Strain inicial en politips

Josep Planelles

25 d'octubre de 2016

En una estructura $A^W(0001)/B^{ZB}(111)/A^W(0001)$ cal tenir en compte que les constants elàstiques de la fase intermèdia han d'estar rotades.

Respecte de l'strain inicial en la fase intermèdia: hauria de ser irrellevant quin strain inicial fiquem si permetem l'assoliment de l'equilibri elàstic. Però no és així, perquè l'strain inicial no és simplement un punt d'inici per trobar l'equilibri elàstic. És també el lloc (l'únic lloc) de l'energia elàstica on incloem les constants de xarxa, i per tant on indiquem la diferència entre el volum de la inclusió i el volum on aquesta ha de ser inclosa. Les constants elàstiques i aquesta deformació inicial de la inclusió (respecte de l'equilibri que suposa el volum de la inclusió no deformada) genera una força elàstica que ens porta a un punt *intermedi* on la deformació es reparteix entre matriu i inclusió (la matriu es comprimeix i la inclusió relaxa parcialment la compressió inicial a que l'havíem sotmesa).

Vull indicar també el volum i nombre d'anions i cations de tres cel·les *ideals* de WZ és el mateix que els ions i volum de dues cel·les *ideals* de ZB. En efecte, si comparem la ZB [111] amb la WZ [0001] (veure e.g. Fig.1 en Faria et al.[1]) trobem que la cel·la de WZ conté $12\,\frac{1}{6}+2\,\frac{1}{2}+3=6$ boles blaves i $4+6\,\frac{1}{3}=6$ boles verdes, mentre que la cel·la de ZB conté $12\,\frac{1}{6}+2\,\frac{1}{2}+6=9$ boles blaves i $6\,\frac{1}{3}+7=9$ boles verdes. Tanmateix, trobem que la base de les cel·les de ZB[111] i WZ[0001] són iguals (un hexàgon d'ions blaus idèntics més un altre ió igualment blau en el centre de la cara hexagonal). En alçada trobem que en ZB la unió de l'ió central blau de la cara superior amb un ió idèntic de la cara inferior implica 3 enllaços anió-catió verticals i 3 inclinats. En el cas de la WZ dos i dos. Per tant, dos vegades l'alçada de la ZB és igual a tres vegades l'alçada de la WZ, *sempre que les estructures siguen ideals: angles d'enllaç perfectament tetraèdrics i distàncies anió catió totes iguals*. En aquests supòsits no hi ha strain entre una i altra fase: cada anió (catió) té exactament el mateix entorn, independentment de la fase en que es troba i no hi ha cap distorsió de la xarxa. Queda clar, per tant, que l'strain inicial (o sombrero) **no** ha de ser $(a_{ZB}-a_W)/a_W$ per als dos elements diagonals primers i $(a_{ZB}-c_W)/c_W$ per al tercer. Si fos així tindríem strain en estructures politipiques ideals d'un mateix compost, encontra del raonament anterior.

En realitat, la teoria de les inclusions d'Eshelby diu que generem un forat en la matriu per extracció de material els ions del qual transmutem pels de la inclusió, cosa que origina una expansió o compressió de volum. Aleshores actuem fent pressió/depressió sobre el material transmutat per a que recupere les dimensions de la cavitat originada en la matriu i el fiquem en aquesta cavitat. Desprès, deixem relaxar el sistema fins assolir l'equilibri elàstic. La idea implícita en la teoria és que canviem els ions de la matriu per una altres ions (els de la inclusió) de manera que aquests nous ions tenen la mateixa posició relativa i diferents longituds d'enllaç que tenien els ions originals, motiu que fa necessària la compressió/expansió o strain inicial en la inclusió per a recuperar el volum inicial que tenien i poder ser reincorporats en la cavitat que havíem fet. En el cas que ens ocupa de politips la cosa és diferent: si be el nombre de cations i anions és el mateix (i per tant, podem imaginar el mateix procés de transmutació de la matèria), els nous ions tenen una diferent distribució espacial. Però com la teoria és macroscòpica, podem raonar de manera semblant: fem el forat en la matriu eliminant una sèrie d'anions i cations que transmutem en uns altres (o en ells mateixos) però amb una distribució distribució espacial diferent, la qual cosa genera unes dimensions diferents al del forat en la matriu. Aleshores procedim a realitzar la necessària compressió/expansió o strain inicial en la inclusió per a que recupere el volum i forma de la cavitat. Més encara, com la inclusió és macroscòpica, puc imaginar que aquesta conté un nombre molt gran de diguem cel·les de ZB les quals són substituïdes per un nombre 1.5 vegades major de cel·les de WZ (o vice-versa).

Si els tetraedres són ideals i el material de matriu i inclusió el mateix, no hi ha canvi de volum i per tant, no hi ha strain. Si els materials són diferents hi ha strain. Finalment, aquest strain seria el mateix, independentment que la inclusió estiga formada per un nombre N de cel·les amb distribució espacial ZB o 1.5 vegades N cel·les amb distribució espacial WZ.

Per a una WZ ideal, també per raons geomètriques, la ratio $c/a = \sqrt{8/3}$ (veure e.g. Bimberg et al.[2]) Per tant, podem definir el sombrero o strain inicial a partir de les relacions (veure apunts d'abril 10, 2016 amb títol "Polytypes", en la secció 9.1):

$$a_{WZ} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{ZB} \qquad c_{WZ} = \frac{2}{\sqrt{3}} a_{ZB} \tag{1}$$

D'on deduïm unes a_{WZ}, c_{WZ} *ideals* (la quals originarien strain zero en el politip). Per exemple, Natxo m'ha donat la següent constant per al CdSe ZB $a_{ZB} = 6.077$. D'aquest valor dedueix per a la WZ CdSe ideal $a_{WZ} = 4.2971$ i $c_{WZ} = 7.0171$.

També Natxo m'ha dit que per al CdS $a_{WZ} = 4.135$ i $c_{WZ} = 6.749$. Aleshores, jo calcularia els sombreros com si el CdSe interior fos una WZ ideal. És a dir:

$$\begin{aligned} \frac{a_i - a_{ex}}{a_{ex}} &= \frac{4.2971 - 4.135}{4.135} = 0.0392 \\ \frac{c_i - c_{ex}}{c_{ex}} &= \frac{7.017 - 6.749}{6.749} = 0.0397 \end{aligned}$$

Atenció! en el càlcul, però, definiria l'estructura intermèdia amb les constants elàstiques del que realment és: ZB rotada. Tanmateix, adonem-nos que fem ús la constant de xarxa $a_{ZB} = 6.077$ d'aquesta fase real per calcular la WZ ideal que necessite per a definir l'strain inicial.

Vull finalment senyalar la falta d'idealitat que constatem en comparar el valors teòrics de constants de xarxa del CdSe WZ ideal (4.297, 7.017), calculats a partir de la constant de xarxa experimental de la ZB, amb els valors experimentals del CdSe WZ (4.3, 7.01). Cosa que fa pensar que pot haver-hi (un petit) strain en politips.
A l'hora d'implementar l'strain d'aquesta ZB intermèdia farem ús de l'aproximació quasi-cúbica[3] per a aquesta falsa WZ, que en realitat és ZB rotada:

$$D_1 - D_2 = -D_3 = 2D_4$$

$$D_3 + 4\,D_5 = \sqrt{2}\,D6$$

i aplicarem les relacions entre els potencials de deformació de la ZB i la WZ que deriven de la identificació de WZ [0001] i ZB [111] com podem trobar e.g. en el paper de Park i Chuang:[4]

$$a_v = D_1 + \frac{2}{3}\,D_3 \qquad b = 2\,D_5 + \frac{2}{3}\,D_3 \qquad d = -\frac{1}{\sqrt{3}}\,D_3 \tag{2}$$

que comporta:

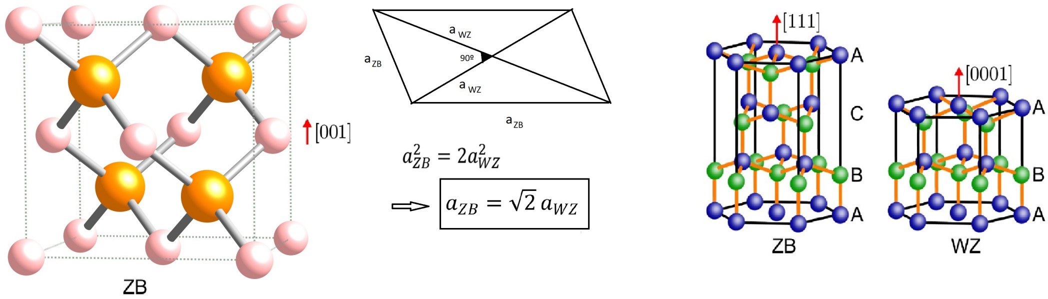
$$D_1 = a_v + \frac{2\,d}{\sqrt{3}} \qquad D_3 = -\sqrt{3}\,d \qquad D_5 = \frac{b}{2} + \frac{d}{\sqrt{3}} \tag{3}$$

que completem a partir de l'eq. (2):

$$D_2 = \frac{1}{3}\,(3\,a_v - \sqrt{3}\,d) \qquad D_4 = \frac{\sqrt{3}\,d}{2} \qquad D_6 = \frac{6\,b + \sqrt{3}\,d}{3\sqrt{2}} \tag{4}$$

1 Apèndix: Aclariment

Hom pot llegir en la literatura[5] la relació $a_{ZB} = \sqrt{2}\, a_{WZ} = 1.414\, a_{WZ}$. Aquest resultat sembla contradictori amb el que hom pot derivar a partir de l'eq. (1): $a_{ZB} = \sqrt[6]{6}\, a_{WZ} = 1.348\, a_{WZ}$. Però no ho és, atès que parlem de coses diferents.



La Figura 1 mostra que en una ZB [001] la distància entre dos cations/anions units a un mateix anió/catió (meitat de la diagonal d'una cara en ZB [001] o longitud del costat de la base en WZ [0001], i.e., a_{WZ}) és menor que la distància entre dos vèrtex d'una cara en ZB [001] (i.e., a_{ZB}), cosa que està d'acord amb la relació $a_{ZB} = \sqrt{2}\, a_{WZ}$ abans citada (veure el càlcul en la part central de la figura).

Ara bé, a l'hora de calcular l'strain d'una ZB [111] soterrada en WZ [0001] usem les distàncies d'enllaç de la ZB per construir dos cel·les ZB[111], una damunt de l'altra, amb la base igual a la d'una cel·la WZ [0001] (excepte les dimensions) i una alçada que ve determinada assumint tetraedres regulars, és a dir, $c/a = \sqrt{8/3}$ (atès que l'estructura és ZB). I les fem equivaldre a tres cel·les WZ[0001] apilades. Açò ens proporciona unes constants $a_{WZ}^{(ideal)}$, $c_{WZ}^{(ideal)}$ d'una WZ ideal en la que la ZB [111] no patiria strain. Però la WZ on soterrem la ZB[111] no és aquesta WZ ideal, per tant, calculem l'estrain inicial de la ZB[111] soterrada en la WZ *real* com el que patiria el mateix volum WZ *ideal* soterrada en la WZ *real*.

Referències

[1] P.E. Farias Junior and G.M. Sipahi, J. Appl. Phys. 112 (2012) 103716

[2] Andrei Schliwa, Gerald Hönig, and Dieter Bimberg, in Multi-Band Effective Mass Approximations, Matthias Ehrhardt and Thomas Koprucki Eds. (Springer, Heidelberg , 2014).

[3] S.-L. Chuang AND C. S. Chang Phys. Rev. B, 54 (1996) 2491

[4] S.-H. Park and S.-L. Chuang J. Appl. Phys. 87 (2000) 353

[5] S.-H. Wei and S.B. Zang, Phys. Rev. B 62 (2000) 6944