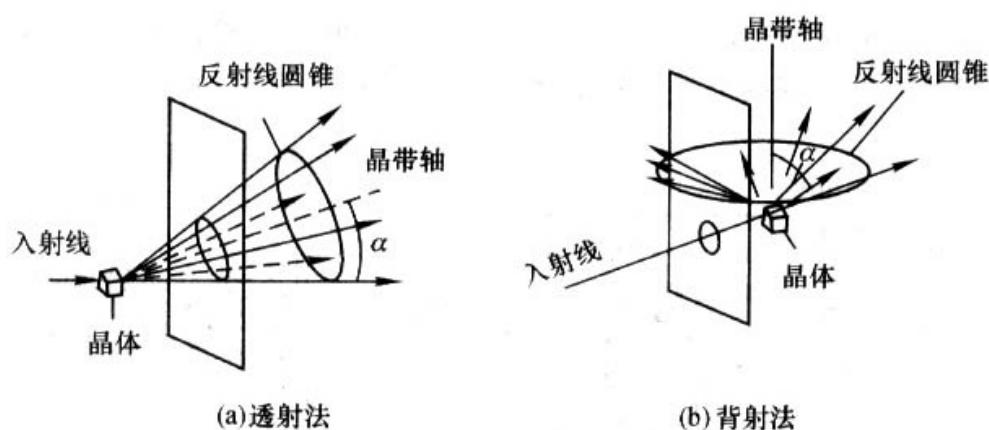


图 2.4.2-2 劳厄衍射花样的形成

### 2. 极射赤面投影和乌氏网

劳厄衍射花样中的斑点是与晶体中某一晶面族相对应的.如果设法将一立体的晶体投影到平面上,简单明确地表示出晶体中各晶面的取向、夹角、晶带关系以及对称情况等特性.我们便可以确定劳厄花样中每个斑点对应的一族晶面,即可标出各斑点所对应的晶面指数,这样就能对所研究的晶体的对称形态、晶向等作出结论。

对于一族晶面,它们在空间的取向由其法线表征.要在一个平面上表示出各晶面族的方向,也就是要作这些晶面法线方向的投影.在劳厄法中,通常采用极射赤面投影.作极射赤面投影的方法是:(1)以晶体的中心  $O$  为中心,以任意半径作参考球,如图 2.4.2-3.再由球心作晶面的法线,法线与球面的交点称为极点,如图中的  $M$ 、 $P$ ,此时晶面之间的夹角可以用极点所在的大圆上的圆心角或弧段来度量.(2)以球的赤道面为投影面,以球的南极  $S$  或北极  $N$  为观察点( $SN \perp$  赤道面),连结  $S$  与上半球面上的极点(例如  $M$ )及  $N$  下半球面上的极点(例如  $P$ ),联线与赤道面的交点(例如图中的  $M'P'$ )即为晶面的极射赤面投影.全部极射赤面投影点分布在一个参考球与赤道面相交形成的基圆内.这样晶体各晶面间的相对取向就由基圆内各极射赤面投影点的相对位置来表征.

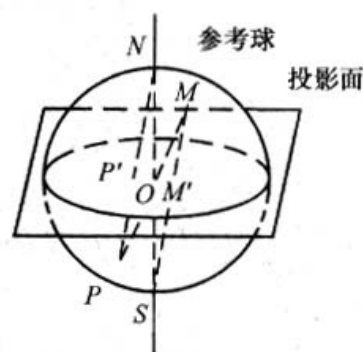


图 2.4.2-3 极射赤面投影作图法

乌氏网是一种坐标网,如图 2.4.2-4 所示.它可以这样得到:在刻有经纬度的球的赤道面上选取新的极点  $N'S'$ ,将垂直  $N'S'$  的子午面作为新的赤道面,然后将球对新的赤道面作极射赤道投影.乌氏网是由前苏联物理学家乌尔夫(G. Wulff)首先发明并用来研究晶体的.乌氏网上的纬线是自一边画向另一边的小圆弧,而经线(子午线)则是连续南北极的大圆弧.它们分别对应球面上的经线(大圈)与纬线(小圈)的极射赤道投影,网的周围即为基圆.结构分析工作中使用的乌氏网有直径 100 mm、200 mm 和 300 mm 等数种,间隔为  $2^\circ$  或  $1^\circ$ .

前面已指出两个晶面的夹角可以在球面投影的大圆上测量.在乌氏网上,经线为大圆的极射赤道投影.因此只要设法将两个晶面的投影点搬到这样的同一条“线”上,就可以应用乌氏网量出它们的夹角,具体方法如下:用透明纸画一个直径与所用乌氏网相等的基圆,并在上面标出晶面的极射赤道投影点,将透明纸盖于乌氏网上,使两圆圆心始终重合,转动透明纸,使所测两点落在乌氏网的同一条经线(包括基圆)上,这时这两点的纬度差即等于晶面夹角(应注意,不能将两个投影点转动到某一纬线上去测量).

### 3. 劳厄相的衍射几何及劳厄尺

在透射法中,衍射斑点  $B$  和反射晶面的极射赤道投影点  $B'$  的几何关系见图 2.4.2-5,很容易得出

$$OB = OC \tan 2\theta = D \tan 2\theta \quad (1)$$

$$CB' = SC \tan \left( 45^\circ - \frac{\theta}{2} \right) = R \tan \left( 45^\circ - \frac{\theta}{2} \right) \quad (2)$$

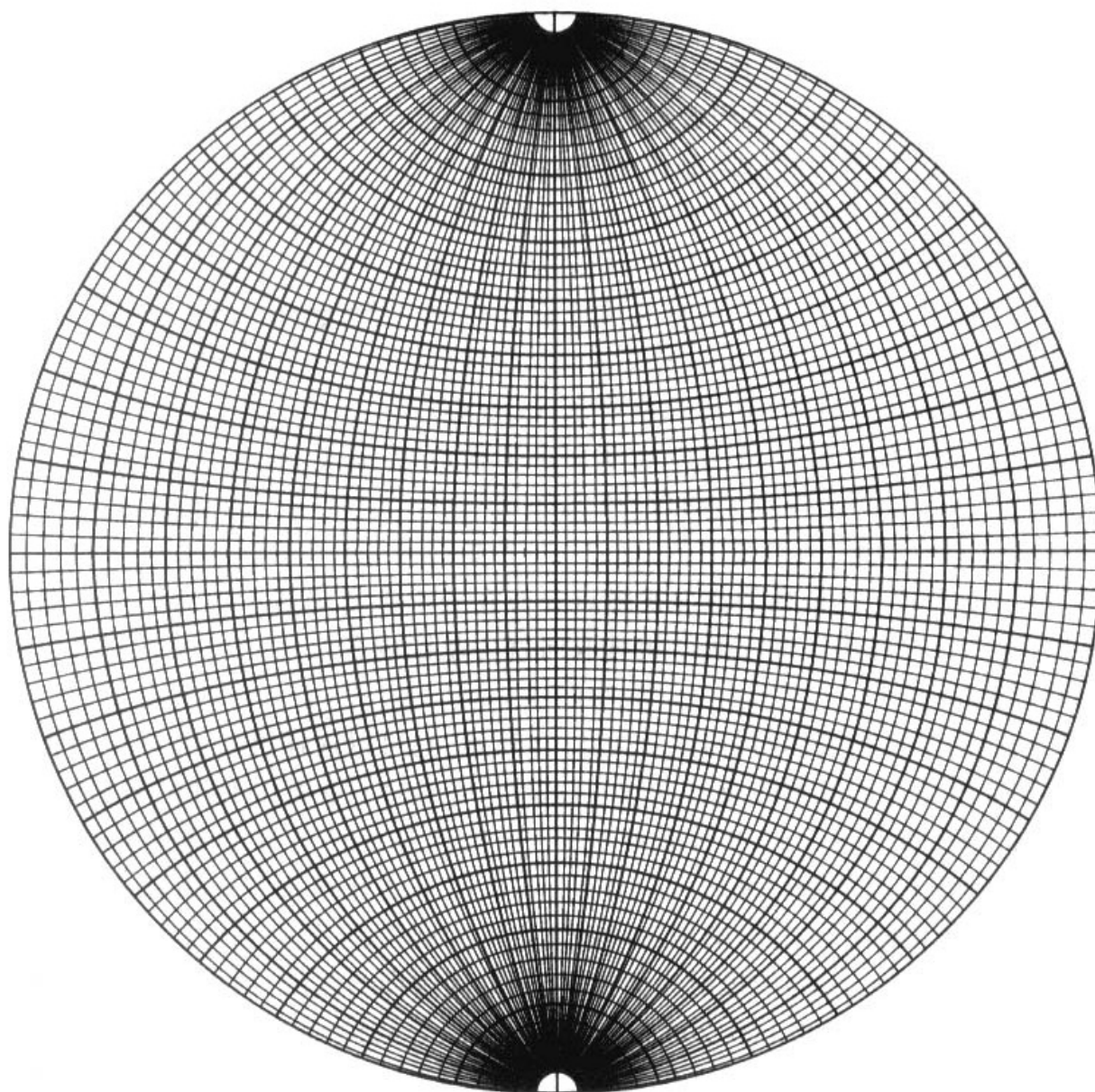


图 2.4.2-4 乌式网

因此 
$$CB' = R \tan \left( 45^\circ - \frac{1}{4} \arctan \frac{OB}{D} \right) \quad (3)$$

其中  $R$  为投影球(参考球)半径,  $D$  是晶体到底片的距离, 一般取 30~50 mm,  $OB$  是劳厄斑点离底片中心(入射线与底片的交点)的距离. 对于固定的  $R$  和  $D$ ,  $OB$  和  $CB'$  是一一对应的. 我们对所有可能的  $OB$  进行计算, 求出相应的  $CB'$  值, 将  $OB$ 、 $CB'$  同时刻到一根尺上, 这个尺就称为劳厄尺. 图 2.4.2-6 表示劳厄尺的使用. 和它可直接从底片上测量  $OB$  而在另一端确定出  $B'$  点的位置.

对背射法可以得到与式(1)、(2)同样的关系式, 但这时  $\frac{OB}{D} = \tan(180^\circ - 2\theta)$ , 于是式(3)变为

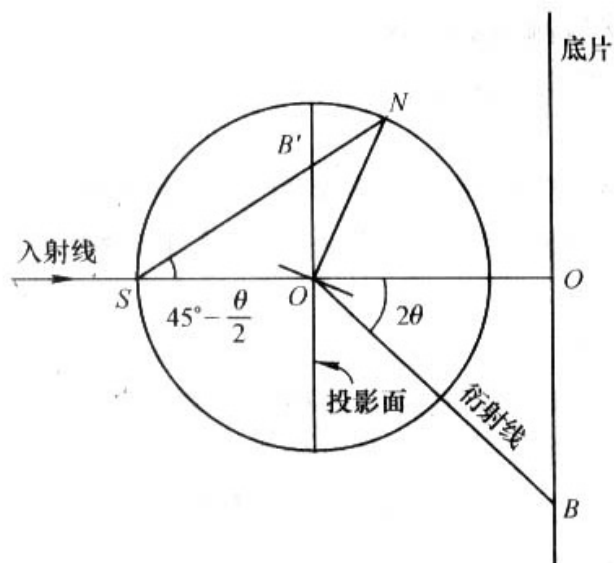


图 2.4.2-5 透射劳厄法衍射斑点的极射赤面投影

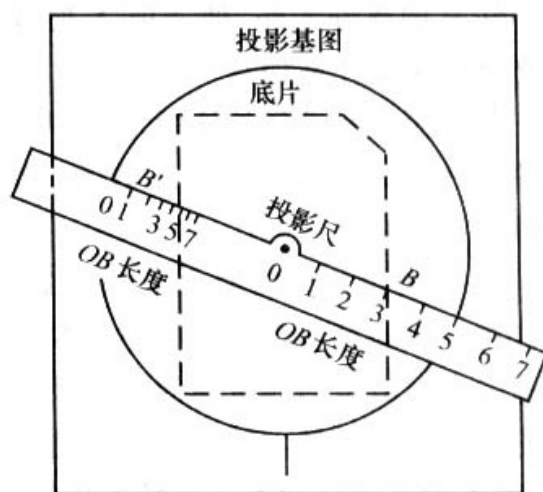


图 2.4.2-6 劳厄尺的使用

$$CB' = R \tan \left[ 45^\circ - \frac{1}{4} \arctan \left( \frac{-OB}{D} \right) \right] \quad (4)$$

#### 4. 标准图谱

利用劳厄尺得到极射赤面投影后,还不能立即对投影点指标化,也就是不能确定晶轴 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 与外坐标 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 的夹角,必须使用一套备好的标准图谱。

标准图谱是选取一些特定方向作的单晶体极射赤面投影图,如图 2.4.2-7 所示,在这些图上标记着晶体中最重要的晶面的投影.选择作投影面的晶面通常是低指数的,这样能更好地反映出晶体的对称特征.对于立方晶系,常用的有 $(001)$ 、 $(011)$ 、 $(111)$ 、 $(112)$ 等标准极图.所用标准图谱的投影圆半径应与乌氏网的投影半径相同。

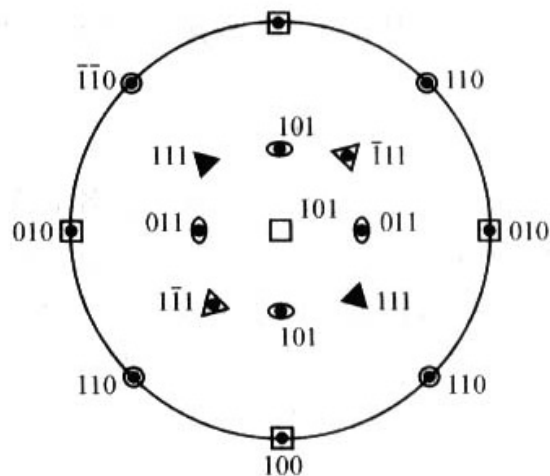


图 2.4.2-7 标准图立方晶系(001)

### 实验内容

#### 1. 拍摄单晶体的劳厄相

注意在底片与单晶体上作必要的记号以供分析时判定外坐标方向.如单晶

样品装在测角头上时,应记下调整好光路后测角头的各个刻度。

注意调整好光路,使入射 X 射线对准样品和底片中心并与底片垂直。X 射线光路可用荧光屏检查。

劳厄照相要求强的连续谱。通常用 W 靶,按照使用功率为 X 射线管额定功率的 70%~80% 来确定管压管流。选择适当的曝光时间,一般为几十分钟到一小时。

## 2. 把劳厄相图转换为极射赤面投影图

在一般的晶体定向工作中不要求作出所有劳厄斑点的极射赤面投影,而只需选一个最清楚的晶带曲线和几个(通常取 5~10 个)突出的斑点(指两晶带曲线的交点或强度较大的斑点)。把选定的斑点连同外坐标和底片中心描到透明纸上。利用劳厄尺把劳厄斑点转换成极射赤面投影。

## 3. 极射赤面投影点指标化

常用下列两种方法:

### (1) 与计算值比较

将劳厄相图的极射赤面投影图放到乌氏网上,同心地转动乌氏网或投影图,分别使两个不同投影点落在乌氏网的同一条经线上,则它们代表的晶面之间的角距离就是沿该条经线量得的纬度差。投影图中各投影点的相互间角距离可由此全部求得。

在立方晶系中,晶面族(或晶向)间夹角  $\varphi$  可以由下式求出

$$\cos \varphi = (h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2) / [(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

表 2.4.2-1 是按此计算给出的各晶面族间的夹角,表中  $\{h_1 k_2 l_1\}$  表示  $(h_1 k_2 l_1)$  的所有等效点阵平面,对其他晶系,也可算得类似的表。

将所量得的各投影点间的角距离与表 2.4.2-1 进行对比,考查三个以上投影点的相互间角距离,并仔细查对它们之间的角距离和应具有的面指数,如互不矛盾,则可确定晶面指数。

### (2) 对标准图

将投影图放到乌氏网上,同心地转动乌氏网或投影图,使所选晶带的投影点与乌氏网上某一经线重合(只能有一条重合),然后将这经线上各投影点沿各自纬线外推相同角度  $\varphi$  至基圆上,此时相当于将投影面转过  $\varphi$  角,从而使该晶带的晶带轴与投影面垂直。外推时,其他投影点和外坐标的投影点也同时外推  $\varphi$  角。如果某一投影点外推到基圆上后还需要继续移动时,应把基圆的上(下)半球的点移到与中心对称的下(上)半球相同纬线的基圆上,再继续沿纬线同方向移动,使其沿纬线共计移动了  $\varphi$  角。

表 2.4.2-1 立方晶系晶体面间的夹角

| $\xi$ | {100}              | {110}                    | {111}                | {210}                                      | {211}                                   | {310}                              |
|-------|--------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| {100} | 90                 |                          |                      |                                            |                                         |                                    |
| {110} | 45<br>90           | 0<br>60<br>90            |                      |                                            |                                         |                                    |
| {111} | 54.7               | 35.3<br>90               | 0<br>70.5<br>109.6   |                                            |                                         |                                    |
| {210} | 26.6<br>63.4<br>90 | 18.4<br>50.8<br>71.6     | 39.2<br>75.0         | 0<br>36.9<br>53.1                          |                                         |                                    |
| {211} | 35.3<br>65.9       | 30<br>54.7<br>73.2<br>90 | 19.5<br>61.9<br>90   | 24.1<br>43.1<br>56.8                       | 0<br>33.6<br>48.2                       |                                    |
| {221} | 48.2<br>70.5       | 19.5<br>45<br>76.4<br>90 | 15.8<br>54.7<br>78.9 | 26.6<br>41.8<br>53.4<br>63.4<br>72.7<br>90 | 5<br>27.3<br>38.9<br>63.6<br>83.6<br>90 | 32.5<br>42.5<br>58.2<br>65.1<br>84 |

利用尝试法依次与(001)、(011)、(111)、(112)等标准图比较. 比较时, 同心地转动标准图或投影图, 直至外推后的投影点在标准图上同时都找到对应点为止, 如与手头上有的标准图谱均不能对上, 则应在底片上重新找一晶带曲线再重复上述步骤, 直至描在透明纸上的投影点全对上(与标准图上点的偏差应小于 $2^\circ$ ), 将透明纸上的劳厄斑点指标化. 并从标准图上找出[100]、[010]、[001]三点指数标在透明纸上.

### (3) 测定晶轴与外坐标轴间的夹角

利用乌氏网求出[100]、[010]、[001]与外坐标轴  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ . 所得的结果, 要满足  $|1 - (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma)| \leq 0.01$  的精度要求.

(4) 在实际工作中, 常用衍射仪测定晶体取向, 其原理和方法可参阅有关著作.

## 思考题

1. 何谓极射赤面投影方法? 它与球面投影有什么关系?
2. 劳厄衍射花样中的椭圆或双曲线是如何形成的? 为什么位于同一椭圆或双曲线上的斑点, 其极射赤面投影点必定落在乌氏网上的同一条经线上?
3. 劳厄法中, (111)面的衍射和(222)面的衍射是否落在底片上同一点? 为什么?