Tensors de stiffness i piezoelèctric en estructures cristal·lines creixcudes en direccions arbritràries

Josep Planelles

June 11, 2014

1 Tensors de stiffness en estructures ZincBlenda i wurtzita

El tensor de stiffness relacciona l'energia elàstica amb l'strain (deformació):

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \tag{1}$$

i també els tensors de stress (força) i strain (deformació):

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \epsilon_{kl} \tag{2}$$

A efectes de simplificar la presentació, l'equació anterior (2) sol ser escrita en forma matricial relacionant les components linealment independents dels dos tensors:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{2211} & ... & ... & ... & ... & C_{2212} \\ ... & ... & ... & ... & ... & ... \\ ... & ... & ... & ... & ... & ... \\ ... & ... & ... & ... & ... & ... \\ C_{1211} & ... & ... & ... & ... & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{pmatrix} \tag{3}$$

Continuant amb la simplificació, la notacio de Voigt estableix el seüent canvi de notació:

$$\begin{array}{ccc} 11 \to 1 & 22 \to 2 & 33 \to 3 \\ \begin{matrix} 12 \\ 21 \end{matrix} \to 6 & \begin{matrix} 13 \\ 31 \end{matrix} \to 5 & \begin{matrix} 23 \\ 32 \end{matrix} \to 4 \end{array} \tag{4}$$

De manera que l'eq. (3) queda[1]

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & ... & ... & ... & ... & C_{26} \\ ... & ... & ... & ... & ... & ... \\ ... & ... & ... & ... & ... & ... \\ ... & ... & ... & ... & ... & ... \\ C_{61} & ... & ... & ... & ... & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} \tag{5}$$

En el cas de les estructures cristal·lines de ZnBl i wurtzita, assumint que la direcció z és la [001] en el cas ZnBl i en el cas de wurtzita fem coincidir z amb l'eix c principal (direcció [0001]), hi ha un conjunt

[1] Pareu atenció que en el cas de l'strain el canvi de notació implica també l'absorció del factor 2, e.g. $2\epsilon_{12} = \epsilon_6$.

de simetries (com ara la més immediata que $C_{12} = C_{21}$ però també altres que ara no detallem) fa que les matrius del tensor d'stiffness d'una i altra estructura queden en la forma:

$$C_{ZnBl} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix}, \quad C_{wurt} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \tag{6}$$

Imaginem que volem efectuar una rotació de l'estructura cristal·lina definida per la matriu u_{ij},

$$u = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\phi & \cos\theta\sin\phi & -\sin\theta \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix}. \tag{7}$$

En el cas d'una rotació [001] $\rightarrow$ [111] $\cos\theta = 1/\sqrt{3}$, $\sin\theta = \sqrt{2/3}$, $\sin\phi = \cos\phi = 1/\sqrt{2}$. Doncs bé, el canvi de coordenades ens fa passar des de C fins a C', d'acord amb:

$$C'_{ijkl} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} u_{i\alpha} u_{j\beta} u_{k\gamma} u_{l\delta} C_{\alpha\beta\gamma\delta} \tag{8}$$

Per tant, tenim que retroescriure el tensor C en la forma tensorial inicial C_{ijkl} (on per exemple, $C_{1111} = C_{11}$, $C_{1123} = 0$, etc.) efectuar els productes i reescriure el tensor resultant en notació de Voigt. En Mathematica aquest correspondència s'escriu:

$$\begin{aligned}
&matC[[1,1]] = C[[1,1,1,1]]; \quad matC[[1,2]] = C[[1,1,2,2]]; \quad matC[[1,3]] = C[[1,1,3,3]]; \\
&matC[[1,4]] = C[[1,1,2,3]]; \quad matC[[1,5]] = C[[1,1,1,3]]; \quad matC[[1,6]] = C[[1,1,1,2]]; \\[1em]
&matC[[2,1]] = C[[2,2,1,1]]; \quad matC[[2,2]] = C[[2,2,2,2]]; \quad matC[[2,3]] = C[[2,2,3,3]]; \\
&matC[[2,4]] = C[[2,2,2,3]]; \quad matC[[2,5]] = C[[2,2,1,3]]; \quad matC[[2,6]] = C[[2,2,1,2]]; \\[1em]
&matC[[3,1]] = C[[3,3,1,1]]; \quad matC[[3,2]] = C[[3,3,2,2]]; \quad matC[[3,3]] = C[[3,3,3,3]]; \\
&matC[[3,4]] = C[[3,3,2,3]]; \quad matC[[3,5]] = C[[3,3,1,3]]; \quad matC[[3,6]] = C[[3,3,1,2]]; \\[1em]
&matC[[4,1]] = C[[2,3,1,1]]; \quad matC[[4,2]] = C[[2,3,2,2]]; \quad matC[[4,3]] = C[[2,3,3,3]]; \\
&matC[[4,4]] = C[[2,3,2,3]]; \quad matC[[4,5]] = C[[2,3,1,3]]; \quad matC[[4,6]] = C[[2,3,1,2]]; \\[1em]
&matC[[5,1]] = C[[1,3,1,1]]; \quad matC[[5,2]] = C[[1,3,2,2]]; \quad matC[[5,3]] = C[[1,3,3,3]]; \\
&matC[[5,4]] = C[[1,3,2,3]]; \quad matC[[5,5]] = C[[1,3,1,3]]; \quad matC[[5,6]] = C[[1,3,1,2]]; \\[1em]
&matC[[6,1]] = C[[1,2,1,1]]; \quad matC[[6,2]] = C[[1,2,2,2]]; \quad matC[[6,3]] = C[[1,2,3,3]]; \\
&matC[[6,4]] = C[[1,2,2,3]]; \quad matC[[6,5]] = C[[1,2,1,3]]; \quad matC[[6,6]] = C[[1,2,1,2]];
\end{aligned} \tag{9}$$

En el cas de la rotació ZnBl el tensor C' (en la direcció [111]) resulta ser

$$C'_{ZnBl[111]} = \begin{pmatrix} C'_{11} & C'_{12} & C'_{13} & 0 & C'_{15} & 0 \\ C'_{12} & C'_{11} & C'_{13} & 0 & -C'_{15} & 0 \\ C'_{13} & C'_{13} & C'_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C'_{44} & 0 & -C'_{15} \\ C'_{15} & -C'_{15} & 0 & 0 & C'_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -C'_{15} & 0 & C'_{66} \end{pmatrix} \tag{10}$$

on

$$
\begin{aligned}
&C'_{11} = \tfrac{1}{2}(C_{11}+C_{12})+C_{44} \qquad C'_{33} = \tfrac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44}) \qquad C'_{44} = \tfrac{1}{3}(C_{11}-C_{12}+C_{44})\\
&C'_{66} = \tfrac{1}{6}(C_{11}-C_{12}+4C_{44}) \qquad C'_{12} = \tfrac{1}{6}(C_{11}+5C_{12}-2C_{44}) \qquad C'_{13} = \tfrac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}-2C_{44})\\
&C'_{15} = \tfrac{1}{3\sqrt{2}}(-C_{11}+C_{12}+2C_{44})
\end{aligned}
\tag{11}
$$

Aquest resultat ha pogut ser contrastat amb la literatura (PRB 84 (2011) 125312). De manera anàloga, per cal cas de la wurtzita obtenim,

$$
C'_{wurt[111]} = \begin{pmatrix}
C'_{11} & C'_{12} & C'_{13} & 0 & C'_{15} & 0\\
C'_{12} & C'_{22} & C'_{23} & 0 & C'_{25} & 0\\
C'_{13} & C'_{23} & C'_{33} & 0 & C'_{35} & 0\\
0 & 0 & 0 & C'_{44} & 0 & C'_{46}\\
C'_{15} & C'_{25} & C'_{35} & 0 & C'_{55} & 0\\
0 & 0 & 0 & C'_{46} & 0 & C'_{66}
\end{pmatrix}
\tag{12}
$$

on,

$$
\begin{aligned}
&C'_{11} = \tfrac{1}{18}(C_{11}+C_{12}+8\,(C_{13}+C_{33}+2\,C_{44})+2\,C_{66}) \qquad C'_{22} = \tfrac{1}{2}(C_{11}+C_{12})+C_{66}\\
&C'_{33} = \tfrac{1}{9}(2\,C_{11}+2\,C_{12}+4\,C_{13}+C_{33}+8\,C_{44}+4C_{66}) \qquad C'_{44} = \tfrac{1}{3}(C_{11}-C_{12}+C_{44})\\
&C'_{55} = \tfrac{1}{9}(C_{11}+C_{12}-4\,C_{13}+2\,C_{33}+C_{44}+2\,C_{66}) \qquad C'_{66} = \tfrac{1}{6}(C_{11}-C_{12}+4\,C_{44})\\
&C'_{12} = \tfrac{1}{6}(C_{11}+C_{12}+4\,C_{13}-2\,C_{66}) \qquad C'_{13} = \tfrac{1}{9}(C_{11}+C_{12}+5\,C_{13}+2\,(C_{33}-4\,C_{44}+C_{66}))\\
&C'_{15} = \tfrac{1}{9\sqrt{2}}(C_{11}+C_{12}+2\,(C_{13}-2\,C_{33}+2\,C_{44}+C_{66})) \qquad C'_{23} = \tfrac{1}{3}(C_{11}+C_{12}+C_{13}-2\,C_{66})\\
&C'_{25} = \tfrac{1}{3\sqrt{2}}(C_{11}+C_{12}-2\,(C_{13}+C_{66})) \qquad C'_{35} = \tfrac{\sqrt{2}}{9}(C_{11}+C_{12}-C_{13}-C_{33}-2\,C_{44}+2\,C_{66})\\
&C'_{46} = \tfrac{1}{3\sqrt{2}}(C_{11}-C_{12}-2\,C_{44})
\end{aligned}
\tag{13}
$$

2 Tensors de piezoelèctric en estructures ZincBlenda i wurtzita

El tensor piezoelèctric relaciona el moment dipolar amb l'strain (la deformació) que l'origina:

$$
p_i = \sum_{jk} e_{ijk}\epsilon_{jk} \tag{14}
$$

Amb la notació de Voigt, escrivim $e_{ijk} = e_{iJ}$, i l'equació anterior l'escrivim en forma matricial:

$$
\begin{pmatrix} p_1\\ p_2\\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix}
e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16}\\
e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26}\\
e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36}
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} \epsilon_{11}\\ \epsilon_{22}\\ \epsilon_{33}\\ 2\epsilon_{23}\\ 2\epsilon_{13}\\ 2\epsilon_{12} \end{pmatrix}
\tag{15}
$$

En el cas de la ZnBl, asummint l'eix z en la direcció [001], resulta que $e_{ij} = 0$ excepte $e_{14} = e_{25} = e_{36}$ de manera que el tensor queda:

$$e_{ZnBl[001]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} \end{pmatrix} \tag{16}$$

Mentre que en el cas de la wurtzita, asummint l'eix z en la direcció de l'eix principal c ([0001]), tenim

$$e_{wurt[0001]} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{13} & e_{13} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{17}$$

El canvi de coordenades ens fa passar des de e fins a e', d'acord amb:

$$e'_{ijk} = \sum_{\alpha,\beta,\gamma} u_{i\alpha} u_{j\beta} u_{k\gamma} e_{\alpha\beta\gamma} \tag{18}$$

Per tant, tenim que retroescriure el tensor e en la forma tensorial inicial e_{ijk} i aleshores fer la rotació. La relació entre la forma matricial i tensorial de e ve donada pel següent bucle de Mathematica:

$$mate = Table[0, \{i_1, 3\}, \{i_2, 6\}];$$

$$\begin{array}{ll} For[i = 1, i <= 3, i++, & \\ & mate[[i,1]] = e[[i,1,1]]; \\ & mate[[i,2]] = e[[i,2,2]]; \\ & mate[[i,3]] = e[[i,3,3]]; \\ & mate[[i,4]] = e[[i,2,3]]; \\ & mate[[i,5]] = e[[i,1,3]]; \\ & mate[[i,6]] = e[[i,1,2]]; \\ ] & \end{array} \tag{19}$$

En el cas d'una rotació [001] a [111] el resultat per al cas ZnBl és:

$$e_{ZnBl[111]} = \begin{pmatrix} e'_{11} & e'_{12} & 0 & 0 & e'_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e'_{15} & 0 & e'_{12} \\ e'_{13} & e'_{13} & e'_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{20}$$

on

$$\begin{gathered} e'_{11} = -\sqrt{2/3}\, e_{14} \quad e'_{12} = \sqrt{2/3}\, e_{14} \quad e'_{15} = -\sqrt{1/3}\, e_{14} \\ e'_{13} = -\sqrt{1/3}\, e_{14} \quad e'_{33} = (2/\sqrt{3})\, e_{14} \end{gathered} \tag{21}$$

que també hem pogut contrastar amb la literatura. En el cas de la wurtzita el resutlat és

$$e_{wurt[111]} = \begin{pmatrix} e'_{11} & e'_{12} & e'_{13} & 0 & e'_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e'_{24} & 0 & e'_{26} \\ e'_{31} & e'_{32} & e'_{33} & 0 & e'_{35} & 0 \end{pmatrix} \tag{22}$$

$$\begin{gathered} e'_{11} = -\tfrac{2}{3\sqrt{6}}\, e_{13} - \tfrac{4}{3\sqrt{6}}\, e_{15} - \tfrac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\, e_{33} \quad e'_{12} = -\tfrac{2}{\sqrt{6}}\, e_{13} \quad e'_{13} = -\tfrac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\, e_{13} + \tfrac{4}{3\sqrt{6}}\, e_{15} - \tfrac{\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}\, e_{33} \\ e'_{15} = -\tfrac{2}{3\sqrt{3}}\, e_{13} - \tfrac{1}{3\sqrt{3}}\, e_{15} + \tfrac{2}{3\sqrt{3}}\, e_{33} \quad e'_{24} = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\, e_{15} \quad e'_{26} = -\tfrac{2}{\sqrt{6}}\, e_{15} \\ e'_{31} = \tfrac{1}{3\sqrt{3}}\, e_{13} - \tfrac{4}{3\sqrt{3}}\, e_{15} + \tfrac{2}{3\sqrt{3}}\, e_{33} \quad e'_{32} = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\, e_{13} \quad e'_{33} = \tfrac{2}{3\sqrt{3}}\, e_{13} + \tfrac{4}{3\sqrt{3}}\, e_{15} + \tfrac{1}{3\sqrt{3}}\, e_{33} \\ e'_{35} = \tfrac{1}{3}\sqrt{\tfrac{2}{3}}\, (e_{13} - e_{15} - e_{33}) \end{gathered} \tag{23}$$

Fullsimplifying it:

$$
\begin{aligned}
&e'_{11} = -\tfrac{1}{3}\sqrt{\tfrac{2}{3}}\,(e_{13} + 2(e_{15} + e_{33})) \quad && e'_{12} = -\tfrac{2}{\sqrt{6}}\,e_{13} \quad && e'_{13} = -\tfrac{1}{3}\sqrt{\tfrac{2}{3}}\,(2e_{13} - 2e_{15} + e_{33}) \\
&e'_{15} = -\tfrac{1}{3\sqrt{3}}\,(2e_{13} + e_{15} - 2e_{33}) && e'_{24} = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\,e_{15} && e'_{26} = -\tfrac{2}{\sqrt{6}}\,e_{15} \\
&e'_{31} = \tfrac{1}{3\sqrt{3}}\,(e_{13} - 4e_{15} + 2e_{33}) && e'_{32} = \tfrac{1}{\sqrt{3}}\,e_{13} && e'_{33} = \tfrac{1}{3\sqrt{3}}\,(2e_{13} + 4e_{15} + e_{33}) \\
&e'_{35} = \tfrac{1}{3}\sqrt{\tfrac{2}{3}}\,(e_{13} - e_{15} - e_{33})
\end{aligned}
\tag{24}
$$

El el cas wurtzita creixcuda en la direcció de l'eix princial (C, direcció [0001]), la pròpia polaritzabilitat del material genera, a més, una polarització espontània (pyroelectric). Aquesta únicament depen del material (de la seua polaritzabilitat) i cal tenir en compte la seua "rotació" en cas de cristalls creixcuts en direccions diferents a la [0001].