



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Estudio de compuestos As_2X_3 bajo presión

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Vanesa Paula Cuenca Gotor

Dirigida por:

Francisco Javier Manjón Herrera

Juan Ángel Sans Tresserras

Junio 2019

Lo esencial es invisible a los ojos

[Saint-Exupéry 2010]

Resumen

El estudio de la materia sometida a condiciones extremas de presión y/o temperatura nos permite ampliar nuestros conocimientos sobre sus propiedades estructurales, elásticas, vibracionales, ópticas, eléctricas y magnéticas; comprender y predecir su comportamiento frente a estas condiciones; y valorar su aplicabilidad en ámbitos tan dispares como la computación cuántica, los semiconductores, la ciencia de materiales, la medicina o la farmacología.

La presión es una variable termodinámica relativamente rápida y fácil de modificar que nos permite avanzar en la comprensión del comportamiento de la materia en función de las múltiples propiedades que la definen. Cuando las propiedades de un material no estable en condiciones ambientales mejoran bajo presión, y se prevé que su utilización pueda desarrollar aplicaciones novedosas o mejorar las ya existentes, se puede estudiar la posibilidad de sintetizar este nuevo material a presión ambiente aprovechándonos de las barreras cinéticas entre las transiciones de fase.

El desarrollo tecnológico de las técnicas de caracterización de las propiedades de los materiales, así como de los modelos teóricos que permiten realizar cálculos *ab initio*, junto con la aplicación de altas presiones, han facilitado la consecución de los objetivos de análisis y comprensión de las propiedades estructurales, mecánicas, electrónicas y vibracionales de los compuestos de tipo As_2X_3 (sesquióxidos y sesquicalcogenuros de arsénico) de esta tesis doctoral.

Con este fin se recoge en la presente tesis el compendio de los trabajos realizados en varios compuestos de tipo As_2X_3 , en concreto los compuestos estudiados han sido la arsenolita pura (As_4O_6), el compuesto resultante al medir la arsenolita con He como medio transmisor de presión (MTP) a altas presiones ($As_4O_6 \cdot 2He$), el oropimente ($\alpha-As_2S_3$) y el telururo de arsénico ($\alpha-As_2Te_3$).

El análisis y la comprensión de las propiedades de estos compuestos ha supuesto un avance en el estudio de los sesquióxidos y sesquicalcogenuros del grupo 15, y allana el camino para diseñar nuevos sesquicalcogenuros del grupo 15 y compuestos relacionados con propiedades termoeléctricas o aislantes topológicas, tanto a presión ambiente como en condiciones extremas.

Abstract

The study of matter under extreme conditions of pressure and/or temperature allows us to extend our knowledge about their structural, mechanical, vibrational, electrical, optical and magnetic properties; understand and predict their behaviour under these extreme conditions; and validate their possible application in several fields such as quantum computing, semiconductors, material science or pharmacology.

Pressure is a thermodynamic variable easy to modify which allows us to advance in the comprehension of the behaviour of the multiple properties of the matter. When the properties of a material unstable at ambient conditions show a significant progress, this material can be postulated as a possible candidate to develop novel properties or improve those already existing; then, the synthesis of this metastable compound can be studied by the application of pressure and temperature and taking advantage of the kinetic barriers that stabilize high pressure phases.

The technical development suffered by the characterization techniques, which are used to analyse the properties of materials, together with the theoretical models that allows to perform *ab initio* calculations, have facilitated to reach the objective of the analysis and understanding of the structural, mechanical, electronic and vibrational properties of the compounds belonging to the As₂X₃ family (arsenic sesquioxides and sesquichalcogenides) studied in this PhD thesis.

To this aim, the present PhD thesis collects a compendium of the works done about several As₂X₃ compounds. In particular, the compounds studied here have been: pure arsenolite (As₄O₆), the resulting material from expose the arsenolite with helium as pressure transmitting medium at extreme conditions of pressure (As₄O₆·2He), orpiment (α -As₂S₃) and arsenic telluride (α -As₂Te₃).

The analysis and comprehension of the properties of these compounds have provided a significant advance in the study of sesquioxides and sesquichalcogenides belonging to the group 15, and pave the way to design new sesquichalcogenides of the same group and related compounds with thermoelectric or topological insulating properties, at ambient or under extreme conditions.

Resum

L'estudi de la matèria sotmesa a condicions extremes de pressió i/o temperatura ens permet ampliar els nostres coneiximents sobre les seues propietats estructurals, elàstiques, vibracionals, òptiques, elèctriques i magnètiques; comprendre i predir el seu comportament front a aquestes condicions; i valorar la seua aplicabilitat en àmbits tan dispars com la computació quàntica, els semiconductors, la ciència de materials, la medicina o la farmacologia.

La pressió és una variable termodinàmica relativament ràpida i fàcil de modificar que ens permet avançar en la comprensió del comportament de la matèria en funció de les múltiples propietats que la defineixen. Quan les propietats d'un material no estable en condicions ambientals milloren sota pressió, i es preveu que la seua utilització pugua desenvolupar aplicacions novedoses o millorar les ja existents, es pot estudiar la possibilitat de sintetitzar aquest nou material a pressió ambient aprofitant-nos de les barreres cinètiques entre les transicions de fase.

El desenvolupament tecnològic de les tècniques de caracterització de les propietats dels materials, així com dels models teòrics que permeten realitzar càlculs *ab initio*, junt amb l'aplicació d'altres pressions, han facilitat la consecució dels objectius d'anàlisi i comprensió de les propietats estructurals, mecàniques, electròniques i vibracionals dels compostos de tipus As₂X₃ (sesquioxids i sesquicalcogenurs de arsenic) d'aquesta tesi doctoral.

Amb aquest fi s'arplega en la present tesi un compendi dels treballs realitzats a varios compostos de tipus As₂X₃, en concret els compostos estudiats han segut l'arsenolita pura (As₄O₆), el compost resultant de mesurar l'arsenolita amb He com a mitjà transmissor de pressió (MTP) a altes pressions (As₄O₆·2He), l'oropiment (α -As₂S₃) i el telurur d'arsenic (α -As₂Te₃).

L'anàlisi i la comprensió de les propietats d'aquestos compostos ha suposat un avanç a l'estudi dels sesquioxids i sesquicalcogenurs del grup 15, i aplanar el camí per a dissenyar nous sesquicalcogenurs del grup 15 i compostos relacionats amb propietats termoelectriques o de aillants topològics, tant a pressió ambient com en condicions extremes.

ÍNDICE

Capítulo 1: Introducción	1
Utilización de compuestos minerales de arsénico en diferentes ámbitos y en diferentes épocas	4
Estudio de compuestos sometidos a altas presiones	8
Técnicas experimentales de caracterización	10
Compuestos As ₂ X ₃ estudiados en esta tesis	18
Objetivos de esta tesis	22
Referencias	23
Capítulo 2: Publicaciones	29
Ordered helium trapping and bonding in compressed arsenolite: Synthesis of As₄O₆·2He	29
Abstract	33
Main paper	34
Acknowledgments	41
References	42
Supplemental Material	45
References of the Supplemental Material	65
Vibrational and elastic properties of As₄O₆ and As₄O₆·2He at high pressures: Study of dynamical and mechanical stability	69
Abstract	71
I. Introduction	71
II. Experimental details	73
III. Theoretical calculations details	74
IV. Results and discussion	74
V. Conclusions	92
Acknowledgments	92
References	93
Supplementary Material	98
References of the Supplementary Material	103

Study of the orpiment and anorpiment phases of As₂S₃ under pressure	105
Abstract	107
I. Introduction	107
II. Details of the calculations	108
III. Results and discussion	109
IV. Summary	114
Acknowledgments	115
References	116
Orpiment under compression: metavalent bonding at high pressure	119
Abstract	121
I. Introduction	122
II. Experimental details	125
III. Theoretical details	126
IV. Results and discussion	127
V. Conclusions	155
Acknowledgments	156
References	157
Supporting Information	165
References of the Supporting Information	189
Structural, Vibrational, and Electronic Study of α-As₂Te₃ under Compression	191
Abstract	193
I. Introduction	194
II. Experimental details	196
III. Theoretical details	197
IV. Results and discussion	197
V. Conclusions	217
Acknowledgments	218
References	219

Supporting Information	227
References of the Supporting Information	251
Capítulo 3: Discusión de los resultados	255
Capítulo 4: Conclusiones	277
Perspectivas futuras	282
Capítulo 5: Bibliografía	285

Agradecimientos

En primer lugar, y como no podría ser de otro modo, agradezco a mis directores, Javi y Juan Ángel, todo el apoyo que me han brindado. Sin ellos, esta labor simplemente habría resultado imposible. Han sido mis tutores, me han dirigido y enseñado, pero, lo que es aún más importante, han sido mis amigos, han tenido una paciencia infinita y me han ayudado en los momentos más duros, haciendo de estos cinco años una mezcla de medidas, análisis, estudios, descansos y risas a horas adecuadas y a horas intempestivas...

Por supuesto, agradezco de todo corazón el trabajo experimental y teórico desarrollado por todos los miembros de nuestro gran equipo, que forma una parte importante de esta tesis. A todos ellos les doy gracias mil, pero tengo que mencionar especialmente a Alfonso y Plácida, eficientes y adorables, y a mi querido Catalin, que siempre me ha hecho más llevaderas las estancias en el sincrotrón ALBA.

Mis compañeros de trabajo, Isa, Juan y Marcos, amigos también, han sido un gran referente y una mejor compañía. Desde que empecé a trabajar con ellos no ha habido un solo día en que no haya sido consciente de lo afortunada que soy por tenerlos.

Mis amigas y amigos, en especial Andrea, Silvia, Toni, Yoli y Pilar, me han permitido desconectar cuando era necesario, eso sí, siempre preguntándome qué tal iba la cosa. Muchísimas gracias por vuestra compañía y vuestro cariño. Bien sabéis que vosotros y los libros sois mi válvula de escape.

A mis padres, Luis y Rosa, no solo les debo la vida, les debo “mi” maravillosa vida. Me han dado amor, protección, cultura, estudios, viajes, una mente abierta... Han soportado a una hija difícil y han conseguido que me levante después de cada caída y que me supere una y otra vez. Gracias a ellos asumí este reto y gracias a ellos he podido llevarlo a cabo. Saben que los quiero con locura, pero no está de más que quede por escrito. Papás, OS QUIERO.

Gracias a mi hermano, Edu, por estar ahí, por haber pasado mil cosas juntos desde niños hasta ahora. Como todos los hermanos, hemos tenido nuestros más y nuestros menos, pero ahí seguimos, queriéndonos siempre.

A mi compañero, el hombre de mi vida, no hace falta que le diga nada, pues ya lo sabe todo. Con él espero seguir viajando, conversando, leyendo juntos en la cama antes de dormir y disfrutando por siempre de nuestras aficiones comunes. Gracias, Jorge, por tu compañía, tu amistad, tu amor y tus maravillosos y reconfortantes abrazos.

Por último, les agradezco a mis grandes amores, mis hijas Mar e Iris, que sean dos soles. Han soportado estoicamente mis ataques de nervios y mis horas de ausencia, y de presencia ausente, que espero poder compensar con creces. A pesar de que no terminan de entender lo que significa todo este berenjenal, sí que entienden que deben portarse bien y ayudarme en todo lo posible, aunque a veces lo olviden... Aun así, día tras día me complazco en su amor, me pierdo simplemente mirándolas y recupero la tranquilidad con sus besos de buenas noches.

