



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:
Doctor en Tecnología Química**

**Título: Diseño computacional multiescala de nanomateriales
y su integración en dispositivos MEMS con funcionalidad
óptica**

**Realizada en: Instituto de Física del Litoral (IFIS Litoral),
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y
Universidad Nacional de Litoral**

Campo de investigación: nanomateriales y microdispositivos

TESISTA: Ing. Nasly Vanessa González Lemus

DIRECTOR: Dr. Eduardo A. Albanesi

CO-DIRECTOR: Dr. Roberto D. Arce

2013

A mis padres Carlos y Lucia, a quienes admiro y quiero profundamente y que con su ejemplo, dedicación y aliento han sido la guía en todas las etapas de mi vida.

Agradecimientos

Durante estos años son muchas las personas que han participado en este trabajo y a quienes quiero expresar mi gratitud por el apoyo y la confianza que me han dado. Quisiera agradecer a varias personas y entidades la ayuda que me han prestado en la realización de esta tesis Doctoral:

-Al Dr. Eduardo Albanesi, por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección y por el haberme facilitado los medios para llevar a cabo las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis, al Dr. Roberto Arce, por su confianza en mi trabajo y sus invaluable aportes y comentarios, que contribuyeron a mejorar el contenido de esta tesis.

- A todas y todos quienes de una u otra forma han participado y puesto un granito de arena para lograr concluir este trabajo, agradezco de forma sincera su valiosa colaboración, sin ellos no habría sido posible que este trabajo llegara a feliz término, agradezco en especial al Dr. Omar González Pérez, no solo por sus importantes contribuciones técnicas y académicas durante el desarrollo de esta tesis, sino por ser un gran ejemplo de constancia y perseverancia, por haberme brindado ánimo, contagiándome de la inquebrantable fortaleza que lo caracteriza en los momentos más difíciles que tuve que sortear durante este periodo; también agradezco especialmente al Arq. Pedro Ricardo, de quien desde el día que llegue a este país he aprendido mucho, de sus consejos, su generosidad, su alegría y su admirable calidad humana, y quien me ha brindado comprensión, aliento

y su amistad sincera, que es invaluable, agradezco también a su familia, quienes me han recibido como una integrante más.

-No puedo olvidar agradecer a mis compañeros y amigos, Tristan, Sandra, Felipe, Laura, Liliana, Diego, Oscar, Martina, Adalberto, Adriana, Yohana, Anderson, Nancy y todas las personas con las que he compartido incontables buenos momentos durante estos años de estudio.

-Agradezco profundamente a mis padres, quienes han sido el pilar fundamental que me ha permitido finalizar esta etapa, a mis hermanos Carlos y Fabio, que han creído en mí siempre y a mi prima Nathalia, quien siempre me dio animo incondicionalmente.

- A mis compañeros de grupo, Andrés, Virginia, Jorge y especialmente al Dr. Leonardo Makinistian, a los profesores y colegas de la universidad por sus enseñanzas, que han contribuido en mi formación como investigadora.

-Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por financiar mis estudios y a la Facultad de Ingeniería Química (FIQ-UNL) por facilitar la infraestructura necesaria para llevar a cabo este Doctorado.

RESUMEN

En los últimos años, las técnicas de modelado y simulación a escala cuántica, han sufrido una revolución de la mano a los avances tecnológicos y experimentales, que han dado lugar al desarrollo de la Nanociencia. Las técnicas actuales de simulación computacional nacieron como respuesta a un problema crucial en la física: la descripción y el cálculo de propiedades macroscópicas de un sistema de partículas interactuantes, donde los actuales métodos *ab-initio* para el cálculo de la estructura electrónica son los más costosos computacionalmente, pero también conducen a la mayor diversidad y exactitud de resultados, y por ello, tienen la posibilidad cierta de resultar predictivos.

En la presente tesis doctoral se presenta un modelo teórico de materiales con aplicación en micro-dispositivos mecano-ópticos, aplicando fundamentos de la física cuántica para el estudio de sistemas a escala atómica y molecular.

Empleando para este fin métodos de primeros principios (*Ab-initio*), basados en la teoría de la funcional densidad, implementada en los diferentes esquemas de ondas planas aumentadas y linealizadas (LAPW) y de *Ab-initio* con pseudopotenciales conservadores de la norma. A partir de los mismos se obtuvieron las estructuras de bandas, densidades de estados, corrección de

muchos cuerpos electrón-electrón (GW) para los estados excitados, propiedades ópticas, módulos de bulk, densidad de portadores, tensores elásticos y piezoeléctricos.

En esta caracterización ab-initio, probamos que los materiales semiconductores laminares estudiados tienen un átomo de Indio en el intersticio de las cadenas covalentes, que tiene un importante aporte en la estructura electrónica particularmente en la zona de valencia, cercana al band gap. Aplicando las correcciones de muchos cuerpos ajustamos las estructuras de bandas, lo que nos permitió hallar los valores de band gap optimizados, también predijimos los tensores de elasticidad, piezoelectricidad y modulo de bulk incluyendo su respectiva corrección anisotrópica para los tres sistemas caracterizados.

El método de los elementos finitos (MEF) tiene gran relevancia en la solución de problemas ingenieriles, físicos, e industriales, debido a que mediante su empleo se pueden resolver problemas que hasta hace poco tiempo eran difícilmente tratables y por lo tanto prácticamente imposibles de resolver con métodos numéricos tradicionales. De esta manera, a partir de la anterior caracterización física de materiales, propusimos dos modelos de dispositivos MEMS y realizamos la caracterización de sus mecanismos de funcionamiento, aplicando fundamentos y métodos de la ingeniería a microescala tanto en el diseño como en el análisis funcional de estos y mostrando la factibilidad de los

mismos.

Los tipos de dispositivo que estudiamos tienen funcionalidad óptica, están formados por guías de onda conformadas por una capa interna o core de In_4Te_3 y dos capas externas o recubrimientos sobre este, formadas por In_4Se_3 , se acopla a los dispositivos una placa de CdSe que actúa como modulador piezoeléctrico, el funcionamiento óptico de estas guías de onda se basa en el confinamiento de rayos luminoso que inciden en una estructura compuesta de una interfase núcleo(core)/recubrimiento, donde la luz se propagará mayoritariamente en su núcleo por reflexión total interna.

Para su diseño consideramos mecanismos óptimos de producción y micro-fabricación; y para el análisis y predicción cuantitativa de su funcionamiento, aplicamos métodos de resolución de elementos finitos (FEM), que involucran variables multifísicas que describen el comportamiento de estos sistemas. A partir de este análisis encontramos el índice de refracción efectivo de las guías de onda y calculamos los modos de propagación ópticos de cada microdispositivo, lo cual muestra la efectividad de los nanomateriales utilizados y la viabilidad de los microdispositivos diseñados.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar un diseño computacional de materiales a nano y microescala mediante la teoría cuántica de sólidos y elementos finitos, acopladas con modelos multifísica y multiescala, para el diseño de estructuras y dispositivos micro-electro-mecánicos (MEMS) con funcionalidad óptica.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Seleccionar los compuestos cristalinos con funcionalidad óptica, particularmente materiales anisotrópicos con estructura en capas.
2. Diseñar el funcionamiento de los materiales a escala nanométrica, con las técnicas usuales de la teoría cuántica de sólidos: modelar sus propiedades electrónicas, estructurales y ópticas, y calcular sus tensores dieléctricos, elásticos y piezoeléctricos.
3. Integrar dichos nanomateriales en un modelo de dispositivos MEMS de aplicación práctica, utilizando para su diseño y para la evaluación de su respuesta funcional, los métodos clásicos de elementos finitos.

INDICE GENERAL

RESUMEN	I
OBJETIVOS	IV
OBJETIVO GENERAL	IV
OBJETIVOS ESPECIFICOS	IV
INDICE GENERAL	V
INDICE DE FIGURAS	VIII
INDICE DE TABLAS	XIII

1. INTRODUCCIÓN	1
------------------------------	----------

2. ESTUDIO DE PROPIEDADES MEDIANTE METODOS AB-INITIO	6
---	----------

2.1. LOS SEMICONDUCTORES LAMINARES	6
--	---

2.1.1. Los compuestos In_4Se_3 e In_4Te_3	8
---	---

2.2. LOS SEMICONDUCTORES II-VI	12
--------------------------------------	----

2.2.1. El compuesto $CdSe$	13
----------------------------------	----

2.3. CARACTERIZACIÓN TEÓRICA A PRIMEROS PRINCIPIOS	14
--	----

2.3.1. Metodología	15
--------------------------	----

2.3.1.1. Teoría de la Funcional Densidad	18
--	----

2.3.1.1.1. Aproximación local de la densidad (LDA) para el término V_{xc}	22
---	----

2.3.1.1.2. Aproximación del gradiente generalizado (GGA) para el término V_{xc}	23
---	----

2.3.1.1.3. Ondas Planas	23
-------------------------------	----

2.3.1.1.4. Ondas Planas Aumentadas Linealizadas (LAPW)	25
--	----

2.3.1.1.5. Pseudopotenciales	29
------------------------------------	----

2.3.2. Cálculo de la estructura electrónica y corrección GW	34
---	----

2.3.2.1. Aproximación GW	39
--------------------------------	----

2.3.2.2. Descripción general de los paquetes de cálculo implementados	40
---	----

2.3.2.3. Cálculos de la estructura electrónica del In_4Te_3	41
---	----

2.3.2.4. Cálculos de la estructura electrónica del In_4Se_3	45
---	----

2.3.2.5. Cálculos de la estructura electrónica del CdSe	48
2.3.2.6. Corrección GW de la estructura electrónica.....	51
2.3.2.7. Masa efectiva.....	54
<hr/>	
3. ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS	56
3.1. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS MATERIALES.....	56
3.2. CALCULO AB-INITIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS	65
3.2.1. Propiedades ópticas del In_4Te_3	67
3.2.2. Propiedades ópticas del In_4Se_3	70
3.2.3. Propiedades ópticas del CdSe	73
<hr/>	
4. ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS	77
4.1. ELASTICIDAD Y PIEZOELECTRICIDAD	77
4.1.1. Elasticidad.....	77
4.1.1.1. Esfuerzo de tracción y contracción.....	81
4.1.1.2. Esfuerzo de compresión volumétrica	90
4.1.1.3. Anisotropía Elástica.....	91
4.1.2. Piezoelectricidad.....	95
4.1.2.1. El efecto piezoeléctrico.....	97
4.2. CALCULO DE PROPIEDADES MECÁNICAS.....	101
4.2.1. Calculo del módulo de bulk	101
4.2.1. Calculo de las matrices elásticas y piezoeléctricas.....	105
4.2.1.1. Método de cálculo	105
4.2.1.2. Tensores elástico y piezoeléctrico para el In_4Te_3	109
4.2.1.3. Tensores elástico y piezoeléctrico para el In_4Se_3	116
4.2.1.4. Tensores elástico y piezoeléctrico para el CdSe.....	121

5. APLICACION EN MICRODISPOSITIVOS	127
5.1. SISTEMAS MICRO-ELECTRO-MECÁNICOS (MEMS).....	127
5.1.1. <i>Sensores y actuadores</i>	129
5.1.2. <i>Técnicas de fabricación</i>	133
5.2. SIMULACIÓN MEDIANTE FEM (MÉTODO DE LOS ELEMENTOS FINITOS).....	135
5.2.1 <i>Análisis vibracional de vigas</i>	136
5.2.2. <i>Análisis de respuesta piezoeléctrica</i>	138
5.2.3. <i>Análisis óptico de guías de onda</i>	141
5.3. DISEÑO Y MODELADO DE ESTRUCTURAS PIEZORESONANTES	150
5.3.1. <i>Switch tipo guía de onda cantilever</i>	150
5.3.1.1. <i>Diseño y principios de funcionamiento</i>	150
5.3.1.2. <i>Modelado y análisis de funcionamiento mediante FEM</i>	151
5.3.2. <i>Switch óptico tipo guía de onda cruz</i>	165
5.3.2.1. <i>Diseño y principios de funcionamiento</i>	165
5.3.1.2. <i>Modelado y análisis de funcionamiento mediante FEM</i>	167
6. CONCLUSIONES	174
PERSPECTIVAS FUTURAS Y LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN QUE PUEDEN DERIVAR DEL TRABAJO DE TESIS	182
PRODUCCION CIENTIFICA	185
APÉNDICE A. ESQUEMAS DE LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN	189
A.1. PROCESO DE FABRICACIÓN DE UN INTERRUPTOR TIPO GUÍA DE ONDA CANTILÉVER.....	189
A.2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE UN INTERRUPTOR ÓPTICO TIPO GUÍA DE ONDA CRUZ	192
APÉNDICE B. DESCRIPCIÓN DEL CÁLCULO DE PROPIEDADES EN LAS GUÍAS DE ONDA	195
B.1. FORMULACIÓN FEM PARA LA ECUACIÓN DE HELMHOLTZ	195
B.2. CÁLCULOS EN FUNCIÓN DE LA FRECUENCIA.....	201
REFERENCIAS.....	205

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Estructura cristalina del In_4Te_3. En verde: átomos de Te, En violeta: átomos de In.</i>	9
<i>Figura 2. Átomos inequivalentes In_4Se_3.</i>	10
<i>Figura 3. 4 celdas unitarias en dirección z, esquemática de las estructuras de In_4Se_3.</i>	11
<i>Figura 4. CdSe. Celda primitiva, Estructura wurtzita.</i>	13
<i>Figura 5. División de la celda en esferas (I) y zonas intersticiales (II)</i>	26
<i>Figura 6. Densidad de estados, a) plano inclinado celda primitiva, b) isolíneas en el plano.</i>	36
<i>Figura 7. Mapa de relieve plano (110)</i>	36
<i>Figura 8. Densidad de estados. a) Plano inclinado celda primitiva, b) isolíneas en el plano</i>	37
<i>Figura 9. Mapa de relieve plano (100)</i>	37
<i>Figura 10. Densidad de estados CdSe</i>	38
<i>Figura 11. Mapa de relieve plano ortogonal (0001)</i>	38
<i>Figura 12. Camino de alta simetría en la 1ZB.</i>	41
<i>Figura 13. Estructura de bandas para el In_4Te_3.</i>	42
<i>Figura 14. Densidad de estados del In en In_4Te_3.</i>	43
<i>Figura 15. Densidad de estados del Te en In_4Te_3.</i>	44
<i>Figura 16. Densidad de estados total del In_4Te_3.</i>	44

<i>Figura 17. Estructura de bandas para el In_4Se_3.</i>	46
<i>Figura 18. Densidad de estados del In en In_4Se_3.</i>	47
<i>Figura 19. Densidad de estados del Se en In_4Se_3.</i>	47
<i>Figura 20. Densidad de estados total del In_4Se_3.</i>	48
<i>Figura 21. Camino de alta simetría en la 1ZB.</i>	48
<i>Figura 22. Estructura de bandas para el CdSe.</i>	49
<i>Figura 23. Densidad de estados del Cd en CdSe.</i>	50
<i>Figura 24. Densidad de estados del Se en CdSe.</i>	50
<i>Figura 25. Densidad de estados total del CdSe.</i>	51
<i>Figura 26. Corrección GW para In_4Te_3.</i>	52
<i>Figura 27. Corrección GW para In_4Se_3.</i>	53
<i>Figura 28. Corrección GW para CdSe.</i>	53
<i>Figura 29. Espectro electromagnético.</i>	61
<i>Figura 30. Función dieléctrica parte imaginaria (\mathcal{E}_2) y real (\mathcal{E}_1).</i>	67
<i>Figura 31. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k).</i>	68
<i>Figura 32. Reflectividad (R).</i>	69
<i>Figura 33. Coeficiente de absorción (α) y conductividad óptica (Re).</i>	69

<i>Figura 34. Función dieléctrica parte imaginaria (\mathcal{E}_2) y real (\mathcal{E}_1).....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 35. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k).....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 36. Reflectividad (R), coeficiente de absorción (α) y conductividad óptica (Re).....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 37. Función dieléctrica parte imaginaria (\mathcal{E}_2) y real (\mathcal{E}_1).....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 38. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 39. Reflectividad (R).....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 40. Coeficiente de absorción (α) y conductividad óptica (Re).....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 41. Representación de las fuerzas en un cristal cúbico.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 42. Esfuerzos mecánicos.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 43. Componentes de la tensión sobre las caras de un cubo.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 44. Deformación en una cuerda elástica.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 45. Grafica Energía Vs Volumen In_4Te_3.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 46. Grafica Energía Vs Volumen In_4Se_3.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 47. Grafica Energía Vs Volumen $CdSe$.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 48. Reflexión en una guía de onda.....</i>	<i>143</i>
<i>Figura 49. Propagación de una onda electromagnética.....</i>	<i>147</i>
<i>Figura 50. Guía de onda de sección circular.....</i>	<i>148</i>

<i>Figura 51. Cantilever óptico.</i>	150
<i>Figura 52. Guía de onda.</i>	151
<i>Figura 53. Switch óptico. Estado inicial</i>	152
<i>Figura 54. Switch óptico. Deflexión de la guía.</i>	153
<i>Figura 55. Primer modo de propagación.</i>	154
<i>Figura 56. Segundo modo de propagación.</i>	154
<i>Figura 57. Líneas de campo.</i>	155
<i>Figura 58. Impedancia Vs Frecuencia.</i>	156
<i>Figura 59. Velocidad vs Frecuencia.</i>	156
<i>Figura 60. Atenuación vs Frecuencia.</i>	158
<i>Figura 61. Potencia máxima vs Frecuencia.</i>	159
<i>Figura 62. Frecuencia de resonancia Vs Longitud de la viga.</i>	161
<i>Figura 63. Frecuencia de resonancia en una viga de 50 μm.</i>	162
<i>Figura 64. Campo eléctrico. Propagación a espaciamento de 700 nm.</i>	163
<i>Figura 65. Campo eléctrico. Propagación a espaciamento de 200 nm.</i>	163
<i>Figura 66. Deflexión del cantiléver piezoeléctrico.</i>	164
<i>Figura 67. Estructura mallada, elementos triangulares.</i>	164

<i>Figura 68. Interruptor guía de onda cruz.</i>	165
<i>Figura 69. Guía de onda de sección circular.</i>	166
<i>Figura 70. Estado inicial del dispositivo.</i>	166
<i>Figura 71. Deflexión del interruptor.</i>	167
<i>Figura 72. Distribución de campos.</i>	168
<i>Figura 73. Primer modo de propagación TE_{11}.</i>	169
<i>Figura 74. Impedancia vs Frecuencia.</i>	169
<i>Figura 75. Velocidad vs Frecuencia.</i>	170
<i>Figura 76. Atenuación vs Frecuencia.</i>	170
<i>Figura 77. Potencia máxima vs Frecuencia.</i>	171
<i>Figura 78. Análisis piezoeléctrico.</i>	172
<i>Figura 79. Movimiento de la viga.</i>	173
<i>Figura 80. Proceso de fabricación</i>	189
<i>Figura 81. Proceso de fabricación del switch óptico.</i>	192
<i>Figura 82. Aproximaciones en elementos triangulares.</i>	195
<i>Figura 83. Elemento triangular.</i>	196

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Band gap presentado en este trabajo en comparación con otros autores.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 2. Densidad de portadores.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 3. Función dieléctrica presentada en este trabajo en comparación con otros autores.....</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 4. Equivalencia notación de Voigth y notación tensorial.</i>	<i>87</i>
<i>Tabla 5. Grupos Centro simétricos (línea negra) y no centro simétricos (línea roja).....</i>	<i>97</i>
<i>Tabla 6. Modulo de Young en los 3 ejes.....</i>	<i>112</i>
<i>Tabla 7. Relación de Poisson.....</i>	<i>112</i>
<i>Tabla 8. Modulo de cizalladura o de elasticidad transversal.</i>	<i>112</i>
<i>Tabla 9. Modulo de Young ebbbbb en los 3 ejes.....</i>	<i>119</i>
<i>Tabla 10. Relación de Poisson.....</i>	<i>119</i>
<i>Tabla 11. Modulo de cizalladura o de elasticidad transversal.</i>	<i>119</i>
<i>Tabla 12. Parámetros ópticos de diseño para el In_4Te_3 e In_4Se_3.....</i>	<i>152</i>
<i>Tabla 13. Atenuación (dB/m) de los modos TE_{10}, TE_{01}, TM_{11}, TM_{21}.....</i>	<i>160</i>
<i>Tabla 14. Parámetros de operación.....</i>	<i>160</i>
<i>Tabla 15. Parámetros piezo-estructurales de funcionamiento.</i>	<i>164</i>
<i>Tabla 16. Atenuación (dB/m) de los modos TE_{11}, TE_{12}, TM_{11}, TM_{12}.....</i>	<i>171</i>
<i>Tabla 17. Parámetros de operación.....</i>	<i>172</i>

1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo tiene como objeto la investigación de materiales desde una perspectiva multidisciplinar, involucrando diferentes áreas de la física y la ingeniería, tradicionalmente muy alejadas, tanto en métodos como en ámbitos de aplicación, uniéndolas para la caracterización integral de materiales, permitiendo así plantear una transición entre escalas (escalas nanoscópica, mesoscópica y macroscópica) para la descripción de diversos sistemas.

En los últimos 20 años, las técnicas fundamentales de teoría, modelado y simulación han sufrido una revolución de la mano con los avances tecnológicos y experimentales que han dado lugar al desarrollo de la Nanociencia. Durante este periodo, se ha visto también un gran avance de los algoritmos de cálculo de estructura electrónica basados en la funcional densidad y en los algoritmos de resolución de problemas mecánicos y físicos en macro-sistemas y sistemas complejos.

Estos avances permiten plantear un diseño integral de materiales, partiendo de un estudio computacional a escala cuántica de la estructura electrónica de materiales, que es un campo emergente en química y física de materiales. Este campo ha adquirido importancia, ya que muchos de los

parámetros inherentes a la estructura electrónica de un material están relacionados con fenómenos ópticos, magnéticos, eléctricos, estructurales, etc. Esto ha convertido a la física del estado sólido es una de las especialidades más importantes de la ciencia moderna. En virtud de esto ha sido posible lograr enormes adelantos en la electrónica cuántica, en la física de semiconductores y en el campo del desarrollo de materiales con propiedades físicas únicas.

En la investigación en el área de la ciencia de materiales, se necesita experimentación que muestre el comportamiento del material de estudio y determine sus propiedades, pero además complementariamente se requieren teorías que expliquen el porqué de ese comportamiento y lo predigan para materiales similares, a un costo inferior al experimental. Para ello, se emplean teorías basadas solamente en los tipos de átomos presentes en el material y en sus interacciones, y que utilizan los fundamentos de la mecánica cuántica y la mecánica estadística; estos son cálculos a primeros principios o cálculos *ab-initio*, que tienen carácter predictivo, es decir, sirven no solo para reproducir resultados experimentales sino para predecir el resultado de los mismos, mediante la simulación atomística.

En base a esto, en el presente trabajo se propone la obtención de resultados

mediante estas teorías y modelos que llevan a la caracterización teórica a escala cuántica de los materiales previamente seleccionados para su estudio (In_4Te_3 , In_4Se_3 y CdSe). Estos resultados nos permitirán conocer y estudiar la estructura electrónica de estos materiales. Se trata de un objetivo de gran importancia que constituirá, además, una información esencial para poder comprender las propiedades fundamentales de los materiales, tales como propiedades ópticas, eléctricas y de transporte, las cuales se obtendrán mediante la implementación también de métodos *ab-initio*, incluidos en diferentes paquetes de cálculo.

La evaluación de comportamientos locales del cristal que se manifiestan en diferentes escalas, permite conocer el comportamiento de colectivos moleculares, representados en diversos fenómenos como propiedades elásticas, mecánicas, etc. Esto es importante, no solo desde el punto de vista de comprender relaciones fundamentales entre estructura y propiedades sino también desde el punto de vista práctico para el diseño, síntesis y evaluación eficiente de materiales y dispositivos con propiedades específicas y la modelización multiescala de los mismos.

Sobre la base de lo expresado, en este trabajo se comienza la caracterización de materiales a una escala cuántica, mediante métodos a primeros principios, con los cuales se pretende conocer la estructura

electrónica, obteniendo mediante los fenómenos asociados a ella, diferentes propiedades de interés práctico de estos materiales. El enfoque permite predecir el comportamiento en una escala mayor a la cuántica, ya que los resultados de las propiedades electrónicas del sistema poliatómico posibilitan la predicción de propiedades y respuestas del sistema, correlacionables con la descripción del sistema microscópico y con propiedades de la fase macroscópica. Con ello podremos definir la importancia tecnológica del sistema y plantear su posible integración en dispositivos (NEMS – MEMS)

En el capítulo 2 se describen, en forma general, las características de los materiales de estudio In_4Te_3 , In_4Se_3 y CdSe . A lo largo del capítulo se define la metodología de cálculo para la caracterización teórica ab-initio y se describe el cálculo y estudio de la estructura electrónica, incluyendo la densidad de estados, estructura de bandas, corrección GW y cálculo de masa efectiva.

En el capítulo 3, se presenta un estudio de la función dieléctrica y propiedades ópticas (índice de refracción, coeficiente de extinción, coeficiente de absorción y conductividad óptica) de los materiales In_4Te_3 , In_4Se_3 y CdSe , obtenidas mediante cálculos a primeros principios.

En el capítulo 4 se describe a grandes rasgos los aspectos teóricos de la teoría de elasticidad y mecánica de sólidos. Se presentan los resultados obtenidos en los cálculos para el estudio de las propiedades mecánicas (elásticas, dieléctricas, piezoeléctricas y modulo de bulk) en el marco de los métodos a primeros principios, para los semiconductores In_4Te_3 e In_4Se_3 , y el material potencialmente piezoeléctrico (CdSe).

Por último, en el capítulo 5 se analizan las posibles aplicaciones prácticas de los materiales caracterizados y su utilidad en el área de la micro-ingeniería. Se presenta la descripción y análisis del funcionamiento de los dispositivos mediante una simulación física basadas en grillas por mallado o discretización (método de elementos finitos).

2. ESTUDIO DE PROPIEDADES MEDIANTE METODOS AB-INITIO

2.1. Los semiconductores laminares

Recientemente, el estudio de nuevos materiales con propiedades semiconductoras ha adquirido gran importancia debido a las múltiples aplicaciones tecnológicas que pueden tener. En particular, los materiales semiconductores con estructura en capas o laminares son ampliamente investigados por su estructura heterogénea, que les otorga propiedades excepcionales. La posibilidad de fabricar láminas de baja dimensionalidad, hetero-estructuras, etc., genera un amplio campo de aplicación práctica.

El auge de los semiconductores laminares se debe a diversas singularidades en sus propiedades físicas. Estas singularidades son originadas porque las fuerzas que unen los átomos son variadas y complejas como consecuencia de la existencia de interacciones intercapas e intracapas. Sus particularidades hacen que se facilite la obtención de heterocontactos en la dirección de los enlaces débiles, ideales para diversas aplicaciones.

Estos compuestos tienen una estructura tipo covalente – Van der Waals; donde los enlaces atómicos dentro de las capas o laminas son del tipo covalente e intercapas son de tipo Van der Waals. El hecho de que los compuestos laminares estén fuertemente unidos en dos direcciones

(covalentemente) y débilmente en una dirección (Van der Waals) da lugar a la anisotropía de propiedades estructurales y físicas de estos semiconductores. Es decir, son fundamentalmente sistemas cuasi-bidimensionales, y por tanto, algunas propiedades físicas de estas estructuras pueden exhibir un comportamiento de dos dimensiones [1].

Durante el siglo XX este tipo de materiales laminares y particularmente dentro de ellos los semiconductores de tipo calcógenicos (compuestos binarios conformados por elementos del grupo 16 (antiguamente VIA)), adquirieron gran importancia debido a sus potenciales aplicaciones, especialmente en el campo de la óptica y la electrónica. Los estudios de las propiedades ópticas de los semiconductores laminares se han desarrollado desde la década de los 40 [2]. Posteriormente, dadas sus propiedades fotoconductoras [3-5], adquirieron un particular interés por las posibles aplicaciones en diodos emisores de luz, detectores de radiación IR, memorias para almacenamiento de datos electrónicos, optoelectrónica, óptica no-lineal y detectores fotovoltaicos.

Dentro de estos materiales existe el grupo de semiconductores binarios tales como los sistemas In-Se e In-Te, que han cobrado gran importancia en la investigación, como materiales alternos y complementarios al silicio.

2.1.1. Los compuestos In_4Se_3 e In_4Te_3

Los sistemas In-Se e In-Te han sido ampliamente estudiados en la última década, particularmente los sistemas de tipo $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$ e $\text{In}_x\text{Te}_{1-x}$, cuyas dos aplicaciones más importantes hasta el momento son los paneles fotovoltaicos [6] y como electrodos sólidos en microbaterías [7]. Estos sistemas de In-Se e In-Te tienen muchas fases, de entre las cuales las fases In_4Se_3 e In_4Te_3 son las menos estudiadas.

Las fases In_4Se_3 e In_4Te_3 fueron descritas por primera vez por Hogg [8] y posteriormente por Likformann [9]. Los datos concernientes a estos compuestos y sus propiedades electrónicas son escasos en la literatura. El In_4Se_3 y el In_4Te_3 son compuestos con estructura cristalina ortorrómbica perteneciente al grupo espacial pnm (#58), con 28 átomos por celda unitaria (Figura 1) que presentan una cuasi-bidimensionalidad característica en sistemas de este tipo.

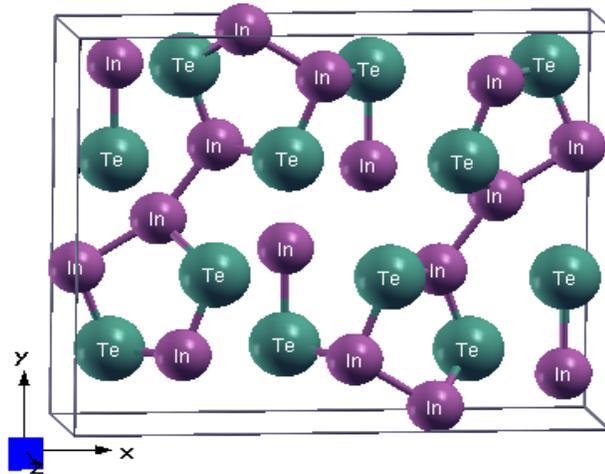


Figura 1. Estructura cristalina del In_4Te_3 . En verde: átomos de Te, En violeta: átomos de In.

Según la disposición atómica en la estructura del In_4Se_3 y el In_4Te_3 , contienen en su celda unitaria siete sitios cristalográficamente no equivalentes, cuatro In y tres Se en el In_4Se_3 y cuatro In y tres Te en el In_4Te_3 , es decir, dentro de la celda, cada uno de estos cuatro átomos de indio y cada uno de estos tres átomos de Se o Te, tienen 3 átomos equivalentes, o sea se repite 4 veces este esquema en la celda. Esta disposición atómica del In_4Se_3 y el In_4Te_3 difieren entre sí en el enlace del In_4 , el cual para el In_4Se_3 se encuentra libre en la zona intersticial de las capas y en el In_4Te_3 se encuentra enlazado (Figura 2).

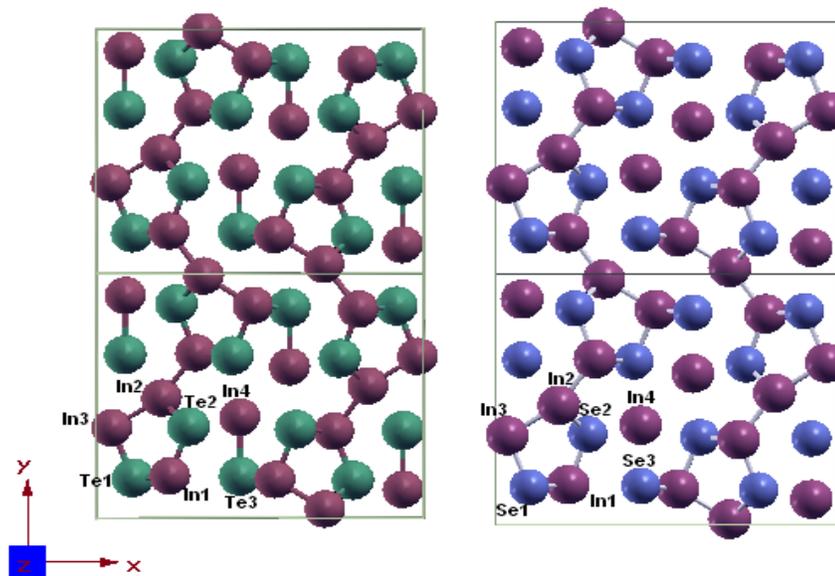


Figura 2. Átomos inequivalentes. Derecha: dos celdas unitarias de In_4Se_3 , constantes de red (en bohr)= $a=28.905$ $b=23.258$ $c=7.711$ [10]. Izquierda: dos celdas unitarias de In_4Te_3 , constantes de red (en bohr): $a=29.535$, $b=24.104$, $c=8.398$ [8].

Estos compuestos tienen gran potencialidad en bajas dimensiones, ya que son sólidos con propiedades anisotrópicas. Estos sistemas cristalinos en capas han sido estudiados debido a su cuasi-bidimensionalidad (2D), dado que las capas están unidas mediante fuerzas de Van der Waals. En el In_4Se_3 , en medio de estas capas se forman cadenas unidimensionales de In intersticial (Figura 3), donde los electrones o huecos tendrán niveles de energía cuantizados en dos direcciones espaciales, lo que supone un potencial confinante en dos direcciones. Esto significa que el movimiento de los electrones estará confinado en dos direcciones por barreras electrostáticas, obteniéndose así un hilo cuántico (nanohilo). En la actualidad

los nanohilos son de gran interés para aplicaciones a optoelectrónica, comunicaciones, etc.

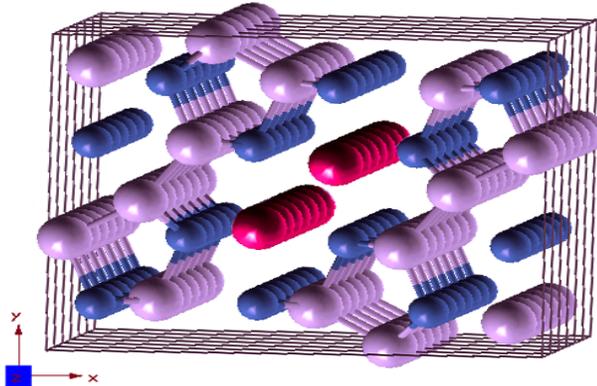


Figura 3. 4 celdas unitarias en dirección z, esquemática de las estructuras de In_4Se_3 . (En rojo) cadenas unidimensionales formadas por In intersticiales intercapas.

En 1994 se realizó un estudio experimental sobre el In_4Se_3 para determinar sus propiedades estructurales y ópticas para un film policristalino obtenido por evaporación flash. A finales de la década de 1990 Bercha Rushchanskii, Sznajder y Kharkhalis [11] realizaron los primeros estudios teóricos de la tendencia de formación de superestructuras en cristales de tipo In_4Se_3 , y también la formación de superestructuras en el cristal debido a la baja frecuencia en la rama acústica del compuesto In_4Te_3 [12]. Estos mismos autores realizaron, posteriormente, estudios comparativos sobre similitudes estructurales y de dinámica de red entre InSe e In_4Se_3 [11]. Además obtuvieron un primer modelo de la estructura de bandas del In_4Se_3 [13] y llevaron a cabo algunos cálculos basados en dinámica molecular para los dos sistemas. En estudios realizados en el año 2000 por un grupo de

experimentalistas [14], se reportaron las constantes ópticas medidas en películas delgadas de In_4Se_3 e In_4Te_3 .

Posteriormente, se hicieron diversos trabajos experimentales estudiando las superficies de clivaje del In_4Se_3 y la topografía de la superficie (100) del In_4Se_3 [15-17]. Aunque el estudio del In_4Te_3 ha sido menos extendido, se han hecho cálculos que predicen el comportamiento del cristal de In_4Te_3 e In_4Se_3 a altas temperaturas [17] y estudios experimentales para su obtención [18] y caracterización [19].

2.2. Los semiconductores II-VI

Los semiconductores II-VI son compuestos formados por los elementos del grupo IIB (Cd, Zn o Hg) y los elementos del grupo VIB (S, Se y Te), muchos de los semiconductores II-VI tienen una estructura similar, tipo zinc-blenda en la que las posiciones atómicas son las mismas pero en la red cristalina se van alternando los átomos de cada tipo. En estos sistemas se aprecia que al aumentar el carácter iónico del enlace, la movilidad de los electrones disminuye y el band gap se hace más amplio, por lo tanto supone un menor grado de deslocalización de los electrones y se moverán con más dificultad.

Estos sistemas han sido estudiados ampliamente y se han reportado significativos progresos en cuanto al crecimiento de capas epitaxiales de alta

calidad, a las estructuras multicapas bien definidas y al control de su conductividad por medio de la impurificación o dopaje. El interés sobre estos compuestos se debe a sus múltiples e importantes aplicaciones, tales como los detectores de radiación nuclear que operan a temperatura ambiente y dispositivos ópticos no lineales.

2.2.1. El compuesto CdSe

El seleniuro de cadmio (CdSe) es un compuesto semiconductor del grupo II-VI, con estructura wurtzita, grupo espacial $P6_3mc$ (Figura 4). Este compuesto ha sido ampliamente estudiado en los últimos años debido a sus propiedades electro-ópticas, las cuales lo hacen un material ampliamente usado en celdas solares, transistores, diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes, entre otros.

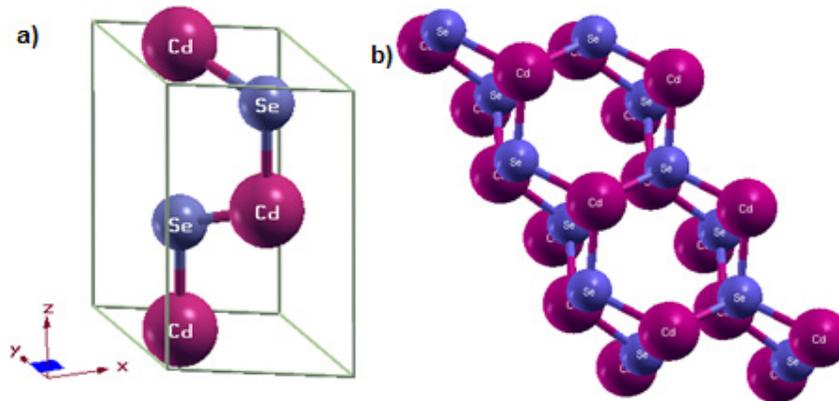


Figura 4. CdSe. Constantes de red (en bohr)= $a=8.3$ $b=8.3$ $c=13.5$ [20] a) Celda primitiva, b) Estructura wurtzita.

Las propiedades ópticas del CdSe, han sido reportadas por varios autores [21-24], con un band gap de aproximadamente 1.7 eV.

2.3. Caracterización teórica a primeros principios

El In_4Te_3 y el In_4Se_3 son materiales novedosos cuyo estudio y caracterización son recientes, debido a esto no se cuenta con información detallada y completa acerca de ellos, entonces se hace indispensable realizar una caracterización de los mismos para tener una idea clara tanto de sus propiedades y respuestas, así como de sus posibles aplicaciones a nivel práctico. En el diseño de nuevos materiales se necesitan datos experimentales que muestren el comportamiento y determinen las propiedades de estos nuevos materiales, también se necesita teorías que expliquen el porqué de ese comportamiento y lo predigan para materiales similares. Este tipo de teorías, basadas solamente en los tipos de átomos presentes en el material y en sus interacciones, con la ayuda de la mecánica cuántica y la mecánica estadística, se denominan teorías de primeros principios o métodos *ab-initio*. Los métodos *ab-initio*, al contrario que las teorías empíricas, carecen de parámetros ajustables a datos experimentales y tienen carácter predictivo, es decir, sirven para reproducir resultados experimentales y para predecir los mismos.

En camino a obtener una caracterización teórica completa, se parte desde

la escala cuántica mediante métodos a primeros principios o *ab-initio*, con los cuales se pretende conocer la estructura electrónica. Una vez conocida la estructura electrónica, es posible comprender la naturaleza de estos compuestos así como su comportamiento a escala cuántica, pudiéndose predecir su respuesta a escalas mayores.

2.3.1. Metodología

Los métodos *ab-initio* para el cálculo de la estructura electrónica son los más costosos computacionalmente, pero también conducen a resultados más exactos. Utilizan únicamente como datos de entrada el tipo de átomos y el número de electrones del sistema, y a partir de ellos permiten deducir todas las propiedades del sistema, tanto electrónicas como estructurales y mecánicas. Sin embargo, el tiempo de cálculo aumenta normalmente como N^3 o N^5 , siendo N el número total de electrones.

El estudio teórico de la estructura electrónica *ab-initio* de un sistema se dificulta cuando éste está formado por una gran cantidad de partículas. El hacer cálculos de tales sistemas no es un problema sencillo de resolver, por lo que es necesario introducir una serie de simplificaciones y aproximaciones de tal forma que conduzcan a la evaluación del sistema con una buena precisión.

El método utilizado en este trabajo se basa principalmente en la teoría de la funcional densidad [25] (Density Functional Theory), DFT, implementada con el método de pseudopotenciales *ab-initio* con conservación de la norma [26] (*ab-initio* norm conserving pseudopotencial), y el método de ondas planas aumentadas (Augmented Plane Method), APW [27]. Este es el estado de arte para los modelos en la física de materia condensada que permite la determinación de la estructura electrónica y propiedades físicas de un sólido, y la comprensión de sistemas complejos. En el estudio de materiales, la teoría de la funcional densidad se ha convertido en una herramienta importante ya que con ella, y con el desarrollo de nuevos sistemas de cómputo, es posible conocer la estructura electrónica de sistemas cada vez más grandes.

Los sistemas en cuyo estudio nos vamos a centrar son los sólidos cristalinos, formados por multitud de átomos. Muchas de las propiedades químicas y físicas de los átomos están determinadas principalmente por los electrones externos. De hecho, el concepto de tabla periódica deriva de esta idea. Así, al considerar la naturaleza de los enlaces químicos dentro del sólido, se necesita enfocar la atención en los electrones de valencia de cada átomo. En consecuencia, en los átomos que componen un sólido, es conveniente distinguir sus electrones en dos partes:

a) Los electrones correspondientes a las capas externas no llenas, o

electrones de valencia de los átomos, y que son los responsables de casi todas las propiedades del material, entre ellas las propiedades químicas, ópticas y estructurales que caracterizan al sólido.

b) El “core”, formado por el núcleo y los electrones internos correspondientes a las primeras capas completamente llenas, es decir, los orbitales más profundos y cercanos al núcleo. Estos electrones están fuertemente ligados a los núcleos, y se distribuyen en torno a ellos de forma similar a como lo hacen en los átomos aislados.

El core se puede considerar insensible al entorno del átomo al que pertenece, en el sentido en que su densidad electrónica radial prácticamente no varía, independientemente de que se encuentre en el estado fundamental del átomo neutro o en cualquier estado excitado del átomo, incluso el correspondiente al que tendría dentro de la estructura del sólido. Por el contrario, los electrones de valencia son muy sensibles al entorno del átomo, y su densidad de carga varía considerablemente según éste esté aislado en su estado fundamental, pase a formar parte del sólido, o cuando varíe la configuración de átomos del sólido. Es posible considerar que el core afecta a los electrones de valencia mediante un potencial promedio [28].

2.3.1.1. Teoría de la Funcional Densidad

La Teoría de la Funcional Densidad está basada en la idea de la densidad electrónica como una variable fundamental. Fue desarrollada entre 1964 y 1965, siendo sus antecesores los métodos de Thomas Fermi y Hartree-Fock-Slater [29]. Inicialmente se desarrolló para temperatura cero, y su generalización para temperatura finita en 1965 es debida a N. D. Mermin [30].

El formalismo del funcional de la densidad fue desarrollado inicialmente por Hohenberg y Kohn [25] y posteriormente complementado por Kohn y Sham [31] a mediados de los años 60. Este formalismo establece que la densidad electrónica de un sistema en el estado base minimiza la energía total de dicho sistema. Bajo este postulado se desarrolló un método que permite calcular, en principio, la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones interactuantes en un potencial externo, donde el potencial de intercambio y correlación correspondiente a la interacción cuántica entre electrones debe aproximarse.

A principios de 1970, Slater [32] empezó a aplicar el método DFT en algunos sistemas químicos, para los que se obtuvieron resultados satisfactorios, sobre todo en metales de transición y en moléculas organometálicas. Sin embargo, el método no era capaz de predecir con precisión la estructura y

energía de las moléculas.

En la década del 80 se consiguieron mejoras tanto a nivel teórico como de software. Se lograron cálculos precisos en optimización de geometrías y se implementaron paquetes de software que se extendieron tanto a nivel académico como industrial. Ya en los años 1990, el software a nivel DFT alcanzó la mayoría de programas *ab-initio* que se usan en la actualidad, y ha sido ampliamente utilizada en áreas como: física, química, biológica, ciencias de materiales, etc.

El teorema de Hohenberg y Kohn [25] establece que la densidad electrónica de un sistema, en el estado basal, minimiza la energía total de dicho sistema, $E[\rho(r)]$ dada por:

$$E[\rho(r)] = F[\rho] + E_{e-n}[\rho] \quad (1)$$

donde E_{e-n} es la energía debida a las interacciones electrón-núcleo y $F[\rho]$ es un funcional universal [33], además, el valor mínimo del funcional de la energía total corresponde a la energía del sistema en el estado basal.

La forma explícita del funcional $F[\rho]$ no se conoce; sin embargo, Kohn y Sham [31] propusieron que este funcional puede escribirse como:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

donde $T_s[\rho]$ es la energía cinética de un sistema de electrones que no interactúan entre sí, con densidad $\rho(r)$. Las interacciones electrón-electrón están contenidas en los términos $J[\rho]$ y $E_{xc}[\rho]$, $J[\rho]$ corresponde a la energía coulombiana clásica. Los efectos adicionales a este término están contenidos en el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$. La ecuación (1) se puede escribir como:

$$E[\rho(\vec{r})] = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \int \Psi_i \left[\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i d\vec{r} + \int V_{e-n} \vec{r} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \quad (3)$$

donde ψ representa la función de onda y $\rho(r)$ es la densidad electrónica y está dada por:

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_i^{n/2} |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

El valor mínimo del funcional de energía total corresponde a la energía del sistema en estado fundamental. Los orbitales de Kohn-Sham que minimizan el funcional de energía total están dados por las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (5)$$

donde V_{eff} es el potencial efectivo

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{e-n}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d(\vec{r}') + V_{xc}(\vec{r}) \quad (6)$$

Así la ecuación (5) se transforma en:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (7)$$

Aquí $V_{e-n}(r)$ representa al potencial debido a los núcleos y $V_{xc}(r)$ es el potencial de intercambio y correlación, dado por la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{xc} con respecto a la densidad electrónica:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (8)$$

Estas ecuaciones representan a un sistema de muchos electrones que interactúan entre sí con otro sistema de electrones no interactuantes que se mueven en un potencial efectivo V_{eff} ocasionado por los demás electrones. Las ecuaciones se resuelven de forma autoconsistente debido a la dependencia que existe entre el potencial V_{eff} y el conjunto Ψ_i a través de $\rho(r)$.

Para simplificar las ecuaciones Kohn-Sham existen diferentes aproximaciones que posibilitan el tratamiento de los distintos tipos de componentes de la energía total.

2.3.1.1.1. Aproximación local de la densidad (LDA) para el término V_{xc}

De acuerdo a la aproximación local LDA (Local Density Approximation) [34], la energía de intercambio y correlación está dada por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\vec{r})d(\vec{r}) \quad (9)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de intercambio-correlación por partícula de un gas de electrones uniforme interactuando, cuya densidad local es ρ , y está dada para un sistema de electrones inhomogéneo. Dicha funcional de energía se considera una buena aproximación si la densidad es una función que varía suavemente con la posición. Por lo tanto el potencial de intercambio y correlación adquiere la forma:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial [\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r})\frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (10)$$

El uso de la aproximación posibilita que se hagan estimaciones de la geometría de cristales y moléculas con buena precisión. Sin embargo, es posible hacer una mejor evaluación de estas energías mediante la extensión de esta aproximación con términos no locales involucrando corrección por gradientes.

2.3.1.1.2. Aproximación del gradiente generalizado (GGA) para el término V_{xc}

Es posible alcanzar una mejor aproximación tomando las contribuciones de cada volumen, no solo dependientes de la densidad local, sino formando una dependencia con las densidades de los volúmenes más próximos. Es decir, además del uso de la información acerca de la densidad $\rho(r)$ en un punto r , se complementa esta densidad con información del gradiente de densidad de carga $\rho(r)$ con el fin de dar cuenta de la falta de homogeneidad de la verdadera densidad de carga electrónica. A esta aproximación se le conoce como GGA (Generalized Gradient Approximation) [33] debido a que toma en cuenta el gradiente de la densidad. Entonces, el potencial de intercambio y correlación se puede expresar como:

$$E_{xc}[\rho\alpha, \rho\beta] = \int f(\rho\alpha, \rho\beta, \nabla\rho\alpha, \nabla\rho\beta) d(\vec{r}) \quad (11)$$

2.3.1.1.3. Ondas Planas

La función de onda electrónica para un sólido periódico se puede expresar como una suma de ondas planas [35]. Esto se deduce a partir del Teorema de Bloch, el cual establece que una función de onda para un sistema periódico se puede escribir como:

$$\Psi(r) = U(r)\exp[ik \cdot r] \quad (12)$$

donde $U(r)$ es una amplitud modulante, que se repite de una celda a otra, y

puede desarrollarse usando un conjunto discreto de ondas planas, cuyos vectores de onda son los vectores de la red recíproca:

$$U(r) = \sum C_{i,g} \exp[iG \cdot r] \quad (13)$$

En donde G son los vectores de la red recíproca, definidos por la condición $G \cdot l = 2 \cdot \pi \cdot m$, l es un vector de la red cristalina, m es un número entero y k denota el punto en la zona Brillouin donde se realiza el cálculo. Entonces de las ecuaciones (12) y (13):

$$\Psi(r) = \sum_6 C_{i,k+G} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (14)$$

Sustituyendo la ecuación (14) en la ecuación (7) y tomando la transformada de Fourier, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\sum \left[\frac{1}{2} (K + G)^2 \delta_{GG'} + V_{e-n} (G - G') + V_{e-e} (G - G') + V_{xc} (G - G') C_{i,k+G'} \right] = \varepsilon_i C_{i,k+G'} \quad (15)$$

En este caso, la energía cinética es diagonal y los diferentes potenciales están descritos en términos de sus transformadas de Fourier. La representación de orbitales en términos de un conjunto de ondas planas requiere, en general, de un número infinito de ondas planas. Sin embargo, este conjunto de base puede truncarse considerando sólo aquellas ondas planas cuya energía cinética sea menor a la establecida por un corte en la energía cinética E_{corte} . De esta manera se reduce el conjunto de base ya que

en él quedan incluidas sólo aquellas ondas planas cuya energía cinética sea menor a la establecida por E_{corte} .

$$\frac{1}{2}|K + G|^2 \leq E_{corte} \quad (16)$$

La determinación del potencial $V_{e-e}(G-G')$ es llevada a cabo, a través de la ecuación de Poisson, la cual, escrita en unidades atómicas, es:

$$\nabla^2 V_{e-e}(r) = -4\pi\rho(r) \quad (17)$$

La ecuación de Poisson se puede resolver mediante la transformada de Fourier. A partir de la expresión anterior se tiene que:

$$\int d\vec{r} e^{-i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} \nabla^2 V_{e-e}(\vec{r}) = -4\pi \int d\vec{r} e^{-i(\vec{G}-\vec{G}')\cdot\vec{r}} \rho(r) \quad (18)$$

de donde se obtiene V_{e-e} :

$$V_{e-e}(\vec{G}-\vec{G}') = -4\pi\rho \left[\frac{(\vec{G}-\vec{G}')}{(\vec{G}-\vec{G}')^2} \right] \quad (19)$$

donde $\rho(G)$ está definida como:

$$\rho(G) = \sum_i C_{j,k+G}^2 \quad (20)$$

2.3.1.1.4. Ondas Planas Aumentadas Linealizadas (LAPW)

El método LAPW es fundamentalmente una modificación del método de ondas planas aumentadas (APW) desarrollado por Slater [27]. La esencia

del método APW consiste en suponer que cerca del núcleo el potencial y las autofunciones no son muy distintas de cuando los átomos están aislados, variando con r y conservando una simetría casi esférica. Por otro lado, en las regiones intersticiales el potencial y las funciones de onda son más suaves. Por lo tanto, se divide a la celda unidad en distintas regiones usando diferentes bases de funciones en cada una de ellas. Se asigna una zona esférica centrada en cada átomo, llamada también Muffin-Tin (Figura 5), en la que se utiliza como base a las soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger.

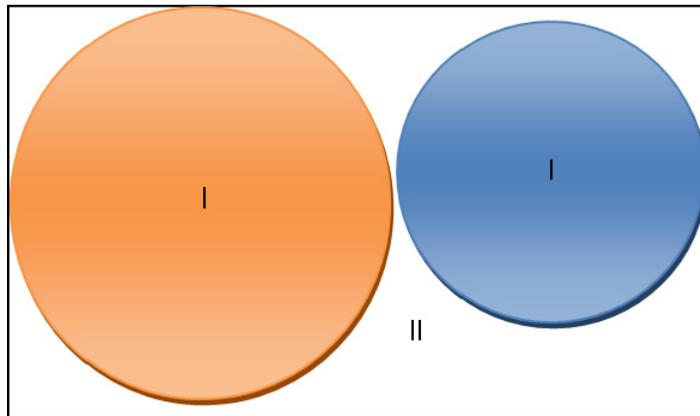


Figura 5. División de la celda en esferas (I) y zonas intersticiales (II)

En la región intersticial se usa una base de ondas planas suponiendo que en esta región el potencial se puede suponer uniforme. Por lo tanto, una función base APW consiste en una dada combinación de ondas planas en la zona intersticial que es aumentada dentro de cada esfera con otra dada combinación lineal de las soluciones radiales $u_l(r, E_l)$ de la ecuación de

Schrödinger:

$$\left[\frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2} + V_{at}(r) - E_l \right] r U_l = 0 \quad (21)$$

E_l es un parámetro que representa el nivel de energía correspondiente a la función u_l y V_{at} la componente esférica del potencial dentro de la esfera. Esto se escribe como:

$$\psi^{APW}(r) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega} \sum_{k_n} C_{k_n} e^{i(k_n + k)r} & r \in \text{intersticio} \\ \sum_{l_m} A_{l_m} U_l(r) Y_{l_m}(\vec{r}) & r \in \text{esfera-MT} \end{array} \right\} \quad (22)$$

donde Ω el volumen de la celda, c_{k_n} y A_{l_m} son los coeficientes de expansión, K_n los vectores de la red recíproca y k el vector de onda que pertenece a la primera zona de Brillouin (1ZB). El problema es que la función APW es solución de la ecuación de Schrödinger sólo para el valor de energía E_l .

Con las APW's así definidas no hay libertad para permitir variaciones en la función de onda cuando la energía de la banda se aleja de la referencia E_l , entonces E_l debe ser igual a la energía de banda.

El método LAPW surgió para solucionar este problema. Sus siglas significan ondas planas aumentadas linealizadas y considera dentro de la esfera de

Muffin-tin una base cuyos elementos son una combinación lineal de no sólo las soluciones radiales $U_l(r, E_l)$, sino también de su derivada respecto de la energía. Por lo tanto, las funciones base y el potencial completo (FP) para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham con el método LAPW resultan:

$$\psi^{LAPW}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{k_n} C_{k_n} e^{ik_n r} & \text{intersticial} \\ \sum_{lm} [A_{lm, k_n} U_l(r, E_l) + B_{lm, k_n} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & \text{esfera MT} \end{cases} \quad (23)$$

$$v^{(FP)LAPW}(r) = \begin{cases} \sum_{k_n} v_k e^{ik_n r} & \text{intersticial} \\ \sum_{lm} v_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & \text{esfera MT} \end{cases}$$

donde, para simplificar la notación, el índice k_n es la suma $k + K_n$, A_{lm, k_n} y B_{lm, k_n} son los coeficientes de expansión y se determinan requiriendo que la función φ sea continua en valor y derivada sobre la superficie de la esfera de Muffin-Tin. Las funciones LAPW se dicen linealizadas porque, al asumir que la E_l no difiere mucho de la energía de banda, se piensa al término de la función radial \dot{U}_l como el de primer orden de una expansión de Taylor en E_l de la siguiente manera:

$$U_l(r, \varepsilon) = U_l(r, E_l) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r, E_l) + \mathcal{O}((\varepsilon - E_l)^2) \quad (24)$$

Se observa de esta última ecuación que el error que se introduce es cuadrático en $(\mathcal{E} - E_i)$ para las autofunciones y de cuarto orden para las energías. Debido a esto, se considera que las funciones LAPW son una buena base en un rango relativamente amplio de energías, permitiendo, por ejemplo, tratar a todas las bandas de valencia con un sólo conjunto E_i .

La ventaja de las ondas planas es que son una base completa y de fácil implementación. Controlando el número de ondas planas en la base se puede obtener una dada precisión en el método LAPW. Las distintas esferas asociadas a los diferentes átomos de la celda unidad no pueden solaparse a diferencia del método LMTO, en el cual para lograr un cálculo más preciso suele considerarse esferas de Muffin-Tin con radios grandes con la idea de llenar lo más posible el espacio intersticial en la energía total.

2.3.1.1.5. Pseudopotenciales

El cálculo de la estructura electrónica de un sistema formado por un gran número de electrones que incluya a todos sus electrones es muy costoso desde el punto de vista computacional cuando se emplea un conjunto de ondas planas. Esto se debe a la necesidad de utilizar un número muy grande de ondas planas para representar las oscilaciones que presentan las funciones de onda de los electrones de valencia en la región cercana al núcleo (core) [36]. Sin embargo, este problema se reduce con el uso de

pseudopotenciales.

La aproximación por pseudopotenciales toma en cuenta el hecho de que los electrones de valencia determinan la mayoría de las propiedades químicas de los sistemas. De esta forma, los electrones de core son remplazados y el fuerte potencial iónico que hay en esta región es sustituido por un pseudopotencial más suave que actúa sobre un conjunto de orbitales de valencia o pseudorbitales. De esta manera, en la región de core, las funciones de valencia no presentan nodos ni oscilaciones rápidas, por lo que el número de ondas planas para describir a los orbitales de Kohn-Sham se reduce considerablemente.

Un pseudopotencial se construye de tal manera que la pseudofunción es igual a la función real para r igual o mayor que un cierto radio de core r_c ; de igual forma, para este radio r_c el potencial y el pseudopotencial coinciden. Así, para $r > r_c$, las derivadas logarítmicas de la función de onda y la pseudofunción de onda son idénticas. Por otro lado, con el fin de obtener una convergencia rápida en la energía, se impone un corte en la energía cinética q_c al definir la base, minimizando así la cantidad de la energía cinética en la pseudofunción de onda mayor al valor de q_c en el espacio de Fourier. Una característica importante de un pseudopotencial es que sea transferible, es decir, que sea capaz de describir al átomo en ambientes

químicos diferentes. La forma general de un pseudopotencial es:

$$V_{Nl} = \sum_l |Y_{lm}\rangle V_l \langle Y_{lm}| \quad (25)$$

donde $|Y_{lm}\rangle$ son los armónicos esféricos y V_l es el pseudopotencial para un momento angular l . El pseudopotencial para un sistema poliatómico se obtiene con la suma del producto de un factor de estructura S_α y el pseudopotencial para todos los iones:

$$V_{ps,\alpha}(k+G, k+G') = \sum_\alpha S_\alpha(G-G') V_{Nl,\alpha}(k+G, k+G') \quad (26)$$

donde $V_{Nl,\alpha}$ es la transformada de Fourier del potencial no local α (señala a los diferentes átomos). En el factor de estructura, S_α , está contenida la información acerca de las posiciones de los diferentes átomos, y está definido como:

$$S_\alpha(\vec{G}) = \sum_\beta \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}_\beta] r_\beta \quad (27)$$

La suma va sobre las posiciones de todos los iones de las especies en una celda unitaria, r_β . Los parámetros r_c y q_c , se toman de tal manera que el pseudopotencial se genere con un menor número de ondas planas, y así la pseudofunción se desarrolla con el número mínimo funciones base. Como una forma de mejorar la eficiencia de los cálculos, el pseudopotencial de la ecuación (25) se puede escribir, de acuerdo a lo propuesto por Kleinmann y Bylande, como:

$$V_{sp} = V_c + V_L + \sum_l \frac{|\delta V_l \Phi_l^0\rangle \langle \Phi_l^0 V_l \delta|}{\langle \Phi_l^0 | \delta V_l | \Phi_l^0 \rangle} \quad (28)$$

donde V_c , es el potencial coulombiano y de intercambio debido a los electrones de valencia; V_L , es una función arbitraria, $\delta V_l = \Delta V_l - V_L \cdot \phi_l^0$, es la función con la cual se generó el potencial. Con esta forma de escribir los pseudopotenciales se reducen las integrales involucradas en el cálculo de la transformada de Fourier del pseudopotencial. La reducción va de $[mn(n+1)]/2$ a mn para cada l en la suma de la ecuación (25) donde n es el número de ondas planas usadas en la expresión y m , es el número de puntos en la zona de Brillouin en la cual se realiza el cálculo. En los pseudopotenciales conservadores de la norma se cumple que la carga contenida dentro de la zona del core del pseudopotencial, es igual para las pseudofunciones generadas a partir del pseudopotencial y para las funciones de onda reales *all electron*. Para construir los pseudopotenciales existen varios métodos:

a) Método de los Pseudopotenciales empíricos o métodos EPM (Empirical Pseudopotentials Method). Se ajustan pseudopotenciales con los datos experimentales, para que los resultados coincidan en ciertos puntos de alta simetría con los experimentos.

b) Pseudopotenciales *ab-Initio*. Se construyen los pseudopotenciales utilizando sólo información de los átomos que forman el cristal desde

primeros principios, es decir, sin emplear datos experimentales.

2.3.1.1.5.1. Tipos de pseudopotenciales

Dentro de la gran gama de pseudopotenciales, los más representativos son:

a) Pseudopotencial BLYP

En este funcional de intercambio, los parámetros fueron ajustados a datos moleculares experimentales. Esta propuesta fue complementada con un funcional derivado por Lee, Yang y Parr (LYP) [37] que le permite dar mejores resultados al funciona de *Exc*. El funcional no está basado en LDA sino que ha sido derivado de la correlación electrónica del modelo Jellium.

b) Pseudopotencial de Troullier -Martins (PZ)

En este pseudopotencial se propone que valores de los coeficientes de la expansión del polinomio de sexto orden deben ser determinados por la conservación de la carga dentro del radio de corte y por la continuidad en la pseudofunción de onda y sus dos derivadas en el radio de corte [38]. Están generados tanto pseudopotenciales relativistas como no relativistas para todos los elementos con $Z < 72$, con aproximación LDA o GGA. Estos pseudopotenciales son suaves, por lo tanto permiten ahorrar más recursos computacionales cuando se utilizan ondas planas de base que otros pseudopotenciales similares. Los Pseudopotenciales *Troullier* -

Martins son extremadamente eficientes para casos en los que la expansión de la onda plana tiene una convergencia lenta, y sus resultados en diversas aplicaciones estudiadas son tan eficientes y precisos comparativamente con un método *all-electron* [37].

c) *Perdew-Wang (PW91)*

Proponen un pseudopotencial GGA para calcular el funcional; hay que introducir un corte en la densidad por debajo del cual las contribuciones GGA se descartan.

d) *Pseudopotencial Becke-Zunger (BZ)*

Este pseudopotencial es de norma conservada, no local con aproximación LDA.

e) *Vanderbilt (PBE)*

En este esquema, las funciones de onda se permiten ser muy suaves dentro del radio de corte. Técnicamente se introduce una condición de ortogonalización, la cual modifica substancialmente la aproximación convencional de norma conservada.

2.3.2. Cálculo de la estructura electrónica y corrección GW

La cantidad fundamental en la DFT es la densidad electrónica, siendo ésta

un observable susceptible de experimentación, los valores de la densidad en sus puntos críticos y otros campos escalares se utilizan para caracterizar la estructura y los enlaces químicos en sólidos [39]. Esto se logra dividiendo el espacio físico en regiones atómicas, e induciendo relaciones entre esas regiones, que se asocian con los enlaces químicos tradicionales.

Esta densidad electrónica es obtenida mediante el llamado factor de forma atómico o transformada de Fourier de la estructura estática, donde en la mayoría de los casos la densidad total electrónica tiene máximos en las posiciones nucleares, es decir, esta morfología está fuertemente determinada por las posiciones nucleares [40]. Así, la densidad electrónica teórica es comparable con resultados experimentales medibles mediante difracción de rayos X, lo que permite la realización de un estudio topológico de las estructuras de sistemas sólidos.

-Densidad electrónica del In_4Te_3

Usando el software Wien2k (RMT: 2,5 Z=52 y 2,46 Z=49) hallamos la densidad electrónica del In_4Te_3 , representada en la Figura 6 a) y b), se muestra una proyección de las isolíneas en un plano inclinado que corta en la celda primitiva. En la siguiente figura (Figura 7), se muestra la representación del mapa de relieve donde se pueden observar las láminas o capas formadas por las cadenas enlazadas covalentemente en el cristal.

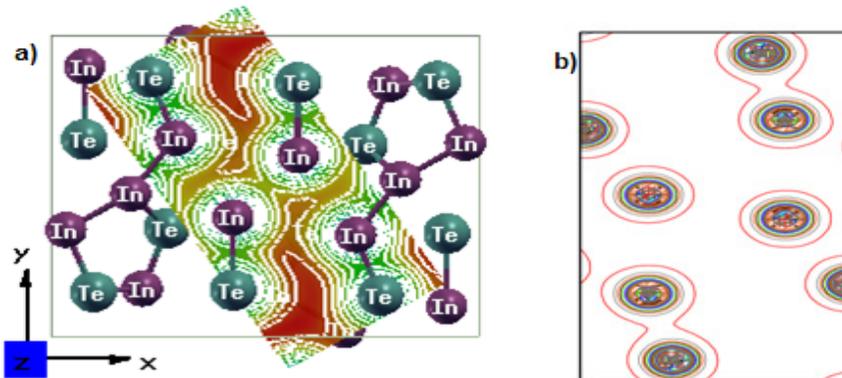


Figura 6. Densidad de estados, a) plano inclinado celda primitiva, b) isolíneas en el plano.

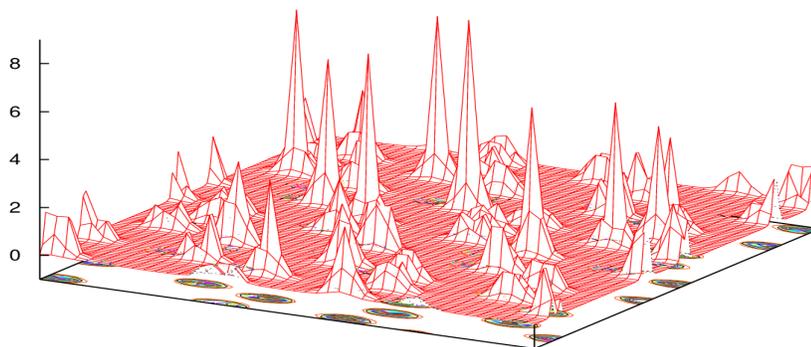


Figura 7. Mapa de relieve plano (110)

-Densidad electrónica del In_4Se_3

En la densidad de electrónica del In_4Se_3 (RMT: 2,5 Z=34 y 2,4 Z=49), mostrada en la Figura 8. a) y b), se observa una proyección de las isolíneas en un plano x-y en la superficie de la celda primitiva, donde se pueden ver las cadenas covalentes en la superficie así como los átomos de In intersticiales. En la Figura 9 se muestra la representación del mapa de

relieve del mismo plano, donde los picos mayores representan los átomos de In y los levemente menos pronunciados corresponden a los de Se.

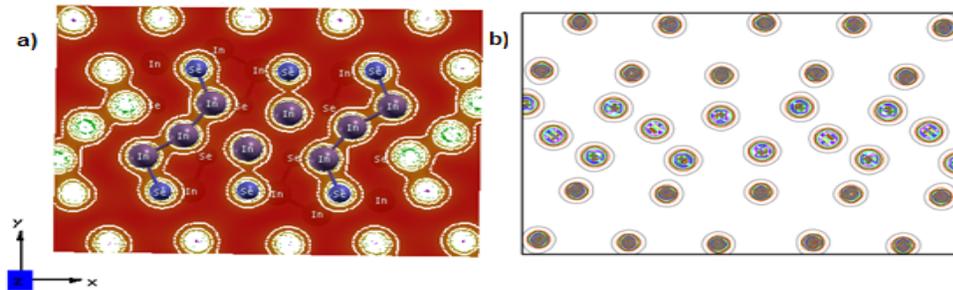


Figura 8. Densidad de estados a) plano inclinado celda primitiva, b) isolíneas en el plano

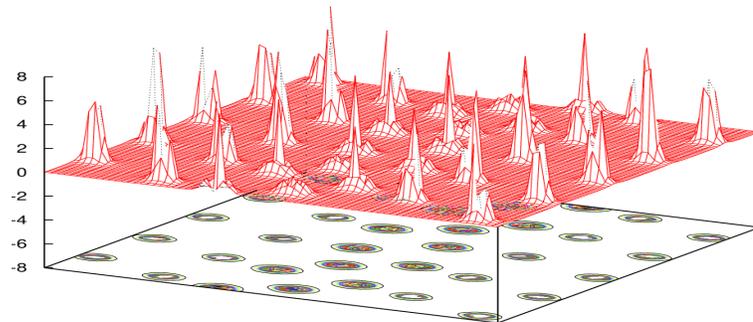


Figura 9. Mapa de relieve plano (100)

-Densidad electrónica del CdSe

En la representación de la densidad de electrónica del CdSe de la Figura 10 a) y b), (RMT: 2,5 Z=34 y 2,45 Z=48) se muestra la proyección de las isolíneas en un plano cartesiano inclinado en la celda primitiva, mientras en la Figura 10 c) se muestran las isolíneas en un plano ortogonal horizontal a la estructura wurtzita. En la Figura 11, se presenta el mapa de relieve, donde

claramente se observa que los picos más pronunciados corresponden al Cd mientras los menores al Se.

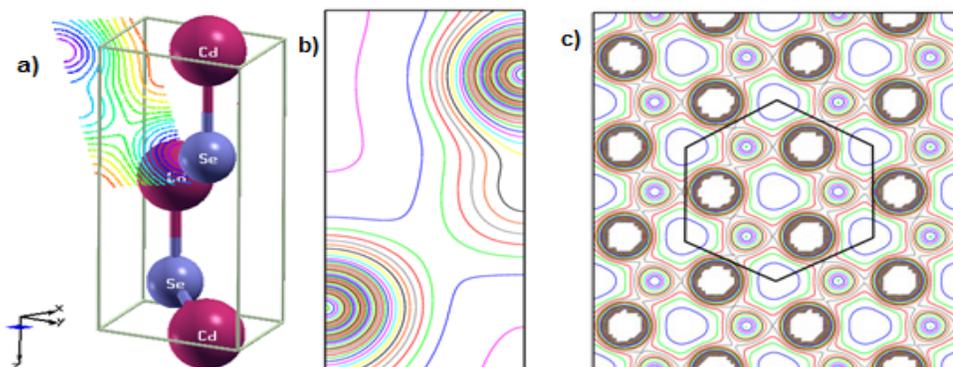


Figura 10. Densidad de estados. a) Plano cartesiano en la celda primitiva, b) isolíneas en plano cartesiano, c) isolíneas en plano ortogonal

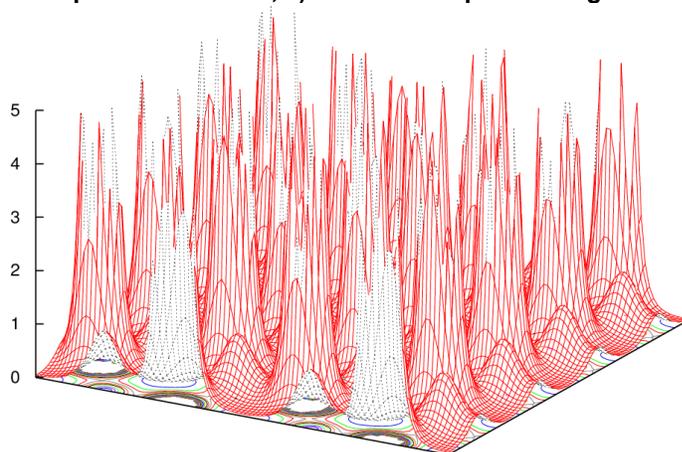


Figura 11. Mapa de relieve plano ortogonal (0001)

La teoría de la funcional densidad permite relacionar la química cuántica con los conceptos intuitivos de la química experimental, transformando la información contenida en la función de onda, en información con significado desde el punto de vista de químico. Así, en el contexto de la DFT, existen una serie de parámetros que permiten identificar en un sistema diversas

propiedades físicas y químicas. Estos parámetros pueden obtenerse, en una primera aproximación, utilizando los orbitales frontera. De esta manera, es importante analizar su estructura de bandas y densidad de estados asociados a estos orbitales.

2.3.2.1. Aproximación GW

Debido a que el esquema general de cálculo de la DFT puede subestimar el valor del gap de energía en muchos sistemas, para corregir este efecto en el In_4Te_3 e In_4Se_3 se utilizó la corrección GW. La aproximación GW fue desarrollada por Hedin en el marco de la teoría de perturbación de muchos cuerpos, en la que se aproxima valores de auto energía, utilizando un término que incluye la función de Green para describir la propagación de una partícula en el sistema de muchos electrones y el potencial coulombiano apantallado por la interacción electrón - electrón. La GW como el Aproximación de Hartree -Fock HFA es auto-consistente y que permite soluciones más allá de la teoría de perturbaciones. Se realiza la aproximación GW por medio de la expansión lineal del término de auto-energía en términos de la función de Green G y del potencial de Coulomb apantallado W .

La función de Green se define como la amplitud de probabilidad de propagación de un electrón adicional de que en un sistema de muchos

electrones por lo que también se puede llamar propagador de una sola partícula. La función de Green se relaciona con la auto energía de una cuasi partícula mediante la ecuación de Dyson:

$$G(r, r'; E) = G^0(r, r'; E) + \iint G^0(r, r'; E) \Sigma(r, r'; E) G(r, r'; E) dr_1 dr_2 \quad (29)$$

Donde $\Sigma(r, r'; E)$ es la función no local dependiente de la frecuencia, esta ecuación puede ser reescrita en la forma de una serie geométrica por la sustitución, haciendo $G = G^0 + G^0 \Sigma(r, r'; E)$, e incluyendo el termino que contiene el intercambio de electrones y una gran parte de la correlación de electrones W , la anterior ecuación se puede reescribir como:

$$\Sigma = iGW - GWGW + \dots \quad (30)$$

A partir de esta ecuación se pueden aproximar los auto valores de energía para estados excitados [41].

2.3.2.2. Descripción general de los paquetes de cálculo implementados

En este trabajo implementamos dos paquetes de cómputo que emplean métodos a primeros principios, especializados en el análisis de distintas propiedades fisicoquímicas de sólidos cristalinos, WIEN2K y ABINIT. Estos paquetes aplican la teoría DFT; el software WIEN2K emplea como funciones base el método *full potential Linearized Augmented Plane Waves* (FP -

LAPW) [42], mientras que el software ABINIT utiliza el método *norm - conserving pseudopotentials* [26]. Los cálculos de estructura electrónica fueron realizados para cada uno de los compuestos de estudio implementando los dos paquetes de cómputo en todos los casos, donde no obtuvimos diferencias significativas en los resultados hallados.

2.3.2.3. Cálculos de la estructura electrónica del In_4Te_3

La estructura electrónica del In_4Te_3 se calculó mediante el paquete de cálculo ABINIT, utilizando pseudopotenciales bajo el esquema Troullier-Martins para la aproximación GGA. Se tomaron 180 puntos k de una grilla de $6 \times 15 \times 21$, con una energía de corte de 18 Ha (489,8 eV) para el cálculo autoconsistente GS (Ground State). Se realizaron cálculos de la DOS en un rango de energías de -12 eV a 6 eV y de la estructura de bandas del In_4Te_3 a lo largo del camino Γ -Z -U -X- Γ -Y -S -X en la zona de Brillouin (1BZ) (Figura 12).

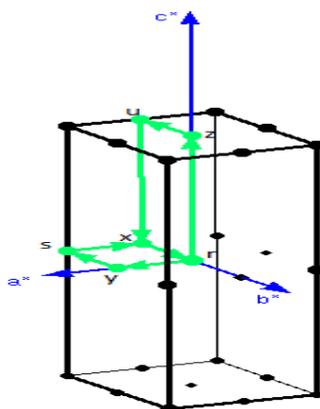


Figura 12. Camino de alta simetría en la 1BZ.

En la estructura de bandas presentada en la Figura 13, se ilustra un comportamiento semiconductor de gap directo, con un E_g de 0.208 eV. Los resultados de este cálculo nos muestra un corrimiento de gap del punto Γ (0,0,0) a $1/3$ en la dirección Γ -Y. Se pueden observar degeneraciones de las bandas en los diferentes caminos en la $1ZB$, en los caminos Γ -Z y X - Γ -Y y se pueden ver las bandas doblemente degeneradas correspondientes a la mitad de las bandas que se registran en los caminos Y-S-X y Z-U-X. Esta estructura de bandas muestra 3 grupos de bandas, el primero entre -10.5 eV y -12 eV, el siguiente entre -7 y -3.5 eV y el ultimo entre -3 y 0 eV, donde 0 corresponde al nivel de fermi.

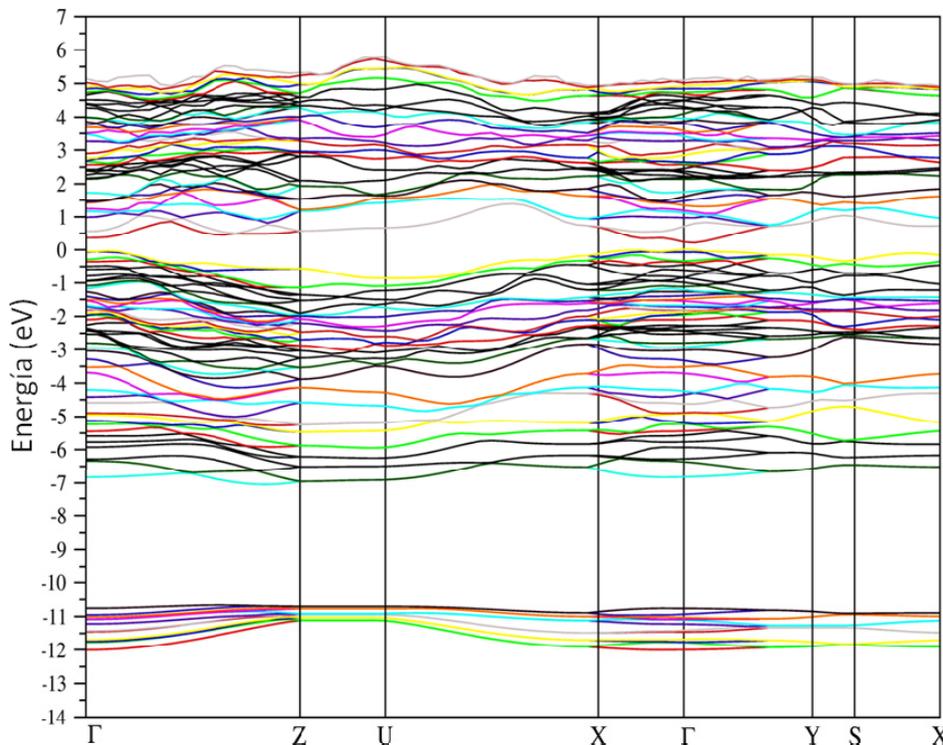


Figura 13. Estructura de bandas para el In_4Te_3 .

Analizando la DOS, se puede notar que el primer paquete de bandas corresponde casi enteramente a los orbitales s del telurio más cercanos al core (Figura 15). El segundo grupo de bandas tiene mayor contribución de los orbitales s del In (Figura 14), y en menor medida al orbitales p del Te (Figura 15). El tercer grupo de bandas se compone principalmente de contribuciones de los orbitales p del telurio (Figura 15), y una pequeña contribución de los orbitales p del In (Figura 14) y del orbital s del cuarto In (Figura 16), el cual en su DOS muestra una tendencia diferente a los 3 In restantes, debido a su ubicación intersticial dentro de la estructura.

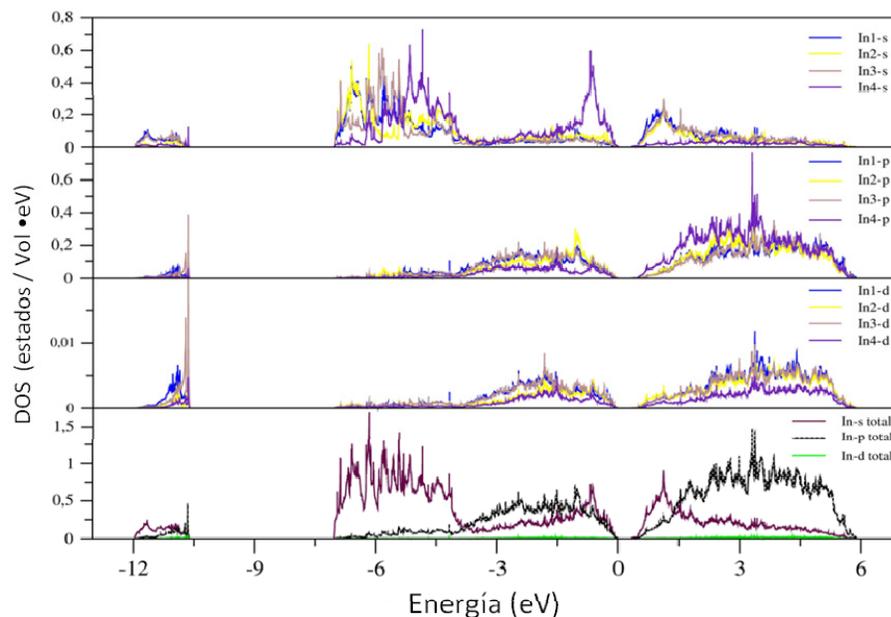


Figura 14. Densidad de estados del In en In_4Te_3 .

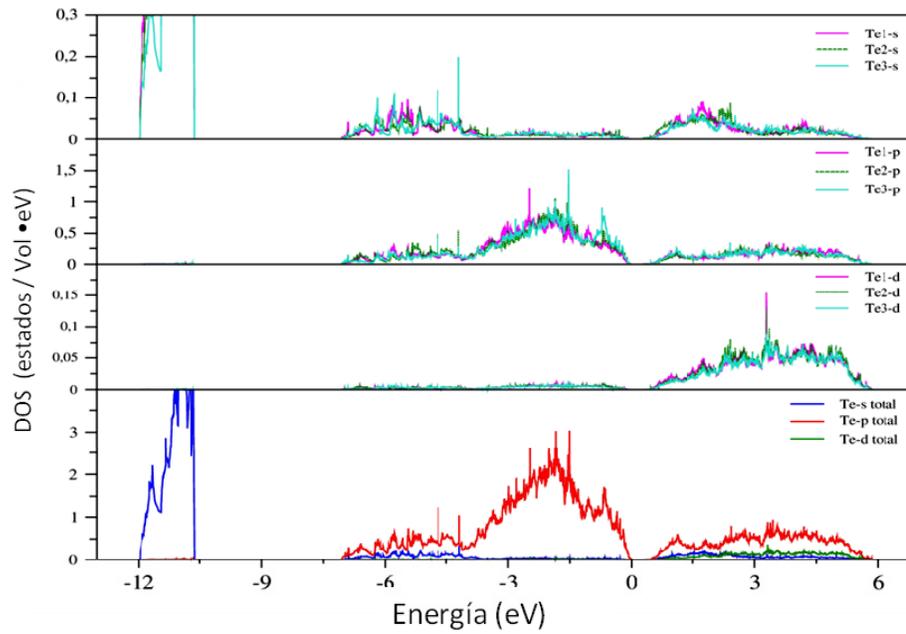


Figura 15. Densidad de estados del Te en In_4Te_3 .

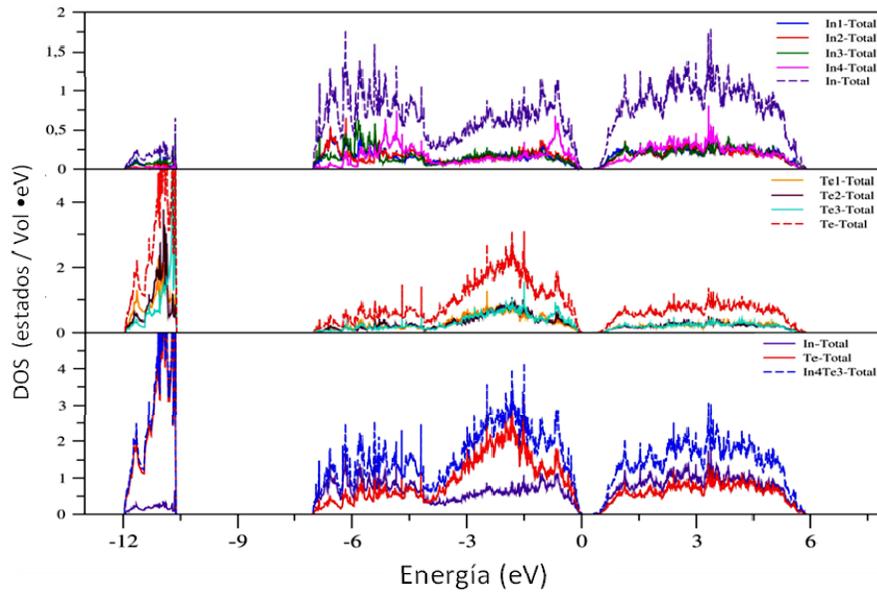


Figura 16. Densidad de estados total del In_4Te_3 .

2.3.2.4. Cálculos de la estructura electrónica del In_4Se_3

Hemos utilizado 120 puntos k irreducibles en la zona de Brillouin e implementamos la aproximación GGA para el cálculo auto-consistente mediante el paquete de cálculo WIEN2K. En la estructura de bandas de In_4Se_3 se pueden diferenciar cinco grupos principales de bandas (Figura 17), cuatro de los cuales se encuentran debajo del nivel de Fermi y uno por encima. Los resultados de este cálculo nos muestran un corrimiento del gap ($E_g = 0.25$ eV) del punto Γ (0,0,0) a $1/5$ en la dirección $\Gamma - Y$. El primer grupo son bandas planas isotrópicas debidas mayormente a los orbitales d del indio, que están entre -15 y -13.8 eV, seguidas por un grupo de bandas más pobladas debidas a los orbitales s del selenio que se encuentran entre -13.59 y -11.91 eV.

Entre los valores -11.91 y -7.17 eV se observa una región vacía después de la cual las bandas asociadas a las bandas de valencia comienzan, la mayor parte está compuesta por contribuciones de los orbitales s del In y p del Se, mientras que a -1.5 eV son predominantemente formadas por los s del In. Las bandas entre -2.5 y -4.5 eV son principalmente del p del Se con gran contribución del s del In.

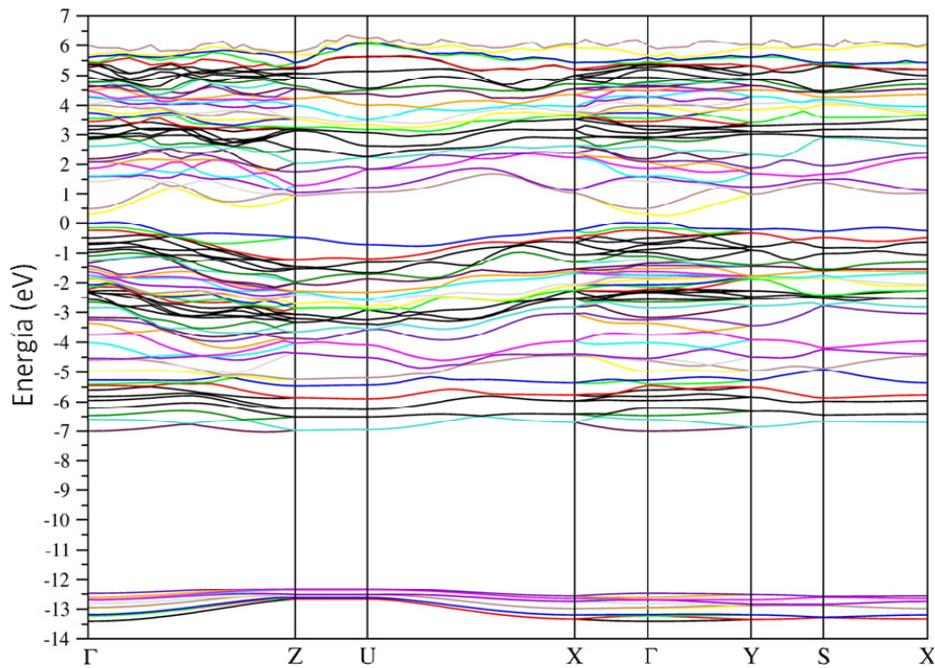


Figura 17. Estructura de bandas para el In_4Se_3 .

Estudiando las DOS locales y parciales de este compuesto se observa que las bandas próximas al nivel de Fermi están predominantemente conformadas por los orbitales s del In4 (Figura 18) y los p del Se3 (Figura 19) mayormente, y también de los orbitales p de los Se1 y Se2 en menor grado. El grupo de bandas más profundo esta principalmente formado en general por los orbitales s del Se y en menor medida de los d del In3 (Figura 20).

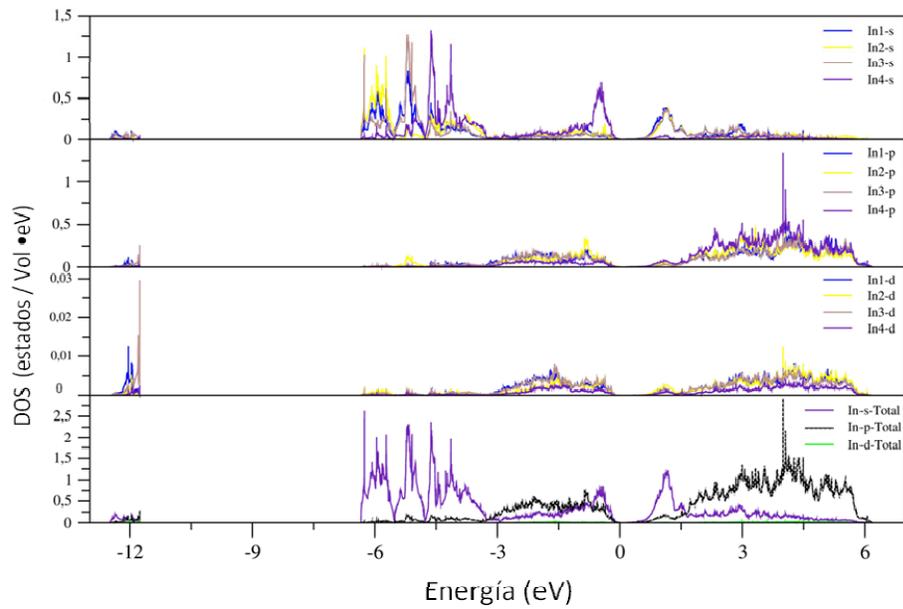


Figura 18. Densidad de estados del In en In_4Se_3 .

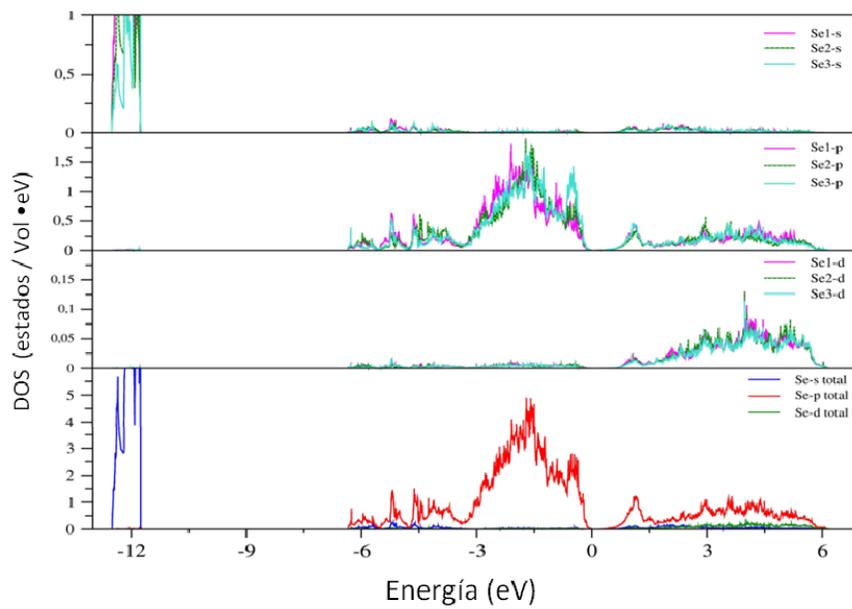


Figura 19. Densidad de estados del Se en In_4Se_3 .

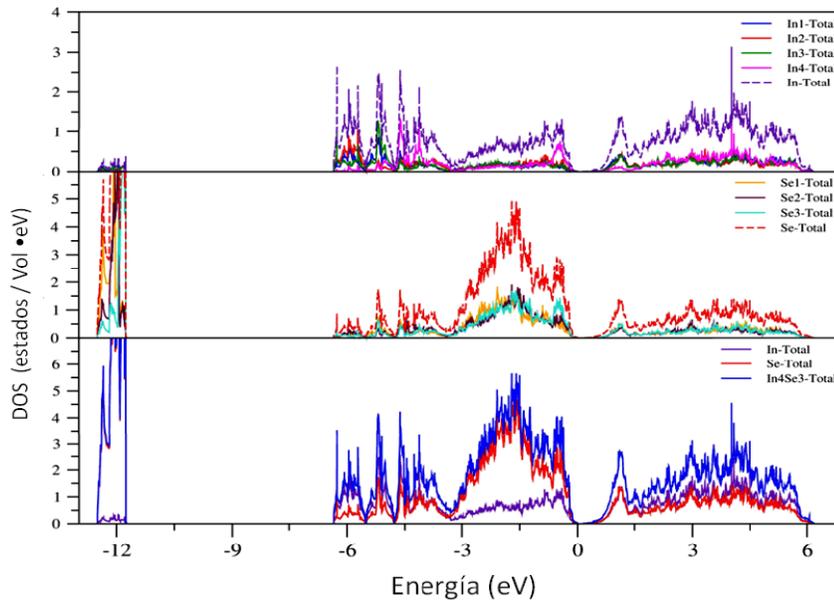


Figura 20. Densidad de estados total del In_4Se_3 .

2.3.2.5. Cálculos de la estructura electrónica del CdSe

La estructura electrónica del CdSe se calculó con el paquete ABINIT, empleando pseudopotenciales Troullier-Martins para la aproximación GGA. Se tomaron 112 puntos k de una grilla de $10 \times 10 \times 14$, con una energía de corte de 20 Ha (544,2 eV) para el cálculo autoconsistente GS. Los cálculos de la DOS abarcan un rango de energías de -10 a 10 eV a lo largo del camino Γ -A-H-K- Γ -M-L-A en la zona de Brillouin (1BZ) (Figura 21).

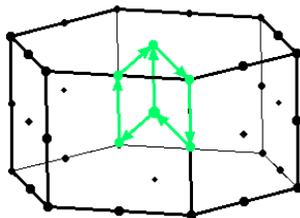


Figura 21. Camino de alta simetría en la 1BZ.

En la estructura de bandas (Figura 22) se puede observar que el sistema es un semiconductor de gap directo, con un E_g de 0.41 eV, el gap se encuentra en el punto Γ (0,0,0). La estructura de bandas muestra degeneraciones en las bandas en los caminos en la 1BZ: Γ -A y H-K- Γ -L-M, donde las bandas están doblemente degeneradas y algunas se ven degeneradas en el camino H-K. Se pueden diferenciar 2 grupos principales de bandas, la primera en el rango de energía que va desde -8.5 hasta -7.3 eV y la segunda en el rango de -4.8 a 0 eV.

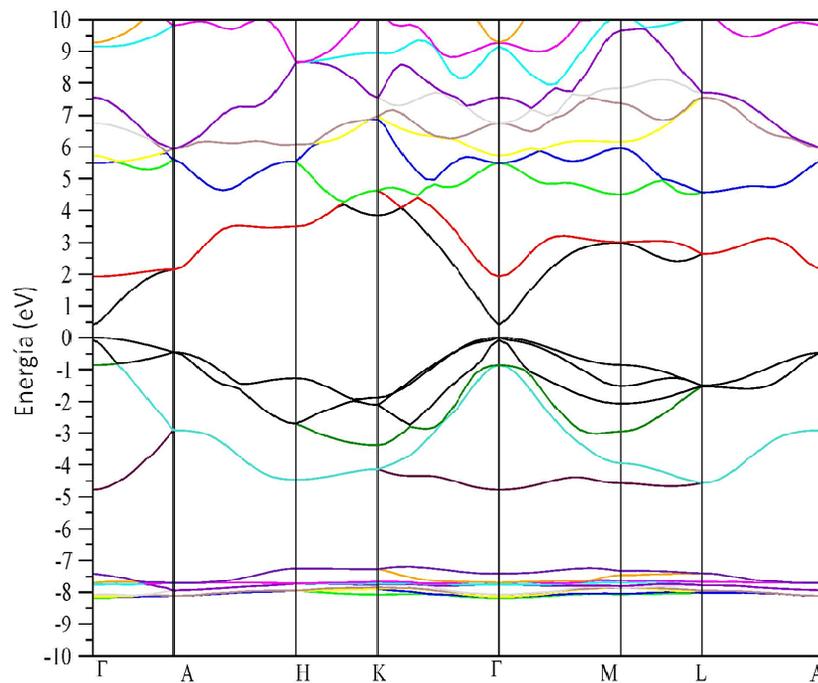


Figura 22. Estructura de bandas para el CdSe.

De la DOS se puede notar que el grupo de bandas más profundas corresponden a los orbitales s de Se principalmente (Figura 24), con una leve contribución de los d del Cd. El grupo de bandas que inicia en -8.5 eV

está compuesta casi totalmente por los orbitales d del Cd (Figura 23) el grupo superior de bandas está conformado en su mayoría por los orbitales p del Se (Figura 25).

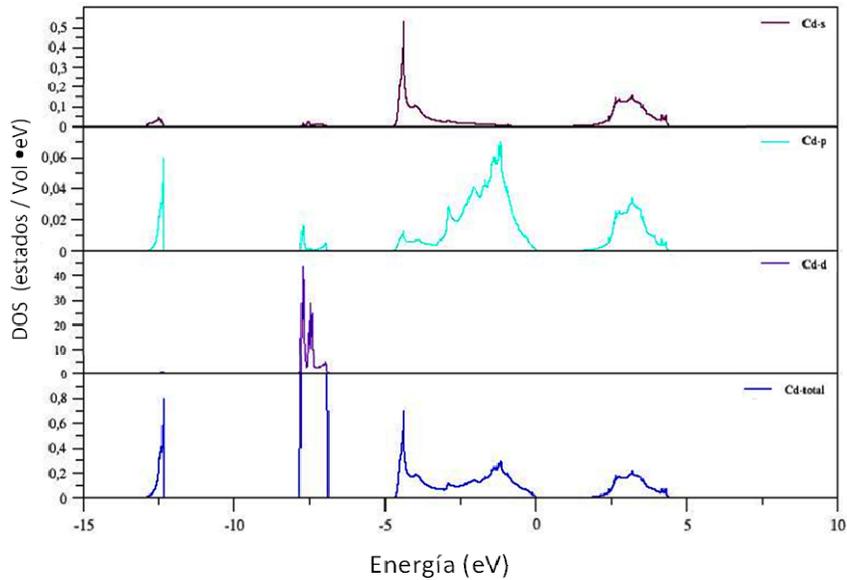


Figura 23. Densidad de estados del Cd en CdSe.

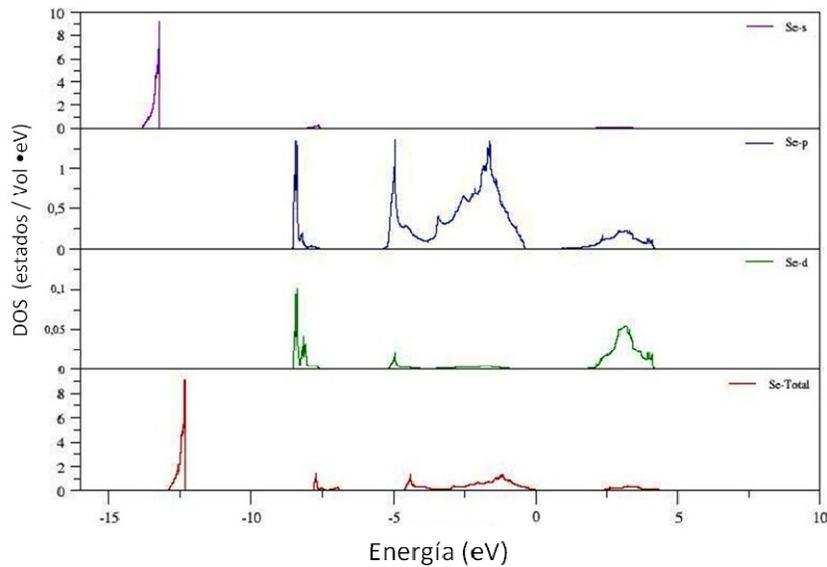


Figura 24. Densidad de estados del Se en CdSe.

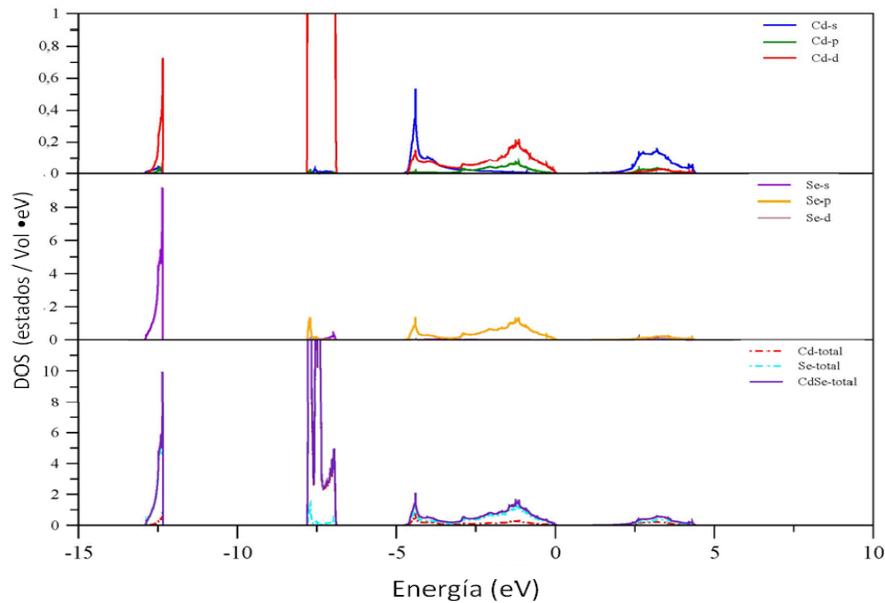


Figura 25. Densidad de estados total del CdSe.

2.3.2.6. Corrección GW de la estructura electrónica

La estructura electrónica reportada a partir de cálculos GGA con la aproximación de pseudopotenciales, subestima el valor del band gap del In_4Te_3 , In_4Se_3 y CdSe, para los que se obtuvo un E_g de 0.208 eV, 0.247 eV y 0.408 eV respectivamente.

Usando la aproximación GW de la teoría de perturbaciones incluida en el paquete de cálculo ABINIT, se calculó la corrección del gap para las primeras 4 bandas de conducción del In_4Te_3 (Figura 26), tomando un rango de la estructura de bandas entre -1 y 2.2 eV, para las primeras 3 bandas de conducción del In_4Se_3 (Figura 27), tomando rango de energía de -2 a 3.5 eV,

y por último, para las primeras 4 bandas del CdSe (Figura 28) en un rango de energía de -4.5 a 7.5 eV. En este último compuesto, se evidencia más claramente el corrimiento del gap respecto a los dos primeros compuestos, obteniéndose un E_g de 0.423eV para el In_4Te_3 y de 0.486eV para el In_4Se_3 ; estos valores son más cercanos a los E_g obtenidos experimentalmente por otros autores: 0.48eV para el In_4Te_3 [43] y 0.65eV para el In_4Se_3 [44], mientras que para el CdSe se obtuvo una corrección más significativa siendo el gap de 1.67eV.

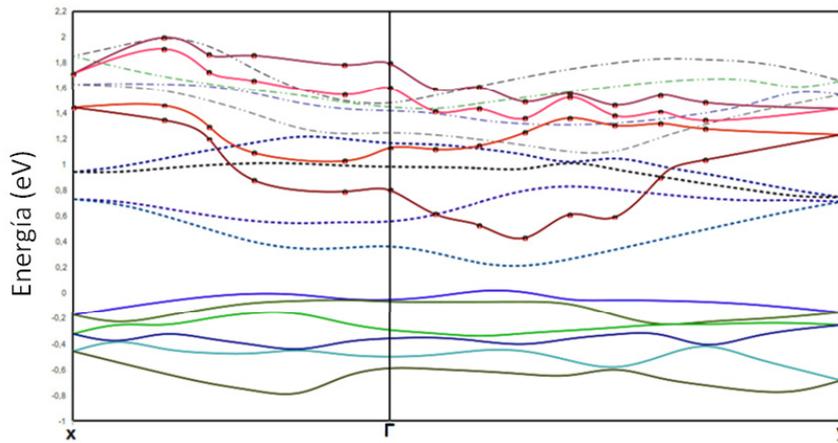


Figura 26. Corrección GW para In_4Te_3 . (Línea punteada) bandas de conducción DFT con aproximación GGA, (línea remarcada) bandas de conducción GW.

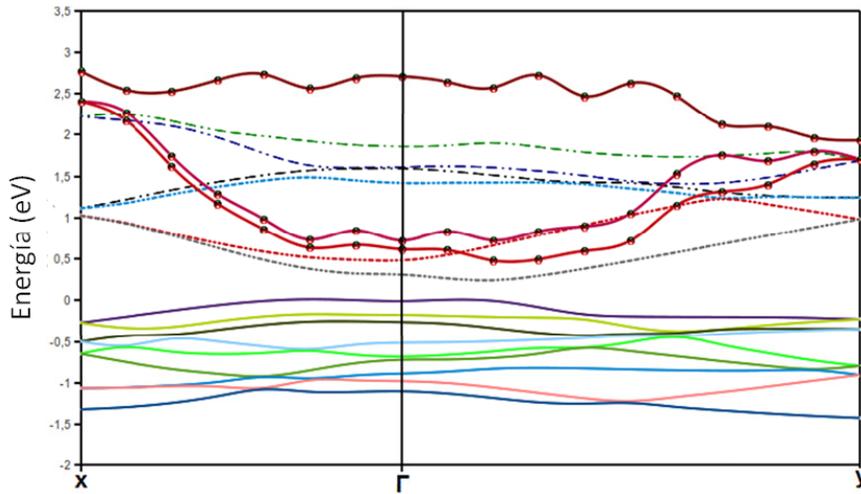


Figura 27. Corrección GW para In₄Se₃. (Línea punteada) bandas de conducción DFT con aproximación GGA, (línea remarcada) bandas de conducción GW.

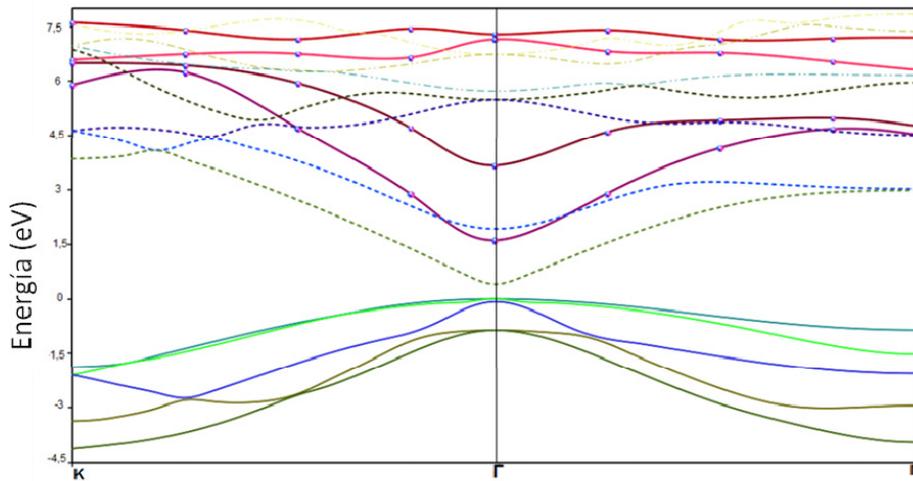


Figura 28. Corrección GW para CdSe. (Línea punteada) bandas de conducción DFT con aproximación GGA, (línea remarcada) bandas de conducción GW.

Tabla 1. Band gap presentado en este trabajo en comparación con otros autores.

	Presente trabajo		Exp.	LDA	LSDA	GGA			
	GGA-PP	GW				PBE	EV	WC	PP
In4Te3	0.208	0.423	0.29 (a) 0.48 (b) 0.28 (c) 0.48 (d)		0.12 (e)	0.17 (e)		0.13 (e)	
In4Se3	0.25	0.486	0.42 (a) 0.64 (b) 0.65 (g)	0.3 (h)	0.09 (e)	0.32 (i) 0.158 (e)	0.32 (i)	0.109 (e)	0.7 (f)
CdSe	0.41	1.67	1.98 (j) 1.83 (k) 2.26 (k) 1.92(m) 1.90 (p)	0.75 (l) 0.26 (n)	0.34 (p)	0.48 (p)	0.615 (o) 1.39 (p)		1.08 (q) 0.43 (r) 1.27 (s)

(a) [17]

(b) [19]

(c) [45]

(d) [43]

(e) [46]

(f) [13]

(g) [47]

(h) [48]

(i) [49]

(j) [23]

(k) [50]

(l) [51]

(m) [52]

(n) [53]

(o) [54]

(p) [55]

(q) [56]

(r) [57]

(s) [58]

2.3.2.7. Masa efectiva

Otro parámetro importante en semiconductores de este tipo se denomina masa efectiva del electrón o hueco. Este parámetro representa la facilidad con la que se puede acelerar un electrón o hueco a través de la red periódica bajo la acción de una fuerza exterior. Así la masa efectiva se estima mediante el ajuste de los datos de *Energía vs K* obtenidos para la estructura de bandas teniendo en cuenta la corrección GW, en direcciones próximas a Γ por interpolación cuadrática [59], ya que la relación de la energía en función de k es casi siempre de forma parabólica en estas zonas.

La masa efectiva que viene dada por:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \quad (31)$$

donde m^* = masa efectiva; \hbar =constante de Planck en J•s.

Partiendo de los datos obtenidos en el cálculo de la estructura de bandas y teniendo en cuenta la corrección GW en direcciones próximas al punto Γ , se ajustaron los datos, *Energía vs K*, para hallar la densidad de portadores tanto en la última banda de valencia como en la primera de conducción [60].

En este ajuste se utilizaron los datos de obtenidos en el cálculo la estructura de bandas teniendo en cuenta la corrección GW de la primera banda de conducción y la última de valencia, en la dirección $X-\Gamma-Y$; a partir de esto se puede relacionar la masa efectiva con la $E(k)$ (Tabla 2).

	Hole mh/m0		Electron me/m0	
	X- Γ	Γ -Y	X- Γ	Γ -Y
In ₄ Te ₃	-0.12	-0.13	0.03	0.02
In ₄ Se ₃	-0.22	0.22	0.046	0.041

Tabla 2. Densidad de portadores.

donde m^e es la masa efectiva de electrones, m^h es la masa efectiva de huecos y m^o es la masa de electrón libre= $9.10938215 \cdot 10^{-31}$ kg.

3. ESTUDIO DE PROPIEDADES OPTICAS

3.1. Propiedades ópticas de los materiales

Las propiedades ópticas se refieren a la interrelación entre un material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas de energía (fotones). Esta interacción produce una diversidad de efectos, como absorción, transmisión, reflexión, refracción y diversos comportamientos electrónicos. Al interactuar con la estructura electrónica o cristalina de un material, los fotones de una fuente externa crean varios fenómenos ópticos.

Si los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia puede ocurrir que los fotones cedan energía al material, en cuyo caso hay absorción, puede suceder también que cuando los fotones inciden sobre la superficie, estos cambien de dirección invirtiéndose el sentido de su propagación, de forma que se produce reflexión, también puede que los fotones no interactúen con la estructura electrónica del material, en ese caso ocurre la transmisión [61].

En cualquiera de estos tres casos, la velocidad de los fotones en el medio cambia; este cambio propicia la refracción. Un rayo incidente de intensidad I_0 parcialmente puede reflejarse, absorberse y transmitirse. Esta intensidad I_0 se expresa como $I_0 = I_r + I_a + I_t$, siendo I_r es la porción reflejada, I_a es la parte

absorbida e I_t es la porción transmitida a través del material.

Para determinar el comportamiento de los fotones respecto al material, es necesario conocer previamente varios factores internos de este, particularmente la energía requerida para excitar un electrón hacia un estado de energía más elevado, aspectos previamente estudiados en la estructura electrónica de los materiales. La interacción fotón - material puede producir los siguientes efectos ópticos [62]:

- Refracción. Cuando un fotón es transmitido provoca la polarización de electrones en el material y al interactuar con el material polarizado, pierde parte de su energía. La velocidad de la luz se puede relacionar con la facilidad con la que un material se polariza tanto eléctricamente (permisividad) como magnéticamente (permeabilidad). Sin embargo, los materiales ópticos no son magnéticos, por tanto la permeabilidad puede no tomarse en cuenta. Cuando el material se polariza fácilmente habrá más interacción de fotones con la estructura electrónica del mismo. Entonces, es de esperarse una relación entre el índice de refracción y la constante dieléctrica del material.
- Reflexión. Cuando un haz de fotones golpea un material, éstos interactúan con los electrones de valencia y ceden su energía. Cuando las bandas de valencia no están totalmente ocupadas,

cualquier radiación, de casi cualquier longitud de onda, excita a los electrones hacia niveles superiores de energía. Podría esperarse que, si los fotones son totalmente absorbidos, no se reflejara luz y el material aparecería de color negro. Sin embargo, cuando fotones de longitud casi idéntica vuelven a ser emitidos, mientras que los electrones excitados regresan a sus niveles inferiores de energía, ocurre la reflexión. Dado que la totalidad del espectro visible se refleja, los materiales con esta propiedad tienen un color blanco o plateado. La reflectividad R da la fracción del haz incidente que se refleja y está estrechamente relacionada con el índice de refracción. Los materiales con alto índice de refracción tienen mayor reflectividad que aquellos cuyo índice es bajo. La reflectividad y el índice de refracción varían con la longitud de onda de los fotones.

- Absorción. La porción de haz incidente que no es reflejada por el material es absorbida o transmitida a través del mismo. La fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor del material y la forma en la cual los fotones interactúan con su estructura. La absorción ocurre debido a varios mecanismos, en la dispersión de Rayleigh, el fotón interactúa con electrones en órbita y sufre una deflexión sin cambios de energía; este resultado es más significativo para átomos con alto número atómico y para fotones de baja energía. La

dispersión Compton es causada por la interacción entre electrones en órbita y fotones; así, el electrón es expulsado del átomo y, por tanto, consume parte de la energía del fotón. De nuevo, átomos con números atómicos más altos y energías de fotón menores causan mayor dispersión. El efecto fotoeléctrico se presentará cuando la energía del fotón se consuma al romperse la unión entre el electrón y su núcleo. Conforme la energía del fotón aumenta (reduciendo la longitud de onda), ocurrirá menos absorción, hasta que el fotón tenga una energía igual a la de la unión. A este nivel de energía, el coeficiente de absorción se incrementa de manera significativa. La energía o longitud de onda a la que esto ocurre se conoce como umbral de absorción.

- Emisión. Es el proceso inverso al de absorción, donde al haberse provocado la excitación del sistema y al haber pasado parte de sus electrones del estado fundamental (de baja energía) a distintos estados de energía más elevados, al cabo de un lapso de tiempo naturalmente volverán a los niveles más estables, pasando por un estado intermedio o metaestable en donde permanecen un tiempo relativamente largo (en el orden de los milisegundos), emitiendo un fotón durante esta transición del estado de alta a uno de más baja energía. La emisión puede ser espontánea o estimulada. En emisión

espontánea de radiación, los electrones excitados, cuyo período de existencia es breve y su vuelta al estado fundamental va acompañada por la emisión de un fotón, es un proceso aleatorio y la radiación tendrá distintas direcciones y fases, por lo que se genera una radiación monocromática incoherente. La emisión estimulada de radiación, se produce cuando un átomo en estado excitado, recibe un estímulo externo que lo lleva a emitir fotones y así retornar a un estado menor energía. El estímulo en cuestión proviene de un fotón, con energía similar a la diferencia entre la energía los dos estados. Los fotones que son emitidos de esta manera por el átomo estimulado poseen fase, energía y dirección similares a las del fotón externo que les dio origen.

- Transmisión. La fracción del haz que no ha sido reflejada ni absorbida se transmite a través del material. De nuevo observamos que la intensidad del haz transmitido dependerá de la longitud de onda de los fotones dentro del haz. Si sobre un material incide un haz de luz blanca y se absorben, se reflejan y se transmiten fracciones equivalentes de fotones con longitudes de onda diferentes, el haz transmitido también será de luz blanca. Pero, si los fotones de longitud de onda más larga son absorbidos en mayor proporción que los de longitud de onda más corta, la luz transmitida aparecerá del

color de la longitud de onda corta cuya absorción haya sido menor.

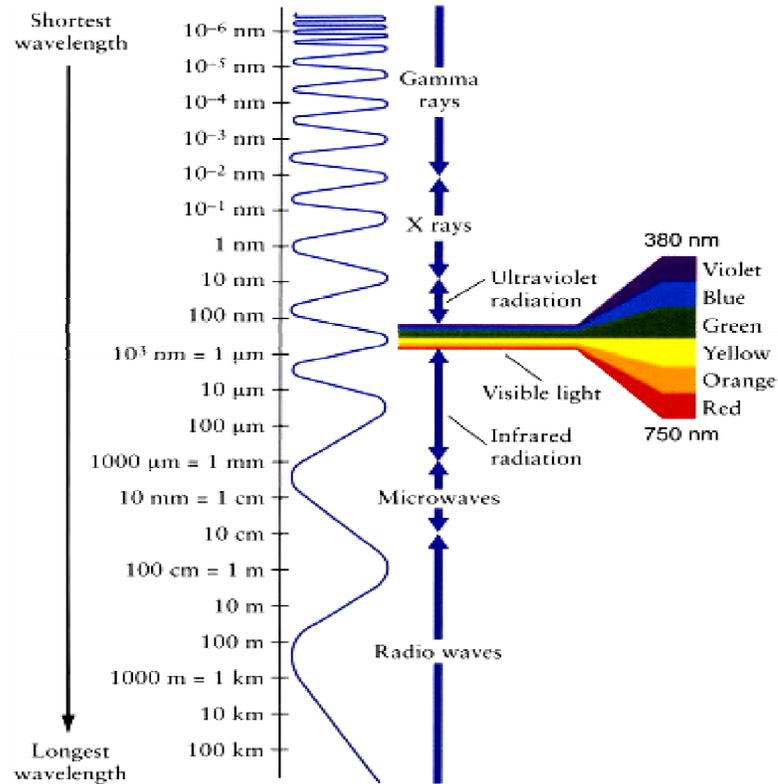


Figura 29. Espectro electromagnético[63].

Fenómenos de emisión. Un material puede emitir fotones cuya energía E está dada por $E = h\nu = hc/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz (3×10^8 cm/s) y h es la constante de Planck (6.62×10^{-14} J·s). Esta ecuación permite considerar al fotón como una partícula de energía E o como una onda con longitud de onda y frecuencia características. Dependiendo del origen de los fotones, se pueden producir radiaciones en una gran gama de longitudes de onda [64].

- Rayos Gamma. Están dados por interacciones nucleares. Los rayos gamma son fotones de energía muy elevada, emitidos durante la descomposición radiactiva de núcleos inestables de ciertos átomos. Así, la energía de los rayos gamma depende de la estructura del núcleo que los origina.
- Rayos X. Dados por interacciones en las capas internas de los electrones. Los rayos X cuya energía es ligeramente menor que la de los rayos gamma, son producidos al estimular los electrones de las capas internas del átomo. Este estímulo puede consistir en electrones de alta energía u otro rayo X. Así se emiten rayos X de espectro continuo y espectro característico. Cuando un electrón de alta energía golpea un material, al desacelerarse cede energía, que es emitida en forma de fotones. Cada vez que el electrón golpea un átomo, cede una parte adicional de su energía; cada una de estas interacciones puede ser más o menos severa, por lo que en cada ocasión el electrón cede una fracción distinta de su energía, produciendo fotones de longitudes de onda diferentes, dando lugar a un espectro continuo. Si el electrón perdiera toda su energía en un solo impacto, la longitud de onda mínima de los fotones emitidos sería el equivalente a la energía original del estímulo. Esta longitud de onda mínima se conoce como límite de longitud de onda corta. Este límite

se reduce al aumentar la energía del estímulo, lo que incrementa el número y la energía de los fotones emitidos. El estímulo también puede tener energía suficiente para excitar un electrón de un nivel inferior de energía y pasarlo a un nivel superior. El electrón excitado no es estable y a fin de restaurar el equilibrio, el nivel inferior no ocupado se llena con electrones provenientes de un nivel superior. Este es el proceso que emite un espectro característico de rayos X, que es diferente para cada tipo de átomo.

- Luminiscencia. Producida por interacciones de las capas exteriores de electrones con la radiación incidente. La luminiscencia es la conversión de radiación lumínica de una dada longitud de onda en otra de diferente longitud de onda. Ocurre cuando una radiación incidente excita electrones de la banda de valencia para sobrepasar el gap, haciéndolos llegar finalmente a la banda de conducción. Estos electrones excitados se quedan brevemente en niveles superiores de energía, y cuando regresan a la banda de valencia emiten fotones. Si la longitud de onda de estos fotones está dentro de la parte del espectro visible, aparecerá la luminiscencia.
- Diodos emisores de luz. Relacionados con la electroluminiscencia. Los diodos emisores de luz (LED) se basan en la aplicación de un voltaje externo que causa transiciones electrónicas y,

consecuentemente, electroluminiscencia. Estos dispositivos de unión p-n están diseñados de forma que E_g esté dentro del espectro de luz visible. Un voltaje aplicado al diodo en dirección de polarización directa hace que en la unión se recombinen huecos y electrones, produciéndose la emisión de fotones como consecuencia de la conservación de la energía.

- Láser. Generado por la amplificación de la luminiscencia. El láser (siglas en inglés de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, o amplificación de la luz mediante emisión estimulada de radiación), es una aplicación especial de la luminiscencia. Al calentarse un material, los electrones saltan de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando atrás huecos en la banda de valencia. Cuando un electrón vuelve a la banda de valencia recombinándose con un hueco, se produce un fotón, con energía y longitud de onda equivalentes al gap de energía. Este fotón estimula otro electrón, para que baje de la banda de conducción hacia la banda de valencia, creando un segundo fotón con longitud de onda y frecuencia idénticas y en fase con el primer fotón. Así, los fotones emitidos en el material se amplifican. La salida del láser es un haz de fotones paralelos y coherentes de una misma longitud de onda. En un

haz coherente, la naturaleza ondulatoria de los fotones está en fase, por lo que no ocurren interferencias destructivas.

- Emisión térmica. Al calentarse un material, los electrones se excitan térmicamente hasta llegar a niveles energéticos superiores, particularmente en los niveles superiores de energía, donde los electrones están débilmente unidos al núcleo. De inmediato estos regresan a sus niveles normales, liberando fotones. Conforme se incrementa la temperatura, la agitación térmica aumenta y también la máxima energía de los fotones emitidos. Se emite un espectro continuo de radiación, con una longitud de onda mínima y una distribución de intensidad dependientes de la temperatura.

3.2. Cálculo *ab-initio* de las propiedades ópticas

Las funciones dieléctricas se calculan con las autofunciones correspondientes al cálculo autoconsistente, calculando el elemento de matriz correspondiente al operador momento dipolar, que para la parte imaginaria del tensor dieléctrico complejo [65] está dado por:

$$\varepsilon_2(\omega)_{\alpha\beta} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \langle f | p_\alpha | i \rangle \langle f | p_\beta | i \rangle W_i (1 - W_f) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (32)$$

donde $\langle f | p_j | i \rangle$ es la matriz dipolar, y f, i son los estados final e inicial

respectivamente. W_i es la función de distribución de Fermi para el estado i -ésimo, y E_i es la energía del electrón en el i -ésimo estado, siendo α y β componentes en coordenadas cartesianas. El tensor dieléctrico complejo es de la forma:

$$\varepsilon(w) = \varepsilon_1(w) + i\varepsilon_2(w) = N^2 \quad (33)$$

donde las partes real e imaginaria son funciones del índice de refracción complejo N . De la parte imaginaria del tensor dieléctrico se obtiene la correspondiente parte real por medio de las relaciones de dispersión de Kramers - Kronig:

$$\varepsilon_1(w)_{\alpha\alpha} = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{w' \varepsilon_2(w')_{\alpha\alpha}}{w'^2 - w^2} dw' \quad (34)$$

El índice de refracción complejo esta dado por:

$$N(w) = n(w) + ik(w) \quad (35)$$

donde la parte real de esta magnitud representa el índice de refracción y la parte imaginaria representa el coeficiente de extinción [66]. La reflectividad R y el coeficiente de absorción α están dados por:

$$\mathfrak{R}(w) = \frac{\left| \frac{1 - N(w)_{\alpha\alpha}^*}{1 + N(w)_{\alpha\alpha}^*} \right|^2}{\left| \frac{1 - N(w)_{\alpha\alpha}^*}{1 + N(w)_{\alpha\alpha}^*} \right|^2} \quad (36)$$

$$\alpha(w)_{\alpha\alpha} = \frac{2w}{c} \left(\frac{-\varepsilon_1(w)_{\alpha\alpha} + |\varepsilon(w)_{\alpha\alpha}|}{2} \right)^{1/2} = \frac{2w}{c} k(w)_{\alpha\alpha} \quad (37)$$

3.2.1. Propiedades ópticas del In_4Te_3

Se realizaron los cálculos de propiedades ópticas del In_4Te_3 utilizando el paquete de cálculo ABINIT. Para ello, se analizó la convergencia empleando 125 y 205 puntos k , hallando que se obtiene convergencia con 125 puntos k en la 1ZB sin la inclusión de la interacción spin-orbita.

Se determinó la parte real de la función dieléctrica (Figura 30), donde se aprecia un comportamiento anisotrópico del material para energías inferiores a 1.8 eV, después de la cual se presenta un comportamiento cuasi bidimensional en la dirección xx correspondiente al eje mayor del cristal y en la dirección yy . Se pueden ver dos picos, uno a 0.5 y otro a 1.6 eV, este ultimo coincide cercanamente con los picos que se puede ver en las direcciones yy y zz , correspondiente a el eje menor del cristal.

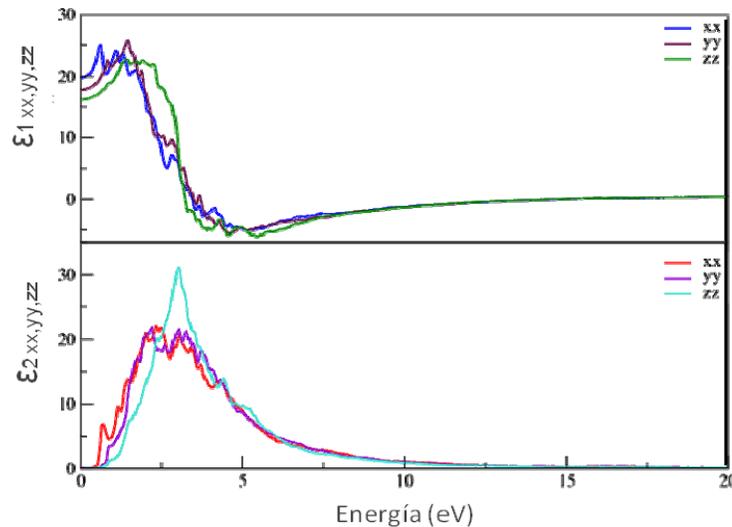


Figura 30. Función dieléctrica parte imaginaria (ϵ_2) y real (ϵ_1).

Los picos más notables encontrados en la función dieléctrica, corresponden con lo obtenido en la gráfica del índice de refracción (Figura 31), donde a partir de los 4 eV el material presenta un comportamiento isotrópico.

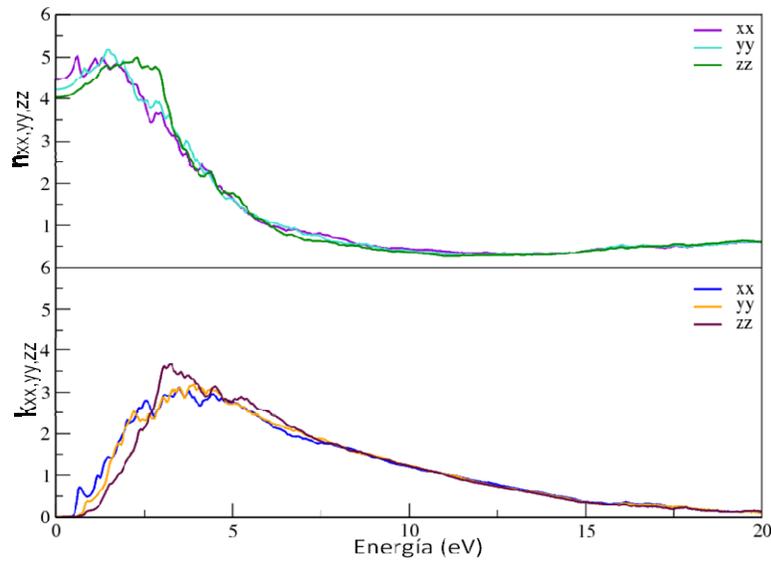


Figura 31. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k).

La parte imaginaria de la función dieléctrica presenta un borde en la dirección xx a 0.6 eV, que se ve correspondido en la gráfica de coeficiente de extinción y en el coeficiente de absorción y a su vez se refleja como un pico en la reflectividad (Figura 32), donde el comportamiento anisotrópico se mantiene hasta energías superiores a los 12 eV.

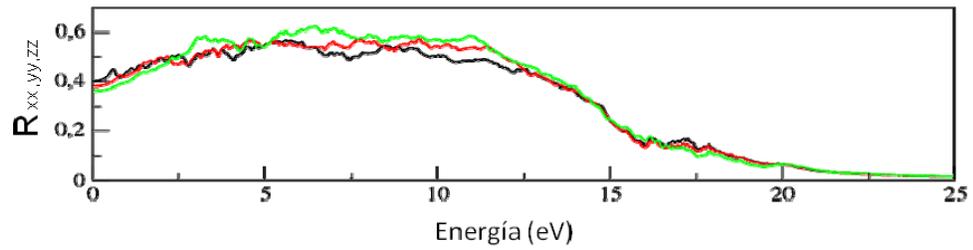


Figura 32. Reflectividad (R).

Este comportamiento se ve lógicamente correspondido en el coeficiente de extinción, la conductividad óptica y el coeficiente de absorción (Figura 33) debido a su relación matemática. Es de remarcar que este eje (zz) representa la dirección correspondiente al eje c del cristal, dirección en la cual se encuentran dispuestas las cadenas de In4 o In intersticiales dentro del cristal.

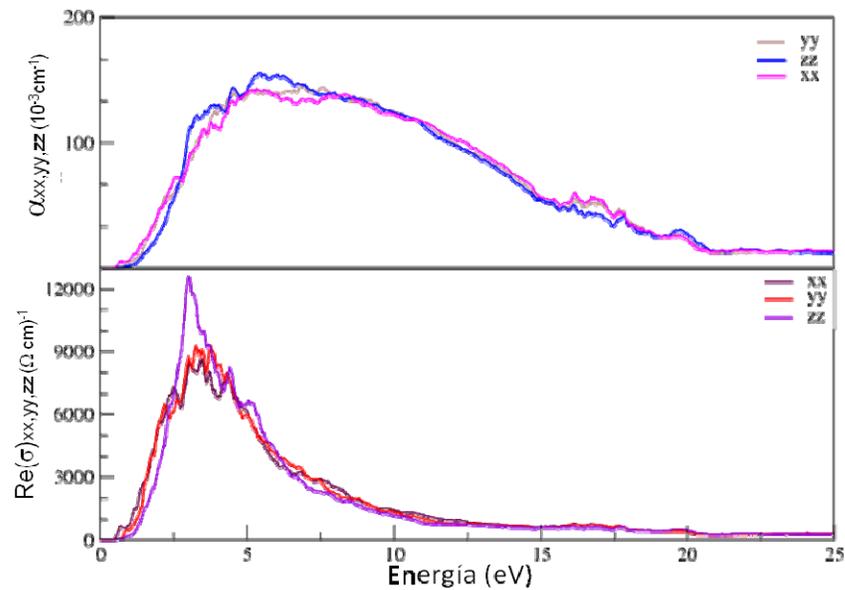


Figura 33. Coeficiente de absorción (α) y conductividad óptica (Re).

3.2.2. Propiedades ópticas del In_4Se_3

Realizamos los cálculos de propiedades ópticas mediante el paquete de cálculo WIEN2k, analizando la convergencia de las mismas realizando cálculos empleando 144, 260 y 300 puntos k , donde se obtiene convergencia con 144 puntos k en la 1ZB. Posteriormente, se analizó la influencia de la inclusión de la interacción spin-orbita en los cálculos; y se concluyó que no realiza contribuciones significativas a los resultados.

Se compararon los cálculos ópticos realizados implementando la aproximación LDA con los realizados implementando la aproximación GGA. Se encontró que la GGA ofrece una leve mejoría en el cálculo del gap respecto a la LDA. Reportamos, entonces, los cálculos del tensor dieléctrico (Figura 34) a 144 puntos k sin la inclusión de interacción spin-orbita implementando la aproximación GGA para el término de intercambio y correlación.

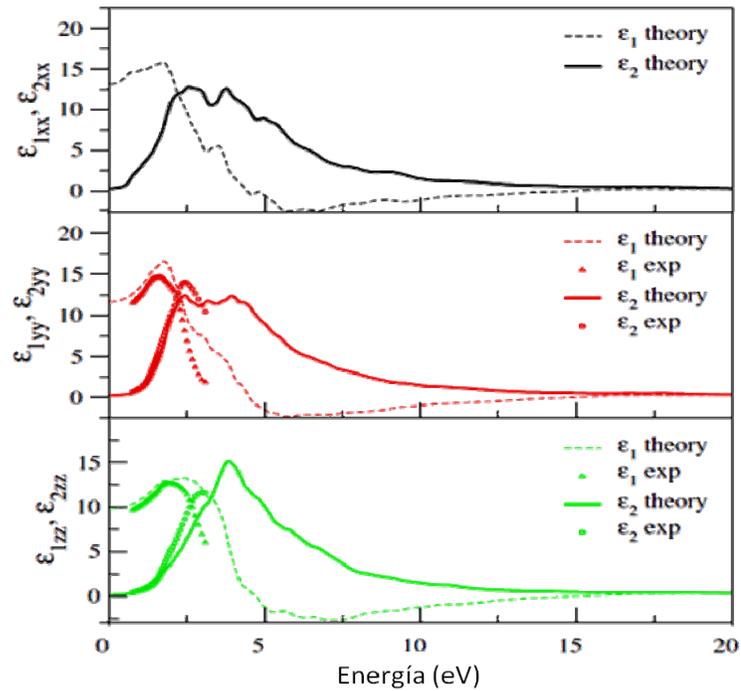


Figura 34. Función dieléctrica parte imaginaria (ϵ_2) y real (ϵ_1), comparada con resultados experimentales.

Analizando la función dieléctrica, la parte real está estrechamente relacionada con la dispersión de fotones incidentes por el material, por lo tanto lo es el índice de refracción n , y de una manera menos obvia es la reflexión, que en realidad resulta de la combinación de la absorción y dispersión; el índice de refracción y el coeficiente de extinción se presentan en la Figura 35. De hecho, ambos índices coinciden casi exactamente en el rango de 1.3 a 3.0 eV, es decir, el material es birrefringente en el infrarrojo cercano y en el visible. Se muestra, sin embargo, un comportamiento triaxial en el rango de 3.0 – 3.5 eV, rango de la luz azul al ultravioleta cercano de

onda larga (UVA). Estos datos han sido contrastados con mediciones elipsométricas las cuales muestran una excelente concordancia con los resultados teóricos hasta energías de 2.0 eV.

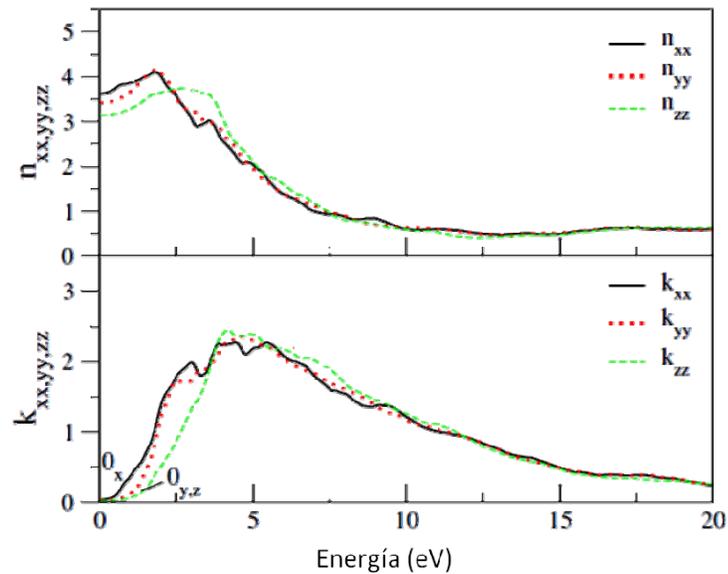


Figura 35. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k).

Es de remarcar que en la reflectividad (Figura 36) se muestra una fuerte anisotropía de las energías superiores a 7.5 eV, mientras que en las otras propiedades la anisotropía tiende a disminuir a altas energías. La reflectividad aumenta proporcionalmente con el coeficiente de extinción. La parte imaginaria de la función dieléctrica está estrechamente relacionada con el gap de energía del material, y también lo están los coeficientes de extinción, absorción y la conductividad óptica.

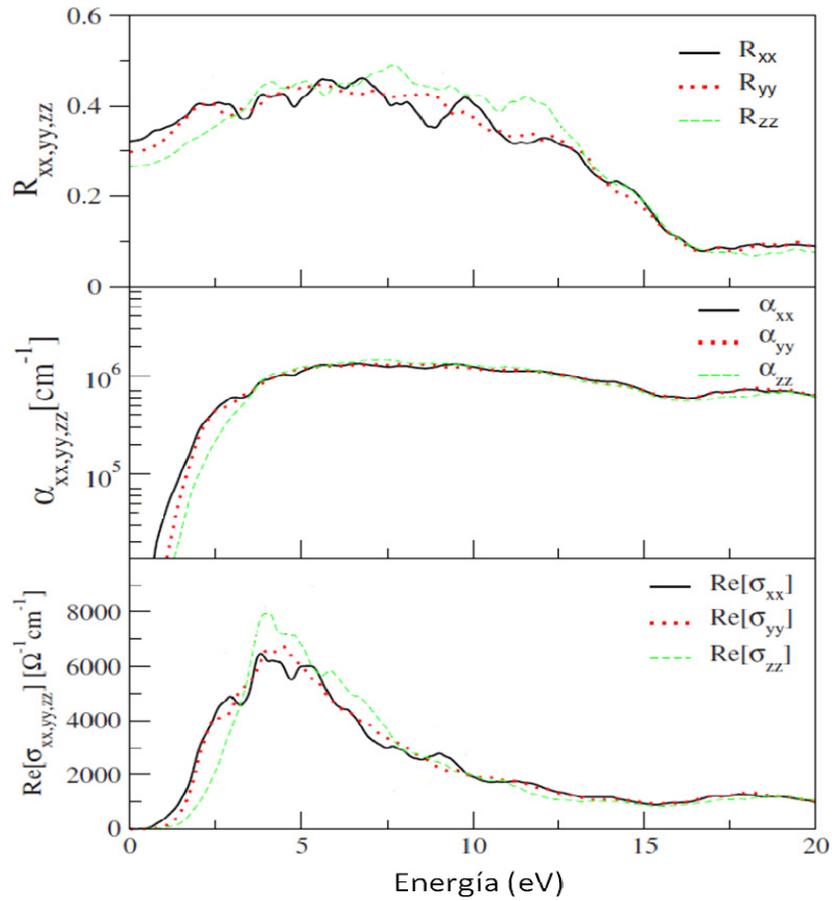


Figura 36. Reflectividad (R), coeficiente de absorción (α) y conductividad óptica (Re).

3.2.3. Propiedades ópticas del CdSe

Las propiedades ópticas del CdSe se hallaron empleando el paquete de cálculo ABINIT, analizando la convergencia empleando 84 y 112 puntos k . Se encontró que se obtiene convergencia con 84 puntos k en la 1ZB sin la inclusión de la interacción spin-orbita.

Para este compuesto se calculó la función dieléctrica (Figura 37), donde se puede notar que el CdSe presenta isotropía en dirección xx e yy en todo el rango de energía estudiado tanto en la parte real como imaginaria de la función. En la parte real se observan 2 picos A_i ; el pico más pronunciado se encuentra a 3.8 eV y el menor a 5.8 eV en las direcciones xx e yy , mientras que en la dirección zz se encuentran 2 picos levemente corridos, uno a 4 eV y otro a 5.5 eV. En la parte imaginaria se encuentran 2 picos notables B_i en todas las direcciones el primero en 4.2 eV en la dirección zz y en 4.4 eV en las direcciones xx e yy , y el segundo en 6.3 eV para xx , yy y zz .

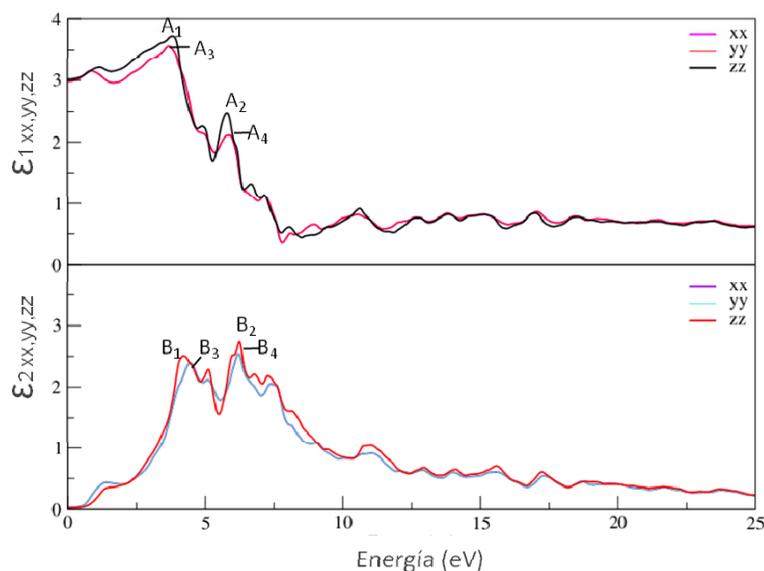


Figura 37. Función dieléctrica parte imaginaria (ϵ_2) y real (ϵ_1).

Los picos representados en la gráfica anterior de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica tienen correspondencia con la gráfica de índice de refracción y coeficiente de extinción (Figura 38), denotados por C_i y D_i

respectivamente. Los picos en curva de la parte imaginaria se ven correspondidos, además, en la reflectividad (Figura 39) debido a su relación matemática, donde sus picos están denotados por G_i ; también se puede observar que el material se comienza a comportar casi isotrópicamente después de los 20 eV.

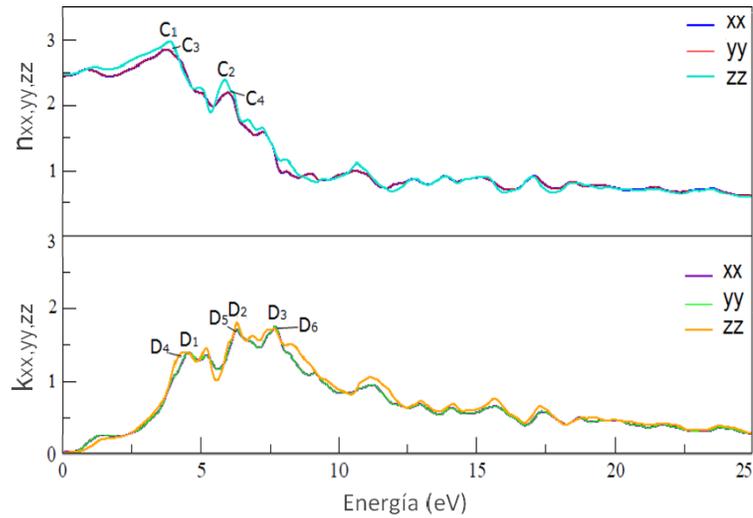


Figura 38. Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k).

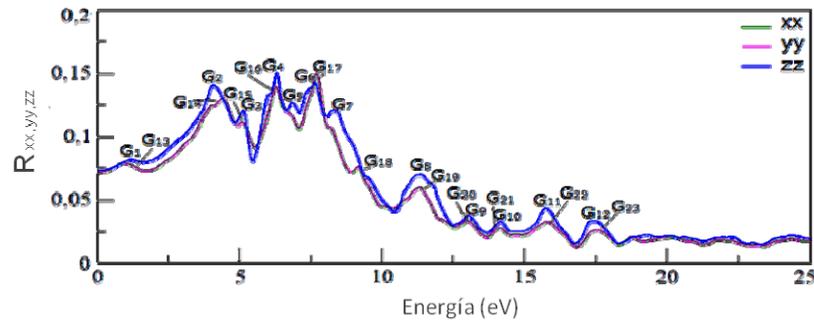


Figura 39. Reflectividad (R).

La representación de la conductividad óptica y el coeficiente de absorción

(Figura 40) guardan una estrecha coincidencia en el comportamiento y distribución de picos en el rango energético, denotados por F_i y E_i respectivamente, presentando en los dos casos picos paralelos con diferentes intensidades en las 3 direcciones. En la Tabla 3 se muestra un comparativo de la función dieléctrica calculada en este trabajo respecto a la hallada tanto teórica como experimentalmente por otros autores.

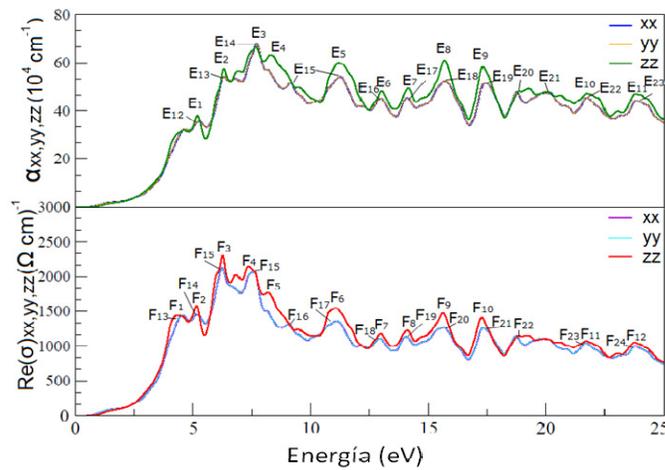


Figura 40. Coeficiente de absorción (α) y conductividad óptica (Re).

Tabla 3. Función dieléctrica presentada en este trabajo en comparación con otros autores.

pico	A ₁	A ₃	A ₂	A ₄	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄
presente trabajo	3,8	4	5,8	5,5	4,2	4,4	6,3	6,3
Experimental ^(a)						4,2		5
Excitonic ^(a)						4,4		5,7
Experimental ^(a)						4,3		8,7
GGA ^(b)		4		6,3		5,5		10
LDA ^(c)						5,5		5,3

(a)[67]

(b)[68]

(c)[69]

4. ESTUDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS

4.1. Elasticidad y piezoelectricidad

4.1.1. Elasticidad

Los sólidos están compuestos de átomos que no están en contacto rígido, estos átomos no tienen superficies duras que puedan compactarse rígidamente; sus nubes de electrones pueden ser moldeadas o deformadas por fuerzas externas. En un sólido, los átomos están unidos entre sí por fuerzas que pueden representarse de un modo muy parecido a las fuerzas de los resortes (Figura 41). Por lo tanto cada átomo en la red cristalina está en equilibrio bajo la influencia de los resortes que lo rodean; y puede necesitarse una gran fuerza para cambiar la separación, en esto se basa la idea de rigidez. También puede que en otros sólidos, donde los átomos están ordenados en filas largas, se requiera una menor fuerza; estos materiales no son fuertemente rígidos, y puede fácilmente cambiarse los espacios atómicos, a esto se debe el concepto de elasticidad [70].

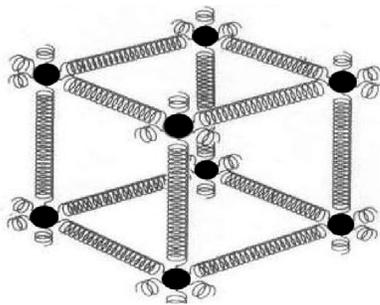


Figura 41. Representación de las fuerzas en un cristal cúbico.

Este fenómeno físico es definido por la teoría de elasticidad que estudia la respuesta de un modelo de material, llamado sólido elástico al serle aplicadas cargas o imponérsele desplazamientos superficiales. Por respuesta se entiende alguno de los siguientes campos: campo de esfuerzos, campo de deformaciones unitarias, campo de los desplazamientos, que se expresan como funciones de posición y tiempo. Los desplazamientos de partículas están referidos a estos elementos macroscópicos. Los sólidos se deforman en cierto grado al ser sometidos a fuerzas, y existe una relación entre la deformación y las fuerzas aplicadas. Después de que se produce la deformación del sólido, si se elimina la fuerza que la provoca, este tiende a recobrar su estado inicial. Todos los sólidos exhiben esta propiedad elástica.

La teoría de elasticidad es una teoría del medio continuo, que puede ser abordada también cuánticamente, donde las fuerzas internas son fuerzas atómicas, moleculares o aún entre cristales. Puede tratarse, también, de fuerzas entre elementos macroscópicos con dimensiones pequeñas en relación con aquellas típicas del sólido considerado, pero grandes en comparación con las dimensiones típicas de los cristales. Los términos deformaciones locales y desplazamientos de partículas están entonces referidos a estos elementos, tanto microscópicos como macroscópicos [71].

Desde el punto de vista microscópico la elasticidad tiene su origen en las fuerzas intermoleculares; en el sólido las moléculas ocupan posiciones que hacen mínima su energía potencial. Si se aplica una fuerza al sólido, se realiza un trabajo para alterar la posición de esas moléculas, aumentando por tanto su energía potencial. Cuando la fuerza deja de actuar, el sistema tiende a adoptar de nuevo la configuración de mínima energía potencial, siendo las fuerzas internas las encargadas de producir el reajuste necesario de las posiciones moleculares.

Los cálculos *ab-initio* aplicados a la elasticidad permiten predecir el comportamiento de materiales sometidos a tensiones y deformaciones, determinando así la viabilidad de su uso en determinadas aplicaciones. El interés en estudiar los módulos de elasticidad es debido a que son las propiedades mecánicas de los sólidos las que reflejan su reacción a ciertos factores exteriores. Estos factores en los casos más simples son acciones mecánicas (Figura 42), tales como compresiones, tracciones, flexiones, choques, torsiones, etc. La ciencia y la técnica modernas plantean continuamente la necesidad de elevar las propiedades mecánicas de los sólidos, la mayoría de las cuales depende de su estructura atómica [72].

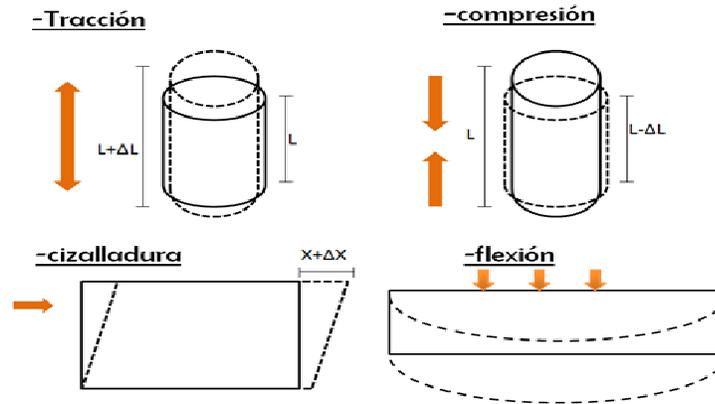


Figura 42. Esfuerzos mecánicos.

La elasticidad de los sólidos como parte de la mecánica clásica se desarrolló a partir de la época de auge de los estudios físicos y matemáticos que siguió al gran éxito de Newton al establecer las leyes del movimiento. Hooke, en su estudio sobre la “elasticidad”, obtuvo la ley que lleva su nombre, como resultado de sus trabajos para obtener un resorte que reemplazara el péndulo de los relojes. Su expresión “*Ut tensio sic vis*” (Como la tensión así es la fuerza) revela que para muchos materiales el estiramiento bajo un peso es proporcional a la fuerza, estableciendo así la noción de elasticidad lineal. Posteriormente, Bernoulli expresó esta ley en términos de la tensión y la deformación, observando que la fuerza por unidad de área o tensión que sufre un material, es una función de la elongación por unidad de longitud o deformación del mismo. A partir de esto, Euler propuso una relación lineal entre tensión y deformación por medio del llamado módulo de Young[71].

4.1.1.1. Esfuerzo de tracción y contracción

Este caso implica dos fuerzas en la misma dirección y sentidos opuestos que actúan perpendicularmente a las caras del sólido y tienden a estirarlo (tracción) o a comprimirlo (contracción). Considerando el caso de un sólido en equilibrio bajo la acción de cargas exteriores sobre cada una de las caras, esta fuerza ejercida se transmitirá a todo el sólido (Figura 43). Esta fuerza por unidad de área se denomina tensión, denotada por σ_{ij} , donde el subíndice j representa la componente de la fuerza en dirección X_j transmitida a través de la cara i (normal), entonces las componentes de la tensión serán 9 [73]. Estas componentes definen un tensor de segundo orden: σ_{ij} ($i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3$), donde $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ son las componentes normales a la tensión o tensiones normales y las demás componentes son las de corte o cizalla también denotadas con la letra τ .

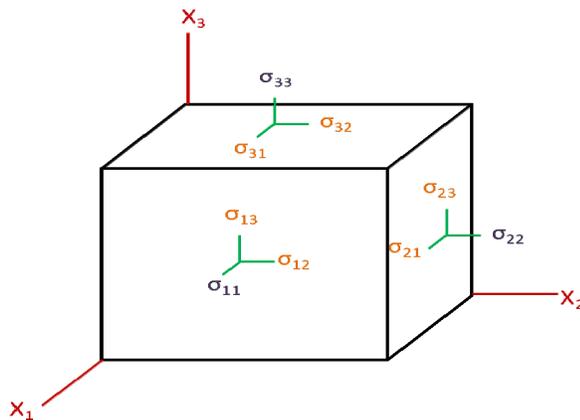


Figura 43. Componentes de la tensión sobre las caras de un cubo.

Cuando el material se encuentra en equilibrio estático, el número de componentes independientes de la tensión se reduce a seis, porque para que el par de fuerzas total alrededor del origen sea nulo debe cumplirse que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, con lo que el tensor de tensiones es simétrico.

Según la ley de Cauchy, o ley de reciprocidad de las tensiones tangenciales, los seis esfuerzos normales σ_{ij} (tres pares equilibrados) y doce esfuerzos de corte σ_{ij} (τ , seis pares equilibrados) en estado de equilibrio cumplen que $\sigma_{yx} = \sigma_{xy}$. Es decir que, en dos planos normales cualesquiera cuya intersección define una arista, las componentes de las tensiones tangenciales normales a ésta, que actúan en dichos planos, son de igual intensidad y concurren o se alejan de la arista.

Considerando una cuerda elástica unidimensional (Figura 44), cuya distancia del origen O a un punto arbitrario P de la cuerda es $OP=X$ y la distancia de P a otro punto cualquiera en la cuerda Q es $PQ=\Delta X$, se aplica una fuerza que deforma la cuerda, y los puntos P y Q se mueven a la posición P' y Q', por lo tanto $OP'=X+U$, siendo U un pequeño desplazamiento, y $P'Q'=\Delta X+ \Delta U$.

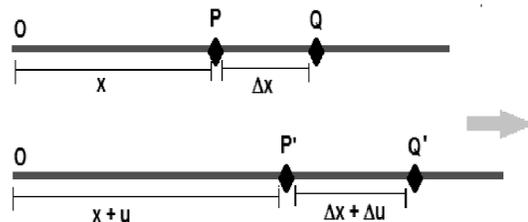


Figura 44. Deformación en una cuerda elástica.

Si se quiere describir la deformación en función del desplazamiento relativo de puntos entre sí, se define la deformación del tramo PQ como:

$$\frac{P'Q' - PQ}{PQ} = \frac{\Delta U}{\Delta x} \quad (38)$$

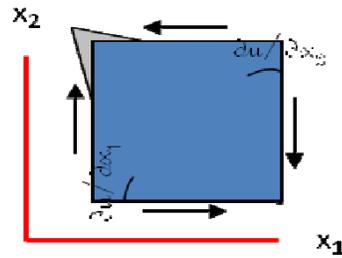
y la deformación en el punto P será, entonces:

$$\mathbf{e} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta x} = \frac{\partial U}{\partial x} \quad (39)$$

Análogamente, en el caso de un punto en un sólido, si u_i representa el desplazamiento del punto x_j al deformar el cuerpo, podemos definir en este caso un tensor $[e_{ij}]$ cuyas componentes son:

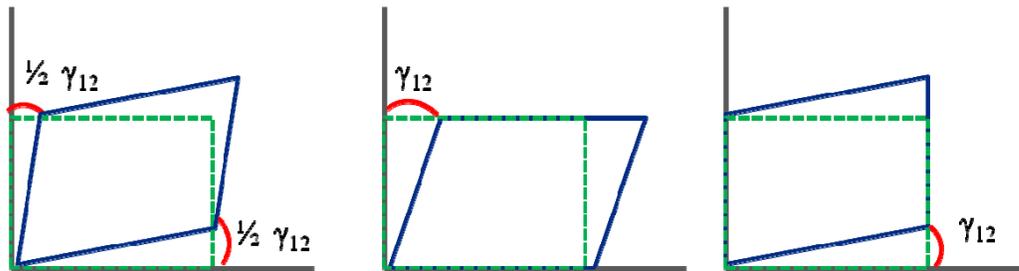
$$e_{ij} = \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (40)$$

donde e_{ij} son cantidades adimensionales pequeñas comparadas con la unidad. El significado de estas componentes es: e_{ii} es un alargamiento por unidad de longitud paralelo al eje X_i . la rotación alrededor de X_k hacia X_i de un elemento lineal paralelo a X_j es e_{ij} . Estos desplazamientos se asocian a deformaciones unitarias tanto directas o longitudinales (en la dirección de cada eje) como de corte o angulares.



$$\gamma_{12} = \frac{\partial u}{\partial x_1} + \frac{\partial u}{\partial x_2} \quad (41)$$

Para un elemento tridimensional se pueden definir, en forma análoga, las deformaciones angulares:



$$\gamma_{ij} = \frac{\partial u}{\partial x_i} + \frac{\partial u}{\partial x_j} \quad (42)$$

Entonces, las deformaciones tangenciales quedan definidas como:

$$e_{ij} = \frac{\gamma_{ij}}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x_i} + \frac{\partial u}{\partial x_j} \right) \quad (43)$$

Asumiendo pequeñas deformaciones, condición necesaria para poder asegurar que existe una relación lineal entre los desplazamientos y la

deformación, podemos representar el tensor de deformaciones infinitesimales como:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{ij} + \mathbf{e}_{ji}) \quad (44)$$

Entonces, se define como tensor de deformación:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{e}_{11} & \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{12} + \mathbf{e}_{21}) & \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{13} + \mathbf{e}_{31}) \\ \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{21} + \mathbf{e}_{12}) & \mathbf{e}_{22} & \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{23} + \mathbf{e}_{32}) \\ \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{31} + \mathbf{e}_{13}) & \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{32} + \mathbf{e}_{23}) & \mathbf{e}_{33} \end{bmatrix} \quad (45)$$

Este también es un tensor simétrico, donde las componentes ε_{ii} son deformaciones axiales y las ε_{ij} ($i \neq j$) son deformaciones de cizalla [74, 75].

La deformación es la respuesta del cristal a un estímulo. El estímulo puede ser una tensión (elasticidad) o un campo eléctrico (piezoelectricidad). En ambos casos las magnitudes y direcciones de las deformaciones principales están determinadas por la magnitud y orientación del estímulo, así como por las propiedades físicas y simetría del cristal.

Al someter el sólido a una tensión, se deforma, pero recuperará su forma original si dicha tensión está por debajo de un cierto valor o límite elástico, que depende de la naturaleza del material. Para tensiones lo suficientemente

pequeñas es válida la ley de Hooke, según la cual la deformación producida es directamente proporcional a la tensión aplicada [72].

La Ley de Hooke define una constante característica del material que se denomina módulo de Young o módulo de elasticidad. El módulo de elasticidad relaciona en forma lineal la fuerza por unidad de área F/A con la deformación producida $\Delta L/L_0$; esta relación solo es válida en la zona de proporcionalidad, donde, el cociente F/A se denomina esfuerzo (stress) dado por el tensor de tensiones y el cociente $\Delta L/L_0$ se denomina deformación unitaria (strain) y está dado por el tensor de deformaciones; es decir, las componentes del tensor deformación son funciones lineales de las componentes del tensor de la tensión (donde por convención en la notación, índices repetidos significa suma sobre ellos):

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (46)$$

donde S_{ijkl} son las constantes elásticas. Se puede reescribir esta ecuación y expresar la tensión en función de la deformación:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (47)$$

donde C_{ijkl} son las constantes de rigidez elásticas o módulos de elasticidad, este es un tensor de cuarto orden, por lo que en principio hay 81 módulos de

elasticidad [74], pero la simetría entre los índices i y j , y entre k y l ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) hace que solamente haya 36 C_{ijkl} independientes:

$$C_{ijkl} = C_{jikl}; C_{ijkl} = C_{ijlk} \quad (48)$$

Estas constantes se suelen trabajar en notación de Voigth, y su equivalencia con la notación tensorial es [75]:

Notación tensorial	11	22	33	23,32	13,31	12,21
Notación matricial	1	2	3	4	5	6

Tabla 4. Equivalencia notación de Voigth y notación tensorial.

Es decir que $C_{ijkl} = C_{mn}$ ($i, j, k, l = 1, 2, 3; m, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$); la ley de Hooke toma entonces la forma:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, \dots, 6) \quad (49)$$

También se puede demostrar estudiando la energía elástica para cada una de las tensiones y deformaciones, que existe simetría entre los índices i y j , con lo que $C_{ij} = C_{ji}$, por lo que el número de módulos de elasticidad independientes nunca será mayor que 21. Si el cristal tiene elementos de simetría este número se reduce todavía más.

Por ejemplo, para un sistema cúbico, haciendo coincidir los ejes coordenados con los tres ejes cuaternarios del cristal, debido a la simetría

tetragonal el número de componentes de C_{ij} independientes y no nulos es como máximo seis. Si además nos fijamos en las rotaciones de 90° alrededor de los ejes, solo quedarán 3 módulos de elasticidad distintos no nulos: C_{11} , C_{12} y C_{44} , con lo que la matriz de los módulos de elasticidad para un cristal cúbico queda:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (49)$$

Según lo anterior, en el caso de las deformaciones por tracción al actuar directamente el esfuerzo, por ejemplo en la dirección X [74, 75], se produce una deformación unitaria (directa) en la misma dirección obedeciendo la relación lineal establecida por Hooke mediante el módulo de young E o módulo de elasticidad longitudinal. Debido a lo anterior, se produce una contracción en el sentido transversal Y (que también ocurrirá en Z) cuantificada mediante la relación de Poisson:

$$\varepsilon_y = -\nu\varepsilon_x = -\nu\frac{\sigma_x}{E} \quad (50)$$

donde ν es el coeficiente de Poisson. En el caso tridimensional, el efecto se extiende en todas las direcciones, conduciendo a las expresiones:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu\sigma_y - \nu\sigma_z) \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E}(-\nu\sigma_x + \sigma_y - \nu\sigma_z) \quad (51) \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E}(-\nu\sigma_x - \nu\sigma_y + \sigma_z)\end{aligned}$$

Para el caso de esfuerzos y deformaciones unitarias de corte, siendo G el módulo de corte o módulo de elasticidad transversal [76]:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} = \frac{\tau_{ij}}{2\varepsilon_{ij}} \quad (52)$$

donde τ_{ij} , ε_{ij} son respectivamente la tensión tangencial y la deformación tangencial sobre el plano formado por los ejes X_i y X_j , estos coeficientes se pueden reaccionar por el teorema de Rivlin-Ericksen:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{xx} &= \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu\sigma_y - \nu\sigma_z + \alpha\Delta T) & \varepsilon_{xy} &= \frac{(1+\nu)}{E}\sigma_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{2G} \\ \varepsilon_{yy} &= \frac{1}{E}(-\nu\sigma_x + \sigma_y - \nu\sigma_z + \alpha\Delta T) & \varepsilon_{yz} &= \frac{(1+\nu)}{E}\sigma_{yz} = \frac{\sigma_{yz}}{2G} \quad (53) \\ \varepsilon_{zz} &= \frac{1}{E}(-\nu\sigma_x - \nu\sigma_y + \sigma_z + \alpha\Delta T) & \varepsilon_{xz} &= \frac{(1+\nu)}{E}\sigma_{xz} = \frac{\sigma_{xz}}{2G}\end{aligned}$$

Siendo α el coeficiente de temperatura, definida como una propiedad intensiva de los materiales, que es función de la resistencia eléctrica y la temperatura.

4.1.1.2. Esfuerzo de compresión volumétrica

Cuando se somete al cuerpo a una presión uniforme en todas sus caras, éste tiende a comprimirse. En este caso, la deformación será la variación relativa de volumen, y la ley de Hooke queda:

$$\Delta P = -B \frac{\Delta V}{V} \quad (54)$$

donde P es la presión y V el volumen del sistema y B el módulo de bulk que corresponde a la compresibilidad del material. El signo menos se introduce porque el volumen disminuye al aumentar la presión.

Una de las propiedades mecánicas más utilizadas para el cálculo asociado a materiales es el módulo de bulk, que muestra principalmente la capacidad de restitución de un sólido sometido a presión hidrostática. También conocido como módulo de incompresibilidad, el módulo de bulk viene dado por:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (55)$$

Murnaghan derivó una ecuación de estado en relación a este módulo. La misma fue mejorada junto a Birch en 1947 [77, 78]. Esta ecuación está dada por:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\frac{V_0^{2/3}}{V} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\frac{V_0^{2/3}}{V} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \frac{V_0^{2/3}}{V} \right] \right\} \quad (56)$$

donde V_0 es el volumen de referencia, V es el volumen deformado, E es la energía del sistema, B_0' es un parámetro de ajuste y B_0 es el modulo de bulk.

4.1.1.3. Anisotropía Elástica

Un material es más elástico cuanto menor sea su módulo de elasticidad. En los sólidos reales, los coeficientes de elasticidad pueden depender también de la dirección en que es aplicado el esfuerzo, por lo tanto son elásticamente anisótropos.

Los materiales elásticos lineales anisótropos se caracterizan por presentar diferentes valores de las constantes elásticas según la dirección en la que se aplican las fuerzas. En general, en un material anisótropo al aplicar esfuerzos tangentes a una superficie, aparecen deformaciones normales a ésta. Eso significa que los modos transversales y longitudinales no están desacoplados. Por esa razón, los conceptos de módulo de elasticidad longitudinal y módulo de elasticidad transversal no se pueden generalizar adecuadamente en todos los casos.

Para estos materiales, de los 36 elementos que tiene la matriz de elasticidad C , el número de elementos distintos de cero y linealmente independientes dependerá del grado de anisotropía del material. Si se considera el material

totalmente anisótropo, tendrá 21 elementos distintos C_{ij} (la matriz es simétrica, $C_{ij} = C_{ji}$).

Si la estructura del material define algún tipo de simetría elástica, muchos de estos elementos se anulan, y otros son combinación lineal de los ya existentes. Entre las dos situaciones extremas, correspondientes a un material completamente isótropo elástico o anisótropo elástico; existen muchas situaciones intermedias en las que el material sólo presenta simetría elástica en determinadas direcciones, como es el caso de la isotropía transversal o la ortotropía, siendo casos particulares de material anisótropo donde sí se puede hablar de módulos de elasticidad longitudinales y transversales.

La matriz de rigidez en ambos casos queda reducida de la siguiente forma [79]:

- Ortotropía. El material presenta tres planos de simetría elástica, quedando la matriz de rigidez elástica como:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (57)$$

Mediante los C_{ij} se determinan los módulos de Young, coeficiente de Poisson y módulos de elasticidad transversal; en este caso los modos transversales y longitudinales de deformación están desacoplados. Ello permite identificar claramente módulos de elasticidad transversal y módulos de elasticidad longitudinal.

Para un material ortótropo general pueden definirse tres módulos de elasticidad longitudinales básicos E_x , E_y , E_z , los coeficientes de Poisson ν_{xy} , ν_{xz} , ν_{yz} , y los módulos de elasticidad transversal G_{xy} , G_{xz} , y G_{yz} . Por lo tanto, para definir este modelo se necesita determinar nueve constantes independientes definidas como:

$$G_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{2\varepsilon_{xy}}$$

$$G_{xz} = \frac{\sigma_{xz}}{2\varepsilon_{xz}} \quad (58)$$

$$G_{yz} = \frac{\sigma_{yz}}{2\varepsilon_{yz}}$$

El coeficiente de Poisson aparente puede expresarse en función de los coeficientes de Poisson asociados a tres direcciones mutuamente perpendiculares:

$$\frac{\nu_{yx}}{E_y} = \frac{\nu_{xy}}{E_x}$$

$$\frac{\nu_{zx}}{E_z} = \frac{\nu_{xz}}{E_x} \quad (59)$$

$$\frac{\nu_{yz}}{E_y} = \frac{\nu_{zy}}{E_z}$$

- Isotropía transversal. El material presenta un eje de simetría elástica y la matriz de rigidez elástica queda de la forma:

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{bmatrix} \quad (60)$$

Los C_{ij} se determinan mediante los módulos de Young $E_x=E_y$ (transversal) y E_z (longitudinal), los coeficientes de Poisson ν_{xy} y $\nu_{xz}=\nu_{yz}$, y el módulo de elasticidad transversal $G_{xz}=G_{yz}$. En este modelo se necesitan solamente cinco constantes independientes del material.

4.1.2. Piezoelectricidad

El efecto piezoeléctrico fue descubierto por Pierre y Jacques Curie en 1880, el cual se presenta en ciertos materiales que tienen la propiedad de generar un campo eléctrico cuando se someten a variaciones mecánicas externas. La polaridad del campo eléctrico generado depende de la dirección de la fuerza mecánica aplicada, este es el efecto piezoeléctrico directo [80].

En algunos cristales, al solidificarse alrededor de la temperatura de Curie en presencia de un campo eléctrico externo, los dipolos tienden a alinearse en la dirección paralela al campo externo. Si este cristal es comprimido, la red cristalina tiende a distorsionarse, introduciendo cambios en el momento dipolar del cristal (efecto piezoeléctrico directo). El rango de tensión aplicado será específico al material, y el cambio en el momento dipolar es lineal y reversible. Al aplicar una tensión mecánica cambia la polarización eléctrica del material, generándose un campo eléctrico (aparición de cargas en las superficies del material). La tensión mecánica cambia el centro de gravedad de cargas negativas y positivas, produciendo un cambio en el momento dipolar.

Por otro lado, los materiales piezoeléctricos presentan un efecto piezoeléctrico inverso, el cual se caracteriza por la generación de una deformación mecánica variable cuando es sometido a un campo eléctrico

variable. En el efecto inverso, cuando la amplitud y frecuencia del campo eléctrico aplicado tiene unas características adecuadas, de acuerdo a las propiedades y geometría del cristal, éste oscilará mecánicamente en modo resonante.

Muchos materiales después de ser calentados se vuelven isotrópicos y no exhibirán efecto piezoeléctrico con una orientación aleatoria. Pero algunos pueden hacerse piezoeléctricos en una determinada dirección con un tratamiento de polarización, exponiéndolos a un fuerte campo eléctrico.

La piezoelectricidad es entendida como la interacción electromecánica entre el estado mecánico y eléctrico en un cristal sin centro de simetría. El efecto piezoeléctrico inverso (la deformación de un material debida a un campo eléctrico) fue predicho por Lippman en 1881. La formulación teórica de la piezoelectricidad fue completada por Woldemar Voigt en 1894 [81]. Voigt determinó las clases cristalinas que pueden mostrar propiedades piezoeléctricas, y qué coeficientes piezoeléctricos resultan nulos en cada simetría, pues de las 32 clases o grupos puntuales, sólo veinte, las que cumplen ciertos requisitos de asimetría, exhiben el efecto piezoeléctrico (1, 2, 222, mm2, m, 4, -4, 422, 4mm, -42m, 3, 32, 3m, 6, -6, 622, 6mm, -62m, 23, -43m).

Los materiales conductores y los de un alto grado de simetría no pueden ser piezoeléctricos. Así, la piezoelectricidad se presenta solamente en cristales que carecen de centro de inversión, porque la aplicación de una tensión mecánica sobre una celda cristalina centrosimétrica no genera ningún momento eléctrico resultante (Tabla 5). La existencia de un centro de simetría provoca que se compensen los desplazamientos relativos y que, en consecuencia, no se defina ninguna dirección de polarización.

polarity	Centro symmetry	Cristal Classes										
		Cubic		Hexagonal		Tetragonal		Rhombohedral		Otrho-rhombic	Mono-clinic	Ticlinic
Non polar	O (11)	m3 m O _h	m3 T _h	6/mmm D _{6h}	6/m C _{6h}	4/mmm D _{4h}	4/m C _{4h}	$\bar{3}m$ D _{3d}	$\bar{3}$ C _{3i}	mmm D _{2h}	2/m C _{2h}	T C _i
	X (21)	43 2 O	23 T	622 D ₆	$\bar{6}$ C _{3h}	422 D ₄	$\bar{4}$ S ₄	32 D ₃		222 D ₂		
Polar		$\bar{4}3$ m T _d		$\bar{6}m2$ D _{3h}		$\bar{4}2m$ D _{2d}				2mm C _{2v}	2 C ₂ m C _s	I C _i

Tabla 5. Grupos Centro simétricos (línea negra) y no centro simétricos (línea roja).

4.1.2.1. El efecto piezoeléctrico

El comportamiento piezoeléctrico está ligado al reacomodamiento, de partículas cargadas eléctricamente, durante la deformación. Cuando existen partículas cargadas en igual magnitud q y distinto signo, separadas por una distancia l , se produce un momento dipolar dado por $p=ql$. La polarización P_s

está definida como el momento dipolar por unidad de volumen. Si no existe momento dipolar resultante, el cristal es no polar ($P_s = 0$). Cuando el cristal es deformado, la distancia entre los centroides de las cargas positivas y negativas puede variar de forma tal que un cristal no polar en estado no deformado puede convertirse en polar en estado deformado. Si existe un momento dipolar resultante, existe un campo eléctrico en el cristal paralelo al vector que conecta los dos centroides.

Cuando el material es traccionado y deformado, el campo eléctrico resultante se manifiesta como un diferencial de potencial entre los electrodos. La relación entre la intensidad del campo eléctrico E y el voltaje V es:

$$E = -\nabla V \quad (61)$$

Si se aplica una tensión mecánica σ a un cristal piezoeléctrico, si P simboliza el vector momento eléctrico por unidad de volumen o vector polarización eléctrica, la relación entre σ y P que resulta del efecto piezoeléctrico directo tiene la forma:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{ik} \quad (62)$$

donde d_{ijk} , un tensor de orden tres, son los coeficientes piezoeléctricos de carga. Los componentes del tensor de orden dos σ_{ij} son simétricos, así como los d_{ijk} en j y k . Esta equivalencia, $d_{ijk} = d_{ikj}$, se puede demostrar por la

simetría del tensor de deformación ε_{ij} y la ecuación del efecto piezoeléctrico inverso que relaciona la intensidad de campo eléctrico aplicado y los componentes del tensor de deformación:

$$\varepsilon_{ij} = d_{ijk} E_k \quad (63)$$

donde E_k es la intensidad del campo eléctrico. Por convención de notación las relaciones que describen el efecto piezoeléctrico directo e inverso se reescriben:

$$P_i = d_{ij} \sigma_j \quad ; \quad \varepsilon_i = d_{ij} E_i \quad (64)$$

Por ejemplo, el coeficiente d_{31} cuantifica tanto la polarización que aparece en la dirección 3 por la aplicación de una tensión mecánica a lo largo del eje 1, así como la deformación en la dirección 1 consecuencia de la acción de un campo en la dirección 3. Los coeficientes piezoeléctricos se agrupan en la siguiente matriz:

$$\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \\ d_{41} & d_{42} & d_{43} \\ d_{51} & d_{52} & d_{53} \\ d_{61} & d_{62} & d_{63} \end{bmatrix} \quad (65)$$

Esta matriz puede simplificarse aún más para alguna de las clases cristalinas. Para las de mayor grado de simetría se anula alguno de los

términos, mientras que las clases menos simétricas, como el sistema triclínico, mantienen los 18 términos independientes.

Los coeficientes piezoeléctricos de carga se expresan en unidades de CN^{-1} o mV^{-1} . Sus valores se sitúan en los órdenes de 10^{-12} a 10^{-10} , por lo que en el efecto directo las cargas eléctricas generadas son pequeñas, y los voltajes creados grandes, y en el efecto inverso los desplazamientos obtenidos son pequeños pero la fuerza que llega a ejercer el piezoeléctrico es significativa. Los coeficientes piezoeléctricos describen la respuesta del material en las distintas direcciones, para excitaciones estacionarias o alternas de frecuencia inferior a las frecuencias de resonancia, que están determinadas por la geometría.

El efecto piezoeléctrico puede ser expresado en término de relaciones constitutivas. Las relaciones constitutivas básicas son lineales. Es conveniente expresar las deformaciones mecánicas y los desplazamientos eléctricos como variables independientes, obteniendo relaciones constitutivas que se corresponden una a una con los efectos piezoeléctricos inverso y directo. La forma estándar de escribir estas relaciones es:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ijkl}^E \sigma_{kl} + d_{ijk} E_k \quad (66)$$

$$D_i = d_{ijk} \sigma_{kl} + \varepsilon_{ik}^T E_k \quad (67)$$

donde \mathcal{E}_{ij} es el tensor de deformación mecánica, \mathcal{E}_{ijkl}^E es el tensor de flexibilidad a campo eléctrico constante, σ_{kl} es el tensor de tensión mecánica, d_{ijk} es el tensor de acoplamiento electromecánico que contiene los coeficientes de deformación piezoeléctrica, E_k es el vector de campo eléctrico, D_i es el vector de desplazamiento eléctrico y ϵ_{ik}^T es el tensor de permitividad a tensión mecánica constante [82]; la ecuación (66) está asociada al efecto piezoeléctrico inverso y la ecuación (67) al efecto directo.

4.2. Calculo de propiedades mecánicas

4.2.1. Calculo del módulo de bulk

El cálculo del módulo de bulk o módulo de incompresibilidad es uno de los parámetros más importantes para describir el comportamiento físico de un material. El mismo mide el grado de rigidez o la energía necesaria para producir una deformación volumétrica. El módulo de incompresibilidad refleja características importantes de los enlaces en el material y, en muchos casos, se utiliza como indicador de la resistencia del material y la dureza.

La ecuación de Birch-Murnaghan [77] describe la energía en función del volumen del sólido, y permite ajustar los resultados obtenidos mediante el cálculo de la energía del sistema a diferentes variaciones de volumen para así obtener el valor del módulo de bulk [83]. Una determinación precisa de la

resistencia del material y la dureza es un cálculo extenso, que incluye un análisis de los parámetros de elasticidad, deformación plástica y de datos sobre las longitudes de los enlaces, etc.

Para encontrar el módulo de bulk del In_4Te_3 , In_4Se_3 y CdSe se utilizó un ajuste entre los resultados de varias simulaciones, mediante métodos ab-initio basados en la DFT, en las que hallamos diferentes valores de volumen y energía, calculando la energía para diferentes variaciones de volumen desde -6% hasta +6%. Estos datos se ajustaron por medio de la ecuación de Birch-Murnaghan (56) para el In_4Te_3 (Figura 45), el In_4Se_3 (Figura 46) y el CdSe (Figura 47), obteniéndose un módulo de bulk para el In_4Te_3 de 165.55 GPa, para el In_4Se_3 de 138.21 GPa y para el CdSe de 47 GPa, para este último, el resultado obtenido guarda concordancia con resultados obtenidos por otros autores utilizando el método LAPW y la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [53], donde se reporta un modulo de 53.6 GPa y empleando la aproximación LDA [56] se reporta un modulo de 65.12 GPa y un valor experimental de 53 GPa.

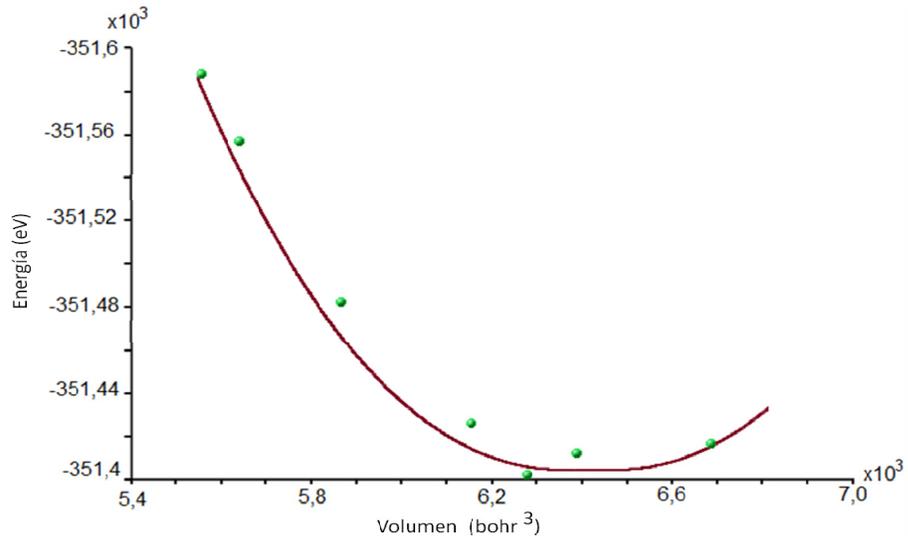


Figura 45. Grafica Energía Vs Volumen In₄Te₃.

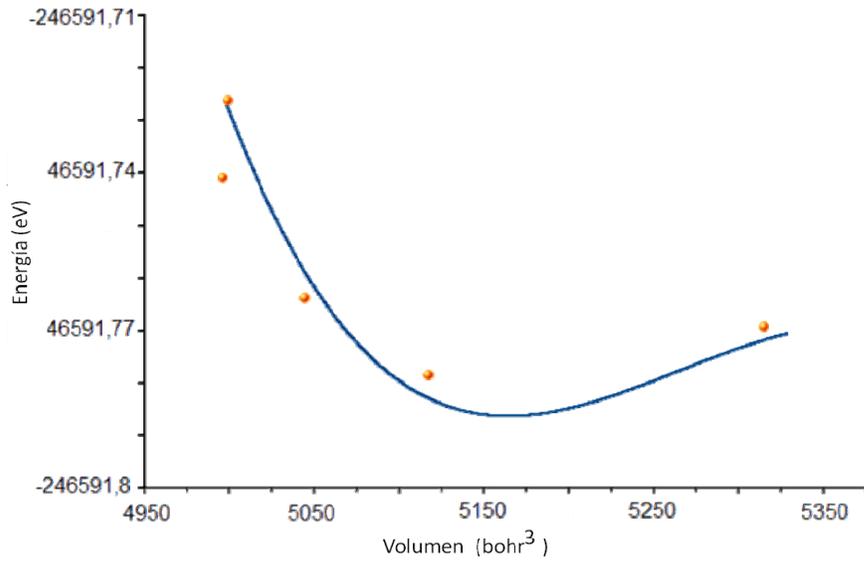


Figura 46. Grafica Energía Vs Volumen In₄Se₃.

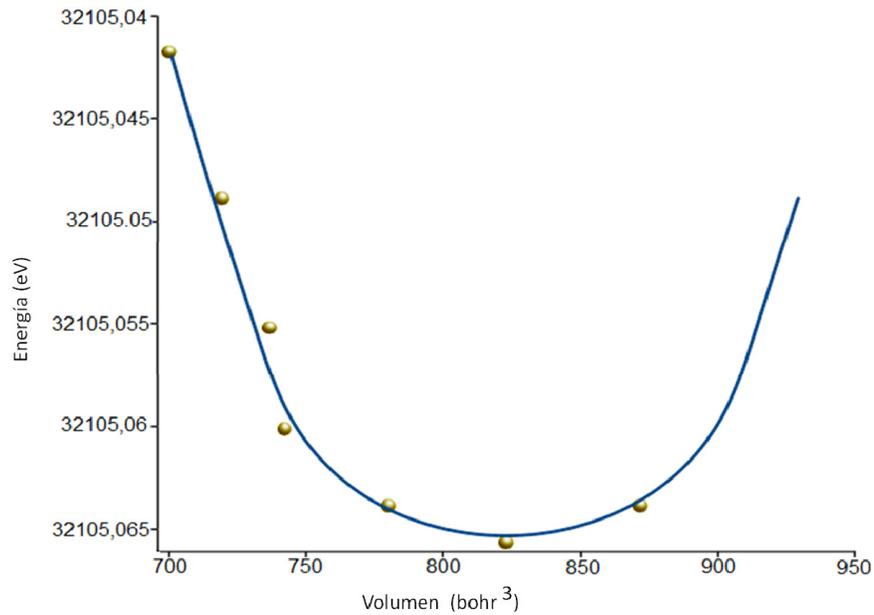


Figura 47. Grafica Energía Vs Volumen CdSe.

Este método describe de forma más exacta el comportamiento de los materiales isotrópicos que el de los materiales anisotrópicos. Cuando un material anisotrópico es sometido a esfuerzos desarrolla una alineación preferencial, por lo tanto, este ajuste uniforme subestima estas contribuciones. Sin embargo, previo a un estudio elástico-mecánico de estos materiales, resulta ser una buena aproximación del módulo de bulk, y nos permite predecir su respuesta.

Tanto el In_4Te_3 como el In_4Se_3 presentan un alto módulo de bulk, por lo que resultan ser materiales muy duros. En ellos prevalece la ductilidad, presentando poca fragilidad.

4.2.1. Cálculo de las matrices elásticas y piezoeléctricas

En esta parte del trabajo se analizarán las propiedades elásticas y piezoeléctricas del In_4Te_3 , In_4Se_3 y CdSe obtenidas mediante cálculos a primeros principios.

4.2.1.1. Método de cálculo

Implementando el paquete de cálculo ABINIT, se calcularon las propiedades elásticas y piezoeléctricas del In_4Te_3 , In_4Se_3 y CdSe como funciones de respuesta (RF) perturbativas, sabiendo que en las posiciones atómicas teóricas iniciales de los materiales existen algunos parámetros no determinados, tanto en la definición de la celda como en las posiciones asociadas a la simetría y naturaleza de cada compuesto. Para ajustar estos parámetros se debe relajar la estructura, imponiendo que las fuerzas sobre los núcleos sean nulas. De esta manera se obtienen nuevos parámetros ajustados que describen la celda. En este proceso, denominado optimización, la fuerza sobre el núcleo situado en R_i se puede obtener a través del teorema de Hellmann - Feynman:

$$F_i = -\frac{dE_e}{dR_i} \quad (68)$$

Y aplicando el teorema del stress de Nielsen - Martin [84]:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \sum_i \left\{ \frac{p_{i,\alpha} - p_{i,\beta}}{m_i} + \sum_{j \neq i} r_{i,\alpha} \nabla_{i,\alpha} V_{ij} \right\} \quad (69)$$

donde los subíndices i y j hacen referencia tanto a electrones como a núcleos, $\sigma_{\alpha\beta}$ es el tensor de tensiones y V_{ij} es el término de interacción coulombiano entre las partículas i y j , determinando las fuerzas y el tensor de tensiones.

Para la obtención de las propiedades mecánicas se deben calcular las segundas derivadas de la energía total con respecto a la perturbación de los desplazamientos atómicos, campo eléctrico uniforme y la tensión. Inicialmente, se calculan las funciones de onda del estado fundamental, cuyas derivadas con respecto al vector de onda de la zona de Brillouin son necesarias para calcular la respuesta a la perturbación del campo eléctrico.

La función de onda de primer orden se calcula para cada átomo en todas las direcciones. Esta función de onda se utiliza para calcular la segunda derivada de la energía E , con respecto a todos los pares de desplazamientos atómicos fuera de sus posiciones de equilibrio. De esta forma, se obtiene el tensor de fuerzas interatómicas:

$$K_{ij} = \Omega_0 \left. \frac{d^2 E}{du_i du_j} \right|_{\epsilon, \eta} \quad (70)$$

donde Ω_0 es el volumen de la celda, \mathcal{E} el campo eléctrico homogéneo y η la deformación homogénea. Posteriormente, se calculan las segundas derivadas de E con respecto al desplazamiento de un átomo y con respecto a uno de los componentes de ε , esto forma el tensor dinámico de carga efectiva (carga efectiva de Born):

$$Z_{ia} = -\Omega_0 \left. \frac{d^2 E}{du_i d\varepsilon_a} \right|_{\eta} \quad (71)$$

donde a , representa la coordenada cartesiana de la componente. Este tensor se utiliza para calcular la contribución atómica a la relajación los tensores elásticos y piezoeléctricos [85]. Entonces, se computan las funciones de onda para una perturbación de deformación aplicada sobre el sistema. Estas funciones de onda así obtenidas se utilizan para calcular tres tipos de segundas derivadas de energía E . Primero las derivadas con respecto a dos componentes de la tensión, que dan como resultado el tensor elástico de iones congelados (frozen-ion elastic tensor):

$$\bar{C}_{\alpha\beta} = \left. \frac{d^2 E}{d\eta_\alpha d\eta_\beta} \right|_{u,\varepsilon} \quad (72)$$

donde α y $\beta = 1, 2, \dots, 6$ en notación de Voigt. En segundo lugar, se calculan las derivadas de E respecto a un esfuerzo de deformación y una componente del campo eléctrico, para hallar el tensor piezoeléctrico de iones congelados (frozen-ion piezoelectric tensor):

$$\bar{e}_{\alpha\beta} = \frac{d^2 E}{d\varepsilon_\alpha d\eta_\beta} \Big|_u \quad (73)$$

A las coordenadas atómicas en estos “*frozen tensors*” no se les permite relajarse con el campo eléctrico o tensión homogénea que se aplica. El tensor piezoeléctrico describe el cambio de la polarización derivada de un esfuerzo o un estrés resultante de un cambio de campo eléctrico. Por último, se obtienen las segundas derivadas de E con respecto a un esfuerzo y un desplazamiento atómico, que da como resultado el tensor de fuerzas internas [86]:

$$\Lambda_{i\alpha} = -\Omega_0 \frac{d^2 E}{du_i d\eta_\alpha} \Big|_\varepsilon \quad (74)$$

Esta es una cantidad necesaria para el cálculo de la corrección por relajación atómica con respecto a las cantidades “*frozen*”. Todas las cantidades obtenidas en estas derivadas se almacenan en bases de datos (“*derivate data base, DDB*”), los cuales se obtienen mediante la herramienta incluida en el software *ANADDDB* (“*Analysis of Derivative DataBase*”), del siguiente modo:

- Tensor elástico inverso (“*compliance tensor*”). Se obtiene por inversión del tensor elástico $\bar{C}_{\alpha\beta}$.
- Tensor de tensión interna (“*Internal-strain tensors*”). Representa el

desplazamiento en respuesta a una tensión interna, y esta dado por:

$$\Gamma_{mj} = (K^{-1})_{mn} \Lambda_{nj} \quad (75)$$

- Tensores elásticos y piezoeléctricos con iones anclados y relajados. El tensor elástico con átomos relajados resulta de la combinación de la segunda derivada para tensión interna y las constantes de la fuerza interatómica, mientras que el tensor piezoeléctrico con átomos relajados toma en cuenta las segundas derivadas para la tensión interna, constantes de fuerza interatómica y cargas efectivas de Born [86].

4.2.1.2. Tensores elástico y piezoeléctrico para el In_4Te_3

Se utilizaron para este cálculo, pseudopotenciales de tipo Trouiller-Martins (GGA Perdew/Burke/Ernzerhof -1996). La optimización de la estructura se llevó a cabo mediante el método iterativo de minimización de “*Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS)*”, donde se obtuvieron los parámetros de red relajados $a=29.7$, $b=24.26$, y $c=8.51$ en bohr. El tiempo de cálculo perturbativo de RF para el cómputo de los tensores elásticos y piezoeléctricos fue de 522.5 horas de CPU. Se hallaron las matrices elásticas y piezoeléctricas en notación de Voigth:

Tensor elástico de iones anclados “Elastic tensor - clamped ion” (10^2 GPa):

$$C_c = \begin{bmatrix} 0.589428 & 0.189864 & 0.380771 & 0.000001 & 0.000005 & 0.000224 \\ 0.189864 & 0.853673 & 0.147240 & 0.000002 & -0.00000 & 0.000017 \\ 0.380771 & 0.147240 & 0.777951 & -0.00000 & 0.000002 & 0.000232 \\ -0.00000 & 0.000000 & -0.00000 & 0.186211 & 0.000431 & -0.00000 \\ -0.00000 & -0.00000 & -0.00000 & 0.000428 & 0.428379 & -0.00000 \\ 0.000277 & 0.000235 & 0.000379 & -0.00000 & 0.000000 & 0.278487 \end{bmatrix}$$

El In_4Te_3 cumple con la condición de la estabilidad mecánica de Born para cristales ortorrómbicos [87], que exigen que:

1. $C_{ii} > 0$ ($i=1,..6$)
2. $(C_{11} + C_{12} - 2C_{12}) > 0$
3. $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$ (76)
4. $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$
5. $(C_{11} + C_{22} + C_{33} + C_{12} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0$

Tensor elástico de iones relajados “Elastic tensor - relaxed ion” (10^2 GPa):

(“at fixed electric field boundary condition”):

$$C_r = \begin{bmatrix} 17.061385 & 14.088807 & 10.448192 & 0.000286 & 0.001773 & -0.041352 \\ 14.088808 & 12.414649 & 8.7470129 & 0.000211 & 0.001490 & -0.046179 \\ 10.448192 & 8.7470125 & 6.8677851 & 0.000164 & 0.001094 & -0.033911 \\ 0.0002844 & 0.0002088 & 0.0001651 & 0.165626 & -0.00284 & 0.0000027 \\ 0.0017672 & 0.0014915 & 0.0010918 & -0.00284 & 0.325405 & -0.000006 \\ -0.041299 & -0.04611 & -0.033764 & 0.000002 & -0.00001 & 0.162383 \end{bmatrix}$$

Tensor inverso de iones fijos "Compliance Tensor" (10^{-2}GPa^{-1}):

$$S_c = \begin{bmatrix} 2.588960 & -0.36930 & -1.197279 & -0.000025 & -0.000029 & -0.000858 \\ -0.36930 & 1.263618 & -0.058404 & -0.000013 & 0.0000080 & -0.000426 \\ -1.19727 & -0.05840 & 1.8824940 & 0.0000210 & 0.0000060 & -0.000572 \\ 0.000000 & -0.00000 & -0.00000 & 5.3702590 & -0.005410 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & -0.00000 & -0.005375 & 2.3343850 & 0.000000 \\ -0.00063 & -0.00062 & -0.001325 & 0.000000 & 0.000000 & 3.5908340 \end{bmatrix}$$

Tensor inverso de iones relajados "Compliance Tensor - relaxed ion"

(10^{-2}GPa^{-1}):

$$S_r = \begin{bmatrix} 1.4582214 & -0.894842 & -1.079277 & -0.000310 & -0.000223 & -0.108522 \\ -0.894829 & 1.3339582 & -0.337235 & 0.0001759 & -0.000098 & 0.0810545 \\ -1.079291 & -0.337214 & 2.2175094 & 0.0000956 & -0.000027 & 0.0923450 \\ -0.000302 & 0.0001879 & 0.0000663 & 6.0385758 & 0.0528224 & -0.000108 \\ -0.000201 & -0.000119 & -0.000030 & 0.0528742 & 3.0735508 & 0.0000377 \\ -0.107661 & 0.0811186 & 0.0908217 & -0.000108 & 0.0000394 & 6.1728661 \end{bmatrix}$$

donde las matrices C_r , C_c , S_r , S_c relacionan la deformación y la tensión de acuerdo a la ley de Hooke generalizada en las ecuaciones (46) y (47). Estos tensores elásticos muestran un claro comportamiento ortotrópico, ya que las constantes del tensor elástico tiene la relación $C_{12}=C_{21}$, $C_{13}=C_{31}$, $C_{23}=C_{32}$, además C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} y C_{66} son diferentes, y las demás constantes de la matriz tienden claramente a 0. Por lo tanto, se pueden hallar las constantes elásticas del material referidas al módulo de Young en dirección a los 3 ejes, la relación de Poisson y el módulo de cizalladura del tensor

inverso ("compliance"):

$$S = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & -\frac{\nu_{xz}}{E_x} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{yx}}{E_y} & \frac{1}{E_y} & -\frac{\nu_{yz}}{E_y} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{zx}}{E_z} & -\frac{\nu_{yz}}{E_z} & \frac{1}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{31}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \quad (77)$$

Las constantes elásticas halladas de la matriz *clamped* S_c son:

E_1	E_2	E_3
38.62	79.13	53.12

Tabla 6. Modulo de Young en los 3 ejes.

ν_{12}	ν_{23}	ν_{13}
0.14	0.05	0.76

Tabla 7. Relación de Poisson.

G_{23}	G_{31}	G_{12}
42.84	18.62	27.85

Tabla 8. Modulo de cizalladura o de elasticidad transversal.

Se obtuvieron también las matrices de constantes piezoeléctricas:

Tensor piezoeléctrico de iones anclados “piezoelectric constants -clamped ion” (C/m²):

$$e_c = \begin{bmatrix} 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \end{bmatrix}$$

Tensor piezoeléctrico de iones relajados “piezoelectric constants -clamped ion” (C/m²):

$$e_r = \begin{bmatrix} -0.0045614 & 0.00173471 & -0.0016335 \\ -0.0038177 & 0.00152845 & -0.0013712 \\ -0.0027815 & 0.00109024 & -0.0010009 \\ -0.0000002 & -0.0000054 & -0.0000006 \\ 0.00001138 & 0.00001455 & -0.0000009 \\ 0.00002608 & -0.0000104 & 0.00000776 \end{bmatrix}$$

El tensor de constantes piezoeléctricas del In₄Te₃ calculadas con átomos fijos es una matriz de ceros. Esto tiene concordancia teniendo en cuenta su grupo espacial y debido a que su estructura cristalina tiene eje de rotación simétrico o de centrosimetría (Tabla 5). El tensor calculado con átomos relajados agrega una corrección a la matriz piezoeléctrica en la que

claramente las constantes tienden a cero también.

4.2.1.2.1. Corrección al modulo de bulk - módulo de bulk anisotrópico

El módulo de bulk anisotrópico para este material se puede calcular a lo largo de cada uno de los ejes (a , b y c) a partir de sus constantes elásticas [80]:

$$\begin{aligned} B_a &= a \frac{dP}{da} = \frac{\Delta}{1 + \alpha + \beta} \\ B_b &= b \frac{dP}{db} = \frac{B_a}{\alpha} \\ B_c &= c \frac{dP}{dc} = \frac{B_a}{\beta} \end{aligned} \quad (78)$$

donde

$$\Delta = C_{11} + 2C_{12}\alpha + C_{22}\alpha^2 + 2C_{13}\beta + C_{13}\beta^2 + C_{33}\beta^2 + 2C_{33}\alpha\beta$$

$$\alpha = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{23} - C_{13})(C_{11} - C_{13})}{(C_{33} - C_{32})(C_{22} - C_{13}) - (C_{13} - C_{23})(C_{12} - C_{23})} \quad (79)$$

$$\beta = \frac{(C_{22} - C_{12})(C_{11} - C_{13}) - (C_{11} - C_{12})(C_{23} - C_{12})}{(C_{22} - C_{12})(C_{33} - C_{13}) - (C_{12} - C_{23})(C_{13} - C_{23})}$$

Para el In_4Te_3 , a partir de la matriz C_c se obtiene la siguiente corrección anisotrópica del módulo de bulk:

$$B_a = 117.9 \text{ GPa}$$

$$B_b = 163.87 \text{ GPa}$$

$$B_c = 192.31 \text{ GPa}$$

Se calculó también el módulo de bulk relativo, asumiendo estrés en una dirección perpendicular, mediante la fórmula:

$$B_{rel} = \frac{\Delta}{(1 + \alpha + \beta)^2} = 50.55 \text{ GPa}$$

Las constantes elásticas y módulo de bulk anisotrópico para este material resultan tener mayor magnitud respecto a diferentes valores obtenidos en la literatura para óxidos [87]. Por lo tanto, al realizar la corrección anisotrópica, podemos deducir que el material presenta mayor dureza en su eje cristalino *c*, y una mayor fragilidad en el eje *a*; el cálculo anisotrópico agrega una corrección importante respecto al módulo de bulk isotrópico, cuyo valor es aproximadamente un promedio del módulo para cada eje, además de aportar información importante del comportamiento del material según su orientación.

Los anteriores valores de las constantes que describen la elasticidad del material, así como el módulo de bulk se calcularon usando los tensores obtenidos para iones fijos, ya que para el tensor de elasticidad de los materiales bajo tensión los cálculos que incluyen relajación de iones dan correcciones importantes, y la simetría Voigt suele violarse [88]. Esto puede traer inconvenientes en el cálculo de muchas constantes, en este caso, el

módulo de bulk obtenido empleando la matriz elástica con iones relajados fue:

$$B_a = -145.79 \text{ GPa}$$

$$B_b = 3069.2 \text{ GPa}$$

$$B_c = 93.8 \text{ GPa}$$

$$B_{rel} = 242.3 \text{ GPa}$$

Aquí B_b toma un valor excesivamente grande, mientras se obtiene un valor negativo en el eje cristalino a . Esto se debe a que en las condiciones de estabilidad (77) para compuestos ortorrómbicos, la condición de estabilidad 4. $(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0$, no se cumple para este sistema en el tensor elástico para iones relajados. Esta inestabilidad se refleja en el valor negativo de B_a , es decir, que el material podría microfisurarse en esta dirección y en consecuencia presentarse una destrucción mecánica del cristal.

4.2.1.3. Tensores elástico y piezoelectrico para el In_4Se_3

Se utilizaron para este cálculo, pseudopotenciales de tipo Trouiller-Martins (GGA Perdew/Burke/Ernzerhof - 1996), optimizando la estructura mediante el algoritmo *BFGS*; donde se obtuvieron los parámetros de red relajados $a=29.09$, $b=24.82$, y $c=8.02$ en bohr, el tiempo de cálculo perturbativo de RF para el cómputo de los tensores elásticos y piezoelectricos fue de 574.8

horas de CPU. De igual manera que para el In_4Se_3 , se encontraron las matrices elásticas y piezoeléctricas en notación de Voigth:

Tensor elástico de iones anclados “Elastic tensor - clamped ion” (10^2GPa):

$$C_c = \begin{bmatrix} 0.4777146 & 0.1607054 & 0.1937126 & 0.0000002 & 0.0000015 & -0.0002088 \\ 0.1607043 & 0.6335909 & 0.1208269 & 0.0000035 & -0.000002 & -0.0003011 \\ 0.1937167 & 0.1208289 & 0.5561396 & -0.000000 & 0.0000009 & -0.0005436 \\ -0.000000 & -0.000000 & 0.0000000 & 0.1500537 & -0.000175 & -0.000000 \\ -0.000000 & -0.000000 & -0.000000 & -0.000161 & 0.2406955 & -0.000000 \\ -0.000248 & -0.000288 & -0.000191 & -0.000000 & -0.000000 & 0.2415086 \end{bmatrix}$$

El In_4Se_3 cumple con la condición de estabilidad mecánica de Born en cristales ortorrómbicos (77).

Tensor elástico de iones relajados “Elastic tensor - relaxed ion” (10^2GPa):

(“at fixed electric field boundary condition”):

$$C_r = \begin{bmatrix} 0.2526443 & 0.1087644 & 0.1208752 & 0.0000189 & -0.0000570 & -0.0048757 \\ 0.1087632 & 0.4783506 & 0.0936911 & -0.0000050 & 0.0000368 & -0.0239596 \\ 0.1208793 & 0.0936931 & 0.4735478 & 0.0000016 & 0.0000004 & -0.0074689 \\ 0.0000188 & -0.0000085 & 0.0000018 & 0.1437959 & 0.0016350 & -0.0000011 \\ -0.0000584 & 0.0000392 & -0.0000005 & 0.0016493 & 0.1588364 & -0.0000046 \\ -0.0049144 & -0.0239467 & -0.0071158 & -0.0000011 & -0.0000046 & 0.1172988 \end{bmatrix}$$

Tensor inverso de iones fijos “Compliance Tensor” (10^{-2}GPa^{-1}):

$$S_c = \begin{bmatrix} 2.5834926 & -0.5045785 & -0.7902485 & 0.0000081 & -0.0000179 & -0.0001742 \\ -0.5045724 & 1.7450730 & -0.2033834 & -0.0000403 & 0.0000215 & 0.0012817 \\ -0.7902654 & -0.2033829 & 2.1175606 & 0.000007 & -0.0000051 & 0.0038294 \\ 0.0000000 & 0.0000000 & -0.0000000 & 6.6642842 & 0.0048416 & 0.0000000 \\ 0.0000000 & -0.0000000 & 0.0000000 & 0.0044455 & 4.1546306 & 0.0000000 \\ 0.0014218 & 0.0014051 & 0.0006177 & -0.0000000 & 0.0000000 & 4.1406433 \end{bmatrix}$$

Tensor inverso de iones relajados “Compliance Tensor - relaxed ion” (10^{-2}GPa^{-1}):

$$S_r = \begin{bmatrix} 4.8515017 & -0.8976576 & -1.0615074 & -0.0006806 & 0.0019557 & -0.0492869 \\ -0.8973946 & 2.3614827 & -0.2316878 & 0.0002154 & -0.0008580 & 0.4303053 \\ -1.0615561 & -0.2312996 & 2.4294000 & 0.0001086 & -0.0003322 & 0.0633186 \\ -0.0006961 & 0.0002726 & 0.0000991 & 6.9551240 & -0.0715946 & 0.0000944 \\ 0.0020085 & -0.0009046 & -0.0003248 & -0.0722211 & 6.2965320 & 0.0001256 \\ -0.0443426 & 0.4304599 & 0.0556035 & 0.0000834 & 0.0001342 & 8.6148586 \end{bmatrix}$$

Debido a la simetría de este material, las matrices C_r , C_c , S_r y S_c también relacionan la deformación y la tensión de acuerdo las ecuaciones (46) y (47).

Estos tensores tienen el mismo comportamiento ortotrópico mostrado en el In_4Te_3 , cumpliendo con la relación entre constantes $C_{12}=C_{21}$, $C_{13}=C_{31}$, $C_{23}=C_{32}$, y también cumple con la condición que C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} y C_{66} son valores diferentes entre sí y el valor aproximado de las demás constantes de la matriz es 0; por lo tanto, hallamos las siguientes constantes

elásticas tomando en cuenta la relación mostrada en (78):

E_1	E_2	E_3
38.71	57.3	47.22

Tabla 9. Modulo de Young en los 3 ejes.

ν_{12}	ν_{23}	ν_{13}
0.19	0.12	0.3

Tabla 10. Relación de Poisson.

G_{23}	G_{31}	G_{12}
15	24.1	24.15

Tabla 11. Modulo de cizalladura o de elasticidad transversal.

En este caso, la matriz de constantes piezoeléctricas del In_4Se_3 con átomos fijos es un tensor de ceros, esto debido a su centrosimetria. Igualmente, en la matriz con átomos relajados todas las constantes tienden a 0.

Tensor piezoeléctrico de iones anclados "piezoelectric constants -clamped ion" (c/m^2):

$$e_c = \begin{bmatrix} 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 \end{bmatrix}$$

Tensor piezoeléctrico de iones relajados “piezoelectric constants -clamped ion” (c/m²):

$$e_r = \begin{bmatrix} -0.00008260 & -0.00015987 & 0.00261821 \\ 0.00016256 & 0.00027177 & -0.00167802 \\ 0.00006249 & 0.00005746 & 0.00028741 \\ -0.00000735 & 0.00000219 & 0.00038699 \\ -0.00013090 & 0.00019605 & -0.00140732 \\ -0.00015268 & -0.00010042 & 0.00097194 \end{bmatrix}$$

4.2.1.3.1. Corrección al módulo de bulk - módulo de bulk anisotrópico

Calculamos el módulo de bulk anisotrópico a lo largo de los ejes (*a*, *b* y *c*) a partir de sus constantes elásticas, de acuerdo con las ecuaciones (79) y (80). Donde, para el In₄Se₃, tomando las constantes elásticas *C_c*, hallamos la siguiente corrección anisotrópica del módulo de bulk:

$$B_a = 96.28 \text{ GPa}$$

$$B_b = 133.9 \text{ GPa}$$

$$B_c = 110.39 \text{ GPa}$$

Y el módulo de bulk relativo:

$$B_{rel} = \frac{\Delta}{(1 + \alpha + \beta)^2} = 37.16 \text{ GPa}$$

Con el cálculo de corrección del módulo de bulk por anisotropía se observó

que el In_4Se_3 presenta mayor dureza en dirección del eje cristalino b siendo más frágil en dirección a su eje cristalino a .

4.2.1.4. Tensores elástico y piezoelectrico para el CdSe

Se utilizaron para este cálculo pseudopotenciales de tipo Trouiller-Martins (GGA Perdew/Burke/Ernzerhof -1996), donde se obtuvieron los parámetros de red relajados $a=b=6.95$ y $c=13.14$ en bohr y el tiempo de cálculo perturbativo de RF fue de 21,5 horas de CPU. Se hallaron las matrices elásticas y piezoelectricas en notación de Voigth:

Tensor elástico de iones anclados “Elastic tensor - clamped ion” (10^2GPa):

$$C_c = \begin{bmatrix} 4.6705891 & 1.5290886 & 0.2410469 & -0.0000008 & 0.0000018 & -0.0000001 \\ 1.5290886 & 4.6705811 & 0.2410474 & -0.0000002 & -0.0000000 & 0.0000017 \\ 0.2410484 & 0.2410504 & 1.1363779 & -0.0000024 & 0.0000000 & 0.0000039 \\ -0.0000000 & -0.0000000 & -0.0000000 & 0.2476656 & -0.0000004 & -0.0000000 \\ -0.0000000 & -0.0000000 & 0.0000000 & -0.0000004 & 0.2476690 & -0.0000000 \\ 0.0000016 & -0.0000002 & -0.0000004 & -0.0000000 & -0.0000000 & 1.5707520 \end{bmatrix}$$

El CdSe cumple con la condición para la estabilidad mecánica de Born para cristales hexagonales [87], que exigen que:

1. $C_{44} > 0$
2. $C_{11} > |C_{12}|$
3. $C_{11} C_{33} > (C_{13})^2$
4. $C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2(C_{13})^2$ **(80)**

Tensor elástico de iones relajados “Elastic tensor - relaxed ion” (10^2GPa):

(“at fixed electric field boundary condition”):

$$C_r = \begin{bmatrix} 4.3281401 & 1.6618928 & 0.4389382 & -0.0000024 & 0.0000042 & 0.0000025 \\ 1.6618928 & 4.3281190 & 0.4389582 & 0.0000039 & 0.0000056 & 0.0000003 \\ 0.4389397 & 0.4389612 & 0.7627590 & -0.0000048 & -0.0000076 & -0.0000005 \\ -0.0000016 & 0.0000041 & -0.0000024 & 0.1469386 & -0.0000002 & -0.0000019 \\ 0.0000024 & 0.0000056 & -0.0000076 & -0.0000002 & 0.1469404 & -0.0000003 \\ 0.0000016 & -0.0000000 & -0.0000048 & -0.0000019 & -0.0000003 & 1.3331043 \end{bmatrix}$$

Tensor inverso de iones fijos “Compliance Tensor” (10^{-2}GPa^{-1}):

$$S_c = \begin{bmatrix} 0.2411616 & -0.077158 & -0.034788 & 0.0000004 & -0.0000002 & 0.0000003 \\ -0.077158 & 0.2411620 & -0.034788 & -0.0000000 & 0.0000006 & -0.0000000 \\ -0.034788 & -0.034789 & 0.8947477 & 0.0000086 & 0.0000001 & -0.0000002 \\ -0.0000000 & 0.0000000 & 0.0000000 & 4.0377030 & 0.0000065 & 0.0000000 \\ 0.0000000 & 0.0000000 & -0.0000000 & 0.0000065 & 4.0376472 & 0.0000000 \\ 0.0000002 & 0.0000002 & 0.0000001 & 0.0000000 & -0.0000000 & 0.6366377 \end{bmatrix}$$

Tensor inverso de iones relajados “Compliance Tensor - relaxed ion”

(10^{-2}GPa^{-1}):

$$S_r = \begin{bmatrix} 0.2786895 & -0.096369 & -0.104916 & 0.0000036 & -0.000010 & -0.0000000 \\ -0.096369 & 0.2786926 & -0.104927 & -0.000012 & -0.000013 & -0.0000000 \\ -0.104916 & -0.104928 & 1.4317898 & 0.0000475 & 0.0000810 & 0.0000010 \\ 0.0000040 & -0.000010 & 0.0000247 & 6.8055630 & 0.0000080 & 0.0000098 \\ -0.000006 & -0.000015 & 0.0000801 & 0.0000080 & 6.8054793 & 0.0000013 \\ -0.000001 & -0.000000 & 0.0000053 & 0.0000098 & 0.0000013 & 0.7501288 \end{bmatrix}$$

En este caso las matrices elásticas C_r , C_c , S_r y S_c muestran un comportamiento anisotrópico del tipo transversalmente isotrópico de acuerdo con la ecuación (61). Debido a que las constantes del tensor elástico cumplen con la relación $C_{11}=C_{22}$, $C_{12}=C_{21}$, $C_{13}=C_{23}=C_{31}=C_{32}$, $C_{44}=C_{55}$, $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ y también que C_{33} , es diferente y las demás constantes de la matriz tienden a 0. Entonces, a partir de la condición de isotropía transversal pueden hallarse constantes elásticas: módulo de Young en dirección $E_x=E_y \neq E_z$, la relación de Poisson $\nu_{xz}=\nu_{yz} \neq \nu_{xy}$ y el módulo de cizalladura $G_{xz}=G_{yz} \neq G_{xy}$, del tensor inverso “*compliance tensor*”:

$$S = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & -\frac{\nu_{xz}}{E_x} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{yx}}{E_y} & \frac{1}{E_y} & -\frac{\nu_{yz}}{E_y} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{zx}}{E_z} & -\frac{\nu_{yz}}{E_z} & \frac{1}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{31}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu_{xz})}{E_x} \end{bmatrix} \quad (81)$$

Las constantes elásticas halladas de la matriz son:

$E_1 = E_2$	E_3
41.466	11.176

Tabla 7. Modulo de Young en los 3 ejes.

$\nu_{13} = \nu_{23}$	ν_{12}
0.14	0.32

Tabla 8. Relación de Poisson.

$G_{13} = G_{23}$	G_{12}
22.85	15.708

Tabla 9. Modulo de cizalladura o de elasticidad transversal.

Los valores de estas constantes elásticas para los ejes x e y son próximos a los valores obtenidos en otros trabajos para el CdSe, donde se reportan resultados isotrópicos para este compuesto [50, 89]

Tensor piezoeléctrico de iones anclados “piezoelectric constants -clamped ion” (c/m²):

$$e_c = \begin{bmatrix} 0.000 & 0.000 & 0.35800518 \\ -0.000 & 0.000 & 0.35800935 \\ 0.000 & 0.000 & -0.74612283 \\ 0.000 & 0.38550299 & 0.00000034 \\ 0.38550827 & 0.000 & 0.00000109 \\ 0.000 & 0.000 & -0.00000265 \end{bmatrix}$$

Tensor piezoeléctrico de iones relajados “piezoelectric constants -clamped ion” (c/m²):

$$e_r = \begin{bmatrix} -0.00000448 & 0.00000574 & -0.16192340 \\ -0.00000140 & 0.00001705 & -0.16197048 \\ 0.00000555 & -0.00002151 & 0.23550232 \\ 0.00000109 & -0.10353636 & 0.00000607 \\ -0.10356363 & 0.00000109 & 0.00002113 \\ -0.00000344 & -0.00000928 & 0.00000892 \end{bmatrix}$$

Este resultado es acorde con lo esperado, ya que para un material transversalmente isotrópico, la matriz piezoeléctrica está dada por:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & d_{13} \\ 0 & 0 & d_{23} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{42} & 0 \\ d_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (82)$$

Para un material piezoeléctrico con isotropía transversal se cumple que $d_{31}=d_{32}$ y $d_{24}=d_{15}$, de modo que es fácilmente polarizable en la dirección z.

4.2.1.4.1. Corrección al módulo de bulk - módulo de bulk anisotrópico

El módulo de bulk anisotrópico para este material, según el modelo usado para ortorrómbicos (79) y (80), ajustado para cristales de tipo hexagonal la variable $\alpha=1$, entonces se obtiene que:

$$B_a = 36.28 \text{ GPa}$$

$$B_b = 36.28 \text{ GPa}$$

$$B_c = 144.36 \text{ GPa}$$

Y un modulo relativo de:

$$B_{rel} = \frac{\Delta}{(1 + \alpha + \beta)^2} = 16.11 \text{ GPa}$$

Como es de esperarse de acuerdo con su estructura cristalina, el CdSe presenta mayor dureza en el eje cristalino *c*, mientras que es igual en *a* y *b*. Este cálculo anisotrópico agrega una corrección del 22.8% en los ejes cristalinos *a* y *b* y del 64.7% en el eje *c*.

5. APLICACION EN MICRODISPOSITIVOS

En este trabajo estudiaremos 2 tipos de dispositivos micro-electro-mecánicos (MEMS) ópticos de tipo piezo-resonante, en los que se involucran, por un lado, la interacción entre campos eléctricos externos y de deformación, y por otra parte, la respuesta óptica de los materiales, siendo necesario para ello las propiedades físicas previamente obtenidas en la caracterización a primeros principios.

La modelización de estos dispositivos se realiza por medio de la formulación matemática del modelo electromagnético general, y su resolución mediante simulación numérica, utilizando para ello el método de los elementos finitos, obteniéndose así la ecuación de onda que describe la propagación de un campo electromagnético en una guía de onda.

5.1. Sistemas Micro-Electro-Mecánicos (MEMS)

Estos sistemas se basan en dispositivos integrados que pueden combinar componentes mecánicos, eléctricos, fluidicos, ópticos o de cualquier dominio físico, para realizar funciones específicas. Su tamaño es micrométrico o nanométrico (NEMS). Esto ofrece la posibilidad de fabricación múltiple, es decir, varios dispositivos simultáneamente. Para ello se utilizan algunos métodos de fabricación IC (“Integrated Circuits”) basados en obleas, las

cuales pueden contener varios dispositivos. Generalmente estos sistemas se combinan con varios tipos de circuitos electrónicos que permiten procesar la señal de salida de estos [90].

La miniaturización de los sistemas electro-mecánicos conlleva a un aumento en la sensibilidad y una disminución en el tiempo de respuesta en su funcionamiento, reduciendo además su costo. En la actualidad, los MEMS tienen diversas aplicaciones en:

- Óptica y optoelectrónica. En el procesamiento digital de luz basada en microespejos, o en aplicaciones en informática, por ejemplo, los cabezales de lectura de disco duro y los cabezales de escritura de las impresoras. Utilizando configuraciones interferométricas de óptica integrada en materiales electro-ópticos, es posible fabricar moduladores de fase, moduladores en amplitud, o acopladores con coeficiente de acoplamiento variable.
- Telecomunicaciones. En microinterruptores de transmisión, dispositivos de radiofrecuencia RF, fibras ópticas, entre otros.
- Biomedicina. En sistemas dosificadores de medicamentos, marcapasos, sensores biológicos, micro-audífonos, dispositivos optométricos, detectores moleculares.

- Transporte. En acelerómetros, en mecanismos de airbag de automóviles, girómetros en aviación, entre otros.

Las aplicaciones se extienden, además, a diversos campos en química, medio ambiente, robótica, y micro-fluidica, entre varios otros [91].

La primera guía de onda fue propuesta por Joseph John Thomson en 1893 [92] y experimentalmente fue verificada por O. J. Lodge en 1894 [93]. El análisis matemático de los modos de propagación de un cilindro metálico hueco fue realizado por primera vez por Lord Rayleigh en 1897.

5.1.1. Sensores y actuadores

Los MEMS pueden tener funcionalidades variadas como sensores y actuadores. Los sensores detectan una determinada acción o señal externa y la transmiten, es decir, detectan información. Los actuadores transforman una señal física determinada en otro tipo de señal, es decir, responden a la información [94]. Un dispositivo tipo sensor puede, entonces, convertir una magnitud de entrada no eléctrica, como puede ser temperatura, presión, luz, en una señal eléctrica de salida. Mientras que uno de tipo actuador puede convertir una señal de tipo eléctrica en una no eléctrica como por ejemplo, un desplazamiento.

Los sensores, a su vez, pueden clasificarse, según la señal de entrada en térmicos, mecánicos, ópticos, magnéticos, de radiación o químicos. Según la magnitud de salida se clasifican en sensores de impedancia o resistencia, de intensidad, de carga o de tensión. Los actuadores por su parte, pueden clasificarse de acuerdo a la señal a la que responden, y pueden ser térmicos, hidráulicos, electrostáticos, magnéticos o piezoeléctricos [95]:

- Sensores térmicos. Hay diferentes tipos de sensores térmicos. Dos de los más comunes son el termo-acoplador y el termo-resistor. En un termo-acoplador, dos metales distintos son puestos en contacto en un circuito[96].
- Sensores térmicos de flujo. Hay varios tipos de sensores térmicos para monitorear razones de flujo. Se puede medir la temperatura de un fluido conforme pase por el sensor. El flujo pasa sobre un resistor a alta temperatura constante, de manera que cuando el caudal sea bajo, la transferencia de energía será más eficiente, y la temperatura medida será mayor, por lo tanto, la diferencia en temperatura será proporcional al caudal másico del flujo [97]. Otra posibilidad es mantener el sensor a una temperatura constante y medir la cantidad de potencia requerida para mantener esa temperatura [98].
- Sensores mecánicos. Utilizan un mecanismo físico para medir

directamente el parámetro de interés, o usan micro-estructuras que permiten detectar parámetros que no pueden ser medidos directamente [99].

- Sensores piroeléctricos. Esos dispositivos operan sobre el efecto piroeléctrico en cristales polarizados. Estos cristales tienen un nivel de polarización interconstruido que cambia con la cantidad de energía térmica incidente. Son dispositivos de alta impedancia que son manejados por transistores de efecto de campo.
- Sensor piezoeléctrico. Cuando una fuerza se aplica a un material piezoeléctrico se induce una carga sobre la superficie que es proporcional a esa fuerza aplicada. La fuerza se puede estimar mediante la medición del potencial eléctrico que aparece en el cristal [100].
- Sensores magnéticos. Existen diversas formas de medir campos magnéticos; por ejemplo los sensores ópticos, pueden estar basados en cristales que exhiben efecto magneto-óptico o en fibra óptica. Otra forma de medición con sensores es mediante bobinados.
- Sensores ópticos. La óptica puede ser usada para detectar desplazamientos o deformaciones en micro-puentes, membranas, etc.

En esta técnica, el haz de un láser se hace incidir sobre la superficie para monitorear su desplazamiento o deformación mediante el análisis del patrón de interferencia que resulta [101].

- Sensores de radiación. Hay una variedad de sensores de radiación para diferentes tipos de fuentes radiantes, que incluye radiación nuclear así como luz ultravioleta, visible, infrarroja y de radiofrecuencia.
- Sensores químicos. Es un transductor miniaturizado que selectivamente responde a un compuesto químico o ión, y produce una señal que depende de la concentración del compuesto químico o ión. Dentro de los sensores químicos se encuentran los sensores bioquímicos, biológicos y biosensores.
- Actuador térmico. Estos actuadores son del tipo "bimetálico"; están conformados por dos metales unidos que poseen diferente coeficiente de dilatación térmica. Al aumentar la temperatura hasta un valor determinado el sistema se flexiona [102].
- Actuadores hidráulicos. Se emplean principalmente para manejar una gran cantidad de potencia de fuentes externas a lo largo de tubos de muy angosto diámetro.

- Actuadores electrostáticos. Consisten en dos placas paralelas en estado estacionario, Cuando una de las placas se mueve debido a la diferencia de voltajes aplicado, produce un campo eléctrico. Las fuerzas atractivas o repulsivas generadas producen movimiento en una sola o ambas placas [103].
- Actuadores magnéticos. Las microestructuras son, a menudo, fabricadas mediante técnicas de galvanoplastia (depósito de metales mediante electrólisis) usando níquel. Esto es particularmente común con la técnica LIGA (acrónimo alemán para *Röntgenlithographie, Galvanoformung, Abformung*). El níquel al ser un material ferromagnético (débilmente), se utiliza como un microactuador magnético.
- Actuador piezoeléctrico. Usa el efecto piezoeléctrico inverso. Con un potencial aplicado a un material piezoeléctrico se genera una fuerza o movimiento del dispositivo [104].

5.1.2. Técnicas de fabricación

Los sistemas MEMS pueden ser fabricados mediante diferentes tecnologías sobre diferentes sustratos, es decir, pueden ser sistemas híbridos. Los MEMS son fabricados utilizando modificaciones a la tecnología de silicio

utilizada para fabricar dispositivos micro-electrónicos (chips). Entre las técnicas usadas se pueden citar las de moldeo y *plating*, *wet etching* (con hidróxido de potasio, TMAH) y *dry etching* (RIE y DRIE), maquinado eléctrico de descarga (EDM), y otras tecnologías capaces de manufacturar dispositivos pequeños. Pero se pueden destacar 2 técnicas generales de micro-fabricación de MEMS: micro-maquinado y LIGA.

El micro-maquinado puede ser superficial o de bulk. El superficial, es similar al que se usa para fabricar circuitos integrados. Para ello se utiliza un sustrato de silicio y se empiezan a crecer las estructuras usando el proceso fotolitográfico; las estructuras son verticales. En el proceso de bulk se usan químicos para ir desgatando el sustrato, de tal manera que se pueden generar secciones horizontales. En estos procesos, el sustrato es un material semiconductor. En el proceso de LIGA, se crecen las estructuras y se les da un acabado metálico. Se pueden generar piezas desde unas cuantas micras hasta varios centímetros. Alternativamente, todos los componentes de un sistema podrían ser construidos sobre un simple sustrato [105].

5.2. Simulación mediante FEM (Método de los Elementos Finitos)

La aplicación del método de los elementos finitos permite predecir el comportamiento de estructuras complejas, brindando la posibilidad de conocer vibraciones, esfuerzos, tensiones, flujos, entre otros fenómenos en los que la geometría o la complejidad de variables que intervienen en una determinada estructura dificultan la obtención de una solución analítica.

Este método numérico se emplea para la aproximación de soluciones de ecuaciones diferenciales parciales, que representan fenómenos físicos de difícil resolución en algunos sistemas. En este método se discretiza el dominio en bloques llamados elementos finitos, en los cuales se puede aproximar la solución del problema. De esta manera, se describe la respuesta y/o comportamiento con un conjunto relativamente simple de ecuaciones para cada elemento, acoplándose para obtener el de la estructura completa, resolviendo computacionalmente un número considerable de ecuaciones simultáneas.

Para los modelos de MEMS presentados en este trabajo emplearemos principalmente el modelo de análisis vibracional de vigas, de respuesta piezoeléctrica y de guías de ondas electromagnéticas rectangulares. El análisis vibracional de deformación y piezoeléctrico, se realizó mediante un software de análisis y resolución por elementos finitos de fenómenos

acoplados, o multifísicos; para el análisis óptico se desarrolló un código de cálculo, basado también en el método de elementos finitos.

5.2.1 Análisis vibracional de vigas

Para una viga cuyas deflexiones transversales cumplen que $v(x,y,t)=v(x,t)$, se considera que estas deflexiones se dan en dirección x , con una amplitud pequeña. La ecuación de movimiento para la frecuencia en función de las deflexiones transversales libres viene dada por la ecuación de Euler – Bernoulli [106]:

$$EI \frac{d^4 v(x,t)}{dx^4} + \rho hb \frac{d^2 v(x,t)}{dt^2} = 0 \quad (79)$$

Donde E es el modulo de Young, ρ la densidad, hb la sección transversal de la viga, I es el momento de inercia, dado por $I = \frac{1}{12}bh^3$.

El tratamiento de esta ecuación mediante el método de los elementos finitos [107] describe el desplazamiento y deformación para una viga sometida a un esfuerzo, suponiendo que los esfuerzos cortantes son despreciables y en consecuencia, las secciones transversales no se deforman cuando la viga deflecta. Su formulación variacional se expresa como

$$M_e + K_e = f_e \quad (80)$$

siendo M_e la matriz de masa elemental, K_e la matriz de rigidez elemental y f_e el vector de fuerzas elemental, dadas por:

$$M_e = \frac{\rho_e A_e h_e}{420} \begin{bmatrix} 156 & 22h_e & 54 & -13h_e \\ 22h_e & 4h_e^2 & 13h_e & -3h_e^2 \\ 54 & 13h_e & 156 & -22h_e \\ -13h_e & 3h_e & -22h_e & 4h_e^2 \end{bmatrix}$$

$$K_e = \frac{E_e I_e}{h_e^3} \begin{bmatrix} 12 & 6h_e & -12 & 6h_e \\ 6h_e & 4h_e^2 & -6h_e & 2h_e^2 \\ -12 & -6h_e & 12 & -6h_e \\ 6h_e & 2h_e & -6h_e & 4h_e^2 \end{bmatrix}$$

$$f_e = \frac{1}{2} g_{ye} A_e h_e \begin{Bmatrix} 1 \\ \frac{h_e}{6} \\ 1 \\ -\frac{h_e}{6} \end{Bmatrix}$$

Donde A es el área de la sección transversa y g es la fuerza aplicada. Resolviendo (79) se obtiene una expresión matemática de la frecuencia de resonancia de la viga en función de sus parámetros geométricos y de las propiedades elásticas del material. Utilizando separación de variables y, siendo armónica la dependencia temporal de las deflexiones, se puede expresar como:

$$v(x, t) = v(x)T(w)e^{iwt} \quad (81)$$

donde $T(w)$ es la amplitud de vibración. La solución de la ecuación de cuarto orden (79) viene dada por la suma de soluciones linealmente independientes:

$$v(x) = C_1 \cos\left(\frac{\lambda}{L}x\right) + C_2 \operatorname{sen}\left(\frac{\lambda}{L}x\right) + C_3 \cosh\left(\frac{\lambda}{L}x\right) + C_4 \operatorname{senh}\left(\frac{\lambda}{L}x\right) \quad (82)$$

donde los coeficientes C_n están definidos por las condiciones de contorno, y por las dimensiones de λ definida por la expresión:

$$\left(\frac{\lambda}{L}\right)^4 = \frac{\rho h b}{EI} \omega^2 \quad (83)$$

Con las condiciones de contorno para una viga empotrada ($\cos \lambda \cdot \cosh \lambda = -1$) se puede determinar las frecuencias naturales de oscilación de la viga, dados por:

$$\omega_n = \frac{\lambda_n^2}{\sqrt{12}} \frac{h}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho(1-\nu^2)}} \quad (84)$$

donde ν es el modulo de Poisson.

5.2.2. Análisis de respuesta piezoeléctrica

El comportamiento de un material piezoeléctrico donde existen efectos eléctricos y mecánicos puede ser descrito en forma matricial como [108]:

$$\begin{aligned} \iiint_V \rho \{\delta u\}^T \{\ddot{u}\} dV + \iiint_V \{\delta \varepsilon\}^T \{\sigma\} dV + \iiint_V \{\delta E\}^T \{D\} dV = \\ \iiint_V \{\delta u\}^T \{\bar{f}_v\} dV + \iint_{S_f} \{\delta u\}^T \{\bar{f}_s\} ds - \iint_{S_q} \delta \phi \sigma_q ds \end{aligned} \quad (85)$$

Reemplazando las ecuaciones constitutivas de piezoelectricidad (63) y (64), se tiene que:

$$\begin{aligned} & \iiint_V \rho \{\delta u\}^T \{\ddot{u}\} dV + \iiint_V \{\delta \varepsilon\}^T [\epsilon^E] \{\varepsilon_{ijk}\} dV - \iiint_V \{\delta \varepsilon\}^T [d]^T \{E\} dV + \iiint_V \{\delta E\}^T [d] \{\varepsilon\} dV \\ & - \iiint_V \{\delta E\}^T [\varepsilon] \{E\} dV = \iiint_V \{\delta u\}^T \{f_v\} dV + \iint_{S_f} \{\delta u\}^T \{f_s\} ds - \iint_{S_q} \delta \phi \sigma_q ds \end{aligned} \quad (86)$$

donde u representa el desplazamiento, ρ la densidad, ε el tensor de deformaciones, σ el tensor de tensiones, E el campo eléctrico, D el desplazamiento eléctrico, f la fuerza, ε el tensor de permitividad dieléctrica y ϕ el voltaje.

Utilizando el principio de Hamilton y el principio variacional electromagnético para medios piezoeléctricos en elementos finitos, se obtienen las matrices de masa:

$$[m_{st}] = \rho_{st} h \iint_{A_{st}} [N_w]^T [h_{st}] [N_w] dA_{st} \quad (87)$$

$$[m_{pe}] = \rho_{st} h_c \iint_{A_{pe}} [N_w]^T [h_{pe}] [N_w] dA_{pe} \quad (88)$$

donde N_w es la función de forma, el subíndice st indica estructura y pe indica elemento piezoeléctrico. Las matrices de rigidez estructural y piezoeléctrica son:

$$[k_{qq}] = \iint_{A_{pe}} [B_K]^T [\varepsilon_{ijk}^{pe}] [B_k] dA_{pe}$$

$$\begin{aligned} [k_{q\phi}] &= h_b^2 \iint_{A_{pe}} [B_K]^T [d] [B_\phi] dA_{pe} \\ [k_{\phi q}] &= h_b^2 \iint_{A_{pe}} [B_\phi]^T [d] [B_K] dA_{pe} \quad (89) \\ [k_{\phi\phi}] &= h_c^2 \iint_{A_{pe}} [B_\phi]^T [\epsilon^\epsilon] [B_\phi] dA_{pe} \end{aligned}$$

Los vectores de fuerza y carga eléctrica externa son:

$$\begin{aligned} \{f_s\} &= \iint_{A_{pe}} [N_w]^T \{\bar{f}_s\} dA \\ \{g_s\} &= -\iint_{A_{pe}} [N_\phi]^T \sigma_q dA \quad (90) \end{aligned}$$

Entonces, para cada elemento se obtiene la formulación variacional FEM

[109]:

$$\begin{aligned} [M_{uu}] \{\ddot{u}_i\} + [K_{uu}] \{u_i\} + [K_{u\phi}] \{\phi_i\} &= \{f_s\} \\ [K_{\phi u}] \{u_i\} + [K_{\phi\phi}] \{\phi_i\} &= \{g_s\} \end{aligned} \quad (91)$$

Expresado de forma matricial:

$$\begin{bmatrix} M_{uu} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \ddot{u}_i \\ \ddot{\phi}_i \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} K_{uu} & K_{u\phi} \\ K_{\phi u} & K_{\phi\phi} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} u_i \\ \phi_i \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} f_s \\ g_s \end{Bmatrix} \quad (92)$$

Para el sistema ensamblado de estas matrices acopladas resultan en el sistema global:

$$\begin{aligned} [M_{UU}] \{\ddot{U}_i\} + [K_{UU}] \{U_i\} + [K_{U\Phi}] \{\phi_i\} &= \{F_s\} \\ [K_{\Phi U}] \{U_i\} + [K_{\Phi\Phi}] \{\phi_i\} &= \{G_s\} \end{aligned} \quad (93)$$

En los sensores piezoeléctricos no existe voltaje aplicado ($Q_s=0$) entonces, el potencial eléctrico generado por un sensor es:

$$\{\phi_s\} = -[K_{\phi u}]\{u_i\}[K_{\phi\phi}]^{-1} \quad (94)$$

Y para un actuador piezoeléctrico se obtiene el sistema global de ecuaciones:

$$[M_{uu}](\ddot{u}_i) + [K_{uu}^*]\{u_i\} = \{F_s\}\{F_{el}\} \quad (95)$$

Donde:

$$[K_{uu}^*] = [K_{uu}] - [K_{u\phi}][K_{\phi\phi}]^{-1}[K_{\phi u}] \quad (96)$$

$$\{F_{el}\} = -[K_{\phi}]\{\phi_u\} \quad (97)$$

5.2.3. Análisis óptico de guías de onda

Las guías de onda se basan en el confinamiento de la luz, efecto que se logra mediante el uso de dos medios con índice de refracción diferente. El medio con índice de refracción mayor (núcleo) se recubre con el medio con índice de refracción menor (revestimiento o cubierta). La luz queda confinada en el medio que constituye el núcleo debido a reflexión total interna [110], es decir, el confinamiento se debe simplemente a las barreras de potencial que existen en las interfaces con el material de menor gap.

En el funcionamiento de una guía de onda intervienen los procesos radiantes, que originan espectros de absorción y de emisión. Los procesos radiantes involucran la absorción o emisión de luz pero, debido a la

“*cuantización*” de los niveles energéticos, estos fenómenos ocurrirán sólo a ciertas frecuencias determinadas. Las frecuencias involucradas serán aquellas en las que la energía del fotón sea igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados en la transición, es decir, $h\nu = \Delta E_{ij}$, donde ν es la frecuencia de la radiación absorbida o emitida y $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$ es la diferencia de energía entre los niveles i y j involucrados en la transición.

El espectro de absorción de un material muestra el conjunto de frecuencias a las que la absorción ocurre cuando se hace incidir sobre el material un haz de luz con un rango amplio de frecuencias. La “probabilidad de absorción” a cada frecuencia es diferente; por tanto, el espectro muestra la intensidad relativa de la luz absorbida a cada frecuencia.

Inversamente, el espectro de emisión proporciona información sobre el conjunto de frecuencias de la radiación electromagnética emitida por el material después de ser excitado. Como la “probabilidad de emisión” a cada frecuencia es diferente, el espectro muestra la intensidad relativa de la luz emitida en cada frecuencia.

Para que un rayo pueda ser guiado no solo la condición de reflexión total interna debe cumplirse; el rayo reflejado debe interferir constructivamente con otro rayo de la misma onda. Los ángulos que satisfagan esta condición resultaran reforzados, y los que no serán debilitados hasta desaparecer, solo ciertos ángulos son posibles y se les llama ángulos congruentes; cada

ángulo discreto da lugar a una configuración de campo particular en la sección transversal de la fibra y se denomina modo.

Las guías de onda plana con geometría rectangular son las más utilizadas en dispositivos de óptica integrada [111].

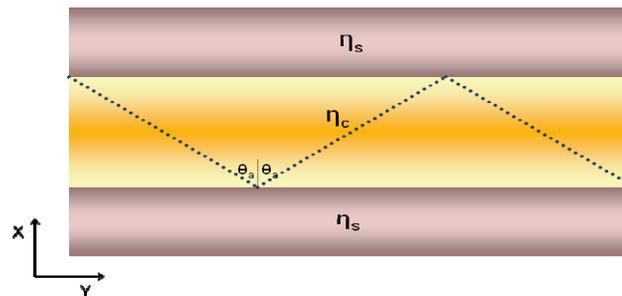


Figura 48. Reflexión en una guía de onda.

Las guías de onda de sección circular tienen aplicaciones específicas muy importantes en radares y microondas terrestres, pues son útiles para propagar ondas polarizadas tanto horizontalmente como verticalmente en la misma guía.

Se denomina modo dominante o fundamental de la guía de onda a aquel cuya frecuencia de corte es menor. Si se parte de una frecuencia elevada y con numerosos modos excitados en la guía y se va disminuyendo la frecuencia, el modo fundamental sería el último en desaparecer.

El número de modos permitidos en una guía de onda ésta dado por $M = \frac{2d}{\lambda}$.

El resultado se aproxima al entero menor más cercano; este valor depende de la fuente de excitación.

Este importante parámetro conjuga los parámetros estructurales de una guía de onda con los de frecuencia. Se utiliza para determinar las condiciones de corte de los modos, constantes de propagación y la capacidad de confinamiento de luz en la guía, y está dado en función del espesor del núcleo de la guía, la longitud de onda de la luz y la abertura numérica NA , definida como $NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$, siendo n_1 y n_2 los índices de refracción del núcleo y la cubierta, respectivamente.

Para las guías de onda dieléctricas existe una distribución de campo en la región del núcleo y otra distribución para la región del revestimiento. Esto es debido a que las condiciones de frontera son diferentes al caso de guías de onda de espejo. Esencialmente se requiere que:

- El campo sea finito dentro del núcleo
- El campo se atenúe en el revestimiento (campo evanescente).

Suponiendo, entonces, que la región dieléctrica limitada por los conductores no tiene pérdidas y, por tanto, la densidad de corriente eléctrica en su interior

es nula, entonces $\vec{j} = 0$. Las ecuaciones de Maxwell que rigen la propagación de estas ondas, en notación fasorial son:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= -\varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (98) \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0\end{aligned}$$

donde \vec{E} y \vec{H} son el campo eléctrico y el campo magnético, respectivamente.

A partir de estas ecuaciones se obtienen las ecuaciones de onda vectoriales:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (99)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} = \mu\varepsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (100)$$

donde ε y μ son la permisividad eléctrica y la permeabilidad magnética del medio dieléctrico, respectivamente [112]. La tasa a la que la fase de la onda se propaga en el espacio, o velocidad de fase, está dada por:

$$V_p = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{\omega}{k} \quad (101)$$

donde ω es la velocidad angular y $k=2\pi/\lambda$ el número de onda [113].

Suponiendo dependencia armónica, la dependencia con la posición y el tiempo de los campos eléctrico y magnético son:

$$\vec{E}^\pm(x, y, z, t) = \text{Re}[\vec{E}^\pm(x, y)e^{j\omega t}] \quad (102)$$

$$\vec{H}^{\pm}(x, y, z, t) = \text{Re}[\vec{H}^{\pm}(x, y)e^{j\omega t}] \quad (103)$$

Las ecuaciones de onda pueden expresarse de la forma:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} &= 0 \\ \vec{\nabla}^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} &= 0 \quad (104) \end{aligned}$$

Estas ecuaciones son conocidas como ecuaciones de Helmholtz. Consideraremos campos que se propagan a lo largo del eje z de un sistema de referencia. Por lo tanto, separamos el operador Laplaciano en las componentes transversal y longitudinal a la propagación [114] :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}^2 \vec{E} &= \vec{\nabla}_{\perp}^2 \vec{E} + \frac{d^2 \vec{E}}{dz^2} \\ \vec{\nabla}^2 \vec{H} &= \vec{\nabla}_{\perp}^2 \vec{H} + \frac{d^2 \vec{H}}{dz^2} \quad (105) \end{aligned}$$

Las soluciones de estas ecuaciones se pueden descomponer en modos que pueden ser de los siguientes tipos:

- Modos transversales magnéticos (TM), en los cuales $\widehat{H}_z^{\pm} = 0$.
- Modos transversales eléctricos (TE), en los cuales $\widehat{E}_z^{\pm} = 0$.
- Modos transversales electromagnéticos (TEM), en las que tanto $\widehat{E}_z^{\pm} = 0$ como $\widehat{H}_z^{\pm} = 0$; no existe componente del campo magnético o campo eléctrico en la dirección de propagación.
- Modos híbridos, en los que se tiene componente en la dirección de propagación tanto en el campo eléctrico como en el magnético.

Para obtener modos TEM $\widehat{E}_z^\pm = 0$ y $\widehat{H}_z^\pm = 0$, y los campos eléctrico y magnético deben ser siempre perpendiculares, se deben obtener campos no triviales; por lo tanto, estos modos se hallan sólo en guías con secciones múltiplemente conexas, es decir, en los modos TEM, la componente del campo magnético en la dirección de propagación es nula; por lo tanto, estos modos (típicos de las líneas de transmisión) no se pueden propagar por las guías de onda, ya que si ambas componentes longitudinales fueran nulas, por leyes de Gauss-Faraday, el campo se anularía forzosamente y no habría onda.

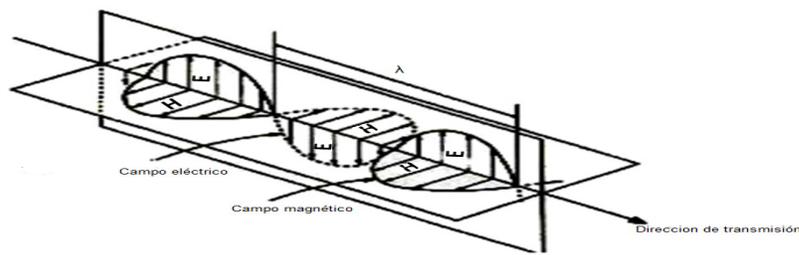


Figura 49. Propagación de una onda electromagnética.

Entonces a partir de (105), la ecuación de onda toma la forma:

$$\vec{\nabla}_{\perp}^2 \vec{\Phi} + (k^2 - \beta^2) \vec{\Phi} = 0 \quad (106)$$

donde Φ representa el campo eléctrico o magnético, β es la constante de propagación y las leyes y condiciones que rigen la propagación de las ondas en las guías de onda rectangulares se cumplen también para guías de onda

de sección circular (Figura 50), adaptándolas geoméricamente a esta nueva simetría.



Figura 50. Guía de onda de sección circular.

Para estudiar una guía de onda de sección circular se debe expresar la ecuación de onda en coordenadas cilíndricas, así como la ecuación de Helmholtz, que se expresa en coordenadas cilíndricas como:

$$\vec{\nabla}_{\perp}^2 \vec{\Phi} + (k^2 - \beta^2) \vec{\Phi} = \frac{\partial^2 \vec{\Phi}}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial^2 \vec{\Phi}}{\partial \varphi^2} + (k^2 - \beta^2) \vec{\Phi} = 0 \quad (107)$$

Estas ecuaciones se resuelven empleando el método de elementos finitos, que convierte el problema diferencial en un problema matricial de autovalores generalizado [94]. Siguiendo el método de Galerkin (Apéndice B.1), la forma de la matriz de la ecuación anterior para el campo eléctrico se puede escribir como:

$$[A]\{\Phi\} = \lambda^2 [B]\{\Phi\} \quad (108)$$

donde $\{\Phi\}$ representa los autovectores del campo eléctrico o magnético en cada uno de los vértices de los elementos de la guía de onda discretizada; el autovalor λ puede ser k o β dependiendo de la formulación variacional. A

partir de estos autovalores puede encontrarse el índice de refracción efectivo de la guía, dado por la relación $\eta_{\text{eff}} = \beta/k$; $[A]$ y $[B]$ son matrices reales y simétricas [95], cuyos valores son función del vector de forma N y se hallan como:

$$[A] = \sum_e \iint_e \left(k_0^2 n_e^2 \{N\}^T \{N\} - \frac{\partial \{N\}^T}{\partial x} \frac{\partial \{N\}}{\partial x} - \frac{\partial \{N\}^T}{\partial y} \frac{\partial \{N\}}{\partial y} \right) dx dy \quad (109)$$

$$[B] = \sum_e \iint_e \left(\{N\}^T \{N\} \right) dx dy$$

En la resolución de la ecuación (106), se comprueba que existen tipos independientes de modos que pueden satisfacerlas [115]:

- En el primer caso se puede imponer $E_z(x,y)=0$, en todos los puntos del interior de la guía, tomando una función $H_z(x,y)$ que cumple con las condiciones de contorno. Las soluciones obtenidas se denominan “ondas de tipo transversal eléctrico” (TE), puesto que el campo eléctrico de la onda solo tiene componentes transversales a la dirección de propagación E_x y E_y .
- En el segundo caso, se impone $H_z(x,y)=0$ en todos los puntos y $E_z(x,y)$ debe ser tal que satisfaga la condición de contorno correspondiente. Las ondas resultantes de tipo transversal magnético (TM).
- podrían obtenerse ondas de tipo transversal magnético (TEM), eligiendo simultáneamente $E_z=0$ y $H_z=0$.

5.3. Diseño y modelado de estructuras piezoresonantes

5.3.1. Switch tipo guía de onda cantilever

5.3.1.1. Diseño y principios de funcionamiento

Estudiamos un micro-dispositivo óptico, que consiste una guía de onda multicapa dividida en 2 secciones con una corta separación entre sí, una de estas secciones es fija y la otra móvil, actuando en forma de cantiléver dirigido mediante una placa piezoeléctrica en la superficie (Figura 1Figura 51), cuyo posible proceso de fabricación de propone el **Apéndice A.1**.

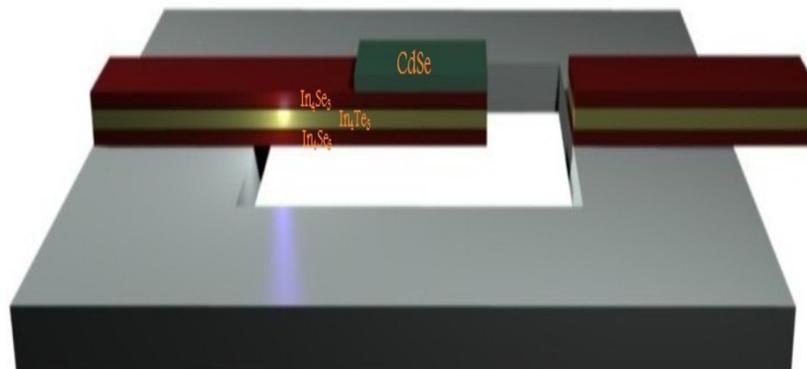


Figura 51. Cantilever óptico.

La guía de onda está conformada por 3 placas paralelas: la placa inferior y superior están formadas por In_4Se_3 , la placa del medio por In_4Te_3 y

adicionalmente la placa piezoeléctrica de CdSe, cuyas dimensiones se muestran a continuación (Figura 52).

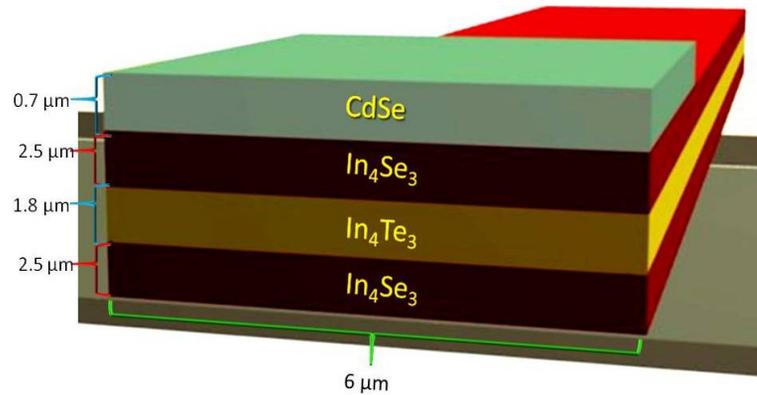


Figura 52. Guía de onda.

5.3.1.2. Modelado y análisis de funcionamiento mediante FEM

En la primera parte del modelado del micro-dispositivo se desarrolló un código de simulación de cálculo numérico, basado en el método de elementos finitos, con el fin de realizar un análisis de las propiedades ópticas más importantes de la guía de onda rectangular (la distribución de campos y el índice efectivo) y posteriormente se obtuvieron las propiedades de funcionamiento (la velocidad de grupo, velocidad de fase, atenuación y potencia (Apéndice B.2)). De los cálculos *ab-initio* obtenemos los parámetros ópticos de diseño de la guía (Tabla 12).

Tabla 12. Parámetros ópticos de diseño para el In_4Te_3 e In_4Se_3 . Resistividad del material [ρ (Ωm)], Índice de refracción (η), band-gap [E_g (eV)].

	$\rho(\Omega \text{ m})$	η	$E_g(\text{eV})$
In_4Te_3	1.73×10^{-2} [17]	4.478	0.423
In_4Se_3	2.41×10^{-3} [17]	4.322	0.480

En la dirección xx , los índices de refracción de los dos materiales muestran una menor diferencia, por lo tanto, el número de modos de propagación que es capaz de transmitir la guía será menor. Los modos superiores se atenúan a lo largo de la guía, quedando confinados los modos inferiores, principalmente el modo fundamental, siendo el factor de confinamiento de 0.81.

El dispositivo está controlado por un elemento piezoeléctrico de CdSe y funciona como switch óptico, modulando la transmisión entre dos segmentos de la guía de onda (Figura 53. Switch óptico. Estado inicial).

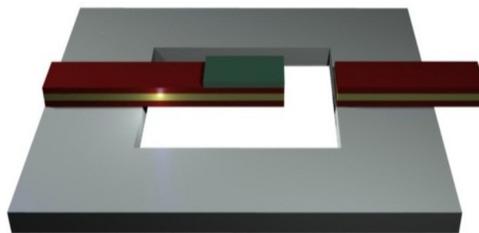


Figura 53. Switch óptico. Estado inicial .

El cantiléver recibe excitación eléctrica (voltaje) del medio que causa, debido al efecto piezoeléctrico inverso, una deflexión de la placa, y a su vez del cantiléver (

Figura 53). El voltaje aplicado sobre el piezo-chip de $20\mu\text{m}$ de longitud, produce una deflexión de la guía de onda de $50\mu\text{m}$, y de este modo provoca un desalineamiento de la guía.

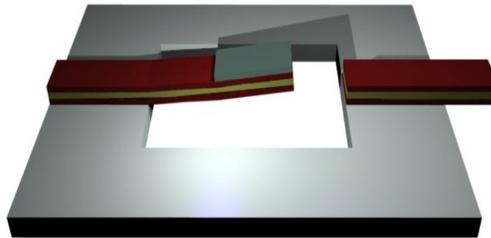


Figura 54. Switch óptico. Deflexión de la guía.

Mediante el método de elementos finitos se obtuvo para esta guía de onda un modelo 2D de la propagación de ondas en la guía, usando una longitud de onda $\lambda=2,59\mu\text{m}$ y una frecuencia de 116THz . Esta frecuencia corresponde al infrarrojo medio, cuyo rango de energía está entre $3.98 \times 10^{-21}\text{J}$ y $79.5 \times 10^{-21}\text{J}$ (entre 0.02482eV y 0.4962eV).

Se simularon los dos primeros modos de propagación. Se obtuvo un índice efectivo de refracción que define la constante de propagación, para el primer modo o modo fundamental de propagación de $4,4347$. En esta simulación

hallamos una solución de tipo transversal donde la componente del campo magnético en la dirección de propagación es nula. Obtuvimos la solución de la distribución de campos (componente del campo magnético superficial) para el modo fundamental, TM_{11} , (Figura 55) y el segundo modo de propagación, TM_{21} , (Figura 56).

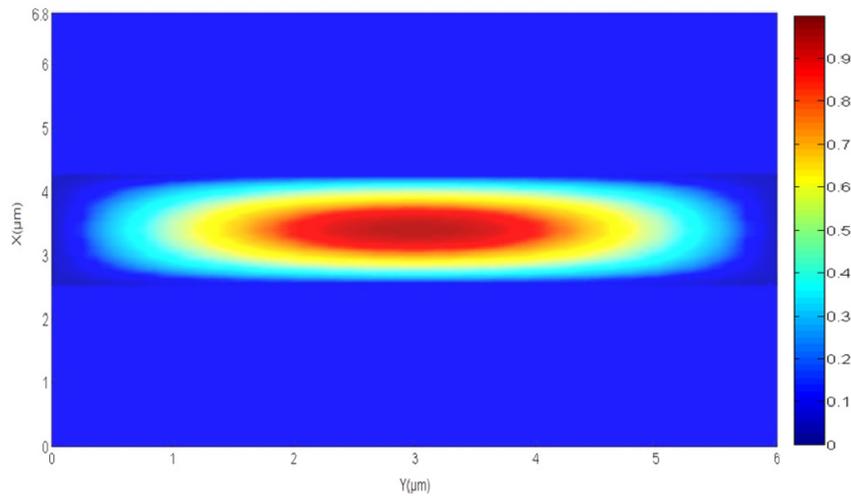


Figura 55. Primer modo de propagación.

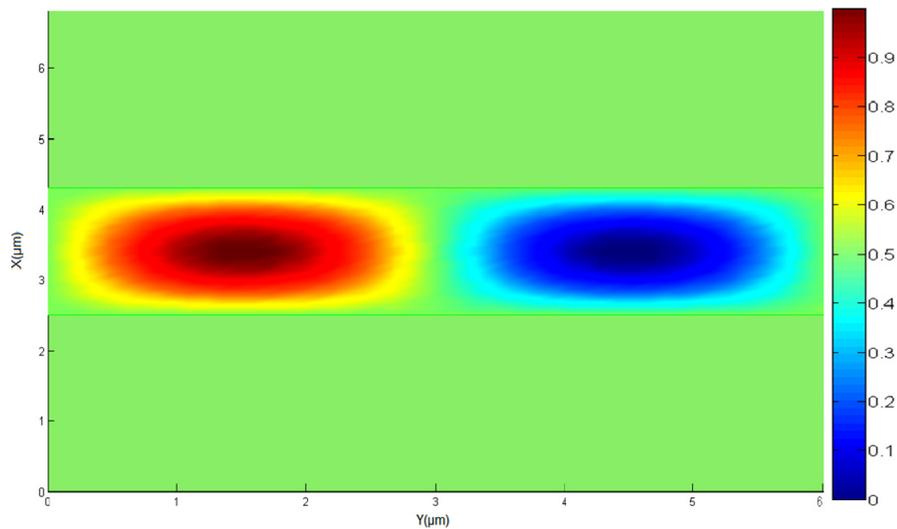


Figura 56. Segundo modo de propagación.

En la Figura 57 se presenta la representación gráfica para el primer modo de propagación. Las líneas de campo magnético H (en azul) son cerradas y están contenidas en los planos $z=cte$, el flujo de energía (ondas electromagnéticas) está representado con flechas en sentido de las agujas del reloj. Las cargas superficiales positivas están representadas por las zonas marcadas rojas, mientras las negativas por las zonas punteadas azules.

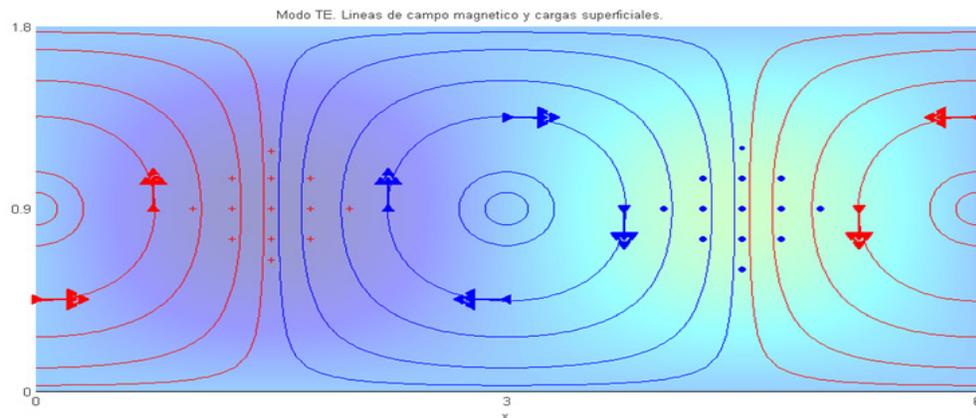


Figura 57. Líneas de campo.

La relación entre las magnitudes tanto del campo eléctrico como del campo magnético en la dirección de propagación, no permanece constante a partir de la frecuencia de corte, puesto que varían en función de la frecuencia y por lo tanto es de suma importancia tener un conocimiento previo del comportamiento de la impedancia de onda en función de la frecuencia para los modos TE y TM (Figura 58), así como el conocimiento de la velocidad de transmisión de la información o velocidad de grupo y de la velocidad de fase (Figura 59).

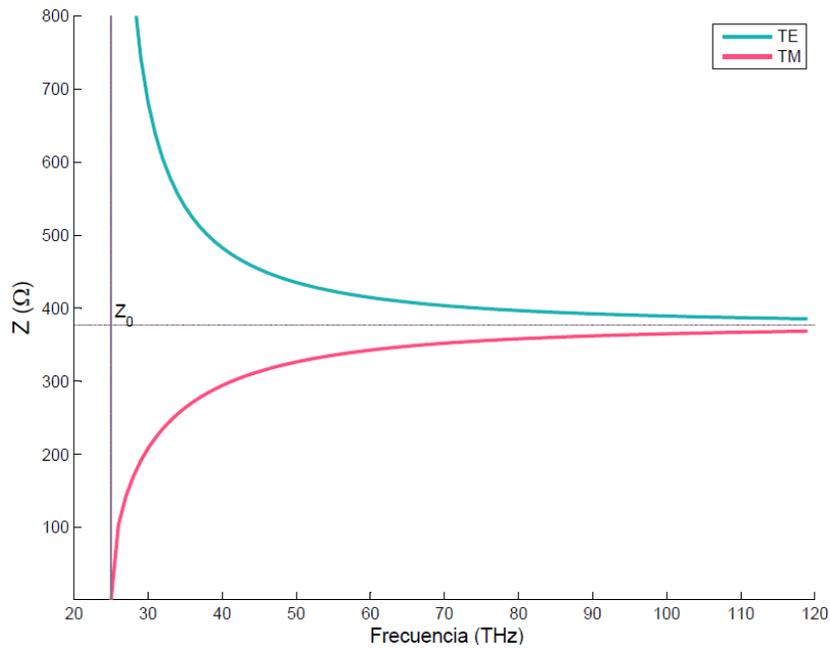


Figura 58. Impedancia Vs Frecuencia.

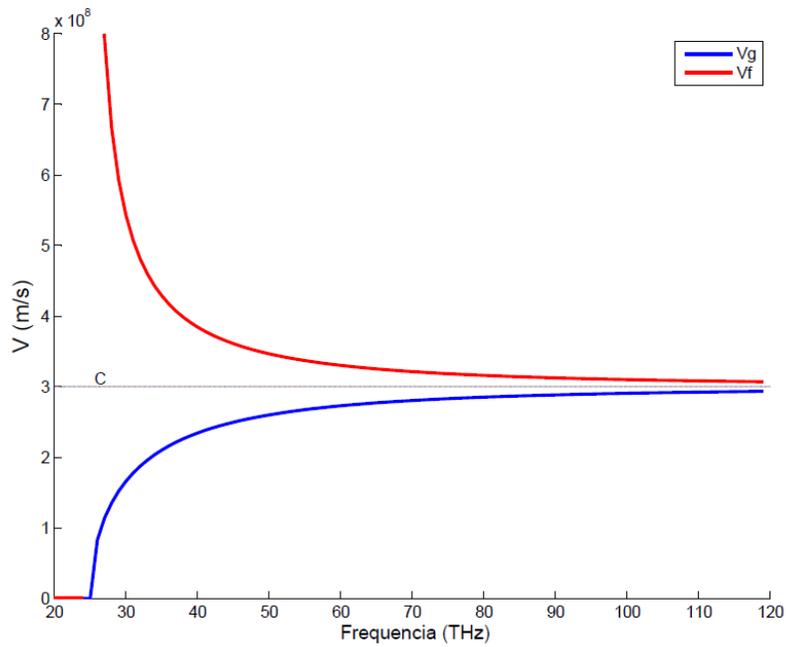


Figura 59. Velocidad vs Frecuencia.

La impedancia está dada en Ohmios (Ohms), y es la suma de una componente resistiva, R (debido a las resistencias) y una componente reactiva, X (debido a las bobinas y los condensadores), y se puede expresar como la suma de una parte real y una imaginaria ($Z = R + j X$), donde el signo de j define si la reactancia es inductiva o capacitiva.

Según los cálculos, se observa que tanto la impedancia TM como TE son puramente resistivas (condición general necesaria para que las ondas que se propagan por la línea de transmisión, desde el generador, no se regresen al mismo). Si la guía de onda trabajara a una frecuencia menor a la de corte, entonces la impedancia correspondiente para ambos modos sería puramente reactiva, por lo tanto no podría haber flujo de potencia ni propagación. En ese caso entraría en la región evanescente a una frecuencia menor a $25THz$ (frecuencia de corte f_c).

En función de los valores de la constante de propagación, el sistema por el que se propagan las ondas se comporta como un filtro. De manera que, para unas dadas condiciones de operación características, sólo se propagan ondas cuya frecuencia f cumpla que $f > f_c$ y con una longitud de onda $\lambda < \lambda_c$.

Ya que la velocidad de fase es mayor que la velocidad de propagación en el vacío, es decir, existen velocidades de propagación mayores que la de la luz en el vacío (c), y aunque esto no tiene sentido físico, la velocidad de

transmisión de la información (velocidad de propagación de la energía) coincide con la velocidad de grupo y no con la velocidad de fase.

Analizando la velocidad de fase, al aumentar la frecuencia desde la frecuencia de corte (donde no hay velocidad de fase ni de grupo), esta disminuye desde un valor que tiende al infinito hacia un valor que tiende a la velocidad de propagación de la luz. La velocidad de grupo, por el contrario aumenta de valor tendiendo a c .

Se analizó la atenuación por unidad de longitud en función de la frecuencia para los primeros modos TE y TM (Figura 60). La zona de interés para esta guía estará entre los modos TE_{10} y TM_{11} , donde las pérdidas serán mínimas.

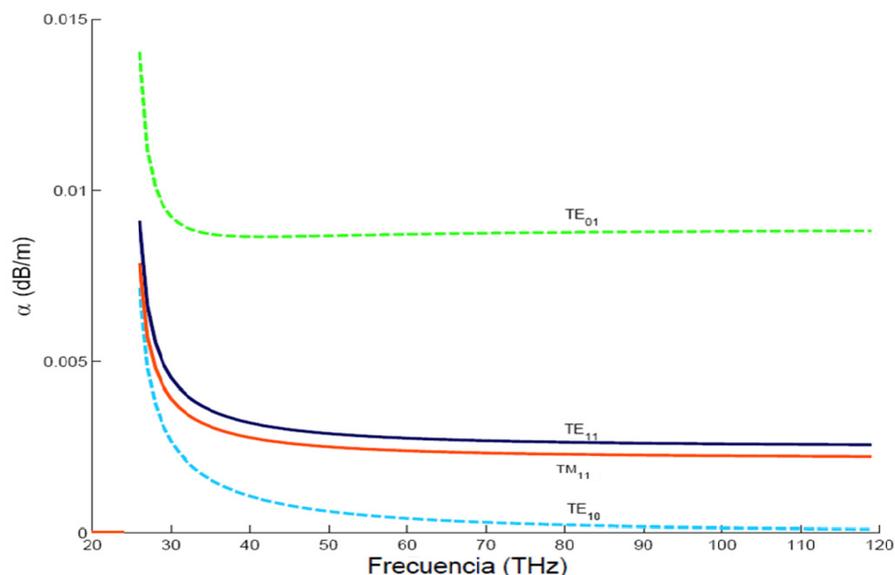


Figura 60. Atenuación vs Frecuencia.

El límite de potencia (P_{max}) (Figura 61), que puede transmitir la guía depende del punto de ruptura, o disrupción eléctrica, y de las pérdidas de los conductores.

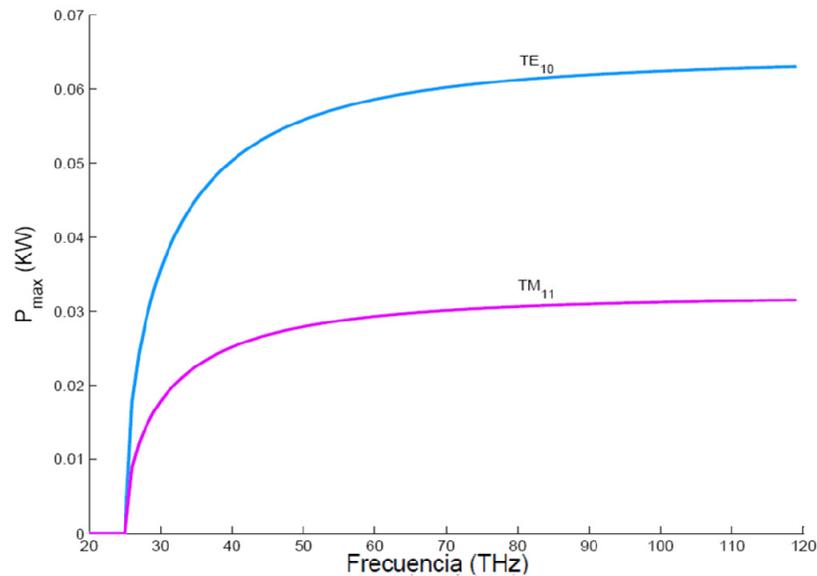


Figura 61. Potencia máxima vs Frecuencia.

De acuerdo con las propiedades ópticas de los materiales y las correspondientes frecuencia mínima (102 THz – correspondiente al modo principal de propagación) y máxima (116THz– correspondiente al límite del infrarrojo medio) de funcionamiento, se hallaron los parámetros ópticos de funcionamiento, se halló la atenuación para los primeros modos TE y TM (Tabla 13), donde se observa que en este rango se mantiene constante para los modos TE_{01} , TM_{11} y Tm_{21} , y se hallaron también las propiedades de funcionamiento de la guía de onda (Tabla 14).

Tabla 13. Atenuación (dB/m) de los modos TE₁₀, TE₀₁, TM₁₁, TM₂₁ para las frecuencias mínima y máxima de operación.

	α_{TE10}	α_{TE01}	α_{TM11}	α_{TM21}
F_{\max}	1.310×10^{-4}	8.8×10^{-3}	2.6×10^{-3}	2.2×10^{-3}
F_{\min}	1.011×10^{-4}	8.8×10^{-3}	2.6×10^{-3}	2.2×10^{-3}

Tabla 14. Parámetros de operación. Frecuencia de operación (THz), Velocidad de fase (m/s), Velocidad de grupo (m/s), Potencia máxima (KW), Impedancia (Ω).

	V_f	V_g	$P_{\max TE10}$	$P_{\max TM11}$	Z_{TE}	Z_{TM}
F_{\max}	3.09×10^8	2.91×10^8	6.25×10^{-2}	3.13×10^{-2}	388.78	365.56
F_{\min}	3.07×10^8	2.93×10^8	6.29×10^{-2}	3.15×10^{-2}	386.06	368.13

Teniendo en cuenta que el modelo de guía de onda está dirigido por un piezoeléctrico, la segunda parte del modelado consiste en el análisis piezo-elástico del cantiléver que conforma el interruptor óptico.

El efecto de oscilación causado por la deflexión de una viga empotrada, es un fenómeno no deseado en este tipo de sistemas y depende de las dimensiones del mismo, por lo tanto, es necesario realizar el análisis de la frecuencia fundamental de vibración, que para un cantiléver está dada por [116]:

$$f_0 = \frac{\lambda^2 t}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (110)$$

Donde f_0 es la frecuencia fundamental, λ es la constante de resonancia, ρ es la densidad del material, E es el módulo de Young, t es el espesor y l es la longitud.

Se realizó un análisis de auto-frecuencias de resonancia para vigas de diferentes longitudes (de 30 μm a 300 μm) (Figura 62), modeladas asumiendo un material homogéneo, tomando las constantes propiedades elásticas promedio entre el In_4Se_3 y el In_4Te_3 . Pudimos observar que esta frecuencia se incrementa con el decrecimiento de la longitud de la viga, la misma aumenta considerablemente para longitudes debajo de los 100 μm (Figura 63). Para mantener valores de resonancia moderados la viga voladiza o cantiléver, debe ser diseñada con una longitud mínima de 50 μm para la que se obtuvo una frecuencia es de 1738 KHz.

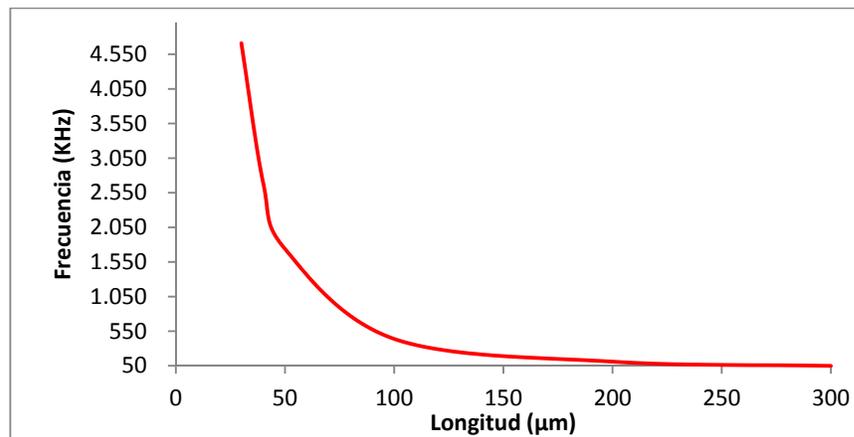


Figura 62. Frecuencia de resonancia Vs Longitud de la viga.

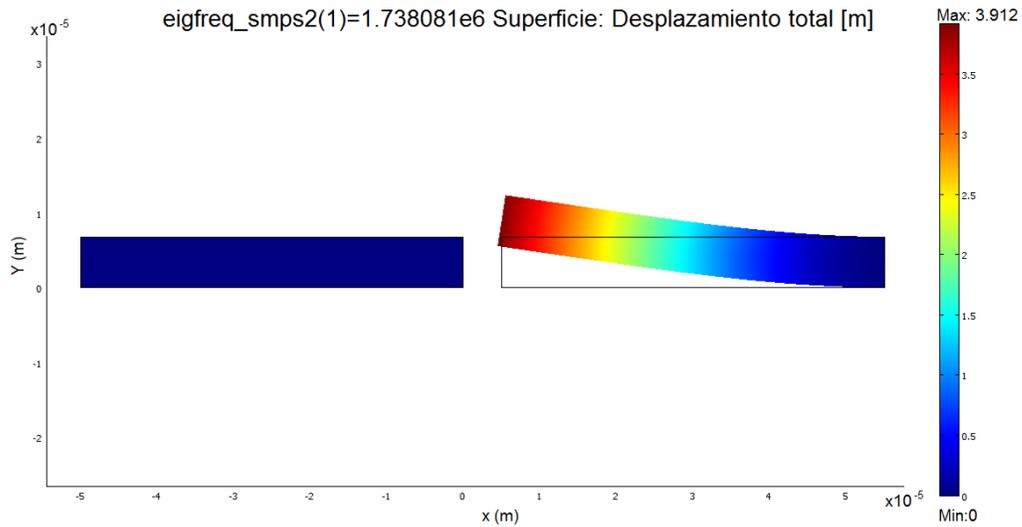


Figura 63. Frecuencia de resonancia en una viga de 50 μm .

Analizamos el espaciado entre las guías de onda en función de la propagación de onda, ya que este parámetro repercute en la eficiencia de funcionamiento; obtuvimos un distanciamiento máximo de 700 nm entre las dos vigas, después del cual no se conserva la propagación en la guía de onda (Figura 64), de este análisis definimos un distanciamiento óptimo de 200 nm (Figura 65), distancia a la cual se conserva la propagación de onda y permite la oscilación de la estructura resonante.

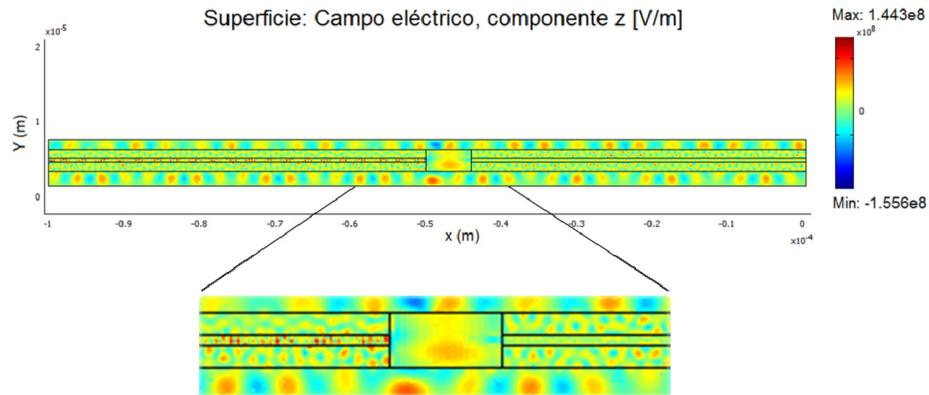


Figura 64. Campo eléctrico. Propagación a espaciamento de 700 nm.

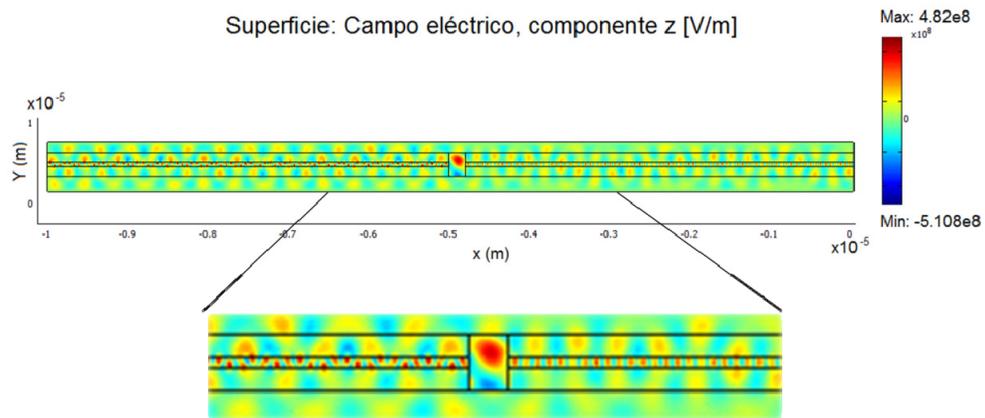


Figura 65. Campo eléctrico. Propagación a espaciamento de 200 nm.

Por último, simulamos la deflexión resultante en el cantiléver, ante la excitación producida al aplicar un voltaje sobre el plano superior de la capa piezoeléctrica de CdSe. Obtuvimos que el voltaje mínimo aplicado, para producir una deflexión suficiente para interrumpir la propagación de ondas en la guía es de 2.41 V, voltaje que genera un desplazamiento en el eje y de 5.28 μm .

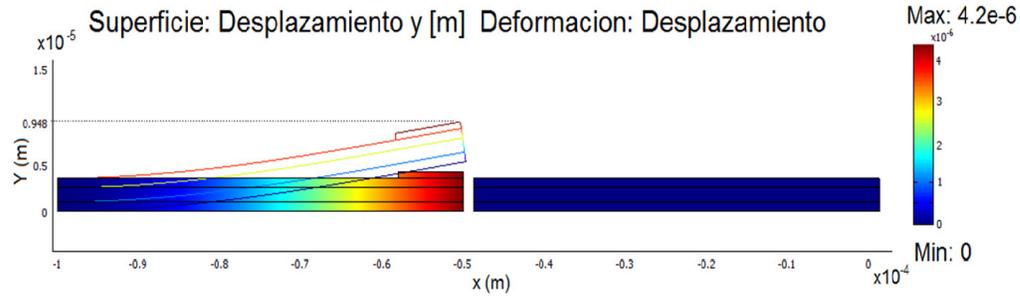


Figura 66. Deflexión del cantiléver piezoeléctrico.

Este análisis piezoeléctrico y mecánico se realizó con un mallado triangular ultra fino, consistente de 30000 elementos en aproximadamente en todos los cálculos, utilizando interpolación cuadrática de Lagrange (Figura 67), donde se hallaron los parámetros piezo-estructurales de funcionamiento del interruptor óptico (Tabla 15).

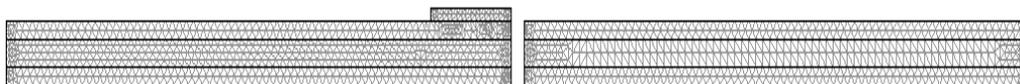


Figura 67. Estructura mallada, elementos triangulares.

Tabla 15. Parámetros piezo-estructurales de funcionamiento.

Voltaje mínimo aplicado	2.41 V
Desplazamiento en y	5.28 μm
Espaciamiento entre guías	200 nm
Longitud mínima de viga resonante	50 μm
Frecuencia de resonancia	1738 KHz

5.3.2. Switch óptico tipo guía de onda cruz

5.3.2.1. Diseño y principios de funcionamiento

Analizamos el funcionamiento de un micro-dispositivo tipo interruptor óptico conformado por 3 guías de onda de sección circular cruzadas (Figura 68), y cuyo proceso de fabricación se propone en el **Apéndice A.2**.

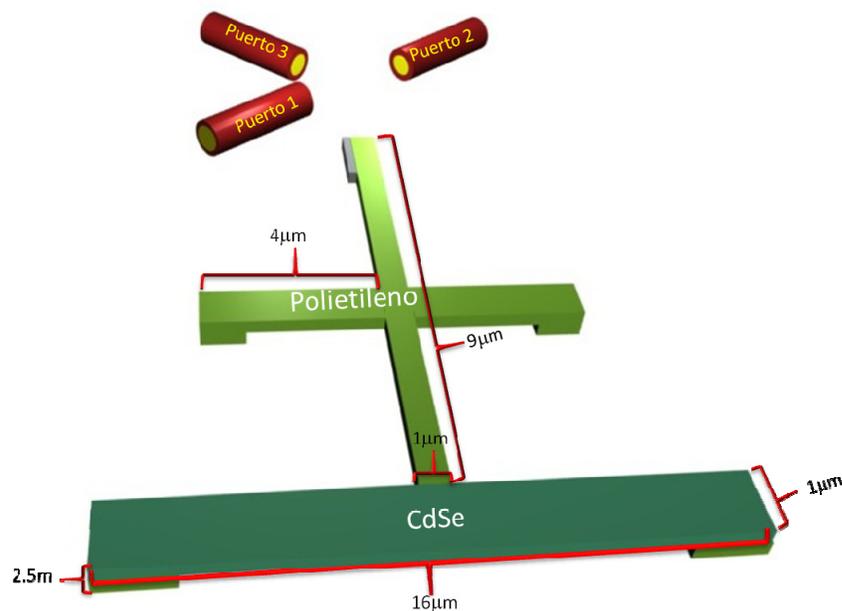


Figura 68. Interruptor guía de onda cruz.

El dispositivo consta de un interruptor y un arreglo de guías de onda de sección circular. El interruptor está formado por una placa de CdSe de 16 μm de longitud, unida a una viga con soportes en cuyo extremo se encuentra empotrado un micro-espejo y el arreglo de guías de onda está compuesto

por 3 guías circulares (puertos) cruzadas, cuyo núcleo es de In_4Te_3 con un radio de $0.9\ \mu\text{m}$, y el revestimiento de In_4Se_3 con un radio de espesor de $2.5\ \mu\text{m}$ (Figura 69).

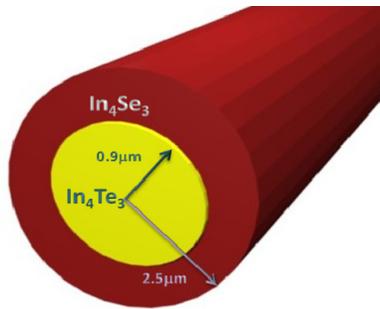


Figura 69. Guía de onda de sección circular.

Inicialmente, el interruptor está estático y la propagación de la señal óptica va del puerto 1 (puerto de salida) hacia el puerto 2 (puerto de entrada).

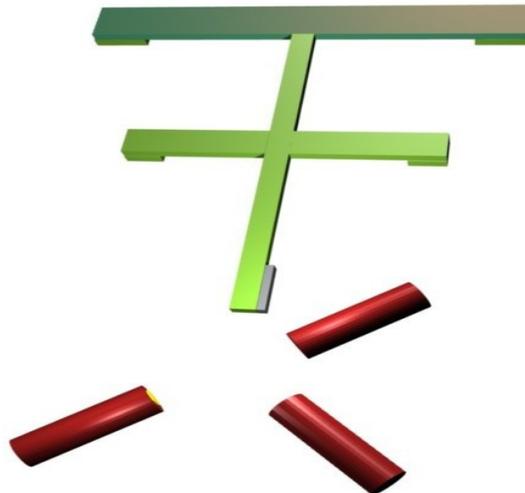


Figura 70. Estado inicial del dispositivo

Posteriormente la placa piezoeléctrica recibe excitación del medio y se flexiona, está a su vez, mueve la viga en el mismo sentido de la deflexión; el micro-espejo al final de la guía refleja la onda transmitida del puerto 1 hacia el puerto 3 (puerto de entrada).

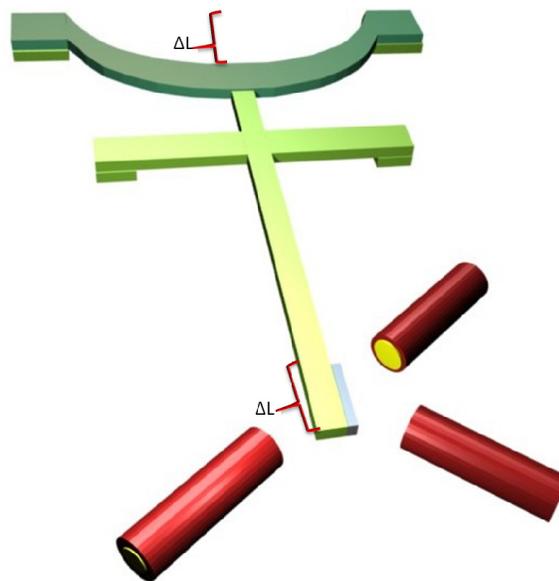


Figura 71. Deflexión del interruptor.

5.3.1.2. Modelado y análisis de funcionamiento mediante FEM

Inicialmente se realizó el análisis óptico de la guía de onda circular mediante programación numérica FEM, pudiendo obtener la distribución de campos de los primeros modos de propagación y el índice efectivo, para posteriormente calcular propiedades fundamentales de la guía de onda

(Apéndice B) (velocidad de grupo, velocidad de fase, atenuación y potencia).

Mediante la simulación FEM hallamos la solución de tipo transversal eléctrico TE y obtuvimos la solución de la distribución de campos en el núcleo para los primeros 4 modos de propagación de la guía de onda circular (Figura 72).

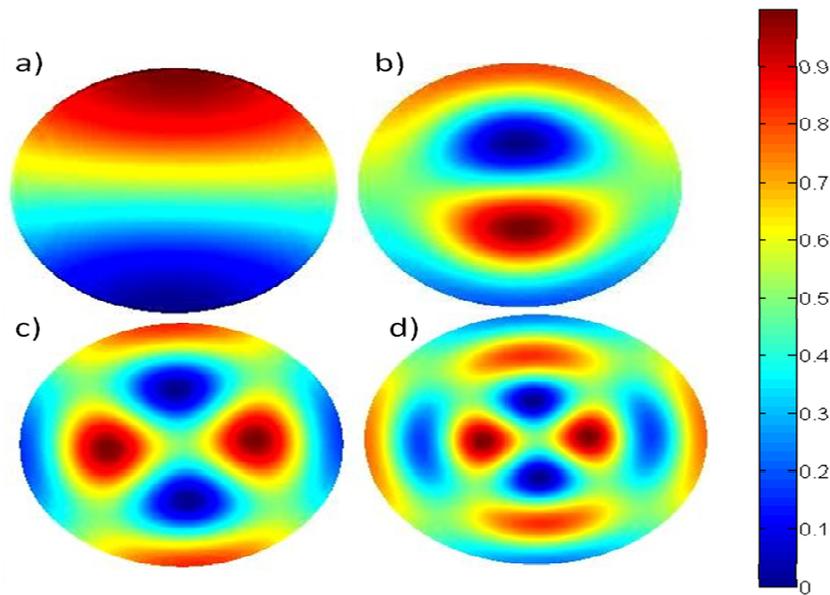


Figura 72. Distribución de campos. a) Modo TE_{11} , b) Modo TE_{12} , c) Modo TE_{21} , d) Modo TE_{23} .

En la Figura 73 se muestra la representación gráfica del primer modo de propagación, o modo fundamental, cuyo índice de refracción efectivo es de 4.386.

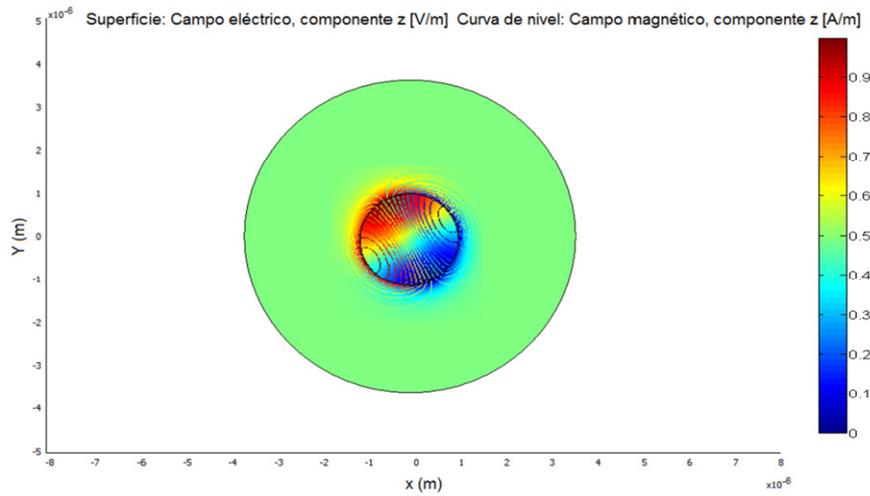


Figura 73. Primer modo de propagación TE₁₁.

Se obtuvo el comportamiento de la impedancia vs la frecuencia (Figura 74) para los modos TE y TM, donde se puede observar que entra en la región evanescente a una frecuencia menor a 90.5 THz (f_c), hallamos también la velocidad de fase y velocidad de grupo en función de la frecuencia (Figura 75).

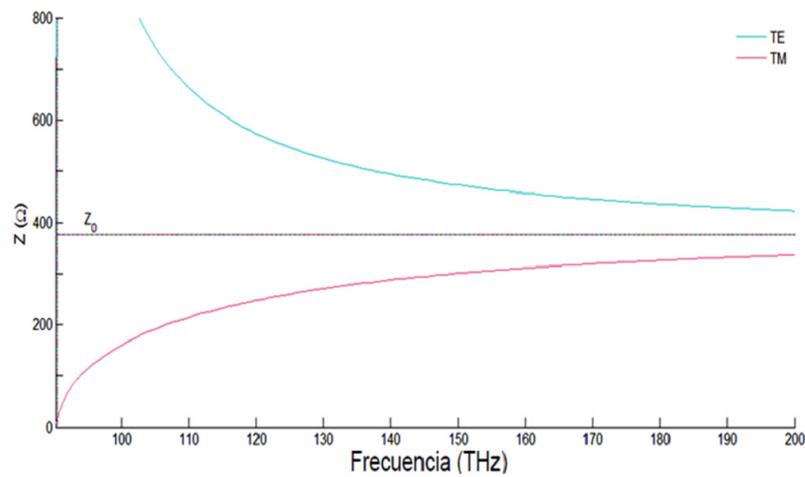


Figura 74. Impedancia vs Frecuencia.

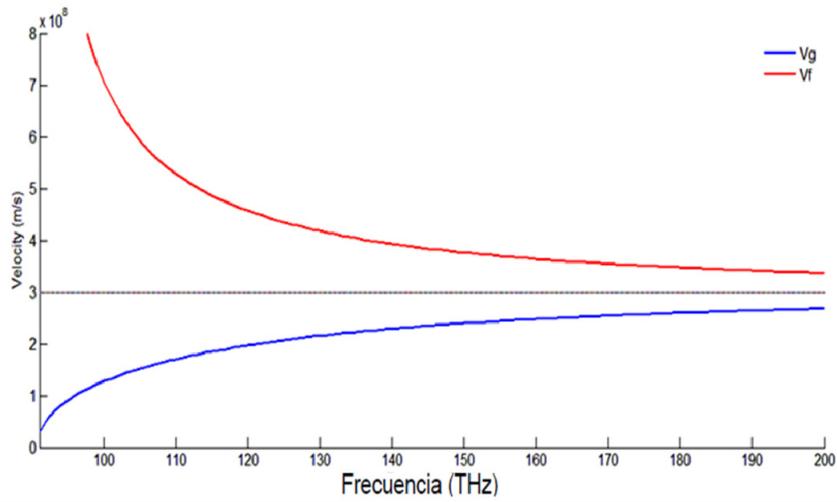


Figura 75. Velocidad vs Frecuencia.

Se observa que tanto la impedancia TE como TM son puramente resistivas y que conforme aumenta la frecuencia, las curvas se acercan a un valor n que es la impedancia intrínseca del medio (impedancia intrínseca del aire) Z_0 .

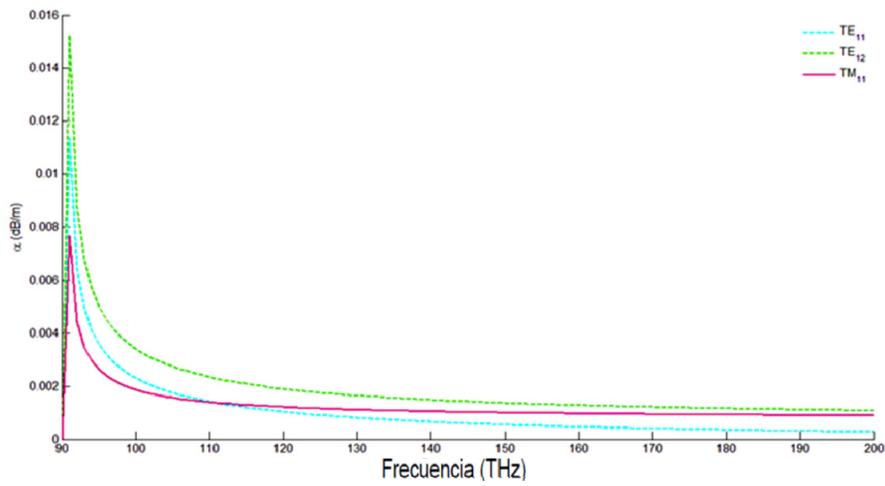


Figura 76. Atenuación vs Frecuencia.

Como es de esperarse, los primeros 3 modos de propagación muestran una baja atenuación de la señal y, por lo tanto, una baja disipación de energía (Figura 76). La atenuación limita la magnitud de potencia óptica que puede transmitirse (Figura 77) y determina las distancias máximas de transmisión en un solo tramo de guía.

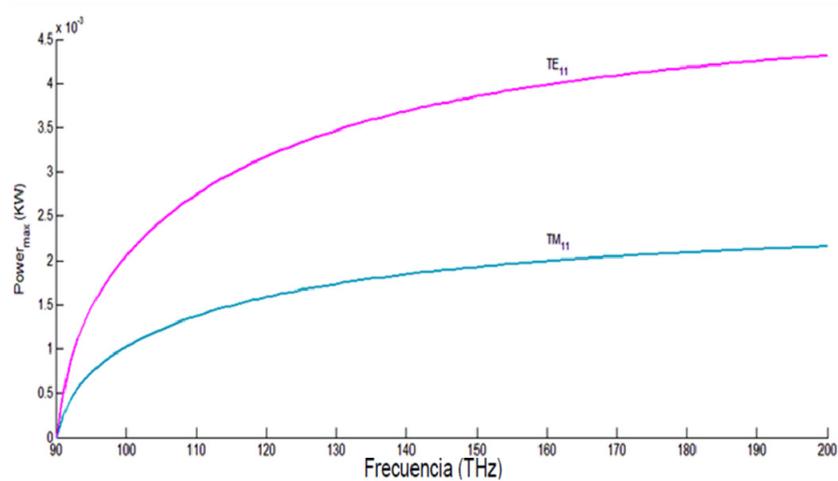


Figura 77. Potencia máxima vs Frecuencia.

Se obtuvo para las frecuencia mínima (102 THz) y máxima (116 THz) de funcionamiento, los parámetros de funcionamiento, se calculó la atenuación para los primeros modos TE y TM (Tabla 16), la cual no varía en este rango de frecuencia, y las propiedades de funcionamiento de la guía de onda (Tabla 17).

Tabla 16. Atenuación (dB/m) de los modos TE₁₁, TE₁₂, TM₁₁, TM₁₂ para las frecuencias mínima y máxima de operación

	α_{TE11}	α_{TE12}	α_{TM11}	α_{TM12}
F_{max}	0.38×10^{-4}	0.01	0.002	0.002
F_{min}	0.29×10^{-4}	0.01	0.002	0.002

Tabla 17. Parámetros de operación. Frecuencia de operación (THz), Velocidad de fase (m/s), Velocidad de grupo (m/s), Potencia máxima (KW), Impedancia (Ω).

	V_f	V_g	$P_{\max TE11}$	$P_{\max TM11}$	Z_{TE}	Z_{TM}
F_{\max}	3.03×10^8	2.97×10^8	3.19×10^{-2}	6.39×10^{-2}	380.36	373.66
F_{\min}	3.02×10^8	2.98×10^8	3.20×10^{-2}	6.40×10^{-2}	379.6	374.4

Por último se simuló mediante el método de elementos finitos, el funcionamiento piezoeléctrico mecánico y elástico de este dispositivo (Figura 78), donde se encontró que se necesita un voltaje mínimo sobre la placa de CdSe de 4.5 V para producir un ΔL suficiente para que el micro-espejo interfiera en la transmisión del puerto 1 al puerto 2 (Figura 79).

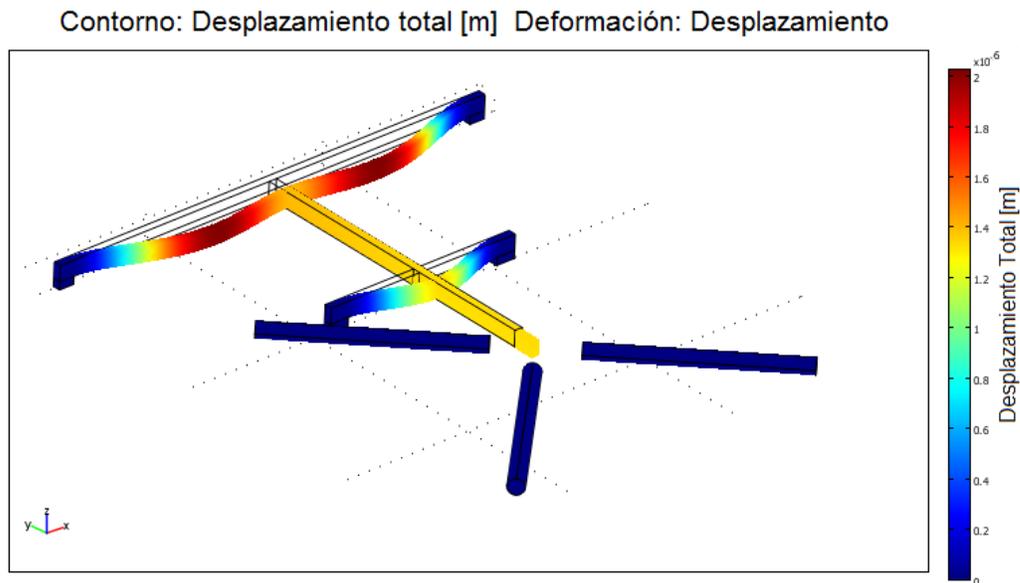


Figura 78. Análisis piezoeléctrico.

Contorno: coordenada-y [m] Deformación: Desplazamiento

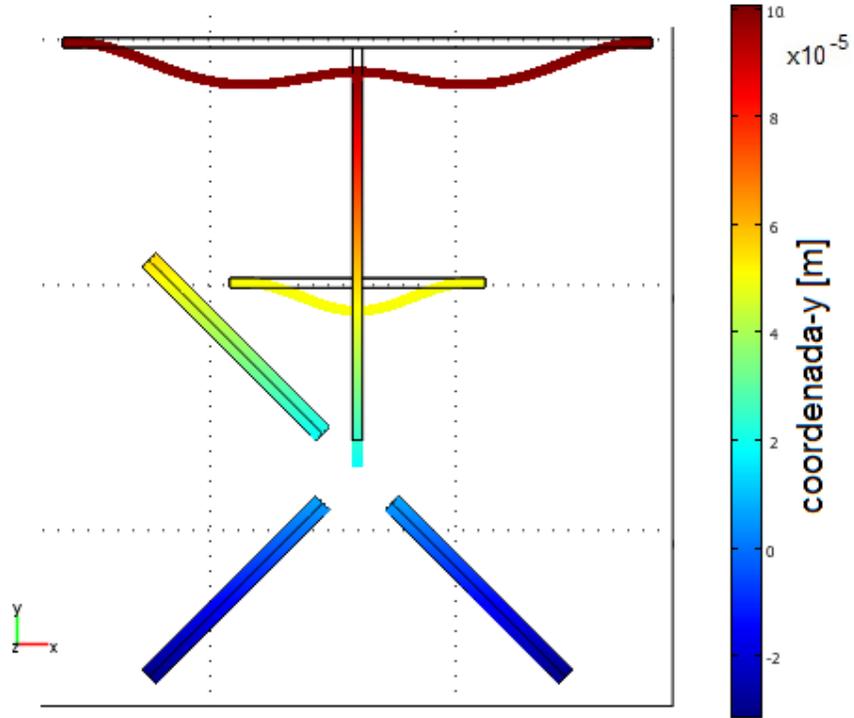


Figura 79.Movimiento de la viga.

6. CONCLUSIONES

En este trabajo realizamos un diseño computacional de materiales a nanoescala mediante la teoría cuántica de sólidos, calculando sus propiedades electrónicas, estructurales, ópticas, elásticas y piezoeléctricas. Elegimos semiconductores anisotrópicos noveles, cuyas estructuras en capas o laminares les confieren propiedades notables, ya sea para la fabricación de láminas de baja dimensionalidad y como hilos cuánticos de In, o de diversas heteroestructuras, con un amplio campo de aplicación práctica.

Posteriormente se realizó la integración multiescala de estos materiales en el diseño de estructuras y de dos dispositivos micro-electro-mecánicos (MEMS) con funcionalidad óptica. Para ello, utilizamos una formulación multifísica con métodos clásicos de elementos finitos, evaluando su respuesta funcional, lo cual demuestra su potencialidad práctica.

A partir del trabajo de investigación realizado en esta tesis de doctorado se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. El cálculo de la estructura electrónica del CdSe, In_4Te_3 e In_4Se_3 evidenció el comportamiento de semiconductor directo en los tres casos. Se halló el gap de los tres compuestos, en los que se observó un corrimiento del mismo respecto al punto Γ a $1/3$ en la dirección $\Gamma - Y$ en el In_4Te_3 y a $1/5$ en la dirección $\Gamma - Y$ el In_4Se_3 ; también se mostraron las degeneraciones de las bandas en los diferentes caminos de la 1BZ y las contribuciones de orbitales a estas.
2. Se analizó la estructura de los compuestos en capas de tipo III-VI y la posible formación de hilos cuánticos o nano-hilos formados dentro de su estructura debido a las capas unidas mediante fuerzas de Van der Waals y las cadenas unidimensionales de In intersticial, obteniéndose un confinamiento de los electrones por barreras electrostáticas, lo que representa una característica potencialmente atractiva para diversas aplicaciones.
3. Por medio de la aproximación GW de la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos entre electrones, se encontró la corrección al band gap para las primeras bandas de conducción, respecto a lo calculado con la aproximación GGA para distintos puntos en direcciones adyacentes a Γ . Esto hizo posible ajustar significativamente el valor

- del gap directo, lo que permitió discutir con mayor claridad la ubicación real del gap para el In_4Te_3 e In_4Se_3 y determinar su corrimiento respecto al punto Γ . Para el CdSe se encontró el gap real en el punto Γ y se obtuvo corrección mayor respecto al gap calculado con GGA, por lo tanto se modificó considerablemente en los tres casos el umbral del espectro de absorción obtenido anteriormente.
4. Se presentó un estudio de la función dieléctrica y propiedades ópticas de los semiconductores en capas In_4Te_3 e In_4Se_3 que evidencian un comportamiento anisotrópico triaxial a bajas energías, observándose a energías mayores una anisotropía biaxial, tendiendo a presentar una respuesta isotrópica a altas energías, resultado que se ajusta a lo esperado debido a las características cristalográficas del sistema.
 5. En el estudio de la función dieléctrica y propiedades ópticas del semiconductor con estructura wurtzita CdSe se observó un comportamiento anisotrópico biaxial, comportándose isotrópicamente en los ejes xx e yy a energías menores a 20 eV, después de la cual el material tiene un comportamiento isotrópico. La función dieléctrica se comparó con resultados reportados por otros autores y se encontró un alto grado de coincidencia en los resultados.

6. El valor de la masa efectiva positiva muestra que la partícula se acelera en el sentido de los electrones (este es el concepto de electrón) y las bandas de energía son cóncavas; el valor de la masa efectiva negativa muestra que la partícula se acelera en sentido contrario de los electrones (este es el concepto de hueco de acuerdo a la mecánica cuántica), donde las bandas de energía son convexas. En general, para el In_4Te_3 y el In_4Se_3 , la masa efectiva de huecos es mayor a la masa efectiva de electrones, por lo tanto la movilidad de los huecos es más pequeña que la de los electrones en presencia de un campo eléctrico.

7. Se calcularon los tensores elásticos del In_4Te_3 , In_4Se_3 y del CdSe , los cuales muestran un claro comportamiento anisotrópico tipo ortotrópico para los dos primeros, y tipo isotrópico transversal para el último, por lo cual se pudieron hallar las constantes elásticas del material referidas al módulo de Young en dirección a los 3 ejes, la relación de Poisson y el módulo de cizalladura, partiendo de los tensores elásticos director e inversos.

8. Se obtuvo, también, el modulo de bulk mediante un ajuste de datos teóricos de energía y volumen mediante la ecuación de estado de

Murnaghan. Para esto, hemos calculado su energía total y determinamos su configuración de equilibrio, a partir de datos obtenidos mediante métodos ab-initio basados en la DFT, variando uniformemente el volumen de las celdas unitarias para el CdSe, In_4Te_3 y In_4Se_3 . Este método describe correctamente el comportamiento de un material isotrópico, ya que los materiales anisotrópicos sometidos a esfuerzos, en cambio, desarrollarán una alineación preferencial. Por lo tanto, dicho ajuste uniforme subestima estas contribuciones, aunque resulta ser una buena primera aproximación del módulo de bulk, previo a un estudio elástico-mecánico más exhaustivo de estos materiales.

9. Haciendo uso de las relaciones elásticas, se realizó la corrección anisotrópica del módulo de bulk para el In_4Se_3 , el In_4Te_3 y del CdSe, pudiendo concluir que el In_4Te_3 presenta mayor dureza en su menor eje cristalino c , y una mayor fragilidad en el eje mayor a , mientras que el In_4Se_3 presenta mayor dureza en su menor eje cristalino b , y una mayor fragilidad en el eje a . El cálculo anisotrópico agrega una corrección importante respecto al módulo de bulk isotrópico, en el caso del CdSe se observó que presenta mayor dureza en el eje cristalino hexagonal c y una mayor fragilidad en los ejes iguales a y b de la base. Dependiendo del eje en que se aplique un esfuerzo a

estos materiales, resultan ser materiales muy duros, y prevalece su ductilidad presentando poca fragilidad, esta orientación debe tenerse en cuenta para el diseño de dispositivos.

10. Se calcularon los tensores de constantes piezoeléctricas, donde para el In_4Te_3 y In_4Se_3 se obtuvieron matrices de ceros, de acuerdo con el resultado esperado para este tipo de materiales de estructura cristalina ortorrómbica con eje de rotación simétrico teniendo en cuenta su grupo espacial. Para el CdSe se observó un comportamiento transversalmente anisotrópico, encontrándose que el material es fácilmente polarizable en la dirección z.

11. En la microescala, se realizó un modelo de guía óptica rectangular, compuesta por sistemas In_4Te_3 e In_4Se_3 , acoplada a un cantiléver dirigido por un piezoeléctrico de CdSe. Se realizó la simulación del dispositivo mediante el método de elementos finitos (FEM), donde se hallaron sus modos de propagación e índice efectivo de refracción. También se analizaron parámetros del modelo y se discutió la separación óptima de las vigas que componen el micro-cantiléver para optimizar su eficiencia.

12. Se obtuvieron los parámetros de funcionamiento óptimos de la guía de onda rectangular, partiendo de un análisis geométrico, mecánico, óptico y electrónico, utilizando una longitud de onda correspondiente al infrarrojo medio, donde se encuentra el rango de energía de los *band-gap* y de los umbrales de reflexión en índice de refracción del In_4Te_3 y del In_4Se_3 , en el cual ocurre la mayor eficiencia de operación del diseño de guía.
13. Por último, se realizó el diseño de un micro-dispositivo tipo switch óptico conformado por 3 guías de onda de sección circular con núcleo de In_4Te_3 y revestimiento de In_4Se_3 , y un sistema de re-dirección de onda, con funcionamiento piezo-mecánico dirigido por una placa de CdSe. Se analizó su funcionamiento mediante simulación FEM, describiendo sus primeros modos de propagación y la respuesta del brazo dirigido piezoeléctricamente.
14. Se simuló para la guía rectangular y circular el comportamiento de la impedancia de onda en función de la frecuencia para los modos TE y TM, así como la velocidad de transmisión de la información o velocidad de grupo y de la velocidad de fase, obteniéndose que tanto la impedancia TM como TE son totalmente resistivas, lo cual concuerda con el resultado esperado para que en la guía se pueda

dar un flujo de potencia sin entrar en la región evanescente, donde no habrá propagación.

15. Se calcularon los valores de frecuencia y longitud de onda críticas para los dos modelos de guía de onda diseñados, los cuales determinan en la práctica qué ondas se propagarán. Se analizó la atenuación por unidad de longitud en función de la frecuencia para los primeros modos TE y TM y se determinó la zona de interés para cada guía donde las pérdidas serán mínimas.

PERSPECTIVAS FUTURAS Y LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN QUE PUEDEN DERIVAR DEL TRABAJO DE TESIS

En el desarrollo de cualquier trabajo de investigación quedan tópicos en los que se puede profundizar o nuevas líneas investigativas surgidas de hallazgos o inquietudes derivadas del desarrollo del trabajo. En el desarrollo de este trabajo de investigación se han planteado las siguientes perspectivas y posibles líneas de investigación futuras:

- Hemos predicho el comportamiento de materiales, facilitando de esta manera, los muchas veces costosos, trabajos experimentales, tanto en el campo de medición de propiedades de los compuestos estudiados, como en el campo de desarrollo de micro-dispositivos.
- El efecto de confinamiento cuántico observado en las cadenas de In intersticial en los materiales estudiados en esta tesis, presente en la formación de hilos cuánticos o nano-hilos y haciendo uso del efecto túnel para la formación de nano-alambres de mayor longitud, puede derivar en una línea de investigación, ya que estos son en la actualidad de gran interés para diversas aplicaciones tecnológicas y comerciales, como dispositivos opto-electrónicos, de telecomunicaciones o en la fabricación de diodos láseres avanzados.

En este tipo de dispositivos, la emisión de luz se realiza paralelamente a las caras que confinan el pozo. Las ventajas son: sintonizabilidad de la emisión, ganancia óptica superior, mayor conductividad eléctrica, umbrales de las densidades de corriente inferiores y mayor estabilidad frente a la variación de temperatura respecto a los dispositivos convencionalmente usados con un menor peso, siendo además fácilmente integrables.

- El cálculo de la respuesta óptica de los materiales estudiados en este trabajo se puede complementar con la implementación de la ecuación BSE para incluir las interacciones de muchos cuerpos excitónicas (electrón-hueco). Para esto, se debe contar con una gran capacidad de computo, ya que debido a la estructura cristalina compleja de los semiconductores en capas In_4Te_3 y In_4Se_3 y el número de átomos por celda unitaria, hacen que este tipo de cálculo tenga un costo computacional muy alto, el cual aumenta factorialmente (es decir, aún más rápido que de forma exponencial) en función del número de electrones de la molécula.
- En la actualidad se tiene interés tecnológico en las guías de onda dieléctricas que trabajan a frecuencias de la luz visible e infrarroja (habitualmente llamadas fibra óptica), abriendo un área de investigación promisoria. Esto es debido a su utilidad para transportar

información de banda ancha, pudiendo sustituir a los cables coaxiales y enlaces de microondas en las redes telefónicas y en general en las redes de datos.

- El estudio de los compuestos con estructura en capas (como el In_4Te_3 y el In_4Se_3) son potencialmente de interés en aplicaciones en paneles fotovoltaicos, dispositivos de almacenamiento de datos y nuevos diseños de celdas solares. Esto se debe a que su disposición laminar intercapas y su capacidad de formar heterocontactos, pueden llegar a captar más luz que los contactos convencionales, teniendo además un tamaño menor y alta flexibilidad, lo que les otorga la capacidad de adaptarse más fácilmente a una estructura dada.
- En este trabajo, el análisis de micro-dispositivos mediante el método de los elementos finitos se realizó en dos etapas. La primera consistió en la simulación de la respuesta óptica de la guía de onda; y en la segunda, se obtuvo la respuesta piezo-elástica del sistema, a futuro la optimización e integración del análisis óptico y piezo-elásticas en un mismo software o código de cálculo numérico, permitiría un análisis global más completo y preciso de sistemas integrados y facilitaría el análisis de su funcionamiento.

PRODUCCION CIENTIFICA

El trabajo de investigación de esta tesis dio como resultado la publicación de dos artículos en revistas indexadas con referato, una internacional y una nacional, y la presentación de trabajos en formato póster a 11 congresos del área de física.

PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- 1) A.A. Naudi, E.A. Albanesi, N.V. González Lemus. Efectos de la presión sobre las propiedades estructurales y electrónicas de la fase wurtzita del ZnO, poster, 93 Reunión Nacional Asociación Física Argentina, Buenos Aires, Argentina, 15-19/09/08.
- 2) N.V. González Lemus, L. Makinistian, E.A. Albanesi, A.A. Naudi. Modelización de las funciones dieléctricas y ópticas del semiconductor In_4Se_3 , poster, 93 Reunión Nacional Asociación Física Argentina, Buenos Aires, Argentina, 15-19/09/08.
- 3) A.A. Naudi, L. Makinistian, M.V. Walz, N.V. González Lemus, E.A. Albanesi. Cálculo de propiedades de sólidos cristalinos: estado, tendencias y aplicaciones, IV Jornadas de Divulgación Científica y

Académica del Dpto. Físico-Química, FI-UNER, Oro Verde, Argentina,
09/12/08.

- 4) González Lemus N.V., L. Makinistian, E.A. Albanesi, A.A. Naudi. Caracterización electroóptica del compuesto In_4Se_3 , IV Jornadas de Divulgación Científica y Académica del Dpto. Físico-Química, FI-UNER, Oro Verde, Argentina, 09/12/08.
- 5) L. Makinistian, N.V. González Lemus y E.A. Albanesi. Cálculos *ab initio* de las propiedades electrónicas y ópticas del In_4Se_3 , poster, Segundo Taller-Escuela Latinoamericano de Materia Condensada: *Espines en Sólidos*, Corrientes, 10-22/08/2009.
- 6) N.V. González Lemus, E.A. Albanesi. Modelización de un microgenerador piezoeléctrico de ZnO, poster, 94 Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Rosario, Argentina, 14-18/09/2009.
- 7) N.V. González Lemus, E.A. Albanesi. Propiedades estructurales y electrónicas del semiconductor In_4Te_3 , 95 Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Malargüe, Argentina, 27/09-01/10/2010.
- 8) N.V. González Lemus, E.A. Albanesi. Estudio de las propiedades ópticas del In_4Te_3 y corrección electrón-electrón en la estructura de

bandas de los compuestos In_4Te_3 e In_4Se_3 , poster, II Reunión Conjunta SUF_AFA, Montevideo, Uruguay, 20-23/09/2011.

9) N.V. González Lemus, E.A. Albanesi. Estudio *ab-initio* de las propiedades estructurales, elásticas y piezoeléctricas de los compuestos In_4Te_3 , In_4Se_3 y CdSe , poster, II Reunión Conjunta SUF_AFA, Montevideo, Uruguay, 20-23/09/2011.

10) N.V. González Lemus, E.A. Albanesi. Estudio teórico de un microcantilever piezo-óptico tipo MEMS, Poster, 96 Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Carlos Paz, Argentina, 25-28/09/2012.

11) J. L. Navarro Sanchez, N.V. González Lemus, E.A. Albanesi. Estudio computacional desde primeros principios de las propiedades electrónicas del $\alpha\text{-AlF}_3$ Poster, 96 Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Carlos Paz, Argentina, 25-28/09/2012.

PUBLICACIONES

- L. Makinistian, E.A. Albanesi, N.V. González Lemus, A.G. Petukhov, P.A. Dowben. *Ab initio* calculations and ellipsometry measurements of the optical properties of layered semiconductor In_4Se_3 , Physical Review B 81, 2010.

- N.V. González Lemus, E.A. Albanesi. Estudio de las propiedades estructurales, elásticas y piezoeléctricas del compuesto CdSe. Anales de la AFA , 23- 2 (65-70), 2011,

APÉNDICE A. ESQUEMAS DE LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN

En este apéndice se presenta el planteamiento de los esquemas del posible proceso de fabricación, especificando las técnicas de micro/nano fabricación de los dispositivos micro-electro-mecánicos estudiados en el capítulo 5.

A.1. Proceso de fabricación de un Interruptor tipo guía de onda cantiléver

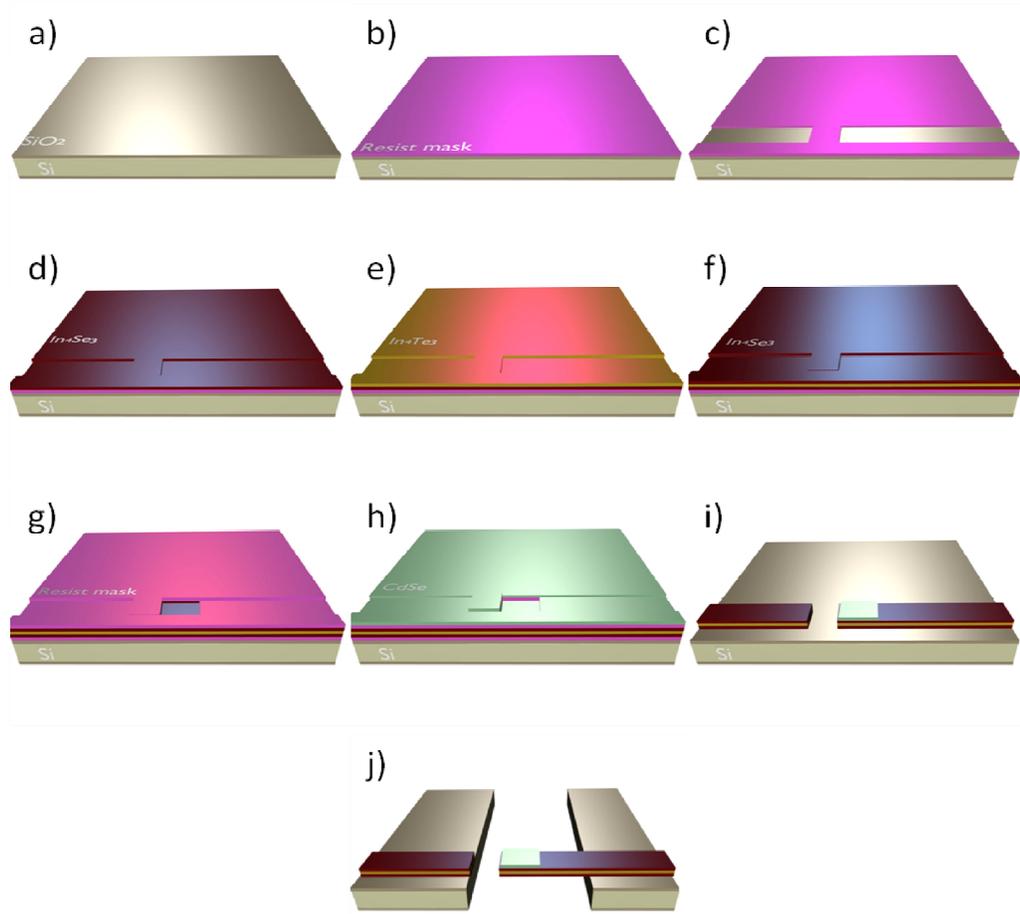
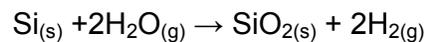


Figura 80. Proceso de fabricación

a) (Oblea de silicio 500 μm) Clean process RCA. Limpieza preliminar:

- Eliminación de contaminantes orgánicos residuales y algunos iones metálicos con NH_4OH .
- Ataque de óxidos con HF .
- Desorción de contaminantes atómicos e iónicos residuales, residuos metálicos con HCl .
- Oxidación en medio húmedo. Para mejorar la adherencia de los demás sustratos. Las obleas de Si se montan en un carrete de cuarzo, éste se coloca dentro de un tubo de cuarzo situado dentro de un horno de apertura cilíndrica y se introduce vapor de agua en el horno. Reacción:



- a) Litografía. Se cubre la oblea con una fotoresina positiva por medio de cobertura por centrifugado.
- b) Se hace incidir luz U.V. a través de una máscara, que proyecta la sombra sobre la capa de polímero según el diseño grabado en la máscara. Las zonas expuestas a la luz UV se ablandan en la resina positiva. Se elimina la fotoresina no polimerizada con tricloroetileno.

- c) Deposición mediante PVD (deposición física de vapor por magnetrón) de una capa de In_4Se_3 . Consiste en la formación de un vapor del material a depositar para dar un producto sólido (recubrimiento). Se lleva a cabo en una cámara de vacío donde la capa límite (con velocidad cero) influye en el proceso de transporte de gases hacia la superficie del sustrato.
- d) Deposición mediante PVD de una capa de In_4Te_3 .
- e) Deposición mediante PVD de una capa de In_4Se_3 .
- f) Recubrimiento con fotoresina positiva, exposición a la luz UV y eliminación de fotoresina no polimerizada.
- g) Deposición mediante PVD de una capa de CdSe.
- h) Remoción húmeda de resina fotoresistente mediante ácido nítrico, removiendo el material depositado sobre esta.
- i) Grabado en seco. Se graba la parte posterior de la oblea mediante un sólido o un plasma usando la técnica DRIE (grabado profundo de iones reactivos), en este proceso las profundidades del grabado pueden ser alcanzadas con paredes verticales.

A.2. Proceso de fabricación de un Interruptor óptico tipo guía de onda cruz

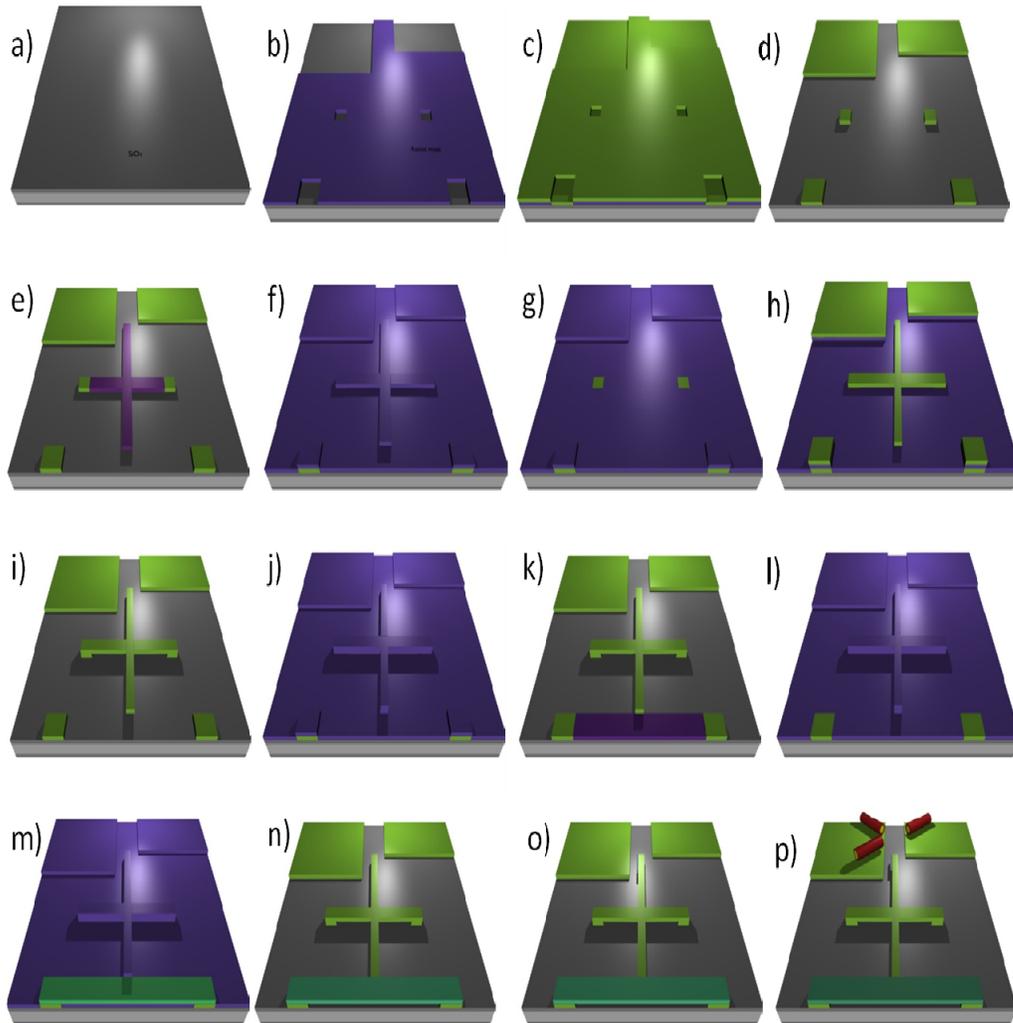


Figura 81. Proceso de fabricación del switch óptico.

- a) Clean process RCA. Limpieza preliminar a oblea de silicio 500 μm .
- b) Litografía con fotoresina positiva, exposición a luz U.V. y eliminación con tricloroetileno de la fotoresina no polimerizada.
- c) Deposición mediante castring del polímero (polietileno) donde el material a depositar es disuelto en liquido solvente, es aplicado al sustrato como spray, y por último, el solvente es evaporado.
- d) Remoción húmeda de resina fotoresistente mediante acido nítrico, removiendo el material depositado sobre esta.
- e) Litografía con fotoresina positiva, exposición a luz U.V. y eliminación de la fotoresina no polimerizada (formando una T).
- f) Litografía con fotoresina positiva.
- g) Exposición a luz U.V. y eliminación con tricloroetileno de la fotoresina no polimerizada (recubriendo toda la superficie).
- h) Deposición mediante castring del polietileno.
- i) Remoción húmeda de resina fotoresistente.
- j) Litografía con fotoresina positiva.
- k) Exposición a luz U.V. y eliminación de la fotoresina no polimerizada (formando una placa).

- l) Litografía con fotoresina positiva, exposición a luz U.V. y eliminación con tricloroetileno de la fotoresina no polimerizada (recubriendo toda la superficie).
- m) Deposición mediante PVD de una placa de CdSe.
- n) Remoción húmeda de resina fotoresistente mediante ácido nítrico, removiendo el material depositado sobre esta.
- o) Pegado mediante resina epoxica. Se adhieren los puertos (guías circulares) mediante resina epoxica.

APÉNDICE B. DESCRIPCIÓN DEL CÁLCULO DE PROPIEDADES EN LAS GUÍAS DE ONDA

B.1. Formulación FEM para la ecuación de Helmholtz

En el capítulo 5 se emplea la formulación mediante el método de los elementos finitos de la ecuación de Helmholtz. Para el análisis óptico de guías de onda, la sección transversal de la guía se discretiza en un número finito de partes o elementos de geometría simple en este caso triángulos, generando un mallado o triangulación que comparten aristas y nodos y que cubren todo el dominio [117]. La solución dentro de un elemento triangular se puede aproximar por polinomios de distinto orden.

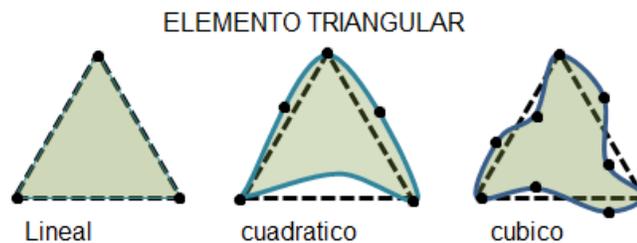


Figura 82. Aproximaciones en elementos triangulares.

En este estudio se utilizan elementos triangulares lineales, por lo que la función de interpolación en cada nodo i será de la forma:

$$\Phi_i^e = \alpha + \beta x_i + \gamma y_i \quad (\text{B1})$$

Entonces, para el elemento 1:

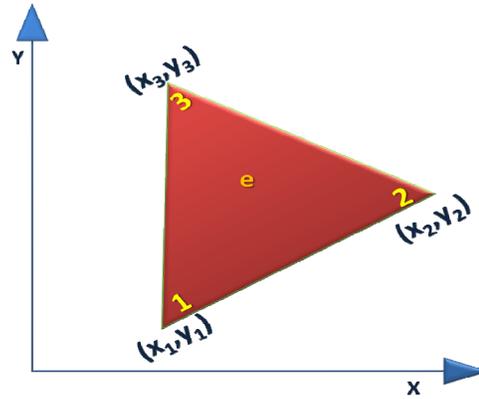


Figura 83. Elemento triangular.

$$\begin{aligned}\Phi_1^1 &= \alpha + \beta x_1 + \gamma y_1 \\ \Phi_2^1 &= \alpha + \beta x_2 + \gamma y_2 \\ \Phi_3^1 &= \alpha + \beta x_3 + \gamma y_3\end{aligned}\quad (B2)$$

Cuya solución es:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{(x_2 y_3 - x_3 y_2) \Phi_1^1 + (x_3 y_1 - x_1 y_3) \Phi_2^1 + (x_1 y_2 - x_2 y_1) \Phi_3^1}{2\Delta} \\ \beta &= \frac{(y_2 - y_3) \Phi_1^1 + (y_3 - y_1) \Phi_2^1 + (y_1 - y_2) \Phi_3^1}{2\Delta} \\ \gamma &= \frac{(x_3 - x_2) \Phi_1^1 + (x_1 - x_3) \Phi_2^1 + (x_2 - x_1) \Phi_3^1}{2\Delta}\end{aligned}\quad (B3)$$

donde:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & x_1 & y_1 \\ 1 & x_2 & y_2 \\ 1 & x_3 & y_3 \end{vmatrix}\quad (B4)$$

Se definen las funciones de forma, dadas por:

$$\begin{aligned}
 N_1^1 &= \frac{1}{2\Delta} \{(x_2 y_3 - x_3 y_2) + (y_2 - y_3)x + (x_3 - x_2)y\} \\
 N_2^1 &= \frac{1}{2\Delta} \{(x_3 y_1 - x_1 y_3) + (y_3 - y_1)x + (x_1 - x_3)y\} \\
 N_3^1 &= \frac{1}{2\Delta} \{(x_1 y_2 - x_2 y_1) + (y_1 - y_2)x + (x_2 - x_1)y\}
 \end{aligned} \tag{B5}$$

El valor de la función en los nodos del elemento e es:

$$N_j^e(x_i^e, y_i^e) = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad i, j = 1, 2, 3 \tag{B6}$$

Estas funciones de forma, permiten expresar las funciones de interpolación en la forma matricial:

$$\Phi = \{N\} \cdot \{\Phi\} \tag{B7}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 \{N\} &= (N_1, N_2, N_3) \\
 \{\Phi\} &= (\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3)^T
 \end{aligned} \tag{B8}$$

De la ecuación de onda (106):

$$r = \nabla^2 \Phi + (k^2 - \beta^2) \Phi \tag{B9}$$

Se plantea la formulación variacional como:

$$\begin{aligned}
 R &= \iint_{\Omega} N \cdot r \, d\Omega \\
 R &= \iint_{\Omega} N_i \cdot [\nabla^2 \Phi + (k^2 - \beta^2) \Phi] \, d\Omega
 \end{aligned} \tag{B10}$$

Aplicando la identidad vectorial:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (A \nabla B) &= A \nabla^2 B + (\nabla A) \cdot (\nabla B) \\ N_i \nabla^2 \Phi &= \nabla \cdot (N_i \nabla \Phi) - (\nabla N_i) \cdot (\nabla \Phi) \quad (\text{B11})\end{aligned}$$

Reemplazando B11 en B10 la formulaci3n variacional se puede reescribir como [118]:

$$R = \iint_{\Omega} \{ \nabla \cdot (N_i \nabla \Phi) - (\nabla N_i) \cdot (\nabla \Phi) \} d\Omega + (k^2 - \beta^2) \iint_{\Omega} N_i \Phi d\Omega \quad i=1,2,3 \quad (\text{B12})$$

Aplicando el teorema de la divergencia:

$$\int_s \nabla \cdot F \, ds = \oint_l F \cdot \hat{n} \, dl$$

B12 queda expresada:

$$R_i = - \iint_{\Omega} (\nabla N_i) \cdot (\nabla \Phi) d\Omega + (k^2 - \beta^2) \iint_{\Omega} N_i \Phi d\Omega + \oint_{\Gamma} (N_i \nabla \Phi) \hat{n} \, d\Gamma \quad i=1,2,3 \quad (\text{B13})$$

Sustituyendo el operador $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \right)$ Se obtiene la formulaci3n d3bil:

$$R_i = - \iint_{\Omega} \left(\frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) d\Omega + (k^2 - \beta^2) \iint_{\Omega} N_i \Phi d\Omega + \oint_{\Gamma} N_i \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \hat{n} \, d\Gamma \quad i=1,2,3 \quad (\text{B14})$$

En las fronteras externas las integrales son nulas, ya que debe cumplir la condici3n de Dirichlet o la condici3n de Neumann, Por lo tanto de (B14):

$$R_i = - \iint_{\Omega} \left(\frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) d\Omega + (k^2 - \beta^2) \iint_{\Omega} N_i \Phi d\Omega \quad i=1,2,3 \quad (\text{B15})$$

Sustituyendo (B7) en (B15) se obtiene:

$$R_i = \left\{ -\iint_{\Omega} \left(\frac{\partial N_i}{\partial x} \frac{\partial N_j}{\partial x} + \frac{\partial N_i}{\partial y} \frac{\partial N_j}{\partial y} \right) d\Omega + (k^2 - \beta^2) \iint_{\Omega} N_i N_j d\Omega \right\} \Phi_j = 0 \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (\text{B16})$$

Definiendo para cada elemento:

$$[A] = \sum_e \iint_e \left(k_0^2 n_e^2 \{N\}^T \{N\} - \frac{\partial \{N\}^T}{\partial x} \frac{\partial \{N\}}{\partial x} - \frac{\partial \{N\}^T}{\partial y} \frac{\partial \{N\}}{\partial y} \right) dx dy$$

$$[B] = \sum_e \iint_e \left(\{N\}^T \{N\} \right) dx dy \quad (\text{B17})$$

$$\{\Phi\} = (\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3)^T$$

El problema de autovalores puede expresarse [112]:

$$[A]\{\Phi\} = \lambda^2 [B]\{\Phi\} \quad (\text{B18})$$

Para cada elemento e se tiene que:

$$\frac{\partial N_1^e}{\partial x} = \frac{1}{4\Delta} (y_2 - y_3) \quad \frac{\partial N_1^e}{\partial y} = \frac{1}{4\Delta} (x_3 - x_2)$$

$$\frac{\partial N_2^e}{\partial x} = \frac{1}{4\Delta} (y_1 - y_3) \quad \frac{\partial N_2^e}{\partial y} = \frac{1}{4\Delta} (x_1 - x_3) \quad (\text{B19})$$

$$\frac{\partial N_3^e}{\partial x} = \frac{1}{4\Delta} (y_1 - y_2) \quad \frac{\partial N_3^e}{\partial y} = \frac{1}{4\Delta} (x_2 - x_1)$$

Entonces los coeficientes de la matriz A son:

$$\begin{aligned}
 A_{11}^e &= \frac{1}{4\Delta} \left\{ (y_2 - y_3)^2 + (x_3 - x_2)^2 \right\} \\
 A_{12}^e &= \frac{1}{4\Delta} \left\{ (x_3 - x_2)(x_1 - x_3) + (y_2 - y_3)(y_3 - y_1) \right\} \\
 A_{13}^e &= \frac{1}{4\Delta} \left\{ (x_3 - x_2)(x_2 - x_1) + (y_2 - y_3)(y_1 - y_2) \right\} \\
 A_{22}^e &= \frac{1}{4\Delta} \left\{ (y_3 - y_1)^2 + (x_1 - x_3)^2 \right\} \\
 A_{23}^e &= \frac{1}{4\Delta} \left\{ (x_1 - x_3)(x_2 - x_1) + (y_3 - y_1)(y_1 - y_2) \right\} \\
 A_{33}^e &= \frac{1}{4\Delta} \left\{ (x_2 - x_1)^2 + (y_1 - y_2)^2 \right\} \\
 A_{31}^e &= A_{13}^e \quad , \quad A_{21}^e = A_{12}^e \quad , \quad A_{32}^e = A_{23}^e
 \end{aligned}
 \tag{B20}$$

Y la matriz B es:

$$[B]^e = \frac{\Delta}{12} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} \tag{B21}$$

B.2. Cálculos en función de la frecuencia

En este apéndice se presentan las principales ecuaciones utilizadas en el capítulo 5, para los cálculos de impedancia, atenuación por unidad de longitud, potencia para los primeros modos TE y TM [119], velocidad de grupo y de la velocidad de fase en guías de onda [120].

La frecuencia de corte y su longitud de onda correspondiente, bajo la cual no puede haber propagación de onda, están dadas por:

$$\lambda_c = 2a \qquad F_c = \frac{c/\lambda_c}{1 \times 10^{12}}$$

donde

° c: velocidad de la luz

° a: lado más ancho de la sección transversal

La velocidad con la cual la onda cambia de fase o velocidad de fase y la velocidad a la que se propaga la onda o velocidad de grupo, así como sus longitudes de onda asociadas, se expresan como:

$$V_f = \frac{c}{\sqrt{1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2}} \qquad V_g = \frac{c^2}{V_f}$$

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{op}}{\sqrt{1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2}} \qquad \lambda_{gd} = \frac{\lambda_g \cdot V_f}{\lambda_{op}}$$

donde:

° F_{op} : frecuencia de operación en THz

° λ_{op} : longitud de onda de operación

La impedancia de onda en la dirección de propagación, es decir, a lo largo del eje z para las ondas TE (Z_{TE}) y TM (Z_{TM}), tiene la forma:

$$Z_{TE} = \frac{120\pi}{\sqrt{1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2}}$$

$$Z_{TM} = 120\pi \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2}$$

La atenuación en la dirección z para una guía de onda rectangular está dada por:

$$A_z = \frac{54.5 \cdot z}{\lambda_c}$$

Las atenuaciones de los distintos modos TE y TM confinados en una guía onda rectangular y la potencia máxima transmisible por el modo TE, están definidas por las siguientes expresiones:

$$\alpha_{TE_{mn}} = \left[\frac{2 \cdot R S_c}{b \cdot 120\pi \sqrt{1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2}} \cdot \left[\left(\frac{1}{2} + \frac{b}{a}\right) \cdot \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2 \right] \right] \cdot 8.686$$

$$\alpha_{TE_{0n}} = \left[\frac{2 \cdot R_{s_c}}{b \cdot 120\pi \sqrt{1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2}} \cdot \left[\left(1 + \frac{b}{a}\right) \cdot \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2 + \frac{a}{b} \cdot \left(1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2\right) \right] \cdot \left[\frac{m^2 \cdot a \cdot b + n^2 \cdot a^2}{(m \cdot b)^2 + (n \cdot a)^2} \right] \right] \cdot 8.686$$

$$\alpha_{TM_{mn}} = \left[\frac{2 \cdot R_{s_c}}{b \cdot 120\pi \sqrt{1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2}} \cdot \left[\frac{m^2 \cdot b^3 + n^2 \cdot a^3}{(m^2 \cdot b^2 \cdot a) + (n^2 \cdot a^3)} \right] \right] \cdot 8.686$$

$$P_{TW_{mn}} = A_{ij}^2 \cdot \frac{B_c^2}{2 \cdot (120\pi)} \cdot \left(\frac{a}{\epsilon_{01}}\right) \cdot \left(\frac{a}{\epsilon_{00}}\right) \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{F_c}{F_{op}}\right)^2}$$

Siendo:

$$A_z = \frac{54.5 \cdot z}{\lambda_c} \quad R_{s_c} = \rho \cdot a$$

$$A_{mn} = 3 \times 10^6 \cdot \epsilon \cdot \frac{a}{\pi} \quad B_c = \frac{\pi}{a}$$

donde:

- b : lado más angosto de la sección transversal
- z : longitud de la guía
- ρ_c : densidad del material en el core
- ρ_r : densidad del material de revestimiento
- ϵ : permitividad Del medio
- Z_{TE} : Impedancia en el modo transversal eléctrico
- Z_{Tm} : Impedancia en el modo transversal magnético
- λ_c : longitud de onda de corte
- λ_g : longitud de onda de grupo
- F_c : Frecuencia de corte en THz

- V_f : velocidad de fase
- V_g : velocidad de grupo
- A_z : atenuación a lo largo de z
- R_s : resistencia superficial
- α_{TE} : atenuación en el modo transversal eléctrico
- α_{TM} : atenuación en el modo transversal magnético
- $P_{T\psi}$: potencia máxima en el modo transversal eléctrico/magnético

REFERENCIAS

1. Yacobi, B.G., *"Semiconductor Materials, An Introduction to Basic Principles"*. Kluwer Academic Publishers, 2004. **148**.
2. Schwarz, E., *"Photoconductive Cells of Cadmium Selenide"*. Proceedings of the Physical Society, 1950(Section B).
3. Yee, K.A., Thomas, and A. Albright, *"Bonding and structure of gallium thallium selenide (GaTlSe₂)"*. Journal American Chemical Society, 1991. **13, 6475**.
4. Kalomiros, J.A., et al., *"Optical and Photoelectric properties of TlGaSe₂ layered crystals"*. Solid State Communications, 1995. **96, 601**
5. Song, H.-J., S.-H. Yun, and W.-T. Kim, *"Photoluminescence properties of TlGaS₂ and TlGaS₂:Er³⁺ single crystals"*. J. Phys. Chem. Solids 1995. **56, 787**.
6. Guesdon, J.P., et al., *"Electrical and Photovoltaic Properties of In_xSe_{1-x} Thin Films"*. Phys. Stat. Sol., 1987. **102, 327**.
7. Julien, C., N. Benramdane, and J.P. Guesdon, *"Transformation steps of structure in flash-deposited films of a-InSe"*. Semicond. Sci. Technol. , 1990. **5, 905**.
8. Hogg, J.H.C., H.H. Sutherland, and J.J. Williams, *"The crystal structure of tetraindium triselenide"*. Acta. Cryst., 1973. **B29 1590**.
9. Likformann, A. and J. Etienne, *structure cristalline de In₄Te₃*. C.R. Acad. Sci. , 1972. **275C 1907**
10. Balitskii, O.A., et al., *Surface characterization of In₄Se₃ single crystals*. Physica E, 2004. **22**.
11. Bercha, D.M., et al., *"structure similarity and lattice dynamics of InSe and In₄Se₃ crystals"*. Condensed matter physics, 2000. **vol 3, 749-757**.
12. Bercha, D.M., et al., *"the tendencies to formations of a super estructure in In₄Se₃ crystal types"*. Functional Materials 1999. **3**.
13. Sznajder, M., D.M. Bercha, and L. Kharkhalis, *"band structure and the*

- model of a disorder in the crystal*". Opto-Electr. Rev., 1997. **no. 2**.
14. Benramdane, N., et al., "*Optical constants of InSe and In₄Se₃ thin films in the far infrared region*". Microelectronic Engineering, 2000. **51-52 645-657**.
 15. Galiy, P., et al., "*Atomic force microscopy study of the cleavage surfaces of In₄Se₃ layered semiconductor crystal*". Physica E 2009. **41 465-469**
 16. Galiy, P., et al., "*Nanoscale STM/STS/AFM studies of (100) In₄Se₃ crystal surfaces*". Ser. Physics, 2009(Is. 43): p. P. 28-35.
 17. Shi, X., et al., "*Thermoelectric properties of polycrystalline In₄Se₃ and In₄Te₃*". Applied physics letters, 2010. **96(162108)**.
 18. Guettaria, N., et al., "*In_xTe_y semiconductor thin films obtained by co-evaporation*". Thin Solid Films 2003. **431 - 432 , 497-501**.
 19. Melnychuk, T.A., V.M. Strebegev, and G.I. Vorobets, "*Laser synthesis of thin layers of In₄Se₃, In₄Te₃ and modification of their structure and characteristics*". Applied Surface Science, 2007. **254**: p. 1002-1006.
 20. Rabani, E., "*An interatomic pair potential for cadmium selenide*". Journal of Chemical Physics, 2002. **116(1)**.
 21. Cardona, M. and G. Harbeke, "*optical propoerties and band structure of wurtzite-type crystals and rutile*". 1965. **137(5A)** .
 22. Nguyen, H.Q., "*Synthesis and optical properties of CdSe nanocrystals and CdSe/ZnS core/shell nanostructures in non-coordinating solvents*" Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol, 2010. **1 025004 (4pp)**
 23. Bergstresser, T.K. and M.L. Cohen, "*Electronic structure and optical properties of hexagonal CdSe, CdS, and ZnS*". Phys. Rev., 1967. **164(3)**.
 24. Perez, A.M. and C. Santiago, "*Propiedades opticas de pelculas delgadas de CdSe obtenidas por rocio pirolitico*". Revista Mexicana de fisica, 2006. **52(3)** : p. 263–266.
 25. Hohenberg, P. and W. Kohn, "*Inhomogeneous Electron Gas*". Phys.Rev. B, 1964. **136(864)**.
 26. Gonze, X., et al., *Comput. Mat. Science (ABINIT free software*

package).

27. Slater, J.C., "Wave Functions in a Periodic Potential". Physical Review 1937. **51**: p. 846–851.
28. Herrera, M.J., P. Rodríguez, and A. Muñoz, "Theoretical Study of the Elastic Properties of III–P Compounds". Phys. Status Solidi B, 2001. **223**: 411–415.
29. Thomas, L.H., "The calculation of atomic fields". Proc. Cambridge Phil. Soc., 1927. **23**(5): p. 542–548.
30. Mermin, N.D., "Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas". Phys. Rev., 1965. **137**: p. A1441–A1443
31. Kohn, W. and L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". Phys. Rev., 1965. **140**(A1133).
32. Slater, J.C., "Self-Consistent-Field $X\alpha$ Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids". Phys. Rev. B, 1972. **5**: p. 844–853.
33. Perdew, J.P., et al., "Prescriptions for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits". Journal of Chemical Physics 2005. **123**(6).
34. Perdew, J.P. and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems". Phys. Rev. B, 1981. **23**(10).
35. Soler, J.M. and A.R. Williams, "Simple formula for the atomic forces in the augmented-plane-wave method". Phys. Rev. B, 1989. **40**: p. 1560–1564.
36. Bachelet, G.B., D.R. Hamann, and M. Schlüter, "Pseudopotentials that work: From H to Pu". Physical Review B 1982. **26**(8).
37. N.Troullier and J.L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations". Phys. Rev. B, 1991. **43**: p. 1993–2006
38. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". Phys. Rev. B, 1988. **37**: p. 785–789
39. Pendás, A.M., *Análisis de la densidad electrónica*. Universidad de Oviedo, 2005.

40. Schwarz, K., *DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k* Journal of Solid State Chemistry, 2003. **176**(2): p. 319-328.
41. Daling, F.R., D. Lenstra, and W.v. Haeringen, “*GW approach to the calculation of electron self-energies in semiconductors*”. Phys. Rev. B 1988. **38**: p. 7530–7534
42. Blaha, P., K. Schwarz, and J. Luitz, *Vienna University of Technology, WIEN2K code; published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin and S.B. Rickey*. Comp. Phys. Commun, 1990. **59**(399).
43. Moshkova, T.S., et al., “*Influence of Doping on Optical and Photoelectric Properties of $In_4(Se_3)_{1-x}Te_3x$ Single Crystals*”. Ukrainian Journal of Physics, 2005. **50**(12): p. 1356-1360.
44. Galiy, P., et al., “*nanoscale STM/STS/AFM studies of (100) In_4Se_3 crystal surfaces*”. Ser. Physics, 2009(43): p. 28–35.
45. Dongol, M., et al., *Characterization of In_4Te_3 Single crystals*. Turkey Journal of Physics, 2003. **27**.
46. Li, X., et al., *Anisotropic optical and thermoelectric properties of In_4Se_3 and In_4Te_3* . JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2013. **113**(203502).
47. Savchin, V.P., et al., Sov. Phys. Semicond, 1978. **12** (2137).
48. Sznajder, M., et al., *Similarities of the band structure of In_4Se_3 and $InSe$ under pressure and peculiarities of the creation of the band gap*. physica status solidi, 2006. **243**: p. 592-609.
49. Makinistian, L., et al., *Ab initio calculations and ellipsometry measurements of the optical properties of the layered semiconductor In_4Se_3* . PHYSICAL REVIEW B, 2010. **81**(075217).
50. Hellwege, K.-H. and O. Madelung, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. New Series, Group III, ed. Landolt-Bornstein. Vol. 17a. 1982, New York: Springer.
51. Zakharov, O., et al., *Quasiparticle band structures of six II-VI compounds: ZnS , $ZnSe$, $ZnTe$, CdS , $CdSe$, and $CdTe$* . Physical Review B, 1994. **50**(15).
52. Istvan, R., M. K., and V. Prashant, *Size-Dependent Electron Injection from Excited $CdSe$ Quantum Dots into TiO_2 Nanoparticles*. Journal of

American Chemical Society, 2007. **129**(14).

53. Zhuravlev, K., *PbSe vs. CdSe: Thermodynamic properties and pressure dependence of the band gap*. Physica B, 2007. **394**: p. 1-7.
54. Yang, S., D. Prendergast, and J. Neaton, *Strain-Induced Band Gap Modification in Coherent Core/Shell Nanostructures*. Nano Letters, 2010(3156-3162).
55. Heyd, J., J. Peralta, and G. Scuseria, *Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional*. Journal of Chemical Physics, 2005. **123**(174101).
56. Deligoz, E., K. Colakoglu, and Y. Ciftci, *Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe*. Physica B, 2006. **373**(124).
57. Zorman, B., M. Ramakrishna, and R. Friesner, *Quantum Confinement Effects in CdSe Quantum Dots*. Journal of Chemical Physics, 1995. **99**.
58. Vogel, D., P. Krieger, and J. Pollmann, *Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials*. physical Review B, 1995. **52**(20).
59. Henriques, J.M., et al., "*Structural and electronic properties of CaSiO₃ triclinic*". Chemical Physics Letters 2006. **427**: p. 113–116.
60. Neamen, D., "*Semiconductor Physics And Devices*". **3**: p. 76-78.
61. Callister, W.D., "*Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*". Reverte, 1996. **2**: p. 724.
62. Tomásí, W., "*Sistemas de comunicaciones electrónicas*". Pearson Educación, 2003: p. 352-359.
63. Verhoeven, G., "*Imaging the invisible using modified digital still cameras for straightforward and low-cost archaeological near-infrared photography*". Journal of Archaeological Science, 2008. **35**(12): p. 3087–3100.
64. Rossi, B., "*Fundamentos de óptica*". Reverte, 1978. **217**.

65. Cabuk, S., H. Akkus, and A.M. Mamedov, "*Electronic and optical properties of KTaO₃: Ab initio calculation*". Physica B, 2007. **394**: p. 81-85.
66. Cabuk, S. and S. Simsek, "*First-principles studies of the electronic structure and optical properties of AgBO₃ (B=Nb,Ta) in the paraelectric phase*". Cent. Eur. J. Phys., 2008: p. 730-736.
67. Kim, Y.D., et al., "*Optical properties of zinc-blende CdSe and Zn_xCd_{1-x}Se films grown on GaAs*". Physical Review B 1994. **49**(11): p. 7262–7270.
68. Huang, P., et al., "*Density functional theoretical determinations of electronic and optical properties of nanowires and bulks for CdS and CdSe*". Applied Physics Letters, 2007. **90**.
69. Wang, L. and A. Zunge, "*Pseudopotential calculations of nanoscale CdSe quantum dots*". Physical Review B, 1996. **53**.
70. Timoshenko, S. and J.V. Huergo, "*Teoría de la elasticidad*". McGraw-Hill, 1959.
71. Nemat, S. and M. Hori, "*Micromechanics: overall properties of heteronegeous materials Part 2: Introduction to basic elements of Elasticity Theory*". Elsevier Science B.
72. Landau, L.D. and E. Lifchitz, "*Física teórica. Teoría de la elasticidad*". Reverte, 2008.
73. Kerguignas, M. and G. Caignaert, "*Resistencia de materiales*". Reverte, 1980.
74. Brown, F., "*Física de los sólidos*". Reverte, 2004.
75. Segrera, D.L.L. and D.A.G. Alvarado, "*Elementos de la mecánica del medio continuo para cuerpos sólidos*". Univ. Nacional de Colombia.
76. Dalmau, M.R. and J. Vilardell, "*Análisis plástico de estructuras. Introducción*". Edicions UPC, 2003.
77. Murnaghan, F.D., "*The Compressibility of Media under Extreme Pressures*". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. **30**(9): p. 244-247.
78. Birch, F., "*Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*". Physical Review,

1947. **71**: p. 809–824

79. Rincón, E., et al., "*caracterización mecánica del material oseo*". Revista de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, 2004. **2**.
80. Kotz, J.C., P.M. Treichel, and G.C. Weaver, "*Química y reactividad química*". Cengage Learning Editores, 2005.
81. Paya, J.J.M., "*Anatomia Ecografica Del Hombro*". Ed. Médica Panamericana, 2008.
82. Preidikman, S., J.C. Massa, and M.F. Bandi, "*Accionamiento mediante actuadores piezoeléctricos a alas flexibles para micro-vehiculos aereos super maniobrables inspirados en la biología*". Mecánica Computacional 2006. **25**: p. 2359-2381
83. Ziambaras, E. and E. Schroder, "*Theory for structure and bulk modulus determination*". Phys. Rev. B, 2003. **68**(064112).
84. Nielsen, O.H. and R.M. Martin, "*Quantum-mechanical theory of stress and force*". Physical Review B, 85. **32**(6): p. 3780–3791
85. Mousavi, M., et al., "*Theoretical investigation of electrical and mechanical properties of ZnO cristal*". Indian Journal of Science and Technology, 2010.
86. Vanderbilt, D., "*Systematic second-order perturbation theory for displacements, strains, and electric fields*". Notes relevant to the ANADDB module of ABINIT, 2004.
87. Zhuravlev, Y.N. and O.S. Obolonskaya, "*a first- principles study of elastci properties of alkali-metal oxides*". Russian Physics Journal, 2011. **53**(8).
88. Hamann, D.R., et al., "*Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory*". phys. Rev. B, 2005. **71**.
89. Jia-Jin, T., et al., "*Elastic and Thermodynamic Properties of CdSe from First-Principles Calculations*". Commun. Theor. Phys, 2008. **50**: p. 220-226.
90. Lyshevski, S.E., "*MEMS and NEMS: systems, devices, and structures*". CRC Press, 2002: p. 120-170.
91. Korvink, J.G. and O. Paul, "*MEMS: a practical guide to design,*

- analysis, and applications*". Birkhäuser, 2006: p. 412.
92. Thomson, J.J., " *Notes on Recent Researches in Electricity and Magnetism*". Clarendon, Oxford, 1983.
 93. Lodge, O.J., *The Work of Hertz*. Journal and Proceedings of the Royal Institute of Chemistry 1894. **321**(14).
 94. Williams, C.B. and R.B. Yates, "Analysis of a micro-electric generator for microsystems". Sensors and Actuators A: Physical, 1996. **52**(1): p. 8–11.
 95. Gad-el-Hak, M., "MEMS: design and fabrication". CRC/Taylor & Francis, 2006: p. 331-522.
 96. Herwaarden, A.W.V. and P.M. Sarro, *Thermal sensors based on the seebeck effect*. Sensors and Actuators, 1986. **10**(3-4): p. 321–346.
 97. Jensen, K., K. Kim, and A. Zettl, *An atomic-resolution nanomechanical mass sensor*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**: p. 533 - 537.
 98. Oudheusden, B.W.v., *Silicon thermal flow sensors*. Sensors and Actuators A: Physical, 1992. **30**.
 99. Pasquale, M., *Mechanical sensors and actuators*. Sensors and Actuators A: Physical, 2003. **106**: p. 142–148.
 100. Tressler, J.F., S. Alkoy, and R.E. Newnham, *Piezoelectric Sensors and Sensor Materials*. Journal of Electroceramics, 1998. **2**(4): p. 257-272.
 101. Xu, M.G., et al., *Optical in-fibre grating high pressure sensor* Electronics Letters, 1993. **29**(4): p. 398 - 399
 102. Sinclair, M.J., *A high force low area MEMS thermal actuator* 2000. **1**.
 103. Grade, J.D., H. Jerman, and T.W. Kenny, *Design of large deflection electrostatic actuators* Journal of Microelectromechanical Systems, 2003. **12**(3): p. 335 - 343
 104. Dosch, J., J. Inman, and E. Garcia, *A Self-Sensing Piezoelectric Actuator for Collocated Control*. Journal of Intelligent Material Systems and Structures 1992. **3**: p. 166-185
 105. Saile, V., U. Wallrabe, and O. Tabata, "LIGA and Its Applications". Wiley-VCH, 2008. **7**.

106. Balachandran, B. and E.B. Magrab, "*Vibraciones*". Cengage Learning Editores, 2006.
107. Hashemi, S.M., M.J. Richard, and G. Dhatt, *A new dynamic finite element (DFE) formulation for lateral free vibrations of Euler - Bernoulli spinning beams using trigonometric shape functions*. journal of sound and vibration, 1999. **220**: p. 601-624.
108. Piefort, V., N. Loix, and A. Preumont, *Modeling of Piezolaminated Composite Shells for Vibration Control*. EUROPEAN SPACE AGENCY -PUBLICATIONS- ESA SP, 1999(428): p. 525-530.
109. Chee, C.Y.K., L. Tong, and G.P. Steven, *A Review on the Modelling of Piezoelectric Sensors and Actuators Incorporated in Intelligent Structures*. JOURNAL OF INTELLIGENT MATERIAL SYSTEMS AND STRUCTURES, 1998. **9**(1): p. 3-19.
110. Okamoto, K., *Fundamentals of Optical Waveguides*. 2010: p. 1-2.
111. Mahmoud, S.F., "*Electromagnetic waveguides: theory and applications*". IET, 1991.
112. Kawano, K. and T. Kitoh, *Introduction to Optical Waveguide Analysis*. John Wiley & Sons, 2001: p. 1-6.
113. Koch, T.L., *Optical Fiber Telecommunications*. Academic Press, 1997: p. 376.
114. Hui, R. and M.S. O'Sullivan, *Fiber Optic Measurement Techniques*. Academic Press, 2009: p. 54-57.
115. Rahman, B.M.A. and B. Davies, *Finite-Element Analysis of Optical and Microwave Waveguide Problems*. Transactions on microwave theory and techniques, 1984. **32**(1).
116. Mathur, V., J. Li, and W.D. Goodhue, "*FEM Simulation of a Micro-Cantilever Optical-MEMS Sensor*". Photonics Center, Department of Physics and Applied Physics, University of Massachusetts, Lowell, 2006.
117. Ern, A. and J. Guermond, *Theory and practice of finite elements*. 2004: Springer.
118. Y.W.Kwon and H. Bang, *The finite element method using matlab*. 1997: CRC Mechanical engineering series.

119. Ramo, S., J.R. Whinnery, and T. Van Duzer, *Fields and waves in communication electronics*. Third edition ed. 1994: John Wiley and sons, INC.
120. Ishii, T.K., *Handbook of Microwave Technology: Components and Devices*. Academic Press, 1995.