

面心立方晶体高次孪晶化为 一次旋转对称关系*

邹本三 叶恒强 吴玉琨 郭可信

(中国科学院金属研究所)

提 要

根据孪生几何与旋转矩阵对应关系以及旋转操作归并定理,总可以将高次孪晶的多次孪生操作化为一次旋转操作。本文计算了面心立方晶体一至五次孪晶化为一次旋转操作的旋转轴 $[uvw]$ 和旋转角 ϕ ,并给出适用于计算机自动分析高次孪晶电子衍射图的计算步骤。

一、引 言

晶体在生长及形变过程中,不仅经常有一次孪晶生成,还会以孪晶为新的基底再产生二次、三次、四次以至更高次的孪晶。关于外延生长的许多工作指出,高次孪晶是一种普遍存在的现象,甚至发现有九次孪晶^[1]。一些人还对外延生长产生的高次孪晶粒子的形态及生成机理进行了观察和研究^[2-5]。另外,在晶体范性形变过程中,当两种不同孪晶面上的孪晶在运动中相交割,在交割部分中也会产生二次孪晶^[6]。由此可见,高次孪晶电子衍射图的分析是实际工作所需要的,分析的任务就是要确定有无孪晶存在,孪晶的次数和具体类型。换句话说,就是要弄清孪晶和基体的取向关系。

同处理一次孪晶问题一样,目前大多使用孪晶的变换矩阵处理高次孪晶的晶面指数变换问题。高次孪晶变换矩阵是用几个一次孪晶变换矩阵联乘得到。由于孪晶轴往往是几个,面心立方晶体是四个 $\langle 111 \rangle$,因此同次数的高次孪晶包括很多种具体类型。如用四个 $\langle 111 \rangle$ 经过不同组合排列可得 324 种五次孪晶类型($N = 4 \times 3^{n-1}$, n 是孪晶次数)。相应的孪晶变换矩阵也有 324 个。由一张可能有五次孪晶存在的电子衍射底片得到的有关数据与 324 种类型对比确定其所属类型,这无疑是相当麻烦和费气力的。所以,寻求简单方便的分析方法是迫切需要的。

我们根据孪生几何与旋转矩阵对应关系及对称操作归并定理,将产生高次孪晶的绕 $\langle 111 \rangle$ 轴多次 180° 旋转操作与绕基体某个 $[uvw]$ 旋转 ϕ 角的一次旋转操作等同起来,并列对照表,使每种具体类型高次孪晶与特定的旋转角和旋转轴一一对应起来,简单明瞭。这样就避免了用孪晶变换矩阵元素的差异来反映孪晶所属类型的烦琐方法。这样处理的好处还在于它把大量的同次高次孪晶又进一步划分成几种类型。如按旋转角相同与否,324 种五次孪晶中只有四种相似类,而同一相似类的差别只在于旋转轴的指数不同。

* 1978 年 4 月 10 日收到。

这样,通过电子衍射图得到孪晶与基体的取向关系,由此可得到它所对应的一次旋转操作的旋转角和旋转轴的指数,再与表对照很快就能确定所属高次孪晶的具体类型.如果编写成计算机程序,还可使分析工作自动化.

二、原 理

1. 几个旋转操作的归并

我们知道,面心立方晶体孪晶的两部分取向关系可以简单地归结为按点阵的某个 $\{111\}$ 晶面的反映或者按同名指数的 $\langle 111 \rangle$ 晶向 180° 旋转对称.所谓高次孪晶,就是在孪晶中再产生孪晶.或者说,分为三部分以上的晶体,每相邻两部分均呈孪晶关系.其孪晶变换矩阵,可利用一次孪晶变换矩阵多次联乘得到.使用两个旋转操作的归并定理(Euler 定理)^[7]总可以找到一个一次旋转操作来代替高次孪晶的多次旋转操作.如二次孪晶 $T_{111/111}$ (代表在面心立方晶体 (111) 孪晶中又生成 $(\bar{1}11)$ 孪晶的变换矩阵)的两次旋转操作可归并为绕基体 $[0\bar{1}1]$ 晶向旋转 141.06° 的一次旋转操作.

对三次孪晶的三次 180° 旋转操作的归并,可根据结合律,先对其中两次实行归并,得到相当的一次旋转操作之后,再与第三个旋转操作进行归并,就得到最后所要求的旋转角和旋转轴了.对其它高次也可依次类推.

整个旋转操作的归并,我们都是在基体坐标系中进行的.这是因为,虽然 n 次孪晶轴是用 $(n-1)$ 次孪晶中的某个 $\langle 111 \rangle$ 晶向为二次旋转轴,但是当 $(n-1)$ 次孪生操作已经归并为基体中某个 $[uvw]$ 一次旋转操作后(从低次向高次逐渐归并,这是完全做得到的),则 n 次孪晶轴与基体中同名指数的 $\langle 111 \rangle$ 晶向必然相对于 $[uvw]$ 为对称关系.所以,对 n 次孪晶轴与 $(n-1)$ 次孪晶归并轴的归并,可以转化为基体的同名指数的 $\langle 111 \rangle$ 与 $(n-1)$ 次归并轴 $[uvw]$ 的归并.两个旋转轴均用基体坐标表示,不涉及晶向的坐标变换,因而计算就方便多了.

2. 按共轭操作的分类

对称操作 T_i 按对称操作 T_k 所得的变换(共轭操作)

$$T_i = T_k^{-1} T_i T_k \quad (1)$$

与 T_i 同属于一种操作,即 T_i 和 T_j 旋转操作的旋转角相同.并且如果 T_i 操作的旋转轴为 $[u_i v_i w_i]$,则 T_j 的旋转轴是

$$\begin{bmatrix} u_j \\ v_j \\ w_j \end{bmatrix} = \tilde{T}_k \begin{bmatrix} u_i \\ v_i \\ w_i \end{bmatrix}. \quad (2)$$

显然,如果 T_i 与 T_j , T_l 与 T_i 分别为共轭操作,则 T_j 与 T_l 也必为共轭操作.我们把若干个互为共轭操作的变换称之为一种相似类.

如果以 T_1, T_2, T_3, T_4 分别代表 $T_{111}, T_{111}, T_{\bar{1}11}, T_{111}$ 四个一次孪晶变换矩阵,则不难证明它们互为共轭操作.这只要利用绕基体坐标 Z 轴旋转 90° 的旋转变换矩阵 A ^[8]

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

可得 $T_2 = A^{-1}T_1A$, $T_3 = A^{-2}T_1A^2$, $T_4 = AT_1A^{-1}$, 因而它们为一种相似类.

立方晶体一次孪晶变换矩阵的另一个特点就是皆为对称正交矩阵, 即 $T_i = T_i^{-1} = \tilde{T}_i$. 因此高次孪晶变换矩阵等于其转置加逆:

$$T_{ijk} = T_i \cdot T_j \cdot T_k = \tilde{T}_i^{-1} \cdot \tilde{T}_j^{-1} \cdot \tilde{T}_k^{-1} = \tilde{T}_{ijk}^{-1}. \quad (4)$$

3. 由高次孪晶变换矩阵求一次旋转操作的旋转轴和旋转角

孪生现象可视为一种特殊的双晶取向关系, 而双晶取向关系必然与一个旋转矩阵 T 相对应. 如上所述, 对于面心立方晶体而言, T 矩阵只是多次 180° 旋转操作累积的结果, 可由 180° 旋转一次孪晶变换矩阵多次联乘得到. 所以, 高次孪晶化一次旋转操作的旋转轴 u 可利用已知类型的高次孪晶变换矩阵 T 及旋转前后转轴晶向指数不变性原理, 按下式求得:

$$u = Tu$$

或

$$(T - I)u = 0. \quad (5)$$

其旋转角 ϕ 可用矩阵 T 的迹 $\text{Tr}T$ (对角线元素之和) 得到

$$\text{Tr}T = 1 + 2 \cos \phi. \quad (6)$$

三、结果和讨论

1. 按上述原理计算一次到五次的高次孪晶化一次旋转对称结果列于表 1.

2. 表 1 中列出以 $[111]$ 为旋转轴的一次孪晶开始到五次孪晶情况, 虽然是全体中的一部分, 但从旋转操作类型看, 已全部包括. 整个表中所列数据, 分属于八种相似类, 表现在旋转角上: 79.17° , 112.5° , 118.25° , 141.06° , 150.2° , 167.25° , 180° , 282.12° . 按共轭操作分类也只能有这八种相似类.

T_1 , T_{121} , T_{12121} , T_{12321} , T_{12421} 属于 180° 旋转操作类. 因为 $T_{121} = T_1^{-1}T_2T_1$, $T_{12121} = T_{21}^{-1}T_1T_{21}$, $\dots$.

T_{123} , T_{124} , T_{1121} , T_{14121} , T_{14321} , T_{13421} 属于 79.17° 旋转操作类. 因为 $T_{123} = A^{-1}T_{412}A$, 而 $T_{124} = T_4^{-1}T_{412}T_4$, 所以 T_{123} 与 T_{124} 同属于一种相似类. 同理可证, 另外四个五次孪晶也属于这一类.

T_{21} , T_{1421} , T_{1321} 显然同属于 141.06° 旋转操作类.

上述三种类型共性是: 每种相似类或者分布在 1, 3, 5, $\dots$ 次; 或者分布在 2, 4, 6, $\dots$ 次. 而旋转轴的坐标变换却是 1, 2, 3, $\dots$ 次变化. 这是不难理解的, 因为从数学角度上讲, $T_i = T_k^{-1}T_jT_k$ 表示 T_i 和 T_j 同属一种线性变换, 差别只是二者基矢选择不同, T_k 就是两个基矢坐标变换矩阵. T_k^{-1} 是将在新坐标中表示的旋转轴再变换到原始坐标中的表示. 而从孪生操作的晶体学观点看, T_k 和 T_k^{-1} 都表示一次孪生操作, 所以 T_i 是三次孪生操作. 但是, 由于进行 T_k , T_j 两次 180° 旋转操作之后, 紧接着又进行第一个操作的反操作, 所以最后效果相当于一次 180° 的旋转操作. 又因为这种情况下的 180° 旋转轴已经过一次坐标变换, 或者说已经过一次孪生操作, 因此与单独的一次旋转操作旋转轴指数不同. 如 T_{121} 的旋转轴为 $[5\bar{1}\bar{1}]$, 而 T_2 的旋转轴为 $[\bar{1}11]$.

表 1 面心立方高次孪晶化一次旋转对应关系

一 次	二 次	三 次	四 次	五 次
$T_1, [111]_{180^\circ}$	$T_{21}, [0\bar{1}1]_{141,06^\circ}$	$T_{121}, [5\bar{1}\bar{1}]_{180^\circ}$	$T_{11} = I$	
			$T_{1121} = T_{21}$	
			$T_{2121}, [0\bar{1}1]_{282,12^\circ}$	$T_{12121}, [\bar{1}\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{180^\circ}$ $T_{22121} = T_{121}$ $T_{32121}, [\bar{7}\bar{1}\bar{1}3]_{118,25^\circ}$ $T_{42121}, [\bar{7}3\bar{1}\bar{1}]_{118,25^\circ}$
			$T_{3121}, [123]_{112,5^\circ}$	$T_{13121}, [717]_{79,17^\circ}$ $T_{23121}, [3\bar{1}3\bar{1}]_{118,25^\circ}$ $T_{33121} = T_{121}$ $T_{43121}, [15\bar{1}\bar{1}]_{150,2^\circ}$
			$T_{4121}, [132]_{112,5^\circ}$	$T_{14121}, [771]_{79,17^\circ}$ $T_{24121}, [3\bar{1}\bar{1}3]_{118,25^\circ}$ $T_{34121}, [5\bar{1}\bar{1}9]_{150,2^\circ}$ $T_{44121} = T_{121}$
			$T_{221} = T_1$	
		$T_{321}, [1\bar{1}\bar{3}]_{79,17^\circ}$	$T_{1321}, [141]_{141,06^\circ}$	$T_{11321} = T_{321}$ $T_{21321}, [9\bar{7}7]_{118,29^\circ}$ $T_{31321}, [13\bar{1}3]_{118,25^\circ}$ $T_{41321}, [133\bar{7}]_{150,2^\circ}$
			$T_{2321}, [3\bar{1}2]_{112,5^\circ}$	$T_{12321}, [7513]_{180^\circ}$ $T_{22321} = T_{321}$ $T_{32321}, [\bar{1}\bar{1}7\bar{3}]_{118,25^\circ}$ $T_{42321}, [1159]_{150,2^\circ}$
			$T_{3321}, [0\bar{1}1]_{141,06^\circ} = T_{21}$	
			$T_{4321}, [201]_{167,25^\circ}$	$T_{14321}, [557]_{79,17^\circ}$ $T_{24321}, [5\bar{1}\bar{1}9]_{150,2^\circ}$ $T_{34321}, [3\bar{1}3\bar{7}]_{150,2^\circ}$ $T_{44321} = T_{321}$
		$T_{421}, [\bar{1}31]_{79,17^\circ}$	$T_{1421}, [114]_{141,06^\circ}$	$T_{11421} = T_{421}$ $T_{21421}, [97\bar{7}]_{118,25^\circ}$ $T_{31421}, [7\bar{1}3\bar{3}]_{150,2^\circ}$ $T_{41421}, [133\bar{1}]_{118,25^\circ}$
			$T_{2421}, [32\bar{1}]_{112,5^\circ}$	$T_{12421}, [\bar{7}\bar{1}35]_{180^\circ}$ $T_{22421} = T_{421}$ $T_{32421}, [\bar{1}\bar{1}95]_{150,2^\circ}$ $T_{42421}, [1137]_{118,25^\circ}$
			$T_{3421}, [2\bar{1}0]_{167,25^\circ}$	$T_{13421}, [57\bar{5}]_{79,17^\circ}$ $T_{23421}, [59\bar{1}\bar{1}]_{150,2^\circ}$ $T_{33421} = T_{421}$ $T_{43421}, [3713]_{150,2^\circ}$
			$T_{4421}, [0\bar{1}1]_{141,06^\circ} = T_{21}$	

$T_{32121}, T_{21321}, T_{42121}, \dots$ 等十个属于旋转角为 118.25° 的相似类, 因为

$$T_{21321} = T_{12}^{-1} T_{32121} T_{12}, \dots$$

同理 $T_{43121}, T_{34121}, T_{41321}, \dots; T_{3121}, T_{4121}, T_{231}, \dots; T_{4321}, T_{3421}$ 分别属于旋转角为 $150.2^\circ, 112.5^\circ, 167.25^\circ$ 的相似类. 它们的高次孪晶相似类可以在 6, 8, 10, $\dots$ 次; 或者在 7, 9, 11, $\dots$ 次中找到.

每种相似类中旋转轴指数是由旋转轴在坐标变换中长度不变所决定的. 如属于旋转角为 118.25° 相似类的旋转轴或为 $\langle 3\ 7\ 11 \rangle, \langle 1\ 3\ 13 \rangle$, 或者为 $\langle 7\ 7\ 9 \rangle$, 它们的二次式数值都为 179. 每类中各具体类型的高次孪晶旋转轴是通过它们之间的变换矩阵联系起来的.

3. 表中只有 T_{2121} 为一特例. 其实把 T_{2121} 与 T_{21} 相比较可见, 对称操作重复一次, 旋转角就加大一倍, 因而 $T_{2121} = [0\bar{1}1]_{262.12^\circ}$, 旋转轴指数不变.

由表 1 还发现, 占总数的四分之一部分由高次蜕化为低次, 如 $T_{221} = T_1, T_{1121} = T_2, T_{2421} = T_{3321} = T_{4421} = T_{121}$ 等. 实际上, 这些高次孪晶在材料中是不存在的, 因此不必考虑.

四、应 用

用小写、大写两种字母分别表示基体、孪晶的晶带轴和晶面指数, 由电子衍射图得到 $[uvw]//[UVW], (h_1k_1l_1)/(H_1K_1L_1), (h_2k_2l_2)/(H_2K_2L_2)$, 其中 $(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ 可以不正交, 对于立方晶系, 则有

$$T \begin{bmatrix} u & h_1 & h_2 \\ v & k_1 & k_2 \\ w & l_1 & l_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U & H_1 & H_2 \\ V & K_1 & K_2 \\ W & L_1 & L_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix}.$$

这里 $\lambda_i (i = 1, 2, 3)$ 为归一化因子. 上式简写为

$$T \cdot h = H \cdot \lambda.$$

根据矩阵运算法则, 不难得到

$$T = H \cdot \lambda \cdot h^{-1}.$$

有了 T 就可利用 (5), (6) 两式得到化为一次旋转操作的旋转轴和旋转角, 再与表 1 对照就可确定其所属高次孪晶的具体类型. 但是这里需要指出, 因为无论是基体, 还是孪晶的晶带轴都不能人为地规定为一种, $\langle uvw \rangle$ 和 $\langle UVW \rangle$ 都有 24 种方式变动, 所以一张衍射底片不能给出两种晶体的确定取向关系. 然而从衍射底片得出的各种变换矩阵类型中, 旋转角的类型最多只能有 24 种. 包括 24 种旋转角类型的变换矩阵可由基体的晶带轴指数不变, 孪晶的晶带轴指数按 24 种方式变动得到. 24 个变换矩阵 T 中可能有一个或几个相同, 并且与表 1 所列的某种相符, 这就可初步确定有孪晶存在及其具体类型.

应用举例

图 1 是具有高次孪晶的外延生长 GaAs 的电子衍射图^[1], 图中强斑点为基体衍射斑, 晶带轴为 $[0\bar{1}1]$. 利用本文所述方法不难确定其中有 $T_1, T_2, T_{21}, T_{12}, T_{121}, T_{212}, T_{2121}, T_{1212}$ 等类型孪晶存在. 下面给出确定 T_{2121} 型四次孪晶的计算, 其余类型的计算都与此相同.

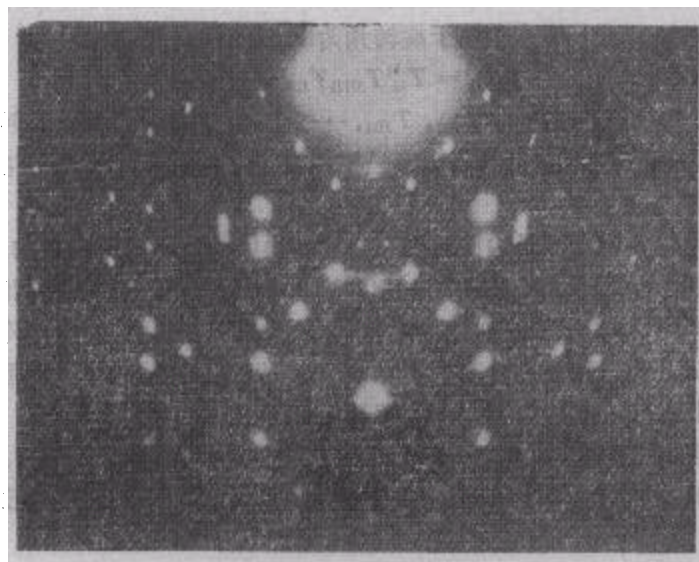
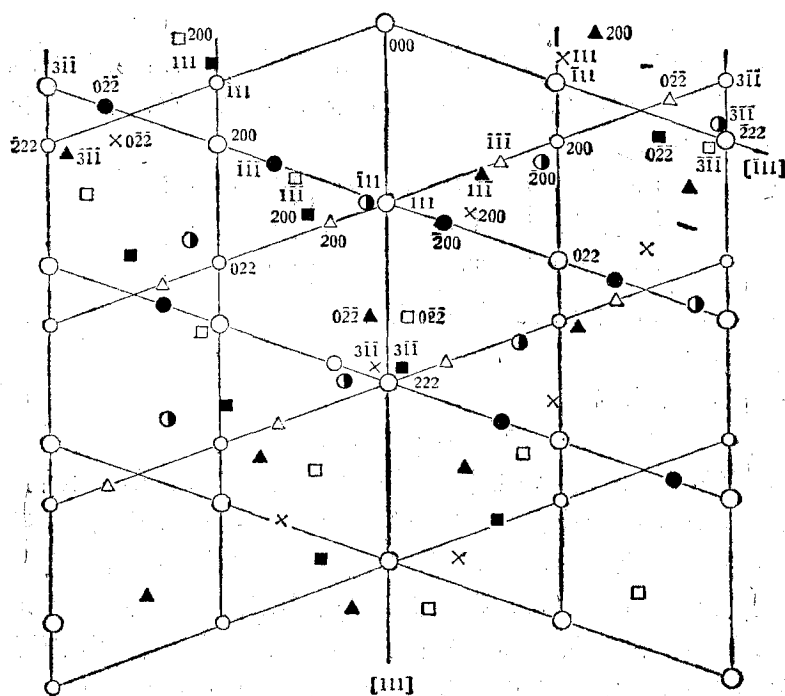
图 1 GaAs 的电子衍射图^[1]

图 2 图 1 中电子衍射斑点的指数

○ 为 M ; □ 为 T_{121} ; ● 为 T_1 ; ■ 为 T_{212} ;
 ● 为 T_2 ; ○ 为 T_{122} ; △ 为 T_{21} ; × 为 T_{211} ; ▲ 为 T_{12}

在标定几套 GaAs 晶体的衍射斑点后,其中基体的衍射斑点给出其晶带轴为 $[0\bar{1}1]$,而图 2 中用 × 标明的衍射斑点其晶带轴仍为 $\langle 110 \rangle$ 型。根据上述方法,按 12 种方式变动可得 12 个变换矩阵,其中只有下面一种正好反映有 T_{211} 型四次孪晶存在:

$$[0\bar{1}1]_m // [0\bar{1}1]_t, (111)_m // (3\bar{1}\bar{1})_t, (\bar{2}11)_m // (233)_t,$$

$$\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 0.52, \lambda_3 = 0.52$$

$$T = \begin{bmatrix} 0 & 3 & 2 \\ \bar{1} & \bar{1} & 3 \\ 1 & \bar{1} & 3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0.52 & 0 \\ 0 & 0 & 0.52 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 1 & \bar{2} \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}^{-1}$$

$$= \begin{bmatrix} 0.17 & 0.70 & 0.70 \\ \overline{0.69} & 0.59 & \overline{0.41} \\ \overline{0.69} & \overline{0.41} & 0.59 \end{bmatrix}.$$

由(5)式计算化为一次旋转操作的旋转轴是

$$\begin{vmatrix} 0.70 & 0.70 & \overline{0.83} & 0.70 \\ \overline{0.41} & \overline{0.41} & 0.69 & \overline{0.41} \end{vmatrix}$$

$$\begin{matrix} \times & \times & \times \\ 0 & 0.82 & 0.82 \end{matrix}$$

即旋转轴 $u = [0\bar{1}1]$ 。再根据(6)式计算旋转角,显然 $\text{Tr } T = 1.35$, $\cos \phi = 0.175$, $\phi = 280.1^\circ$ 。与表1对照,很容易发现它是 T_{222} 型四次孪晶。旋转角有 2° 之差是由于 $[111]_m$ 与 $[3\bar{1}\bar{1}]_t$ 不严格平行所致。电子衍射图的标定见图2。

参 考 文 献

- [1] H. Holloway, K. Wollmann, A. S. Joseph, *Phil. Mag.*, **11** (1965), 263.
- [2] S. Ino, *J. Phys. Soc. Japan.*, **21** (1966), 346.
- [3] S. Ino *et al.*, *Jap. J. Appl. Phys.*, **11** (1972), 1859.
- [4] J. G. Allpress, J. V. Sanders, *Surface Science*, **7** (1967), 1.
- [5] М. А. Румш, К. Любитц, П. П. Кочоров, *Кристаллография*, **9** (1964), 799.
- [6] S. Mahajan, G. Y. Chin, *Acta Met.*, **22** (1974), 1113.
- [7] 唐有祺,《对称性原理》(一),科学出版社(1977).
- [8] F. Wilhelm, *J. Appl. Cryst.*, **4** (1971), 521.

ON REDUCTION OF THE HIGH ORDER TWINNING IN FCC STRUCTURE TO A SINGLE ROTATION RELATIONSHIP

ZOU BEN-SAN YE HENG-QIANG WU YU-KUN GUO KE-XIN

(Institute of Metal Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

By following the relationship of correspondance between twinning geometry and the rotation matrices, and the combination theorems of rotation operation, it is always possible to reduce the multiple twinning operation of the high order twin to single rotation operations. In this article, we calculated the rotation axis $[uvw]$ and rotation angle ϕ 's, by which the reduction of 1—5 order twinning in the fcc structure to single rotation operations can be accomplished. In addition, we also give the computing procedure which is appropriate for the automatic analysis of electron diffraction pattern of high order twins by means of a computer.