



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Caracterización estructural y vibracional del compuesto In_2Se_3 y sus aplicaciones

MEMORIA PRESENTADA POR:
Samuel Gallego Parra

Máster en Ingeniería, Procesado y Caracterización de Materiales

Convocatoria de defensa: Julio de 2017

Agradecimientos:

Son tantas a las personas que debería nombrar que con solo una cara de papel se vería inservible para dicho fin.

En primer lugar, agradecer a Rosario Vilaplana Cerdá su inestimable ayuda y en todos los conocimientos adquiridos, aparte de siempre saber aconsejar mis pasos, lo cual incita a buscar trabajos futuros en colaboración en esta ardua misión que es investigar. Ante todo, mostrar mis agradecimientos ante todo el trabajo y tiempo que ha invertido en mi formación.

Por otro lado, gracias a todo el equipo MALTA Consolider por la gratificante y fructífera estancia en Valencia gracias a las prácticas de empresas que he tenido la oportunidad de disfrutar. En especial, mencionar a Francisco Javier Manjón, quien ha sabido contagiarme ese don de siempre ir en busca de lo desconocido, sobre todo en temáticas de investigación tan complejas como esta.

Por último y como debe ser, a mi familia y amigos, quienes siempre han visto que el trabajo duro realizado nunca ha sido en vano y sin los cuales, este trabajo no hubiera llegado a buen puerto.

Muchas gracias a todos

Contenido

| | |
|---|----|
| Contenido..... | I |
| Índice de figuras..... | II |
| Índice de tablas..... | V |
| Índice de abreviaturas..... | VI |
| Resumen..... | 1 |
| Abstract..... | 2 |
| 1 Introducción..... | 3 |
| 1.1 Aislantes Topológicos..... | 3 |
| 1.2 Materiales termoeléctricos..... | 13 |
| 1.3 Seleniuros de indio. In_2Se_3 | 21 |
| 1.3.1 Características estructurales y transiciones de fase del In_2Se_3 | 22 |
| 1.3.2 Aplicaciones de dispositivos basados en In_2Se_3 | 29 |
| 2 Objetivos..... | 34 |
| 3 Metodología de trabajo..... | 35 |
| 3.1 Técnicas experimentales y cálculos..... | 35 |
| 3.1.1 Técnica de Alta Presión..... | 35 |
| 3.1.2 Espectroscopia Raman..... | 41 |
| 3.1.3 Técnica de difracción de rayos X..... | 46 |
| 3.1.4 Cálculos <i>ab initio</i> | 48 |
| 3.2 Condiciones experimentales y de cálculo..... | 50 |
| 4 Resultados y discusión..... | 53 |
| 4.1 Cálculos <i>ab initio</i> | 53 |
| 4.2 Espectroscopia Raman..... | 57 |
| 4.3 Difracción de rayos X..... | 64 |
| 5 Conclusiones..... | 66 |
| 6 Bibliografía..... | 67 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1.1 Efecto Hall | 3 |
| Figura 1.1.2 Comportamiento de la conductancia en láminas de silicio en función del voltaje de puerta | 4 |
| Figura 1.1.3 Variación de la densidad de estados (DOS) con y sin campo magnético | 5 |
| Figura 1.1.4 Variación de la resistividad Hall y resistividad de la corriente inducida en el EHC | 5 |
| Figura 1.1.5 Conos de Dirac presentes en el grafeno | 6 |
| Figura 1.1.6 Estructura de bandas para el estado aislante, EHC y EHCS [16] | 7 |
| Figura 1.1.7 Pozo cuántico con a) $d < d_c$ sin inversión de bandas, b) $d > d_c$ con inversión de bandas | 8 |
| Figura 1.1.8 Visualización de variación de las BC y BV al variar d en pozos cuánticos HgTe-CdTe | 9 |
| Figura 1.1.9 Proceso de deformaciones suaves desde una taza a un donut, mostrando ser de la misma clase topológica | 9 |
| Figura 1.1.10 Comparativa del tipo de conducción y de los conos de Dirac de los AT en a) 2D y b) 3D [23] | 10 |
| Figura 1.1.11 a) Celda unidad, b) poliedro centrados en el Bi y c) láminas quintuples en el Bi_2Te_3 para la fase R-3m | 11 |
| Figura 1.1.12 Medias ARPES para a) Sb_2Se_3 , b) Sb_2Te_3 , c) Bi_2Se_3 y d) Bi_2Te_3 [28] | 12 |
| Figura 1.2.1 Movimiento de electrones debida a la ΔT | 13 |
| Figura 1.2.2 Eficiencia en función de la temperatura y de ZT [32] | 14 |
| Figura 1.2.3 Dependencia α y σ con n [44] | 15 |
| Figura 1.2.4 ZT en función de la temperatura de MTs comerciales [51] | 16 |
| Figura 1.2.5 Cambio en la DOS al reducir el número de dimensiones [53] | 17 |
| Figura 1.2.6 Nanoestructuras obtenidas para la mejora del factor ZT a) superredes 2D de Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 [58], b) nanocristales de BiSbTe_3 [59], c) nanoplatos de Bi_2Te_3 [60], d) nanoparticulas cristalinas Bi_2Te_3 [61] | 18 |
| Figura 1.2.7 Estructura de estaneno fluorado [67] | 19 |
| Figura 1.2.8 Cálculos del factor ZT y de S en función del largo y ancho en láminas de estaneno fluorado | 19 |
| Figura 1.2.9 Conexión de los fenómenos concernientes al movimiento de carga, de spin y de calor [69] | 20 |
| Figura 1.3.1 Diagrama de fases del sistema binario In-Se [77] | 21 |
| Figura 1.3.1.1 Fase α en disposición a) 3R y b) 2H [77] | 22 |
| Figura 1.3.1.2 a) Celda unidad, b) poliedros centrados en el In y Se y c) láminas quintuples en el In_2Se_3 para la fase R3m | 23 |
| Figura 1.3.1.3 a) Celda unidad, b) poliedros centrados en el In y Se y c) láminas quintuples en el In_2Se_3 para la fase R-3m | 24 |

| | |
|--|----|
| Figura 1.3.1.4 Vacantes desordenadas a lo largo del eje c en la fase γ | 24 |
| Figura 1.3.1.5 a) Celda unidad, b) poliedros centrados en el In y Se y c) láminas quintuples en el In_2Se_3 para la fase C2/m..... | 25 |
| Figura 1.3.1.6 Transiciones de fases en temperatura para el In_2Se_3 recogidas en bibliografía | 26 |
| Figura 1.3.1.7 a) Difractogramas de DRX y b) Espectros Raman reportados por Rasmussen [104] ... | 27 |
| Figura 1.3.1.8 Transición isométrica $R3m \rightarrow R-3m$ propuesta por Ke et al. [105] | 27 |
| Figura 1.3.1.9 Fonones principales en función de la presión reportada por Zhao [100] | 28 |
| Figura 1.3.2.1 Empacamiento mecánico, epitaxia física o por deposición de vapor | 29 |
| Figura 1.3.2.2 Síntesis de nanolaminas de In_2Se_3 mediante el uso de aminonitrilos como agentes controlantes [107]..... | 30 |
| Figura 1.3.2.3 a) AFM de las muestras sintetizadas, b) permitividad en función de las láminas [110] | 31 |
| Figura 1.3.2.4 Dependencia de la resistividad de láminas de In_2Se_3 con la temperatura [111] | 32 |
| Figura 1.3.2.5 Apariencia de los nanohilos tras a) ser sintetizados, b) después de un largo número de ciclos; c) evaluación de la resistencia tras varios ciclos de uso [114]..... | 33 |
| Figura 3.1.1.1 Universidades españolas pertenecientes a MALTA Consolider | 35 |
| Figura 3.1.1.2 Metalización del hidrogeno bajo AP [118]..... | 36 |
| Figura 3.1.1.3 Síntesis del $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$ a AP [119] | 36 |
| Figura 3.1.1.4 Transición del NaCl a 26.8 GPa a 300 K..... | 37 |
| Figura 3.1.1.5 a) Estructura laminar del 2H-MoS ₂ , b) evolución del EBP de láminas de 2H-MoS ₂ con la presión [122] | 37 |
| Figura 3.1.1.6. Esquema básico de una DAC..... | 38 |
| Figura 3.1.1.7 Desplazamiento de los picos de luminiscencia del rubí con la presión [115] | 39 |
| Figura 3.1.1.8 Gasket perforado y montado dentro de la DAC | 40 |
| Figura 3.1.1.9. Modelos variados de DAC..... | 40 |
| Figura 3.1.2.1 Saltos energéticos asociados a la dispersión Rayleigh y Raman, Stokes y Anti-Stokes | 41 |
| Figura 3.1.2.2 Ejemplo de varios modos de vibración del CO ₂ | 43 |
| Figura 3.1.2.3 Modelo masa-resorte en un sistema tridimensional..... | 43 |
| Figura 3.1.2.4. Dispersión de fonones para el Si en los puntos de alta simetría del espacio recíproco [133] | 44 |
| Figura 3.1.2. 5 a) Apilamiento de espectros Raman con la presión, b) transición a la fase de AP..... | 45 |
| Figura 3.1.3.1 Tipos de interferencias en DRX a) constructiva, b) destructiva | 46 |
| Figura 3.1.3.2 a) Esfera de Ewald, patrón de difracción b) en polvo, c) en monocristal | 47 |

| | |
|--|----|
| Figura 3.1.3.3 Apilamiento de difractogramas de DRX del Ga ₂ O ₃ bajo AP a temperatura ambiente [140] | 47 |
| Figura 3.1.4.1 Optimización de la energía en función del volumen para una celda de Si estructura cúbica centrada en las caras 50 | |
| Figura 3.2.1 Pasos seguidos en la preparación y carga de DACs | 51 |
| Figura 3.2.2 Equipo Raman empleado | 51 |
| Figura 3.2.3 Línea BL04-MSPD del sincrotrón de ALBA | 52 |
| Figura 4.1.1 Distancias interatómicas a) In-Se, poliedros de In b) Se-In, poliedros de Se | 54 |
| Figura 4.1.2 Índices de coordinación a) poliedros de In, b) poliedros de Se | 55 |
| Figura 4.1.3 E-V para las fases del In ₂ Se ₃ | 56 |
| Figura 4.2.1 Espectro Raman a presión ambiente del In ₂ Se ₃ proporcionado por Alfa Aesar [146] | 57 |
| Figura 4.2.2. a) Apilamiento de espectros Raman, b) fonones teóricos (líneas continuas) y experimentales (puntos enteros y ajustes en línea discontinua) | 58 |
| Figura 4.2.3 Modo de vibración Ag ₄ de la C2/m | 60 |
| Figura 4.2.4 Seguimiento del <i>FWHM</i> en función de la presión del modo Ag ₂ (C2/m) al A1g ₁ (R-3m) | 61 |
| Figura 4.2.5 Modo de vibración a) Ag ₂ (C2/m), b) A1g ₁ (R-3m) | 61 |
| Figura 4.2.6 Comparativa modos Raman e IR | 62 |
| Figura 4.2.7 Modos de vibración a) Au ₁ (C2/m), b) Bu ₁ (C2/m) | 63 |
| Figura 4.2.8 Apilamiento Raman a) Zhao (material suplementario) [100], b) fonón de pendiente negativa asociado los nanoclusters de Se [160] | 63 |
| Figura 4.3.1 Difractogramas de DRX reportado por Zhao [100] | 64 |
| Figura 4.3.2 Difractogramas obtenidos en presión en este trabajo (* indica los picos del cobre) | 65 |

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1.3.1.1 Transiciones en presión reportadas para el In_2Se_3 | 26 |
| Tabla 3.1.1.1 Medios transmisores habituales en estado líquido y gaseoso [128] | 39 |
| Tabla 3.1.2.1 GE, sistema cristalino, Nº GE, estructura tipo y modos Raman de las fases β y α | 45 |
| Tabla 4.1.1 Posiciones atómicas para las fases α , β' y β del In_2Se_3 [100] | 53 |
| Tabla 4.1.2 Parámetros de celda para las fases α , β' y β del In_2Se_3 [100]..... | 53 |
| Tabla 4.1.3 Distancias interatómicas para las fases α , β' y β en poliedros de In y Se. Valores calculados a presiones de 0.40 GPa^1 , 2.02 GPa^2 y 14.26 GPa^3 | 55 |
| Tabla 4.2.1 Fonones activos Raman en el centro de zona de Brillouin | 57 |
| Tabla 4.2.2 Coeficientes de presión para la fase R3m experimentales y teóricos ($P_0 = 0 \text{ GPa}$) | 59 |
| Tabla 4.2.3 Coeficientes de presión para la fase C2/m experimentales y teóricos ($P_0 = 0.9 \text{ GPa}$)..... | 59 |
| Tabla 4.2.4 Coeficientes de presión para la fase R-3m experimentales y teóricos ($P_0 = 10 \text{ GPa}$) | 60 |

Índice de abreviaturas

| | |
|--------------------------------------|--|
| EH Efecto Hall | τ tiempo promedio de dispersión |
| B campo magnético | μ es la movilidad de los portadores |
| I intensidad | κ conductividad térmica |
| F_m fuerza magnética | κ_e contribución de los portadores a la conductividad térmica |
| EHCS Efecto Hall cuántico de spin | κ_f contribución de los fonones a la conductividad térmica |
| n densidad de portadores | MT material termoeléctrico |
| q carga del portador | GE grupo espacial |
| V_H voltaje Hall | AP alta presión |
| R_H coeficiente Hall | DRX difracción de rayos X |
| EHC Efecto Hall cuántico | |
| DOS densidad de estados | |
| h constante de Planck | |
| e carga del electrón | |
| BV banda de valencia | |
| BC banda de conducción | |
| AT Aislante topológica | |
| ΔT diferencia de temperatura | |
| ΔV diferencia de potencial | |
| S coeficiente Seebeck | |
| ZT figura de merito | |
| σ conductividad eléctrica | |
| κ conductividad térmica | |
| η eficiencia | |
| η_C eficiencia de Carnot | |
| TF temperatura foco frio | |
| TC temperatura foco caliente | |
| m^* masa efectiva | |
| KB constante de Boltzman | |
| E_{BG} energía de banda prohibida | |

Resumen

En el presente trabajo han sido realizado una búsqueda bibliográfica exhaustiva relacionado con el In_2Se_3 , el cual es ahora estudiado por ser exfoliable y un por tener un E_{BG} de 1.55 eV. Una de sus fases se presenta ser como candidata a aislante topológico, un nuevo estado de la materia que permite la conducción de corriente sin pérdidas de energía, entre otros efectos. Además, son presentadas las diferentes fases de tal sesquicalcogenuro, a modo de entender su comportamiento, en especial las que se presentan de forma laminar, radicando de ahí su interés por aplicaciones tales como placas solares y memorias de fase, entre otras.

De forma experimental, se ha establecido la transición de fases $R3m \rightarrow C2/m \rightarrow R-3m$, a una presión de 0.9 GPa y un rango de presión entre 5-10 GPa, por ser la primera transición de 1º orden y la siguiente de 2º orden, en contra de lo que otros autores han reportado. Han sido de relevante importancia los cálculos *ab initio*, que han servido como guía en las técnicas de Raman y difracción de rayos. Este estudio quiere mostrarse como ejemplo para futuros estudios en presión del In_2Se_3 , pues son cambios estructurales tan sutiles que deben ser analizados con detenimiento.

Abstract

In the present work an exhaustive research related to the In_2Se_3 has been done, which is now studied for being exfoliate and an E_{BG} of 1.55 eV. One of its phases is presented as a candidate for topological insulator, a new state of matter that allows the conduction of charge current without loss of energy, among other effects. In addition, the different phases of such compound are presented, in order to understand their behaviour, especially those presented in laminar form.

Experimentally, the phase transition $R3m \rightarrow C2 / m \rightarrow R-3m$ has been established, at a pressure of 0.9 GPa and a pressure range between 5-10 GPa, since it is the first transition of 1st order and the next of 2nd order, opposite to what other authors have reported. *Ab initio* calculations, which have served as a guide in Raman and ray diffraction techniques, have been of significant importance. This study wants to be shown as an example for future studies in pressure of In_2Se_3 because of mechanisms of transition must be seen carefully.

1 Introducción

Previo a explorar el In_2Se_3 , material objeto de estudio de este proyecto, se debe contextualizar en la rama de la física de la materia condensada, concretamente en la novedosa y reciente línea de materiales topológicos. Materiales que se encuentran actualmente en el apogeo de su investigación, de cómo grupos de investigadores a nivel mundial se encuentran en una carrera a contrarreloj por mostrar al mundo las prometedoras propiedades y aplicaciones de este nuevo estado de la materia, como multitud de autores han incurrido en nombrar [1-3]. Como toda en la ciencia, toda rama tiene un claro punto de partida y, para el caso de esta revolucionaria vertiente del estado de la materia, el efecto Hall junto a materiales bidimensionales como el grafeno ocupan el primer peldaño hasta la familia de los seleniuros de indio, más explícitamente en el In_2Se_3 .

1.1 Aislantes Topológicos

Multitud de aplicaciones emplean el efecto Hall (EH) como vía para conocer, entre otros parámetros, la densidad de portadores (electrones o huecos) y de movilidad de estos, a fin de caracterizar tanto metales como semiconductores y evaluar el efecto de la naturaleza y concentración de dopantes en dichos semiconductores, aparte de evaluar qué factores gobiernan el movimiento de los portadores (dispersión por fonones, efecto térmico, choques con la red y/o sus imperfecciones, etc). Si bien el EH es ampliamente usual y que no entraña dificultades en su comprensión [4], puede decirse sin lugar a dudas que es el origen de una nueva clase de materiales que, a lo largo de esta introducción, se irá desgranando dada su ardua complejidad. A groso modo, el EH consiste en someter a un conductor a un campo magnético B y, perpendicularmente, inducir el paso de la corriente de intensidad I . Debido a la interacción B con la corriente inducida, los portadores se ven desplazados hacia uno de los lados del conductor gracias a la fuerza magnética F_m generada dando lugar a la aparición de un borde cargado negativamente (acumulación de electrones) y otro positivamente (acumulación de huecos). Para ello, la muestra debe ser delgada como la mostrada en la **Figura 1.1.1**.

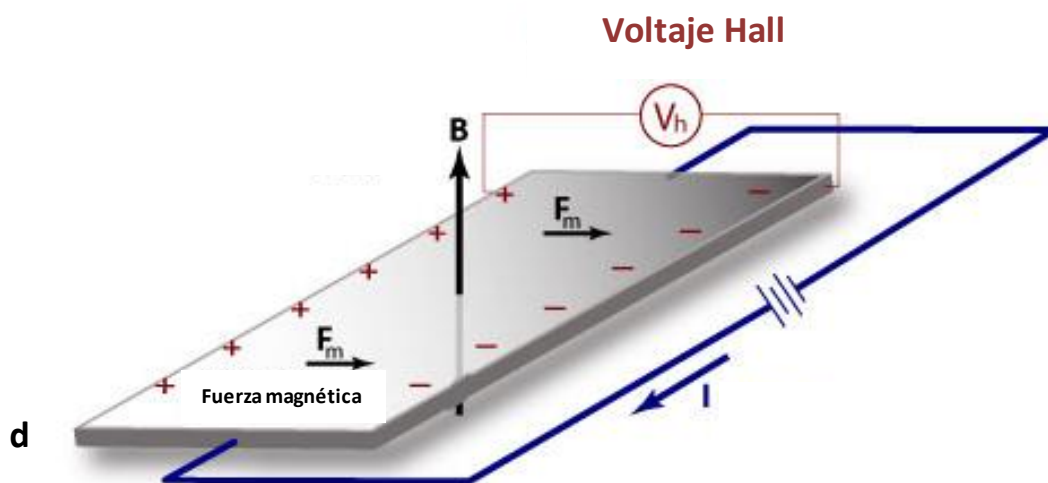


Figura 1.1.1 Efecto Hall

El origen de tal fuerza magnética debe ser compensado en régimen estacionario por la diferencia de potencial entre los bordes cargados anteriormente mencionados. Con ello se llega a la expresión siguiente [1].

$$V_H = \frac{1}{qn} \frac{IB}{d} = R_H \frac{IB}{d} \quad [1]$$

Donde n , q y d son la densidad y la carga de los portadores, y el espesor de la lámina, respectivamente. V_H y R_H , en cambio, son el voltaje Hall generado por la separación de las cargas en el material y el coeficiente Hall respectivamente. A tenor de [1], debe tener un comportamiento lineal variando el campo magnético o la corriente.

Casi un siglo después del descubrimiento del EH, estudios de Fowler y otros investigadores en 1966 [5] fueron la antesala al hallazgo del efecto Hall cuántico (EHC). Bajo láminas de sílice dentro de transistores de efecto campo, Fowler observó como la conductancia se comportaba de forma oscilante ante aumentos del voltaje de puerta, a bajas temperaturas y altos campos magnéticos (Figura 1.1.2).

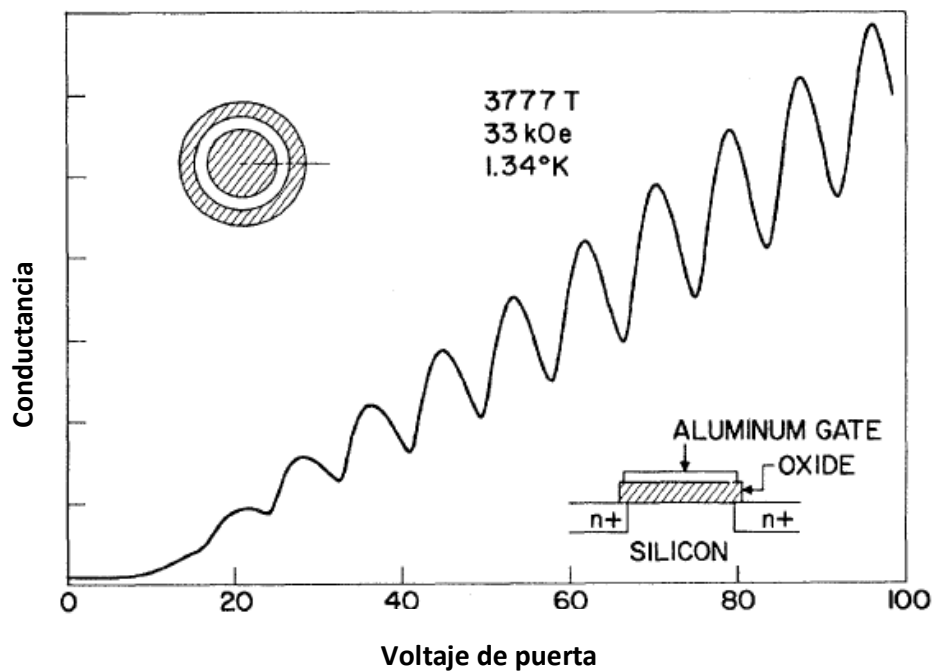


Figura 1.1.2 Comportamiento de la conductancia en láminas de silicio en función del voltaje de puerta

Establecieron este inusitado fenómeno al confinamiento de los electrones en láminas de sílice bajo la acción del enorme campo magnético y a las bajas temperaturas alcanzadas, originando el concepto de gas de electrones 2D. La existencia de esta nube de electrones restringida al plano surge de la cuantización, dado que la presencia del campo magnético genera estados degenerados, bandas que pueden ocupar los electrones con el mismo nivel de energía, denominados niveles de Landau (Figura 1.1.3). El origen de los niveles de Landau provienen de las orbitas de ciclotrón descritas por los electrones bajo el campo magnético, órbitas sólo permitidas a frecuencias

específicas. Dada la exclusividad de este fenómeno en sistemas bidimensionales con cierto grosor, es esperado observarse en otros materiales [6].

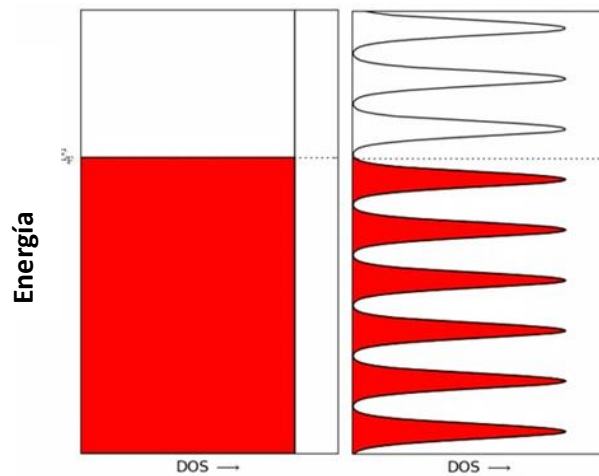


Figura 1.1.3 Variación de la densidad de estados (DOS) con y sin campo magnético

Posteriormente en 1980, el galardonado al premio Nobel de Física Klaus von Klitzing en el transcurso de sus experiencias en la búsqueda de un método más exacto para la medida de la constante de estructura fina de Sommerfeld α , proveniente de la fuerza de la interacción electromagnética [7], observó este fenómeno. Demostró que dicha cuantización en transistores de efecto campo de sílice bajo la acción de un campo magnético variable mostraba escalones en la resistividad Hall ρ_{xy} y picos de resistividad en la dirección de la corriente inducida ρ_{xx} (**Figura 1.1.4**). Dicho comportamiento puede visualizarse en la siguiente figura donde, a cada escalón, se le asocia un valor entero. Este valor entero relaciona en cada escalón la proporcionalidad entre la resistividad y el cociente h/e^2 , lo cual sorprendió al mismo Klitzing. Observó pues como, con independencia de la geometría del transistor, la resistividad era múltiplos enteros de h/e^2 , cociente exclusivamente dependiente de la constante de Planck h y de la carga del electrón e .

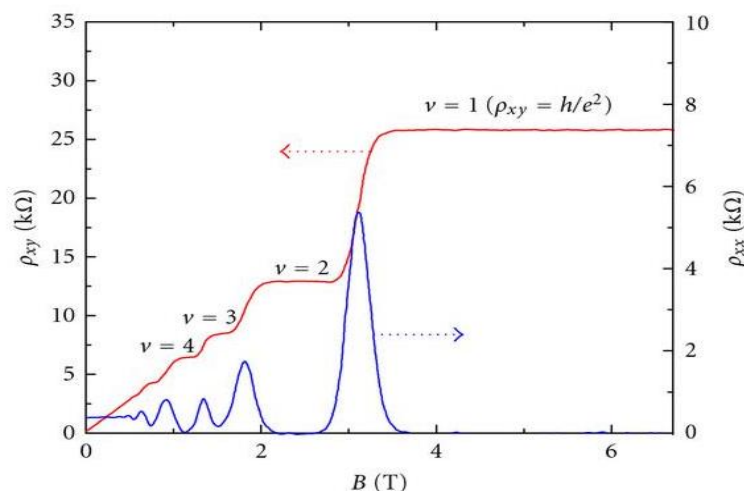


Figura 1.1.4 Variación de la resistividad Hall y resistividad de la corriente inducida en el EHC

Desde entonces este cociente ha sido utilizado como valor de referencia en calibraciones de resistencia en todo el mundo; además, abrió las puertas a un nuevo tipo de estado de la materia caracterizado por una estructura de bandas inédita dentro de un sistema bidimensional y de su interacción con una nube de electrones confinados en su superficie. Estudios posteriores buscaban la meta de demostrar, teórica o empíricamente, la posibilidad de obtener este movimiento ordenado de los electrones sin necesidad de altos campos magnéticos y bajas temperaturas. Poco tardo la comunidad científica en centrarse en uno de los primeros materiales bidimensionales con mayor repercusión desde su descubrimiento: el grafeno.

El grafeno, dentro de sus excelentes propiedades tanto mecánicas, ópticas y térmicas, sigue siendo material objeto de estudio gracias al comportamiento de los portadores de carga observados. En la estructura electrónica del grafeno las bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) forman conos de Dirac, coincidentes en los puntos K y K' de la zona de Brillouin [8], gracias a la estructura de panel de abeja del grafeno (**Figura 1.1.5**). En estos conos de Dirac y dado su especial comportamiento los electrones se les categoriza como fermiones de Dirac, es decir, el estar confinados dentro del material bidimensional no les otorga cierta inercia al moverse como ocurre en sistemas cristalinos dado el potencial periódico de los núcleos, como si se comportaran como partículas sin masa; además, esto otorga a los electrones una elevada velocidad 300 veces menor que la velocidad de la luz [9]. La existencia de estos conos de Dirac deriva en la relación lineal del momento del electrón con la energía de este. Dada la coincidencia del nivel de Fermi E_F justo en el punto de unión, el grafeno puede exhibir conducción tanto por electrones como por huecos manipulando la E_F [10].

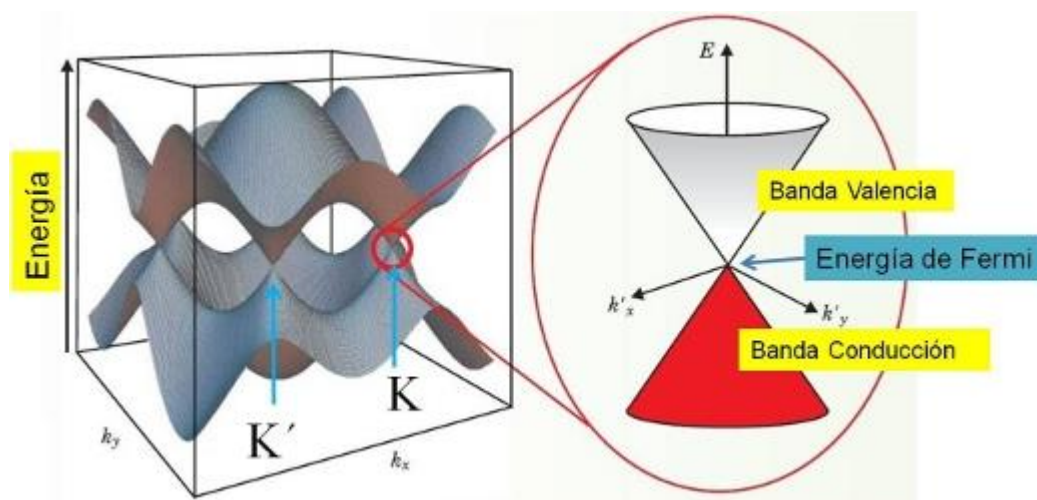


Figura 1.1.5 Conos de Dirac presentes en el grafeno

Pese a que el efecto Hall cuántico es observable en el grafeno a no tan bajas temperaturas, seguía siendo necesario el uso de un campo magnético para observar tal cuantización. Tras ver que, incluso el grafeno no mostraba este efecto Hall cuántico sin campos temperaturas bajas y alto campo magnético, pese a la exótica presencia de fermiones de Dirac.

En esta línea, estudios teóricos llevados a cabo por Kane y Mele publicados en 2005 en su artículo titulado *Z₂ Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect* [11] resulto ser de los primeros artículos pioneros en proponer un efecto Hall cuántico diferente: el EHCS (EHCS). Si bien el análisis teórico establecía las bases partiendo de un estudio anterior (también de Kane [12]) en láminas de grafeno, este fue refutado por varios autores con el argumento de que debía llegarse a temperaturas cercanas a los 0 K [13-15]. No obstante, asentó las bases extrapolables a otros sistemas donde el spin del electrón juega un rol relevante en la conducción: el acoplamiento spin-orbita. A grosso modo, el acoplamiento spin-orbita nace de la interacción del momento del spin y de la órbita y que, si bien de forma individual no son constantes, la suma de dichos valores es constante.

Gracias al acoplamiento spin-orbita el movimiento de carga es generada en dos sentidos, uno para spin +1/2 y otro para -1/2, teniéndose dos canales de conducción. Si bien el EHC puede ser entendido como la superposición de dos EHCs, ambos efectos son bastantes diferentes. Atendiendo a la **Figura 1.1.6** y en comparativa con la estructura de bandas de un aislante, en el EHC los electrones se mueven a lo largo del borde porque ven interrumpido su movimiento circular a consecuencia del campo magnético; este estado genera bordes sin band gap pero aislante en el interior.

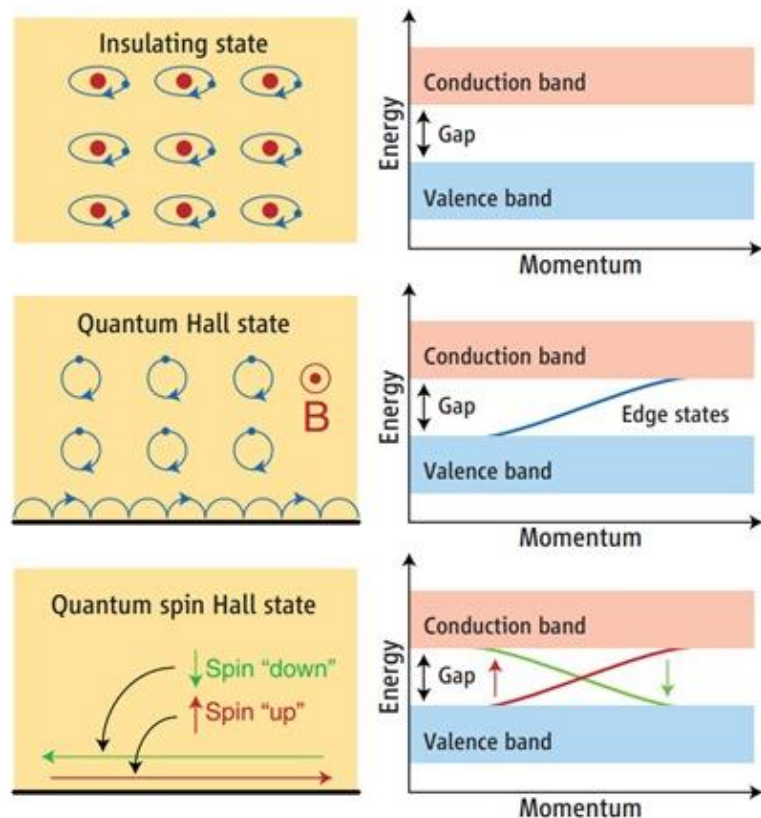


Figura 1.1.6 Estructura de bandas para el estado aislante, EHC y EHCS [16]

En cambio, dentro del EHCS la inversión de la BV y la BC generada en los bordes es la causa del movimiento de electrones liderada por los spines arriba y abajo. De tal inversión de bandas

emergen los inusuales conos de Dirac mostrados anteriormente en el grafeno, inversión que no es mostrada en el EHC. Sin embargo, la intensidad del acoplamiento spin-orbita aumenta con el peso atómico; es por tanto previsible encontrar dicha fenomenología en materiales no tan livianos como el grafeno. De hecho, si existe interacción spin-orbita en el grafeno, pero es tan débil que no es observable en condiciones normales [13, 14]. Otro factor crucial que diferencia a ambos efectos es cómo se comporta la simetría del tiempo: bajo un campo magnético, la variación de este en el EHC rompe la simetría del tiempo [11]; sin embargo, los bordes de conducción en el EHCS están protegidos por este tipo de simetría, haciéndolo robusto ante perturbaciones externas o impurezas [17].

A la luz de todo lo expuesto, el EHCS es característico de ciertos materiales que, dada su estructura electrónica, dan lugar a un nuevo estado de la materia. Esta emergente tipología de la materia es impactante porque el tipo de conducción mostrada no depende de propiedades extrínsecas (temperatura, presión, campo magnético, defectos de borde, impurezas, etc) sino es en sí mismo un nuevo estado de la materia. El término acuñado para este tipo de materiales fue aislantes topológicos (AT), materiales que dieron paso a un boom científico derivando en la búsqueda de materiales que, de forma experimental, expusieran este fenómeno. Siguiendo en la línea teórica, Zhang consiguió evaluar en pozos cuánticos HgTe-CdTe el EHCS. Este comportamiento fue posible mediante cálculos cercanos al punto Γ de la primera zona de Brillouin de un pozo cuántico (**Figura 1.1.7 a**)), donde por encima de cierto grosor crítico de HgTe, $d_c = 6.3$ nm, se da inversión de las BV H1 y BC E1 (**Figura 1.1.7 b**)), conduciendo a un comportamiento de AT [18]. Posteriormente, de nuevo Zhang junto a Molenkamp y otros investigadores, dispusieron esta vez experimentalmente de dispositivos de cristales de HgTe que, bajo voltaje y campo magnético externo, transitaban a AT [19].

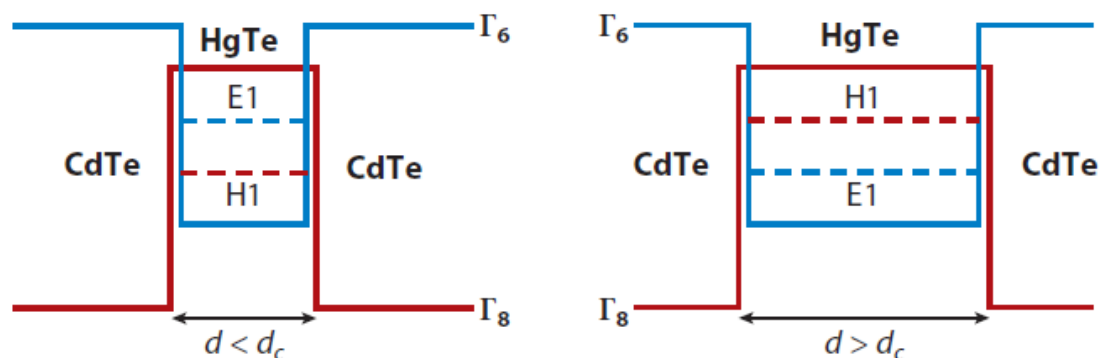


Figura 1.1.7 Pozo cuántico con a) $d < d_c$ sin inversión de bandas, b) $d > d_c$ con inversión de bandas

Tal inversión de bandas puede ser visualmente observada en la **Figura 1.1.8**, donde tanto la banda de conducción (azul) como la de valencia (roja) son graficadas a medida que varía el tamaño del pozo cuántico. A partir de la distancia crítica, las bandas inclusive se ven mezclados en la parte superior e inferior.

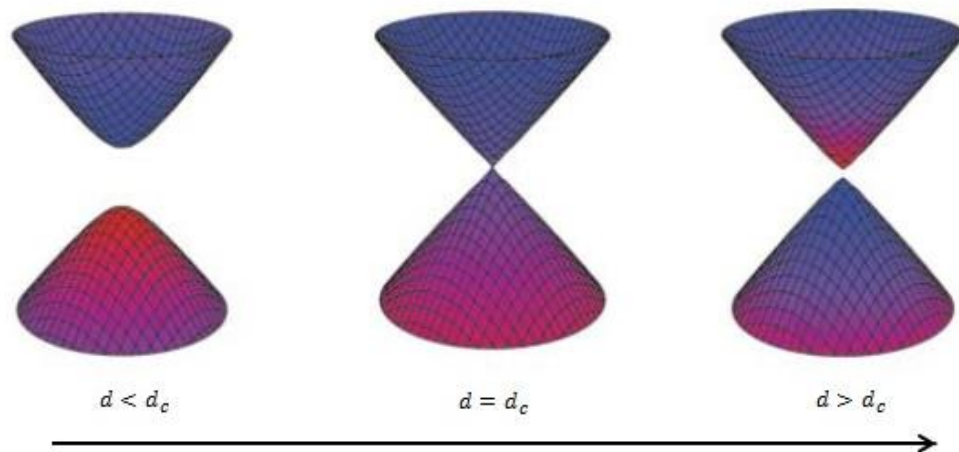


Figura 1.1.8 Visualización de variación de las BC y BV al variar d en pozos cuánticos HgTe-CdTe

No obstante, no fueron los primeros en demostrar la existencia de estos materiales topológicos y de sus exóticos comportamientos. Los recién galardonados premios Nobel en Física 2016 David J. Thouless, F. Duncan M. Haldane y J. Michael Kosterlitz [20] por su introducción de la topología matemática como herramienta para clasificar la materia, clasificación que en la física condensada permiten identificar tanto las fases como las transiciones topológicas. Si bien sus trabajos, pese a la tardía concesión de este merecido Nobel, los trabajos de estos galardonados empezaron mucho antes, allá en los años 80 y previo inclusive al descubrimiento tan fructífero del EHC.

A grosso modo, la topología es una rama de las matemáticas que estudia la forma de cuerpos geométricos que pueden ser modificados mediante deformación suave (torcer, doblar, estirar, etc) sin romper, perforaciones o pegar partes diferentes del mismo, pudiendo clasificar por ende geometrías tales círculos y triángulos en un mismo grupo distinguiéndose de toroides en otro. Esto es posible gracias al número de agujeros diferentes en los grupos anteriores y que, si bien un triángulo puede transformarse a un círculo a través de deformaciones suaves, no es posible crear un agujero en un triángulo o círculo para llegar a un toroide sin realizar cortes. Intuitivamente, el número de agujeros permite distinguir diferentes grupos en topología; es por tanto el número de agujeros definido como invariante topológico (Z_2). Un ejemplo bastante llamativo empleado a la hora de hablar de topología matemática es el ilustrado en la **Figura 1.1.9** que muestra bajo deformaciones suaves la transformación de una taza a un donut (toroide); topológicamente hablando, tanto la taza como el donut pertenecen al mismo grupo.

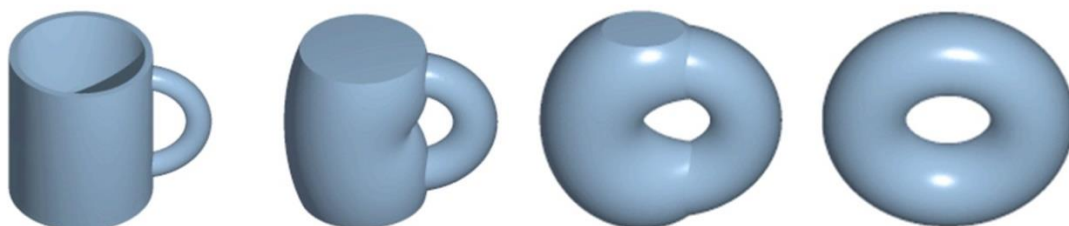


Figura 1.1.9 Proceso de deformaciones suaves desde una taza a un donut, mostrando ser de la misma clase topológica

Contextualizando en el campo de los aislantes topológicos, la topología permite clasificar en función de un invariante topológico las diferentes fases que pueden encontrarse en un semiconductor, donde ahora el número de agujeros es sustituido por el número de Chern. Este invariante topológico clasifica la materia en dos estados, trivial para fases aislantes y no triviales para aislantes topológicos. Esta distinción es concluyente a la hora de hablar de la topología de la estructura de bandas en el entorno del nivel de Fermi, ya que la inversión entre bandas de valencia y de conducción dará lugar a la aparición de una fase topológica.

Durante el nacimiento de estos fenómenos, era imprescindible un material bidimensional; sin embargo, surge la cuestión de si este nuevo estado de la materia es extrapolable a sistemas en tridimensionales. Efectivamente, un sistema tridimensional actuando como AT se asimila que su superficie se comporta como un sistema bidimensional, superficie caracterizada por comportarse como metal gracias a la inversión de bandas y generando los conos de Dirac (debido además a que los electrones se comportan como fermiones de Dirac), contando con la robustez de la simetría del tiempo [21]. Sin embargo, el flujo de spines alrededor de la superficie conlleva mayor complejidad que el caso 2D (**Figura 1.1.10**) y, por si fuera poco, el aumento en una dimensión repercute en pasar de uno a cuatro invariantes topológicos, abriendo el abanico de posibilidades a un total de 16 clases de ATs [22].

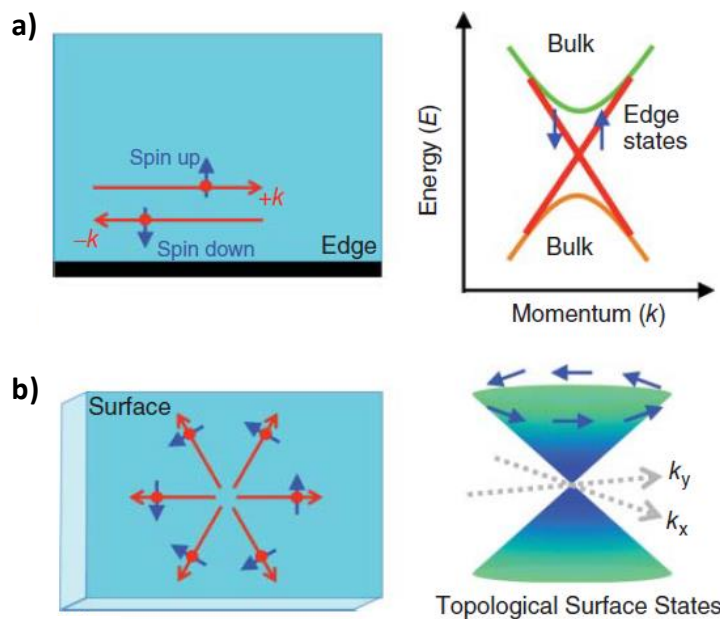


Figura 1.1.10 Comparativa del tipo de conducción y de los conos de Dirac de los AT en a) 2D y b) 3D [23]

Volviendo al ejemplo del primer AT experimentalmente hablando, el HgTe era difícil de sintetizar aparte de no ser absolutamente aislante en el interior [1]. Otros materiales bidimensionales de tan candente actualidad como el fosforeno [24] o siliceno [25] están bajo estudios en busca de si llegaran a presentar o no comportamiento de AT; no obstante no es necesario recurrir a materiales

tan exóticos para encontrar AT. Según lo expuesto anteriormente, materiales 3D podían ser perfectamente idóneos candidatos para ser AT y por ende materiales cotidianos.

En esta línea de investigación, aleaciones de $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ a partir de un rango concreto en composición se postularon inicialmente como ATs vía cálculos teóricos [26], y confirmado experimentalmente a posteriori [27], en 2007 y 2008, respectivamente. El éxito de este hallazgo fue debido a la intuición de los investigadores, dado el alto peso atómico de los elementos constituyentes, indispensables para una fuerte interacción spin-orbita. No obstante, tal comportamiento topológico nacía fruto de cierto grado de mezcla de fases sólidas de ambos metales (concretamente para una composición $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ [27]) y no propiamente un compuesto puro; pese a este detalle se concibió el primer AT en 3D.

Poco después, semiconductores de estequiometría A_2X_3 pertenecientes a la familia de los sesquicalcogenuros V-VI captaron la atención como candidatos a AT; en concreto el Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 y Sb_2Te_3 [28], los cuales Zhang mediante cálculos teóricos demostró en el 2009 debían presentar comportamiento topológico. El Bi_2Te_3 es el referente dado que fue el primer AT puro tridimensional en ser comprobado experimentalmente [29] y con estequiometría fija. De forma homóloga y tomando de modelo al Bi_2Te_3 , se presentan como láminas quintuples Te-Bi-Te-Bi-Te unidas mediante enlaces van der Waals y empacadas a lo largo del eje C tal como se observa en la **Figura 1.1.11**, conteniendo tres laminas por celda unidad. Estas laminas quintuples puede ser vistas, alternativamente, como bicapas de octaedros centrados en Bi (**Figura 1.1.11 b**)). Se observa además en la **Figura 1.1.11 c**) que mientras las capas de Bi son equivalentes, Te pertenecientes a la capa intermedia son diferentes de las capas extremas que delimitan las láminas quintuples.

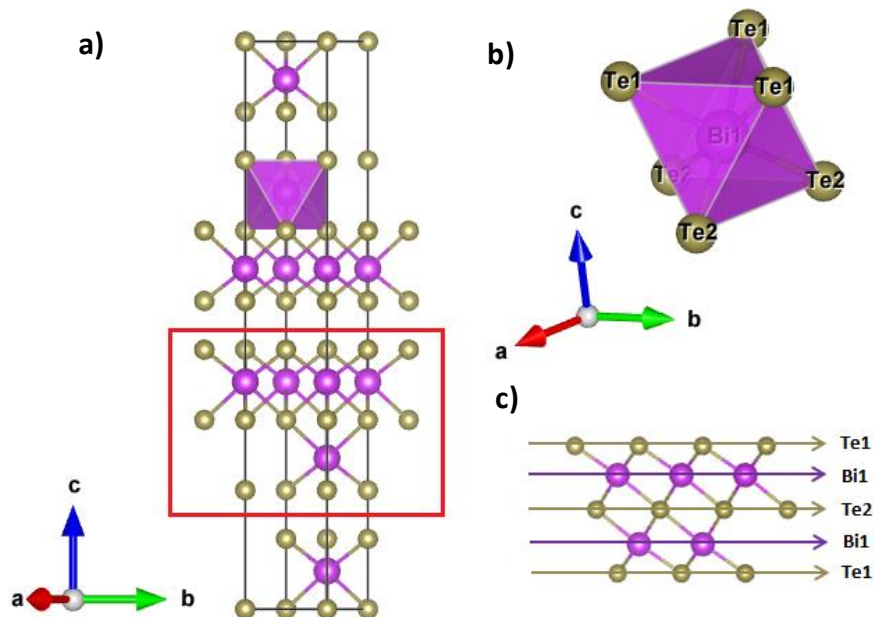


Figura 1.1.11 a) Celda unidad, b) poliedro centrados en el Bi y c) láminas quintuples en el Bi_2Te_3 para la fase R-3m

Estos calcogenuros binarios cristalizan en el sistema romboédrico, con estructura laminar tipo tetradimita [30] y grupo espacial R-3m, grupo espacial típico dentro de este estado novedoso de la materia. La vía para determinar si son o no ATs es a través de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES), técnica basada en el efecto fotoeléctrico que permite determinar el momento de los electrones dentro del espacio recíproco de la celda unidad [31]. Gracias a dicho método, es posible obtener la distribución de las bandas electrónicas dentro de la primera zona de Brillouin. Para el caso de Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 y Sb_2Te_3 (Figura 1.1.12 a), b) y c)) se obtienen los conos de Dirac característico de la inversión de bandas, demostrando su estado de AT. En Γ es dada tal inversión propia de un estado superficial sin gap (zona roja) mientras que alejándose del centro de zona, es mostrada su comportamiento aislante en el interior (zona roja). Por contraposición, el Sb_2Se_3 debido a un menor peso atómico (Figura 1.1.12 d)) no resulta en la inversión de bandas necesarias para tal topología [28].

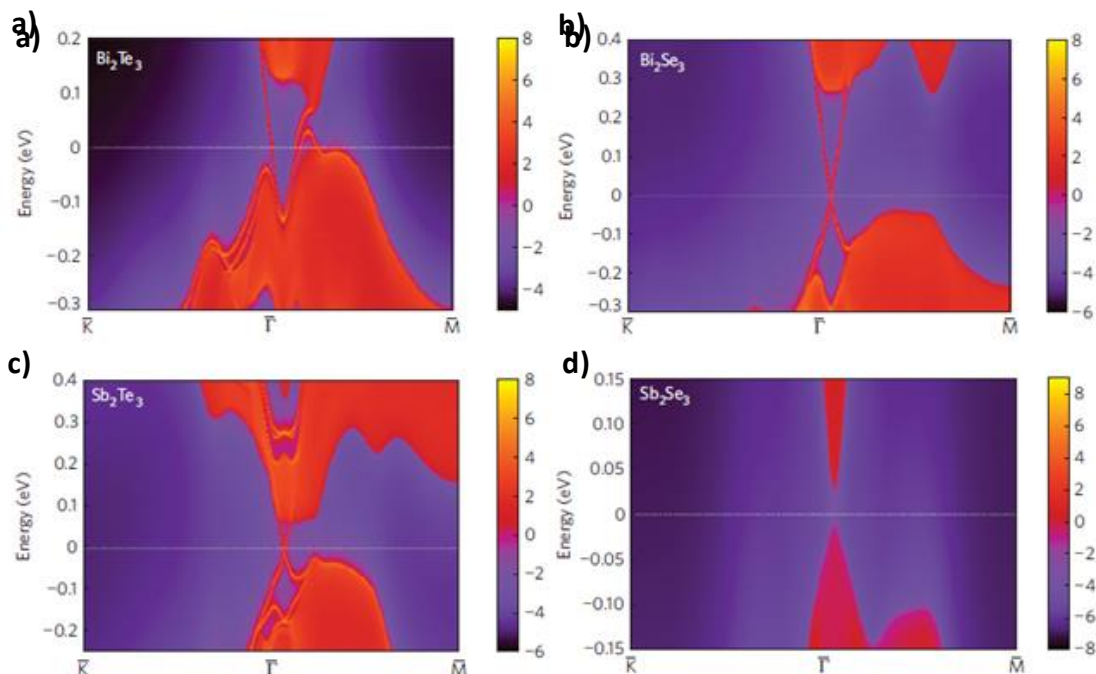


Figura 1.1.12 Medias ARPES para a) Sb_2Se_3 , b) Sb_2Te_3 , c) Bi_2Se_3 y d) Bi_2Te_3 [28]

Como hecho fascinante, estos tres sesquicalcogenuros y otros candidatos a ser ATs no solo han tenido su impacto en por dicho estado novedoso de la materia; sus primeros hitos son entre otros ser materiales termoeléctricos. Fue mucho antes del descubrimiento del EHC, siendo precisos en 1950, que estos semiconductores empezaban a ser comercializados como refrigerantes termoeléctricos [32]. Con independencia de la termoelectricidad, los ATs son la primera etapa para nuevas aplicaciones antes impensables y que, con total seguridad, revolucionaran la tecnología tal y como es concebida hasta la fecha. Dispositivos basados en la spintrónica abren la puerta computadores cuánticos que desechen el concepto del bit clásico para pasar a trabajar con bits cuánticos [33], conducción de carga sin pérdidas de energía [34], confinamiento de fermiones tan exóticos como los de Majorana [35] o creación de monopolos magnéticos [36] representan una pequeña porción de qué futuro traerán los ATs.

1.2 Materiales termoeléctricos

Es sabido que la generación de energía, bien de forma tradicional o a partir de renovables, viene asociado con pérdidas de energía por disipación de calor o bien conducciones de fluidos a alta temperatura y presión cuya energía no es nada aprovechada en multitud de ocasiones. En búsqueda de una mayor eficiencia enfocada a la recuperación de dicha energía disipada nacen los materiales termoeléctricos (MTs), poseedores de exhibir el efecto Seebeck descubierto en 1821 [37], basado en generar una diferencia de potencial dada la existencia de una diferencia de temperatura [38]. En sentido opuesto, es decir producir una diferencia de temperatura (ΔT) al aplicar una diferencia de potencial (ΔV), fue hallado poco después en 1834 y denominado efecto Peltier en honor a su descubridor [39]. Pese a que ambos efectos son opuestos, nacen de la misma fenomenología debido a las estructuras y tipología de las bandas electrónicas que comparten este tipo de materiales y es por ello que es común hablar de ambos fenómenos abarcados como un único efecto Peltier-Seebeck [40]. A nivel microscópico y dada una ΔT existente (**Figura 1.2.1**), los electrones del lado del foco caliente adquieren energía para moverse al foco frío por difusión, estableciéndose una ΔV entre los focos; la relación $\Delta V/\Delta T$ es conocida como el coeficiente Seebeck (S).

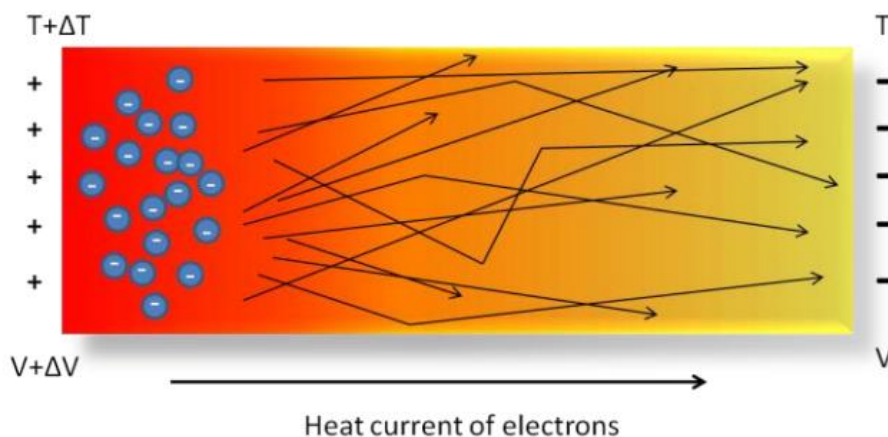


Figura 1.2.1 Movimiento de electrones debida a la ΔT

El uso de estos materiales conducen a tecnologías que ofrecen ventajas interesantes como [32, 38, 40]:

- No necesitan de partes móviles para la conversión $\Delta T \leftrightarrow \Delta V$, evitando generar ruidos molestos y menor mantenimiento.
- Tiempo de vida superior a 100000 horas.
- Los dispositivos empleados son seguros, simples y compactos.
- Cambiando el sentido de la diferencia de potencial, un mismo dispositivo puede funcionar como calentador o refrigerador.
- Respetuosos con el medio ambiente dado el no desperdicio de calor ni la no liberación de productos tóxicos
- Permiten su uso en entornos drásticos en cuando a condiciones, tamaño, sensibilidad, etc.

A pesar de estas ventajas, estas tecnologías tienen presencia en pocas áreas dada la baja conversión, generalmente menos del 6%. En términos cuantitativos y permitiendo comparativas entre los diferentes MTs, es común hablar de la figura de mérito ZT, factor adimensional dependiente de los parámetros mostrados en la expresión [2].

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad [2]$$

Tales parámetros son el coeficiente de Seebeck S, la conductividad eléctrica σ , T la temperatura absoluta y κ la conductividad térmica. Dado que, estos sistemas trabajan como maquinas térmicas al trabajar entre un foco caliente y frio, la eficiencia (η) de estos sistemas no solo es dependiente del MT sino de la limitación por comportarse como máquinas de Carnot [41]. Es útil por tanto tener en cuenta tanto el factor ZT como de η [3] en función de ZT y la eficiencia de Carnot (η_c):

$$\eta = \eta_c \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_F/T_C} \quad [3]$$

Donde $\eta_c = 1 - T_F/T_C$ y T_F y T_C son la temperatura del foco frio y caliente, respectivamente. En vista de la anterior expresión, siempre la temperatura de ambos focos marcaran cuan eficiente es el sistema; valores mayores de ZT no podrán sobrepasar η_c . En esta línea la **Figura 1.2.2** es ilustrativa para mostrar que eficiencias mayores del 40% son imposibles (pues es el límite de las maquinas térmicas reales); a mayor ZT más cerca de η_c se encontrará el sistema [39], pero nunca superarlo. Por convención, el estándar ZT debe ser mayor o igual a 3 para una excelente eficiencia y que se presente como alternativa a sistemas de recuperación de energía tradicionales [32]; por debajo de este ZT se encuentran tanto los valores típicos registrados en laboratorio (ZT = 2) como los correspondientes a los comerciales (ZT = 0.7).

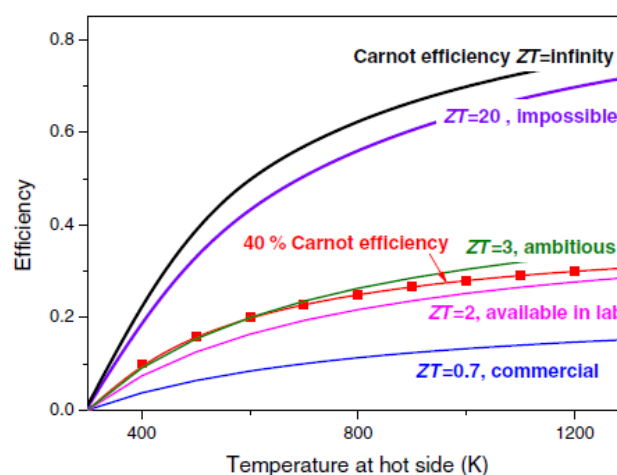


Figura 1.2.2 Eficiencia en función de la temperatura y de ZT [32]

Analizando la expresión [2], es posible delimitar que acciones son necesarias para mejorar ZT; por tanto es por ello que se realiza un breve análisis de estos parámetros. El coeficiente de Seebeck tal

es expresado en la expresión [4] es controlada mayoritariamente por masa efectiva (m^*) y n acorde a la aproximación de la constante del tiempo de dispersión [42]:

$$S = \frac{8\pi^2 \kappa_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{4\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad [4]$$

Donde κ_B es la carga de los electrones. S depende, aparte de los parámetros mostrados en [4], de la estructura cristalina del material y por tanto de la densidad de estados electrónicos, por ende como de pequeño sea o no la energía de banda prohibida o E_{BG} (*bandgap energy*) [43]. Por otro lado, σ es proporcional al producto de n y el tiempo promedio de dispersión (τ) e inversamente proporcional a m^* [43] acorde a la ecuación [5], bien como el producto de $n\mu$ [6], donde μ es la movilidad de los portadores.

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad [5]$$

$$\sigma = ne\mu \quad [6]$$

Sin embargo, tanto S como σ son función de n (y esta a su vez es dependiente tanto de la μ y de la temperatura) en vista de la **Figura 1.2.3**; es por este motivo que común a S y σ como factor de potencia $P = S^2\sigma$ a modo de optimizar este producto.

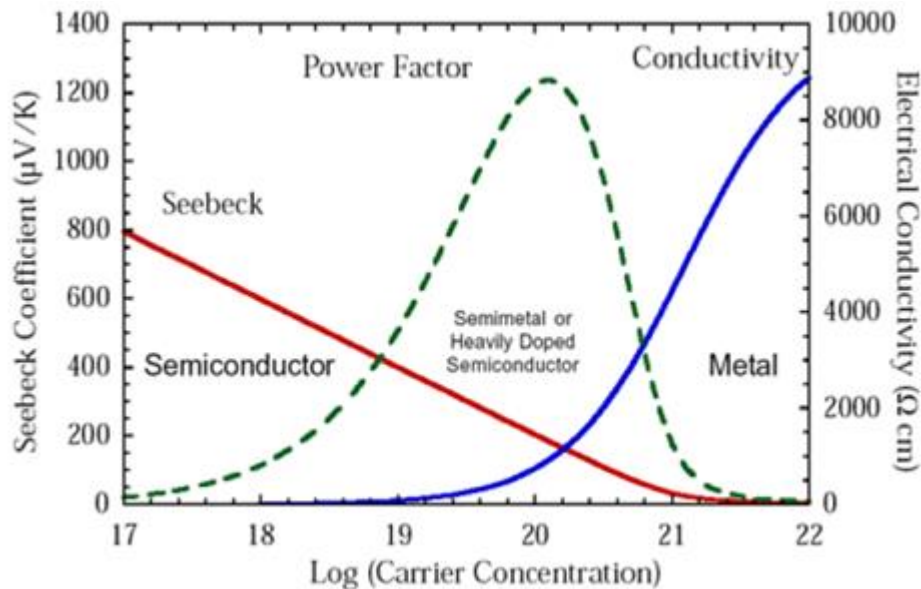


Figura 1.2.3 Dependencia α y σ con n [44]

A grosso modo, el coeficiente de Seebeck S puede ser aumentado alterando la E_F a través del dopaje de impurezas que alteran la DOS [45] o bien mediante el uso de campos eléctricos externos [46]. En la misma línea del dopaje, el aumento de impurezas y su naturaleza dadora o aceptora puede

aumentar la conductividad eléctrica [32]. m^* y la n han de ser ajustadas mediante el dopaje y la temperatura para ser balanceada en busca de un mayor ZT [47] y llegar a un alto factor P.

Por último, la conductividad térmica κ es desglosada en dos términos acordes a la expresión [6]: κ_e y κ_f , la contribución de los portadores y de la dispersión de fonones a la conductividad térmica, respectivamente.

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_f \quad [6]$$

Acorde a la ley de Wiedemann-Franz [48], κ_e es proporcional a σ . Por otro lado, κ_f contribuye por regla general con un 90% a κ en semiconductores [32]. En este sentido debe llegarse a un equilibrio entre κ_e y σ , es decir, que aumente σ no acarreado excesivos valores de κ_e y se minimice κ_f introduciendo defectos a través del dopaje que mejoren la dispersión de los fonones [32, 49]. A raíz de este análisis, debe recurrirse a todas las vías que maximicen el factor P y minimicen la κ , además de operar en el rango de temperaturas donde se tengan valores máximos de ZT.

Es notorio que la temperatura (expresión [2]) juega un papel crucial en el rango de uso de los MTs, dada a la disminución de la μ con la temperatura [50]. Esto obliga que siempre que se estime el valor de ZT deba indicarse para que temperatura. La **Figura 1.2.4** muestra la susceptibilidad de ZT al variar la temperatura de MTs típicamente comerciales, como aleaciones, óxidos, así como calcogenuros metálicos [51] de interés comercial.

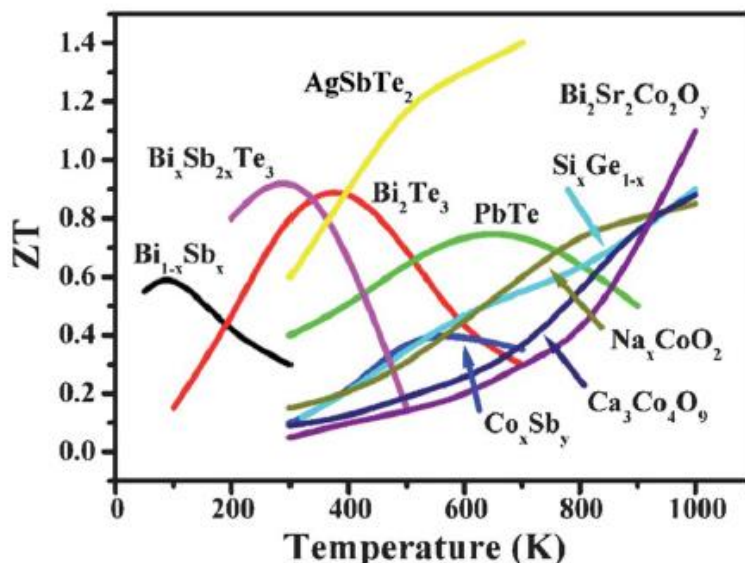


Figura 1.2.4 ZT en función de la temperatura de MTs comerciales [51]

Sin embargo, no son los únicos parámetros que pueden modificarse; Dresselhaus y Hicks en 1993 [52] demostraron teóricamente que MTs con bajo ZT en bulk pueden exhibir mayores valores de ZT llevándolos a menores dimensiones. Tal reducción de dimensión conlleva desde una densidad de estados continua (3D) a la sola existencia de estados energéticos asociados a ciertas energías (0D) [53]. Visible en la **Figura 1.2.5** la modificación en la DOS permite la reducción de la κ y que los efectos asociados al confinamiento cuántico acarren cambios significativos en la μ . Un sustancial

ejemplo de este confinamiento sería el desacoplamiento del S y la σ , permitiendo modificar ambos sin que la influencia de la n sea tan decisiva [54]. Además, permite la reducción más drástica de la κ mediante la dispersión de fonones en las superficies o en los puntos de conexión de las nanoestructuras [55].

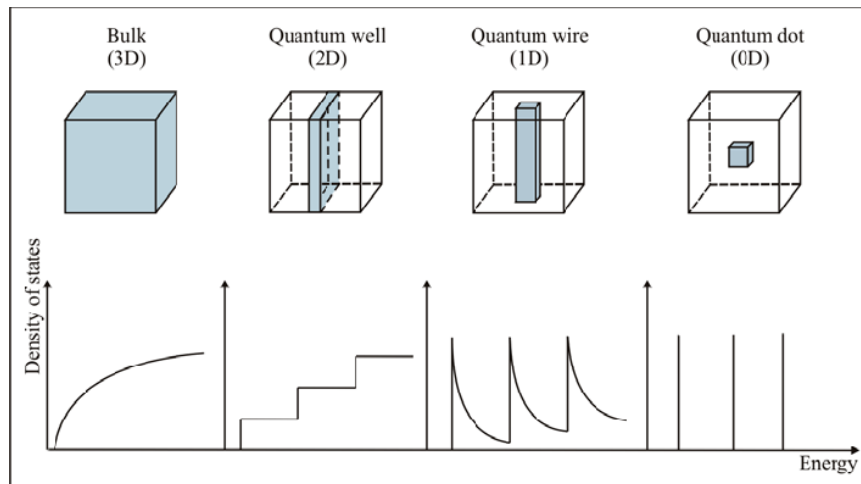


Figura 1.2.5 Cambio en la DOS al reducir el número de dimensiones [53]

La nanotecnología, en dirección a la reducción de la dimensión en materiales termoeléctricos, ha redirigido la búsqueda de mayor eficiencia en un momento donde se creía que se había llegado al máximo valor de ZT dada la ralentización de líneas de investigación en este sentido entre los años 1960 y 1990 [38]. Fruto de ello, multitud de geometrías son generadas como láminas delgadas (2D), nanohilos (1D) y puntos cuánticos [56].

En consecuencia, a esta creciente geometrías nanodimensionales y tomando como referente al Bi_2Te_3 por ser el compuesto representativo dentro de los MTs [57], puede visualizarse esta evolución durante las últimas décadas. Bi_2Te_3 y sus aleaciones con Sb y Se estuvieron estancados en valores de ZT en torno a 0.6 a 300 K en los años 50 [32], pasaron a obtener valores de ZT entre 1.7–3 a 300 K [58] a través de superredes 2D de $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Posteriormente, nanocristales generados de presión en caliente de nanopolvos de aleación BiSbTe_3 tipo p exhibieron entre un máximo de ZT de 1.4 a 473 K en un entorno de 1.2 y 0.8 a 273 y 523 K, respectivamente [59]. Llegados el 2015 Yang sintetizó a través del método solvotermal nanoplatos de Bi_2Te_3 sinterizados usando plasma; dicha nanoestructura obtuvo un ZT de 0.88 a 400 K [60]. Recientemente, siguiendo un novedoso método de reducción de tartrato de Bi con iones Te en medio de hidracina asistido por microondas, se han obtenido nanopartículas compuestas de cristalitos de Bi_2Te_3 , exhibiendo un ZT de 1.18 a 300 K [61]. A tenor de la **Figura 1.2.6** se comprueban la diferencias a escalas manométricas en todos estos MTs basados en Bi_2Te_3 , extrapolable a cualquier otro MT.

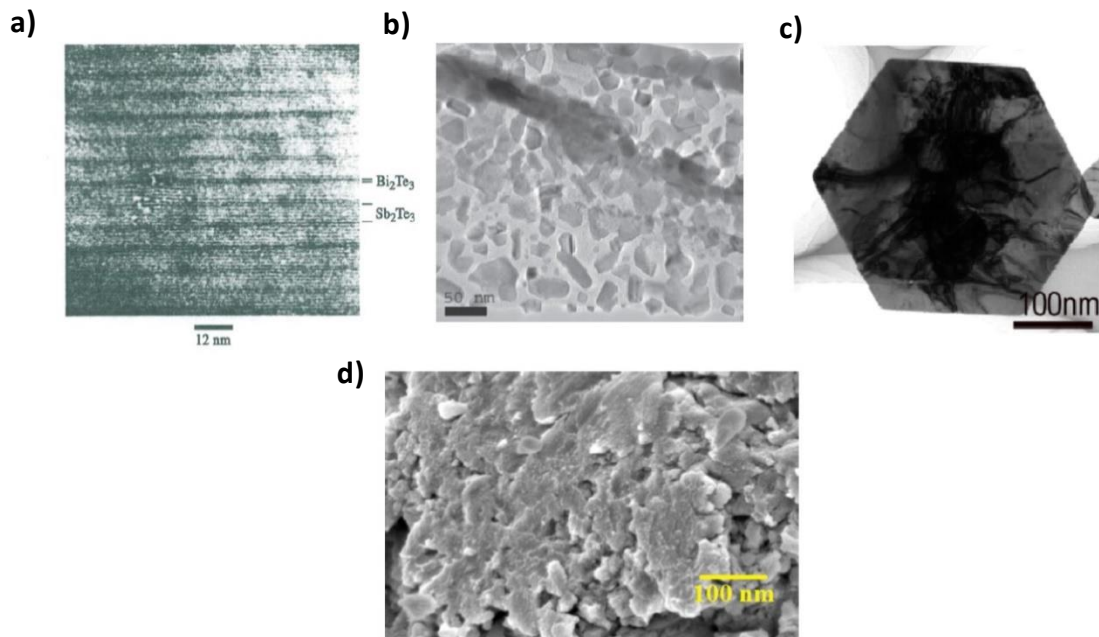


Figura 1.2.6. Nanoestructuras obtenidas para la mejora del factor ZT a) superredes 2D de $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ [58], b) nanocristales de BiSbTe_3 [59], c) nanoplatos de Bi_2Te_3 [60], d) nanopartículas cristalinas Bi_2Te_3 [61]

Cabe la pregunta, en vistas de lo expuesto, si las propiedades termoeléctricas de estos materiales puedan ser mejoradas por el confinamiento de electrones a lo largo de la superficie, es decir, por estados superficiales propios a los ATs. De hecho, no es una simple coincidencia que los primeros ATs 3D fueran los previamente descubiertos en los orígenes del efecto termoeléctrico y mejorados para su uso, pues el estar constituidos por átomos pesados y pequeña energía de banda prohibida es propio tanto de MTs como de ATs [62-64].

La dificultad en delimitar cuantas laminas superpuestas son el límite que separan el estado aislante de bulk a la condición de conductor en el borde o superficie de AT es la clave; es decir, la dimensión es un parámetro relevante en contra al adimensional factor ZT de los MTs [65]. Existen estudios acerca de una ruta de mejora única para mejorar ZT gracias a los canales existentes de conducción (conos de Dirac) en ATs 3D [66], dado que puede conllevar, entre otros mecanismos, a un efecto anómalo en el S. Esto hace que autores como Yong Xu, Zhongxue Gan and Shou-Cheng Zhang, entre otros, hayan realizado estudios de como ZT debe ser redefinido a tal efecto que considere los efectos de la dimensionalidad en los ATs [67]. Sin embargo y sabido que la dimensión afecta en gran medida a S , σ y κ variando el tipo de nanoestructura, no es sencillo dilucidar tal expresión. Tan solo y de forma teórica se han conseguido evaluar como varia ZT con el ancho y el largo en láminas de estano fluorado, conocido AT bidimensional con una energía de banda prohibida de 0.3 eV [67].

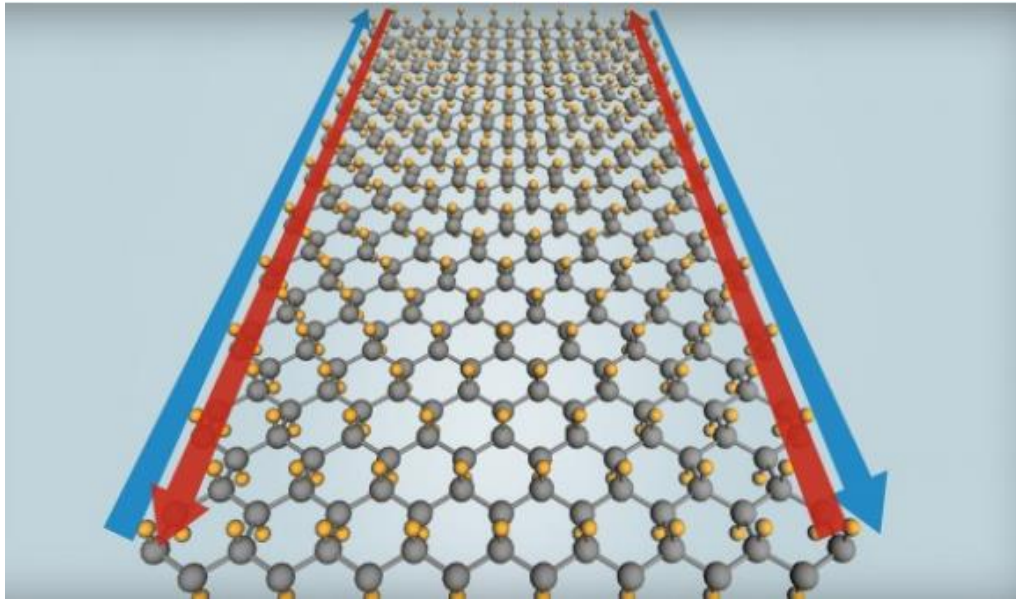


Figura 1.2.7 Estructura de estaneno fluorado [67]

A la luz de la Figura 1.2.8, dentro de un rango de 10^{-4} - 10^{-2} m de largo y en torno a 10^{-8} m de ancho, dicho ATs a unos valores de ZT cercanos a 7, bastante elevado en comparación con los otros valores de ZT vistos durante el desarrollo de esta sección; en b) puede verse la anomalía del coeficiente de Seebeck debido a las dimensiones.

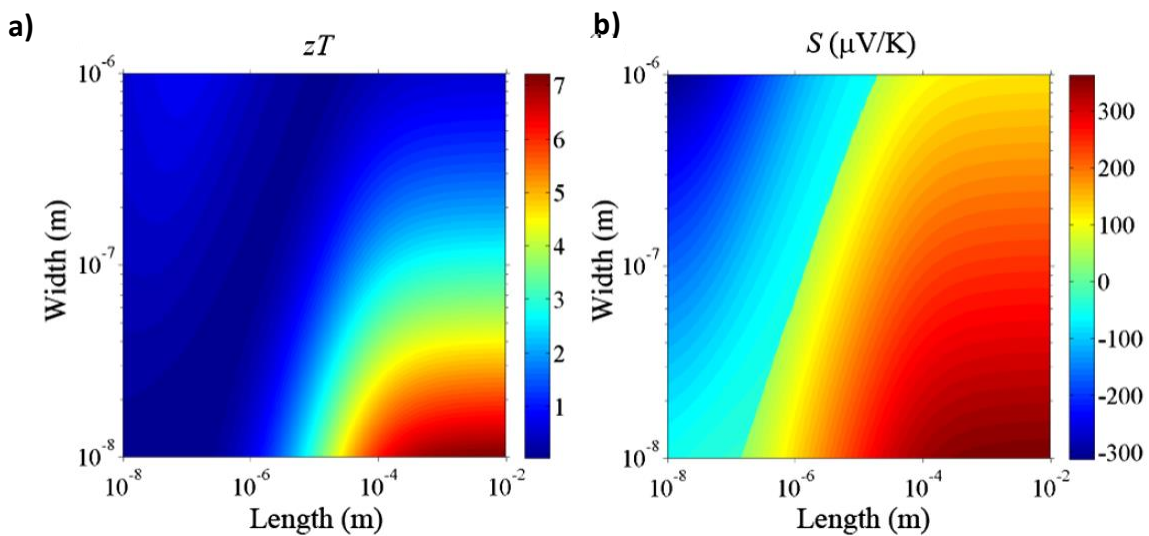


Figura 1.2.8 Cálculos del factor ZT y de S en función del largo y ancho en láminas de estaneno fluorado

Ya sean ATs en 2 o 3D, estos pueden ser optimizados de cara a un mejor ZT; este estado nuevo de la materia clasificada por la topología abre una rama exitosa en busca de mejorar la termoelectricidad, si bien aún queda mucho desarrollo y constituir una base teórica fuerte que relacione tanto los AT como a los MT. Entre otras muchas aún por descubrir, esta conexión entre AT y MT abre una nueva tecnología más allá de la spintrónica: la spin-calorieletrónica, circuitos que no solo permitan la manipulación de electrones vía tipo de spin o campo eléctrico sino a través de un

ΔT [68]. La **Figura 1.2.9** relaciona los distintos efectos entre los que existe relación de cara a la spin-calorieletrónica. No obstante, primero debe asentarse correctamente las diferentes interrelaciones entre los ATs y los MTs [69].

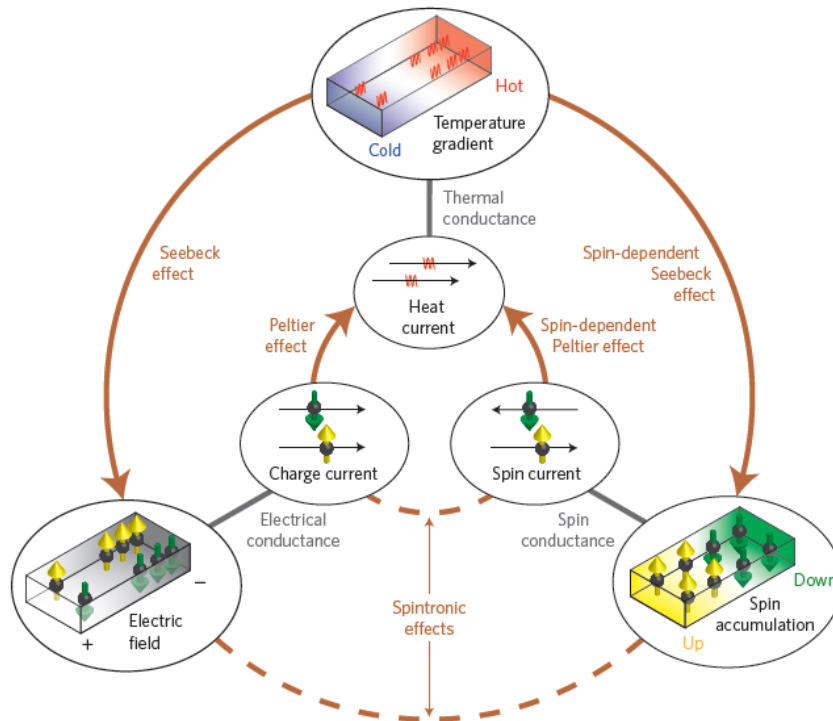


Figura 1.2.9 Conexión de los fenómenos concernientes al movimiento de carga, de spin y de calor [69]

A corto-medio plazo, los MTs tienen una importante presencia en sectores multidisciplinares como la generación de energía en entornos extremos, inclusive en el espacio [70, 71], o recuperación de energía en la emisión de gases de combustión de automóviles [72], así como en aviones, helicópteros o locomotoras [70], en procesos de obtención de metales como del aluminio en celdas de Hall-Heroult [73] o de hornos de obtención y manipulación de vidrio [74] o de forma más novedosa en la regulación de temperatura en asientos (ya sea en oficinas, transportes, etc) en busca de un mejor confort [75]. En términos de refrigeración, está ganando auge en sistemas de enfriamiento de microprocesadores [76], donde el tamaño es el principal limitante y el coste no es la primera prioridad.

Sean aplicaciones con objetivos extensivamente ambiciosos o cotidianos, esto obliga a una exhaustiva búsqueda de revolucionarios MT; por ende, bien puede buscarse mejorar ZT de MTs o ATs bien accesible mediante cambios en composición o bajos cambios de temperatura y/o presión. Actualmente otro tipo de MT con fase topológica que está siendo el centro de atención es el In_2Se_3 , sesquicalcogenuro del grupo III-VI del cual el siguiente y último apartado de esta introducción trata extensivamente, por ser objetivo de estudio del presente trabajo.

1.3 Seleniuros de indio. In_2Se_3

Dentro de la familia de los calcogenuros, los constituidos por elementos de los grupos III-VI y en particular los seleniuros de indio, comprendidos por diferentes compuestos intermetálicos con estequiometrias tales como In_4Se_3 , In_3Se_4 , In_6Se_7 , InSe y In_2Se_3 ; este último comprende la mayor cantidad de fases descubiertas [77]. Tal afirmación es visualizada en el diagrama de fases del sistema binario In-Se (**Figura 1.3.1**), aparte de comprobar que es el único compuesto intermetálico congruente, es decir, mantiene su composición hasta la temperatura de fusión.

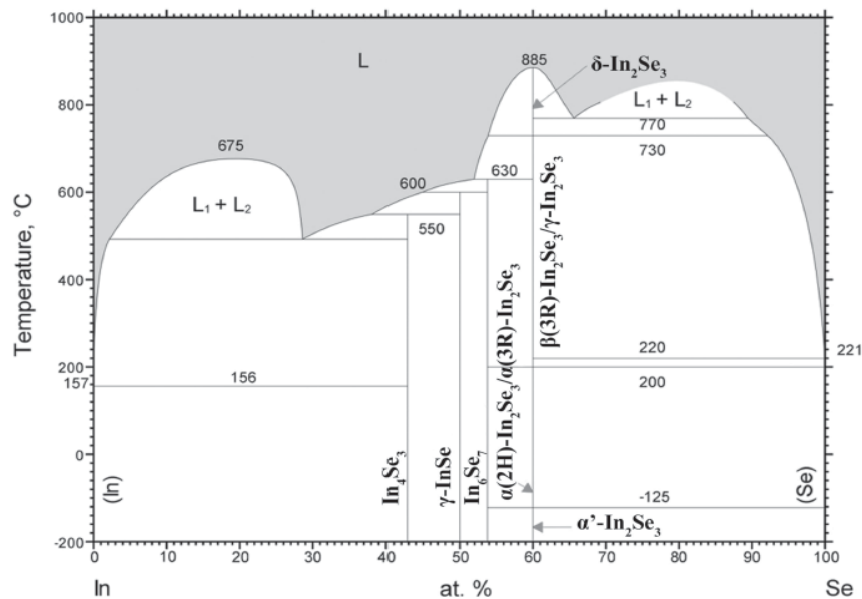


Figura 1.3.1 Diagrama de fases del sistema binario In-Se [77]

Los seleniuros de indio han sido extensivamente estudiados por su capacidad de actuar como MT, especialmente el In_3Se_4 con un ZT entre 1.48 a 705 K [78], valor más alto en comparación con las otras estequiometrias como 0.23 a 884 K para $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [79]; en contraposición presenta el valor más bajo de EBP de 0.65eV [80] en vista de mayores EBP para las múltiples fases del In_2Se_3 : 1.35 eV para $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [81], 1.308 eV para $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ [82], 1.812 para $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ [82] y 1.75 $\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$ [83]. El hecho que poder obtener diferentes ZT y EBP variando la estequiometria que sean fácilmente sintetizados, vía fundición de polvos de In y Se [84] en forma cristalina, evaporación térmica y flash, deposición química de vapor, deposición de spray pirolítico, entre otros, en forma de lámina delgada o crecimiento en fase de vapor, método solvotermal y termólisis, entre otro, en forma nanoestructurada [77] han llevado a un elevado interés por parte de investigadores a la obtención de semiconductores basados en seleniuros de indio con propiedades a medida.

Unido al hecho de que pueden presentarse en forma laminar según la fase (condicionada por las condiciones de síntesis, adición de elementos dopantes [78, 85]), les hace candidatos ideales en obtención de paneles solares [86], transistores de efecto campo [87], aplicaciones basadas en termoelectricidad [77], baterías de litio [81], dispositivos de almacenamiento [88], o inclusive en su forma exfoliada para formar heteroestructuras bidimensionales con otros materiales laminares como el grafeno [89, 90].

Dada la variedad de fases, la multitud de aplicaciones emergentes (aparte por ser MT y candidato a AT) y de las ingentes líneas de investigación que surgen alrededor del In_2Se_3 , los puntos 1.3.1 y 1.3.2 tienen como fin exponer las diferentes fases tanto a nivel estructural como las transiciones de fase entre las mismas, aparte de las diferentes aplicaciones de actualidad en torno a este sesquicalcogenuro. Esto permitirá entender la importancia del porqué de este estudio en líneas generales alrededor del In_2Se_3 .

1.3.1 Características estructurales y transiciones de fase del In_2Se_3

Las fases en las que se presenta el In_2Se_3 han sido estudiadas por varios autores, existiendo controversias entre los mismos, generadas por factores como la pureza de las muestras, el tamaño de las mismas, etc. Las conocidas a día de hoy en el In_2Se_3 son la α , β , γ , δ , κ y las correspondientes metaestables α' , β' y γ' .

La α - In_2Se_3 es de las fases estables a presión y temperatura ambiente [91], que cristaliza tanto en $\alpha(3R)$ y $\alpha(2H)$, sistema cristalino romboédrico y hexagonal, respectivamente (**Fig**). A diferencia de la $\alpha(3R)$, no son tanto el número de publicaciones en torno a la $\alpha(2H)$; Popovic [84] fue de los pocos que reportó la $\alpha(2H)$, con grupo espacial $P63/mmc$ (Nº 194) y parámetros de celda $a = 4.025 \text{ \AA}$ y $c = 19.235 \text{ \AA}$; con respecto a la extensamente estudiada, hubo gran problemática al asignar el grupo espacial a la $\alpha(3R)$. Pese a la asignación de Popovic al grupo espacial centrosimétrico $R-3m$ (Nº166) para esta primera fase [84], varios autores refutaron su asignación, entre ellos Osamura [92] por DRX y Lewayndowska [93] a través de espectroscopia Raman, a una no centrosimétrica $R3m$ (Nº 160) para la $\alpha(3R)$. Ye y su equipo determinaron también la $R3m$ mediante TEM y DRX, con parámetros de celda $a = 4.00 \text{ \AA}$ y $c = 28.80$ [94]. Además de diferenciarse en el sistema cristalino y grupo puntual, la secuencia de empaquetamiento varía; $\alpha(3R)$ empaqueta en una ABCABC (**Figura 1.3.1.1 a)**) en contraposición a la $\alpha(2H)$ empaquetando en una ABAB (**Figura 1.3.1.1 b)**) [77]. La más común es ver en todos los reportes el uso de la $\alpha(3R)$.

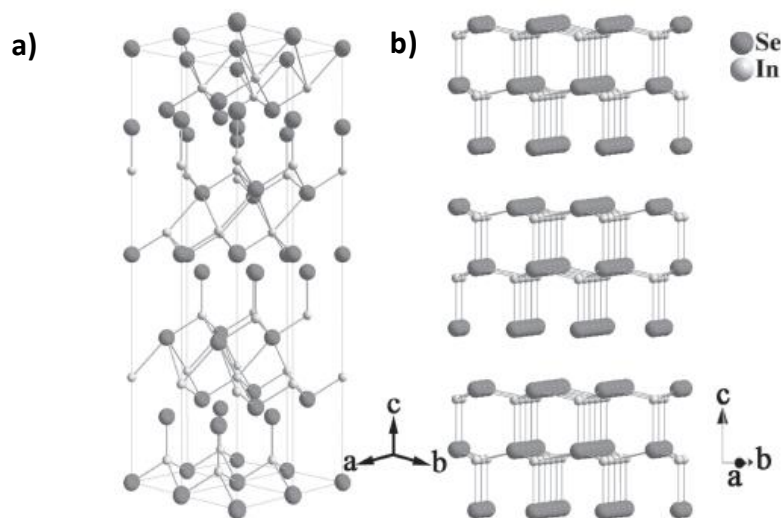


Figura 1.3.1.1 Fase α en disposición a) 3R y b) 2H [77]

A la vista de **Figura 1.3.1.2**, la fase $\alpha(3R)$ está constituida por laminas quintuples Se-In-Se-In-Se (por tanto $Z = 3$, es decir, 3 láminas por celda unidad), donde cada lámina está formada por una capa superior de octaedros y una capa inferior de tetraedros, vistos ambos centrados en los átomos de In, lo que origina que dichas laminas no sean simétricas con respecto a la capa de Se central. Otra forma es representar poliedros alrededor del Se, dando lugar a tetraedros coincidentes en el centro de las láminas. La naturaleza de los enlaces In-Se es covalente, mientras que las fuerzas que mantienen a las láminas quintuples unidas son del tipo van der Waals [95]. El origen de tales láminas es fruto de las vacantes ordenadas en planos perpendiculares al eje c , pues para la neutralidad de cargas del In_2Se_3 , es necesario que 1 de cada 3 posiciones catiónicas no sean ocupadas. De tal anisotropía en la estructura nace una fuerte dependencia de las propiedades térmicas, eléctricas y ópticas por la dirección en la que sean medidas [96].

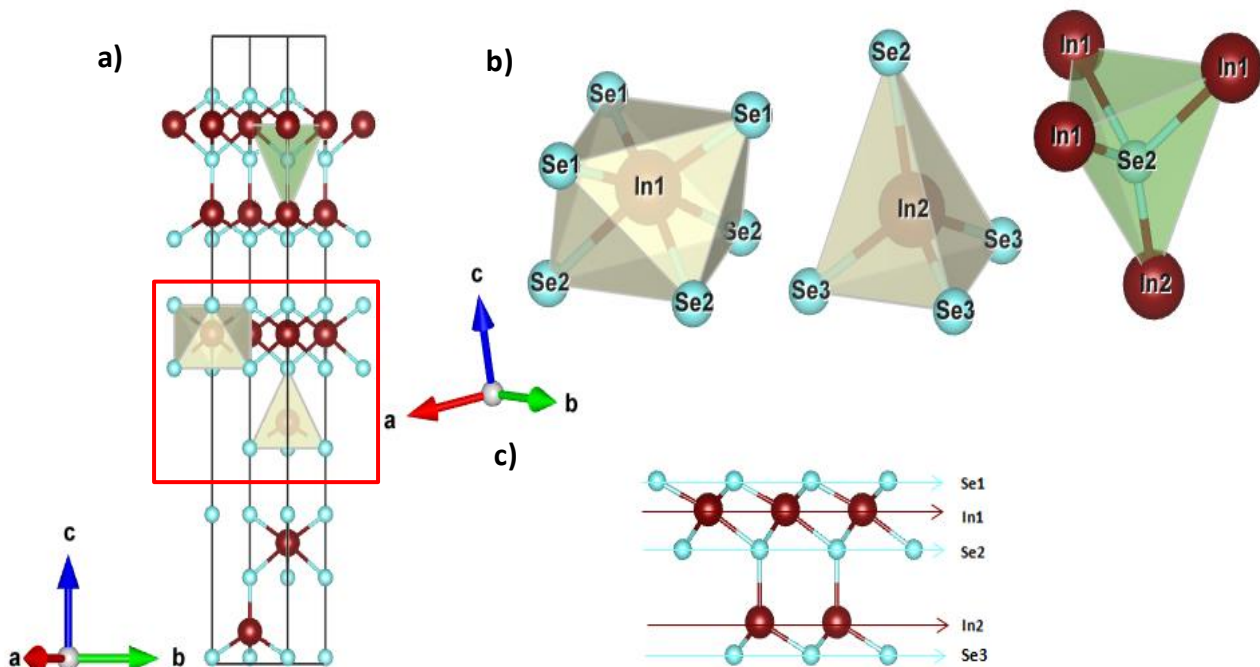


Figura 1.3.1.2 a) Celda unidad, b) poliedros centrados en el In y Se y c) láminas quintuples en el In_2Se_3 para la fase $R3m$

Análogamente a la fase α , la $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ cristaliza también en romboédrica $\beta(3R)$ y hexagonal $\beta(2H)$. La $\beta(3R)$ fue obtenida partiendo de $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ (tanto de $\alpha(3R)$ y $\alpha(2H)$) calentando por encima de 473 K por parte de Van Landuyt [97]. Osamura, por otro lado, determinó calentando $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ por DRX los parámetros de celda $a = 4.05 \text{ \AA}$ y $c = 29.91 \text{ \AA}$, indexando $R-3m$ como grupo espacial de la $\beta(3R)$. La $\beta(2H)$, pese a existir menor número de reportes que la $\beta(3R)$, fue hallada por Lutz [98] como fase intermedia entre la γ y la δ , calentado la γ por encima de 960 K hasta obtener $\beta(2H)$, y calentando ésta para llegar a la δ en torno 1080 K. Los parámetros de celda para la $\beta(2H)$ fueron reportados por este mismo autor como $a = 4.0157 \text{ \AA}$ y $c = 19.194 \text{ \AA}$.

La $\beta(3R)$, en semejanza a la $\alpha(3R)$, presenta láminas quintuples con $Z = 3$ unidas mediante fuerzas de van der Waals, las cuales son centrosimétricas, dada que la capa intermedia de Se actúa de eje de

simetría. Es isoestructural con las fases en condiciones ambientales de los ATs Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 y Sb_2Te_3 [99, 100], motivo por el cual es el centro de atención dentro de la familia de sesquicalcogenuros grupos III-IV actualmente. Para la R-3m, se tiene octaedros, tanto centrados en el In como en el Se (**Figura 1.3.1.3**), siendo estos últimos regulares, hecho característico para todas las fases con grupo espacial R-3m.

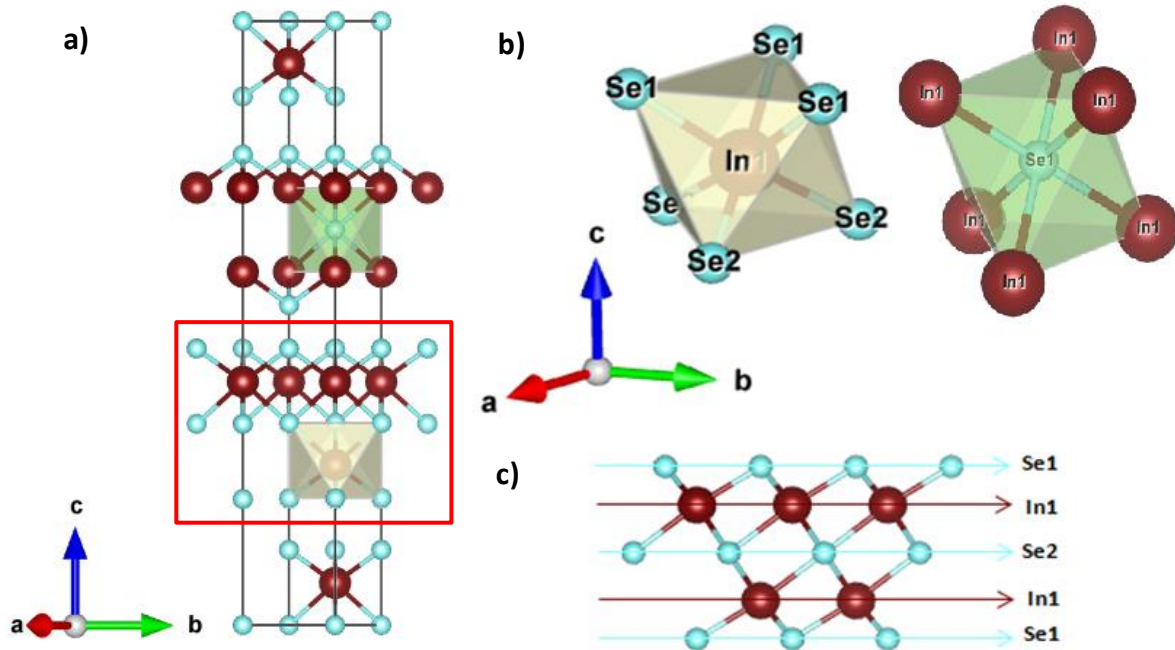


Figura 1.3.1.3 a) Celda unidad, b) poliedros centrados en el In y Se y c) láminas quintuples en el In_2Se_3 para la fase R-3m

Son varios los reportes acerca de la obtención del $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ vía calentamiento de la $\beta(3R)$ a temperaturas bastante variables. Popovic reportaron la obtención de la fase γ a 793 K partiendo de la $\beta(3R)$, hexagonal como sistema cristalino, parámetros de celda $a = 7.133 \text{ \AA}$ y $c = 19.58 \text{ \AA}$ y P61 o P65 como posibles grupos espaciales [84]. En esta fase de alta temperatura, las vacantes no se encuentran organizadas en planos, sino ordenadas a lo largo del eje c en forma de hélice (**Figura 1.3.1.4**), adoptando una estructura semejante a la wurtzita pero defectuosa [94].

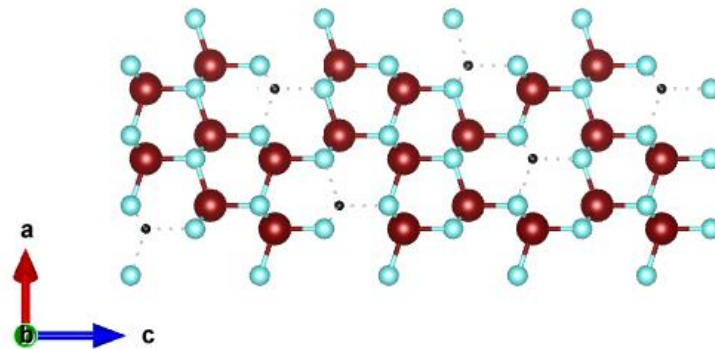


Figura 1.3.1.4 Vacantes desordenadas a lo largo del eje c en la fase γ

Siguiendo en subida de temperatura, Popovic dio con la δ - In_2Se_3 al calentar γ - In_2Se_3 sobre los 1000 K [84]. Los parámetros de celda así como el grupo espacial fueron reportados por Lutz para la δ - In_2Se_3 , con $a = 4.0171 \text{ \AA}$ y $c = 9.646 \text{ \AA}$ y $P3m1$, respectivamente [98], similares a las de Popovic [84]. La κ - In_2Se_3 , recientemente descubierta en láminas delgadas bajo co-evaporación térmica y recocido al vacío [83], se ha llegado a establecer como estructuralmente muy similar a la α - In_2Se_3 [101], con $a = 7.05 \text{ \AA}$ y $c = 19.85 \text{ \AA}$ vía DRX, similares a los obtenidos por Jasinki de $a = 7.05 \text{ \AA}$ y $c = 19.85 \text{ \AA}$ [101]. Tal similitud ha dado lugar a que un estudio posterior realizado por Li y su grupo a hallar la transición de fase desde la κ - In_2Se_3 hasta la α - In_2Se_3 [102].

En cuanto a las metaestables encontradas en temperatura, α' , β' γ' han sido encontradas bajo enfriamiento de alguna de las fases anteriores. En concreto, la α' fue observada enfriando α o β hasta 153 K, fase que cristaliza en estructura romboédrica y cuyas vacantes están desordenadas a lo largo del eje c . En cuanto al γ' , fue obtenida por calentamiento partiendo de la $\beta(3R)$ cercano a los 600 K [103]. La β' en cambio, es la fase intermedia de enfriar la β entre 473 y 333 K hasta llegar a la α [97]. La β' es una estructura monoclinica con grupo espacial $C2/m$ (Nº 12) y $Z = 1$ (**Figura 1.3.1.5 a**)), también con estructura compuesta por láminas quintuples (**Figura 1.3.1.5 c**) al igual que en las fases α y β . De forma semejante a la $R-3m$, los In forman octaedros con los Se colindantes; de forma análoga, el centro de las láminas pueden representarse por octaedros centrados en Se no regulares (**Figura 1.3.1.5 b**)).

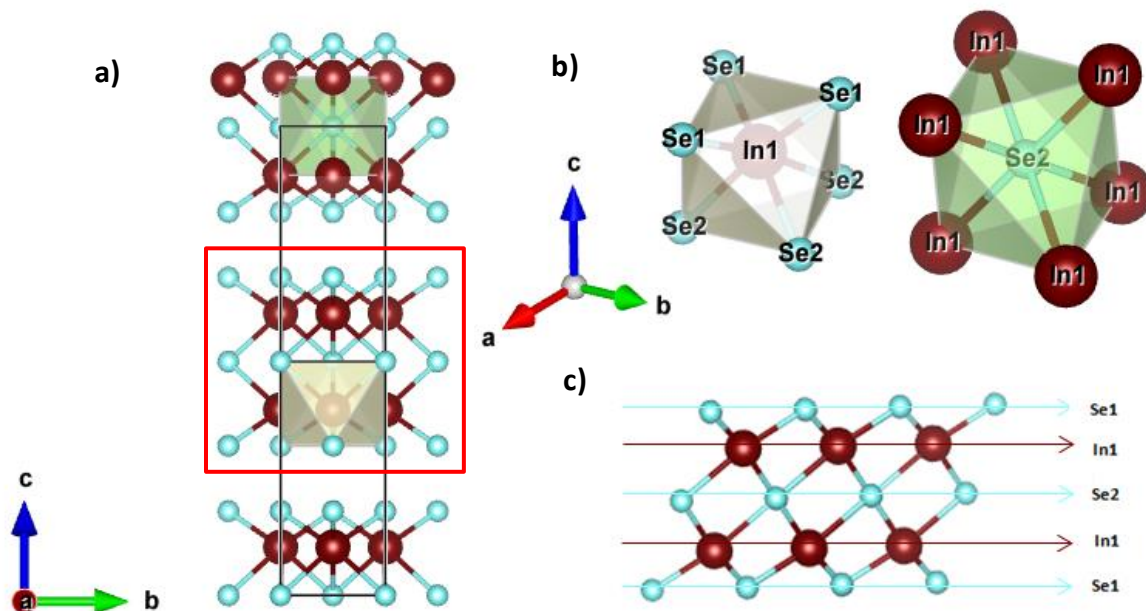


Figura 1.3.1.5 a) Celda unidad, b) poliedros centrados en el In y Se y c) láminas quintuples en el In_2Se_3 para la fase $C2/m$

Con todo lo recopilado en cuanto a las transiciones en temperatura acorde se han ido desarrollando las variadas fases del In_2Se_3 , la serie de transformaciones queda como la presentada en la **Figura 1.3.1.6**, si bien la secuencia de mayor aceptación es, sin tener las fases metaestables y

con indiferencia de los diferentes empaquetamientos de las fases α y β , es $\alpha \xrightarrow{473\text{ K}} \beta \xrightarrow{793\text{ K}} \gamma \xrightarrow{1000\text{ K}} \kappa$ [77].

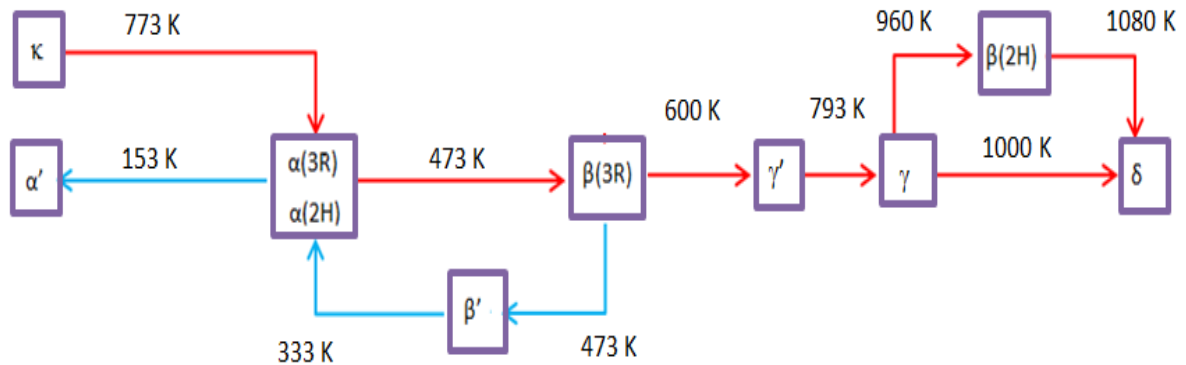


Figura 1.3.1.6 Transiciones de fases en temperatura para el In_2Se_3 recogidas en bibliografía

Sin embargo, en presión dichas transiciones son diferentes e incluso, contradictorias afirmaciones de varios autores han dado lugar a una confusión bastante generalizada. En la *¡Error!* No se encuentra el origen de la referencia. se muestran las pocas transiciones reportadas en presión concernientes a las fases estables en temperatura y presión ambiente α y β .

Tabla 1.3.1.1 Transiciones en presión reportadas para el In_2Se_3

| Autores | Año | Secuencia reportada | Referencia |
|--------------------|------|---|------------|
| Rasmussen et al | 2013 | $\alpha \xrightarrow{0.7\text{ GPa}} \beta$ | [104] |
| Ke et al. | 2014 | $\alpha \xrightarrow{0.8\text{ GPa}} \beta$ | [105] |
| Zhao, J. y L. Yang | 2014 | $\alpha \xrightarrow{0.8\text{ GPa}} \beta' \xrightarrow{5.0\text{ GPa}} \beta$ | [100] |

Rasmussen en 2013 [104] reportó una transición directa desde la fase α (R3m) a la β (R-3m) mediante DRX, asociándolo a un desdoble del pico de difracción perteneciente a la dirección cristalográfica (0 0 6) en el patrón de 0.7 GPa (**Figura 1.3.1.7 a**). Junto a medidas Raman (**Figura 1.3.1.7 b**), cuyos espectros presentan alta cantidad de ruido, Rasmussen estableció que esos cambios en ambas medidas permitían concluir una transición $\alpha \rightarrow \beta$ a 0.7 GPa.

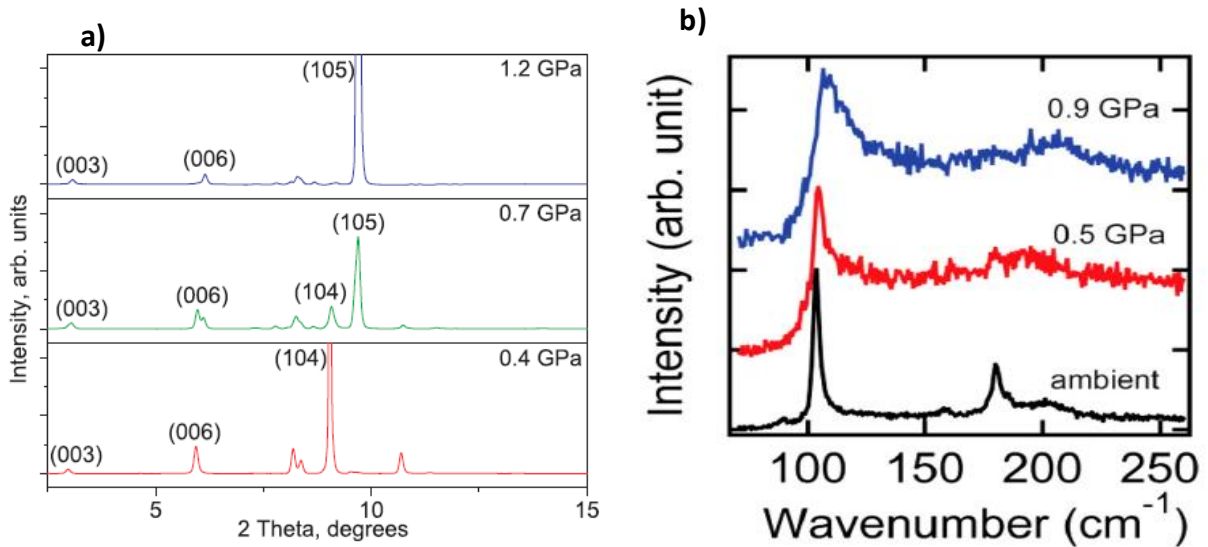


Figura 1.3.1.7 a) Difractogramas de DRX y b) Espectros Raman reportados por Rasmussen [104]

Por esta misma vía, Ke et al. posteriormente a Rasmussen propuso la misma transición, pero argumentando que la R3m y la R-3m transitan de forma isométrica, solo diferenciadas por un deslizamiento de planos perpendiculares a c (Figura 1.3.1.8), conclusiones determinadas por DRX y Raman [105]. Tal afirmación no es plausible, dado que como se ha visto anteriormente en las descripciones de las distintas fases, la R3m está formada por laminas de octaedros y tetraedros centrados en los In mientras que la R-3m son solo octaedros.

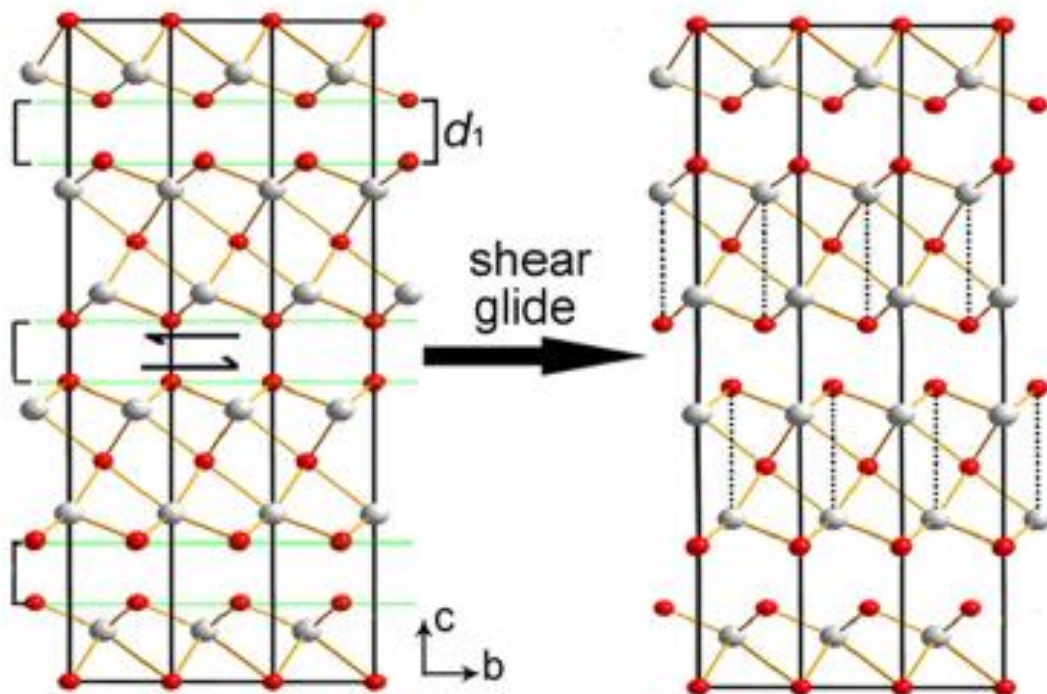


Figura 1.3.1.8 Transición isométrica R3m→R-3m propuesta por Ke et al. [105]

Ya observando la fase metaestable β' , Zhao and Yang posteriormente a Rasmussen, determinaron que la transición a 0.8 GPa no correspondía a una directa $R3m \rightarrow R-3m$, sino que a esa presión transitaba a la $C2/m$ hasta 5 GPa, presión donde observaron la fase $R-3m$ (en la **Figura 1.3.1.9** la $C2/m$ y la $R-3m$ se corresponden con las identificadas como I y II, respectivamente). Sin embargo, reportan un fonón con pendiente negativa en los espectros Raman, lo cual no es consistente con lo que se muestra a posteriori.

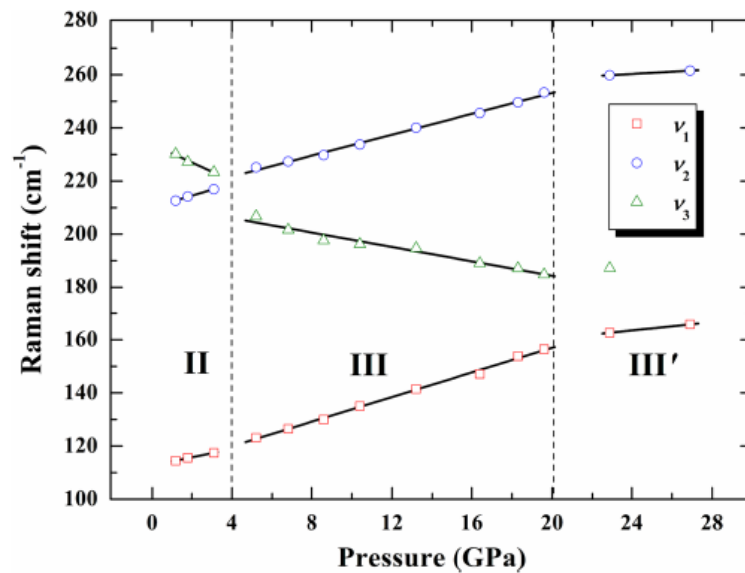


Figura 1.3.1.9 Fonones principales en función de la presión reportada por Zhao [100]

Todos los detalles de estos 3 reportes son matizados en el punto 3, detalles que tienen su origen en la complejidad de distinguir dichas fases en el In_2Se_3 .

1.3.2 Aplicaciones de dispositivos basados en In_2Se_3

Todas estas fases y sus transiciones son de relevante importancia para su uso en determinados ámbitos tecnológicos, sobre todo por su capacidad de ser exfoliables. Tal hecho indica que, en función del número de estas, es posible modular sus propiedades, o incluso crear materiales nuevos mediante vía la formación de heteroestructuras con otros materiales bidimensionales, como el grafeno [106] o los citados anteriormente topológicos como el Bi_2Te_3 , ya sea por métodos mecánicos, epitaxia física o por deposición química de vapor [90] (**Figura 1.3.2.1**)

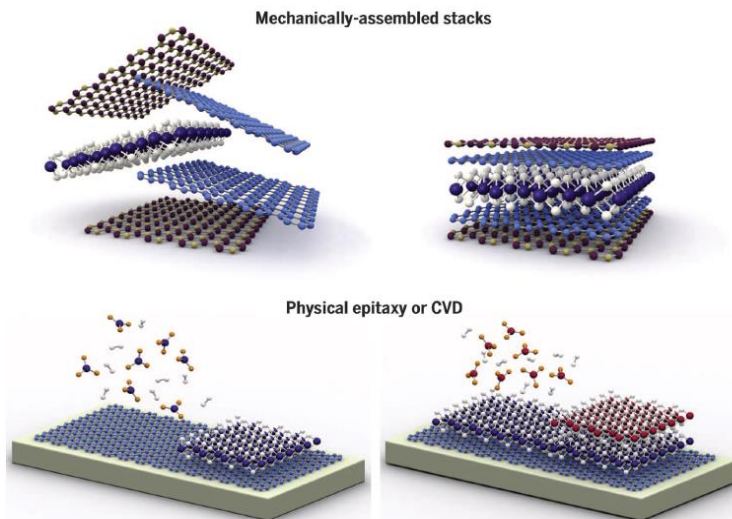


Figura 1.3.2.1 Empacamiento mecánico, epitaxia física o por deposición de vapor

El cometido de este punto es presentar todas aquellas aplicaciones de última actualidad (aparcando su capacidad termoeléctrica o su posibilidad de ser AT), ya que serán las que, en un futuro más o menos cercano, no será extraño poseer dispositivos con algunas de las fases laminares del In_2Se_3 .

Las fases laminares del In_2Se_3 exhiben una alta interacción luz-materia dando luz a dispositivos optoelectrónicos de alta potencia [107, 108]. En este año, Almeida y su equipo han sintetizado láminas de fase β para su estudio como material fotodetector, controlando el número de láminas vía síntesis coloidal con ayuda de agentes controlantes de forma como aminonitrilos. La presencia de tales especies permite el crecimiento de las nanolaminas, partiendo de nanocristales, en un rango preciso de 300-900 nm [107]. Este exitoso método es mostrado en la **Figura 1.3.2.2**, evidenciando que el uso de agentes externos permita controlar tan minuciosamente tanto el tamaño como la forma de las nanolaminas.

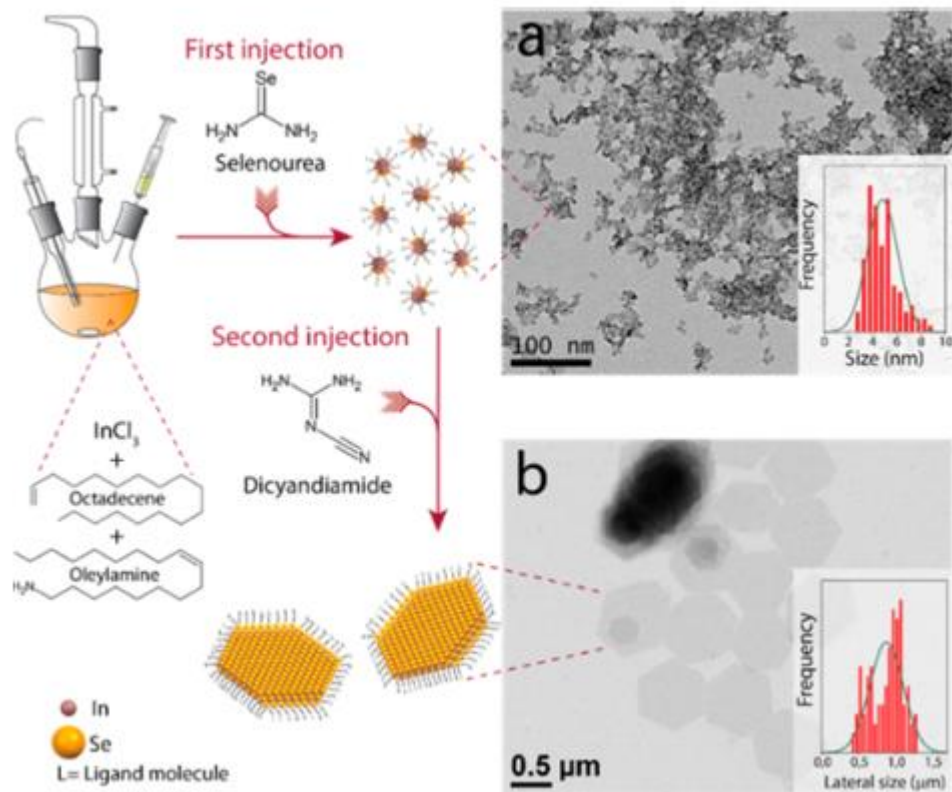


Figura 1.3.2.2 Síntesis de nanolaminas de In_2Se_3 mediante el uso de aminonitrilos como agentes controlantes [107]

Las láminas obtenidas por tal vía se estaban en la fase R-3m, caracterizadas vía DRX. Tras ello, evaluaron su respuesta ante radiaciones con diferentes niveles de energía, gracias al uso de una lámpara de Xe acoplada a un monocromador.

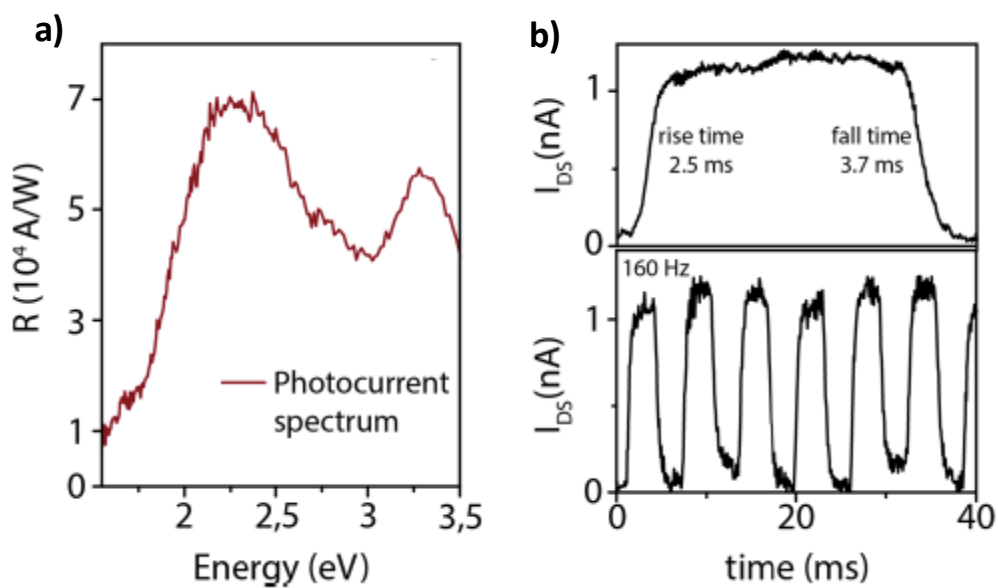


Figura 1.3.2. a) Espectro de fotocorriente bajo ilutación, b) tiempo de respuesta

Sin embargo toda aplicación que recurra a la interacción con la luz (como es este caso en la obtención de fotodetectores) debe tener en cuenta los mecanismos que contribuyen en la fotorespuesta, como los efectos fotoconductorivos, fotoeléctricos, fototermoelectricos y fotovoltaicos. Dicha distinción de efectos es aportada por Island et al. quienes afirman que tales mecanismos influyen en la fotorespuesta, haciendo tediosa la correcta caracterización de tales materiales en parámetros como el tiempo de respuesta o la ganancia [108].

Esta viabilidad para manipular las fases del In_2Se_3 , por otro lado, les hace prometedores para la construcción de células solares de mayor eficiencia [109], gracias al efecto termoeléctrico que exhiben y tan manipulables que pueden ser mediante sus diferentes fases y nanoestructura. Otra propiedad eléctrica interesante para nanodispositivos que puede ser manipulable en materiales bidimensionales es la constante dieléctrica, a modo de tenga el comportamiento deseado frente a campos eléctricos externos. Concretamente, Wu junto otros investigadores han evaluado en 2015 como afecta el número de capas de In_2Se_3 a la permitividad [110]. Sintetizaron nano copos de $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ a través de epitaxia sobre substrato de mica tal como se aprecia en la imagen de AFM (Figura 1.3.2.3 a)). Comprobaron como la permitividad es función del número de láminas, con un mínimo de permitividad de 4 para 2 láminas y un máximo de 17 para un numero de láminas superior a 6 (Figura 1.3.2.3 b)).

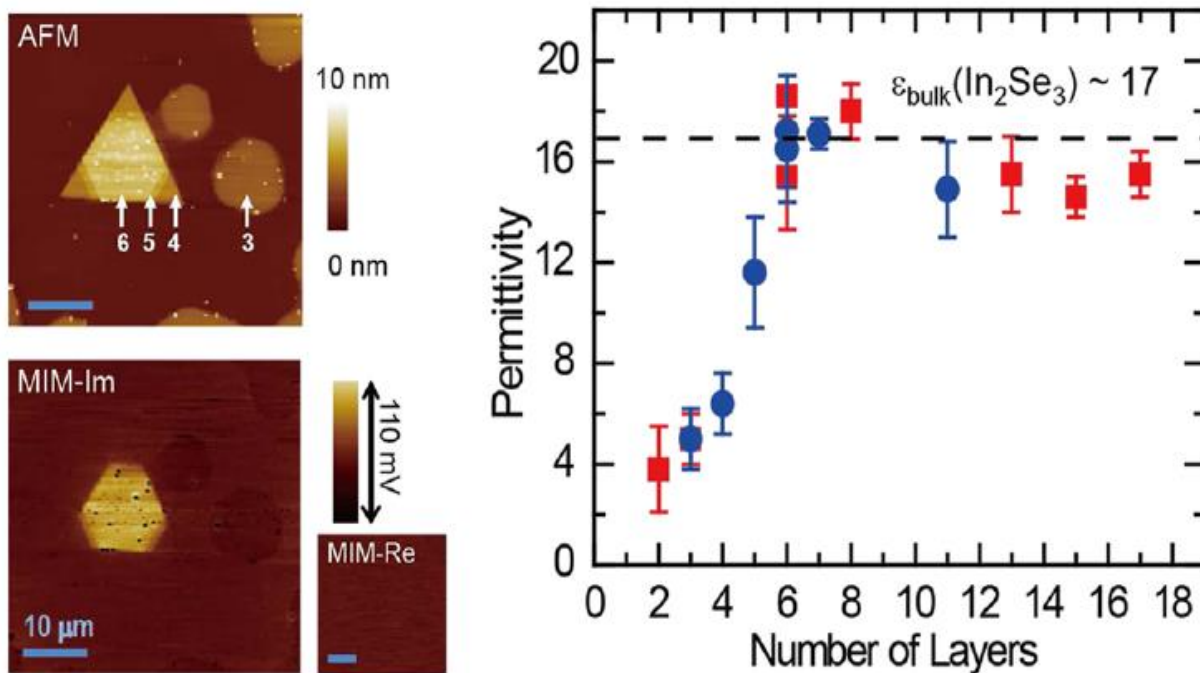


Figura 1.3.2.3 a) AFM de las muestras sintetizadas, b) permitividad en función de las láminas [110]

Por último, una de las prometedoras aplicaciones en las cuales los reportes está enfocada en la caracterización y obtención de memorias de cambio de fase con In_2Se_3 , debido a las variadas fases que presenta y a sus propiedades eléctricas. A modo de ejemplo, se cita el reporte de Tao et al.

[111], donde estudian entre otras cosas como varia la resistencia con la temperatura y es observado un cambio abrupto debido al cambio de fase de α a β .

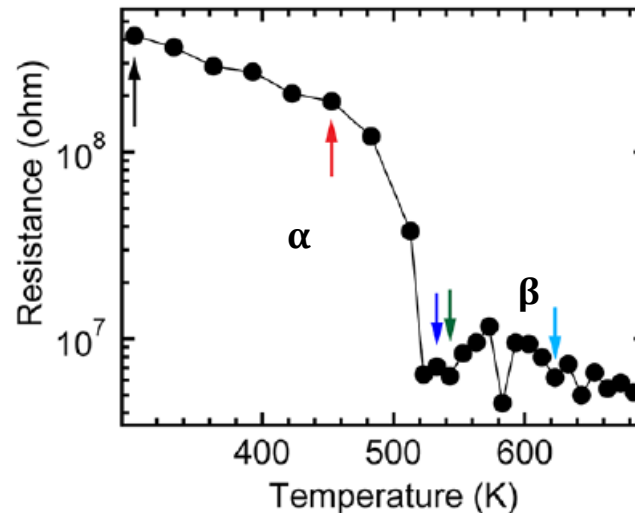


Figura 1.3.2.4 Dependencia de la resistividad de láminas de In_2Se_3 con la temperatura [111]

Las memorias de cambio de fase o conocidas también como memoria de acceso aleatorio no volátil son candidatos a sustituir las vigentes memorias flash por su mayor tiempo de vida, gran escalabilidad, alta velocidad de escritura/lectura, alta estabilidad y no ser volátiles (es decir mantiene los datos aunque no estén conectados a la corriente) [112, 113]. Para este tipo de memorias, los estados binarios son generados a la diferencia de resistividad de las fases cristalina y amorfa al transitar entre ellas al aplicar calor. Siguiendo en este contexto, el In_2Se_3 es un excelente candidato por la alta diferencia de resistividad y el poder manipular las propiedades eléctricas de sus fases [114]. Son varios los artículos acerca de la optimización y caracterización de materiales para este tipo revolucionario de memorias; uno de ellos y haciendo uso del In_2Se_3 es el reportado por Jin y otros investigadores en 2013 [114]. Haciendo uso de polvos de In_2Se_3 para crear los nanohilos vía método vapor-liquido-sólido (**Fig. a**); estos mantienen su estabilidad física tras un largo número de ciclos de usos (**Fig. b**). Tras dichos ciclos de transición amorfo/cristalino, la resistencia de tal dispositivo construido se mantiene estable.

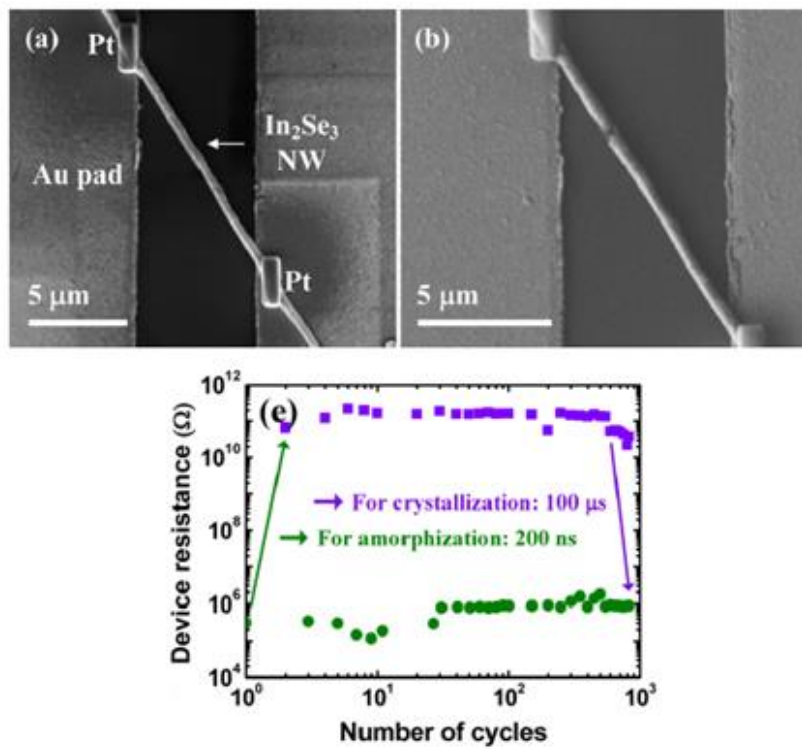


Figura 1.3.2.5 Apariencia de los nanohilos tras a) ser sintetizados, b) después de un largo número de ciclos; c) evaluación de la resistencia tras varios ciclos de uso [114]

2 Objetivos

Los objetivos del presente trabajo se clasifican en dos tipos:

- **Objetivos generales.** En este contexto, los objetivos generales abarcan el entendimiento del In_2Se_3 en cuanto a sus fases, dada la existente cantidad de bibliografía existente reflejando posiciones diametralmente opuestas, junto con sus aplicaciones más características. Previamente se ha introducido el concepto de AT, pues aunque es un candidato a ello en su fase β , siendo un nuevo estado de la materia necesita ser introducido para su entendimiento; aparte el In_2Se_3 tiene propiedades termoeléctricas, por lo que se exponen sus fundamentos, dada la relación inherente con sus aplicaciones. Además, entra en esta categoría el conocimiento de la técnica de alta presión (AP), la cual está ganando auge entre la comunidad científica, sobre todo con las técnicas de diagnóstico Raman y difracción de rayos x (DRX); en este sentido conocer la metodología de cálculo *ab initio*, que sirve a modo de predecir el comportamiento de la materia bajo presión.
- **Objetivos específicos.** Centrándose en el In_2Se_3 , existe gran controversia de las transiciones de fase, en especial en presión. Por tal motivo, el principal es establecer tal secuencia en presión, además de aportando resultados que van en contra de lo reportado por otros autores, siendo uno de los objetivos específicos. No solamente esto es posible con los resultados obtenidos, sino el entendimiento de las fases estudiadas en bibliografía permiten intuir qué mecanismos son necesarios para las transiciones en presión, con respecto al In_2Se_3 ; el conocer las distintas fases de este sesquicalcogenuro es, por tanto, otro de los objetivos específicos.

3 Metodología de trabajo

Previamente se muestra la técnica de alta presión (AP), sobre la cual se evalúa el comportamiento del In_2Se_3 a través de la espectroscopia Raman y la DRX. Ambas metodologías permiten observar desde el punto de vista vibracional y estructural que cambios repercuten en el In_2Se_3 al estar sometido a presión. Los cálculos ab initio, los cuales son expuestos tras las técnicas experimentales, sirven de excelente herramienta para pronosticar vía teórica que cambios en el In_2Se_3 acontecen en presión. Al final de mostrar las técnicas empleadas, se muestran las condiciones experimentales y de cálculo.

3.1 Técnicas experimentales y cálculos

3.1.1 Técnica de Alta Presión

Parece intuitiva la idea de que la presión, junto con la temperatura, juegan un papel de marcada importancia en todo proceso en la Tierra, no solamente en laboratorios de todo el mundo de áreas tan dispares sino inclusivamente allá donde el ser humano no lo tiene tan sencillo para apreciar: justamente bajo sus pies. Dentro de las diferentes capas de la corteza terrestre, cada sucesiva capa es sometida a presiones impensables en comparativa con la presión ambiente; sin ir más lejos, a 700 Km bajo en nivel del mar la presión oscila en torno a 24 GPa y ya cercanos al núcleo se llegan a presiones extremas de 350 GPa [115]. A tales condiciones, procesos geofísicos son dados lugar y los minerales sufren transformaciones estructurales, fruto de la recolocación de los átomos para ajustarse a la disminución de las distancias interatómicas con la presión.

La AP se ha convertido en una herramienta imprescindible en áreas como la física y química del estado sólido, la ciencia de materiales, la microbiología, la tecnología de alimentos, etc [115]. A nivel nacional, el grupo MALTA Consolider lidera los estudios a APs, la cual es un compendio entre varias universidades españolas entre ellas la Universidad Politécnica de Valencia (**Figura 3.1.1.1**). Consolidado como un robusto consorcio, agrupa diferentes líneas de investigación y disciplinas con el objetivo de imitar los fenómenos similares a los observados en el interior de la tierra, para su entendimiento y su extrapolación a aplicaciones emergentes desde el área de materiales hasta la tecnología de alimentos [116].



Figura 3.1.1.1 Universidades españolas pertenecientes a MALTA Consolider

La técnica de AP consiste en someter materiales de distinta naturaleza a presión, pudiéndose evaluar su comportamiento bajo niveles de estrés variable vía análisis estructural, mecánico, vibracional, lumínica, eléctrica, magnética y óptica [117]. Tal es el alcance de las APs que ha llegado a logros antes impensables: la metalización del hidrógeno a presiones en torno a 500 GPa a través de medidas de reflectancia [118] bajo presión (**Figura 3.1.1.2**) y la síntesis del primer compuesto con un gas noble, el inerte gas helio, con la arsenolita y de estequiometría $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$ (**Figura 3.1.1.3**) siendo estable mecánicamente por debajo de los 30 GPa [119]. Este último, ha sido liderado por los investigadores principales del grupo MALTA Consolider de la Universidad Politécnica de Valencia en colaboración con otras universidades de índole nacional.

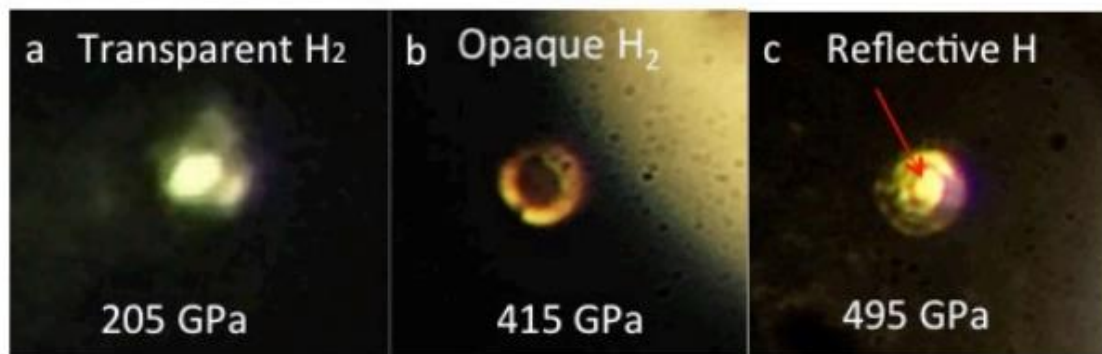


Figura 3.1.1.2 Metalización del hidrogeno bajo AP [118]

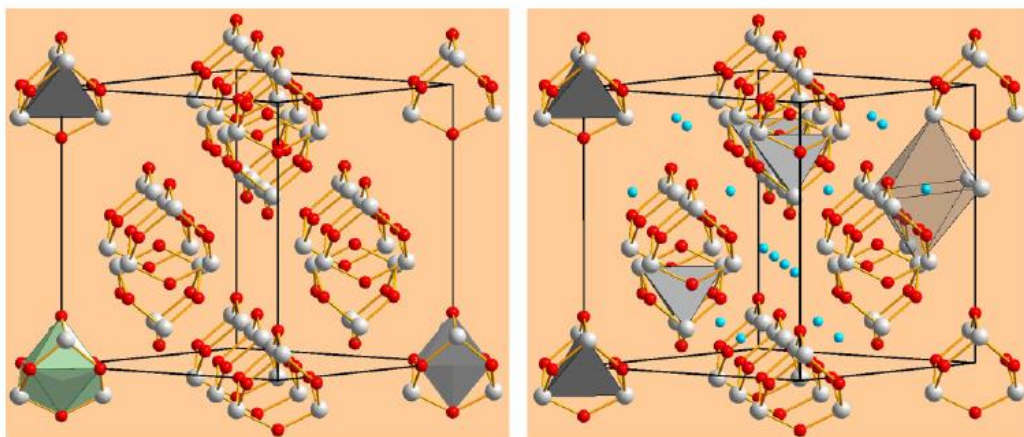


Figura 3.1.1.3 Síntesis del $\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$ a AP [119]

Otros hechos relevantes durante las décadas de alto impacto de la técnica de AP comprende a compuestos que, exhaustivamente estudiados en temperatura, en presión permiten acceder a polimorfismos, los cuales son fruto de la compresibilidad de la estructura cristalina y del reordenamiento de los átomos [115]. Tales estudios, además, aportan datos para la obtención de las ecuaciones de estado, es decir, relaciones entre las variables termodinámicas de un sistema con sus propiedades como por ejemplo su compresibilidad, dureza, etc.

Como claro ejemplo de sustancia cotidiana que presenta fase de AP es el NaCl, que en condiciones ambientes cristaliza en un sistema cristalino cúbico con grupo espacial Fm-3m (Nº 225), presenta

una transición de fase a 26.8 GPa a 300 K [120] a un sistema cristalino también cúbico pero con grupo espacial Pm-3n (Nº 221) tipo CsCl. Ambas pueden verse en la **Figura 3.1.1.4** donde claramente existe un cambio del número de átomos de Cl rodeando al Na, de índice de coordinación 6 a 8, debido al acortamiento de las distancias interatómicas Na-Cl, de 2.821 Å a 2.607 Å. Este cambio en el índice de coordinación es común en las transiciones en presión, si bien no es condición necesaria ya que con solo variar la posición de un átomo puede resultar un cambio en el grupo espacial y/o en el sistema cristalino y, por ende, cambiar de estructura.

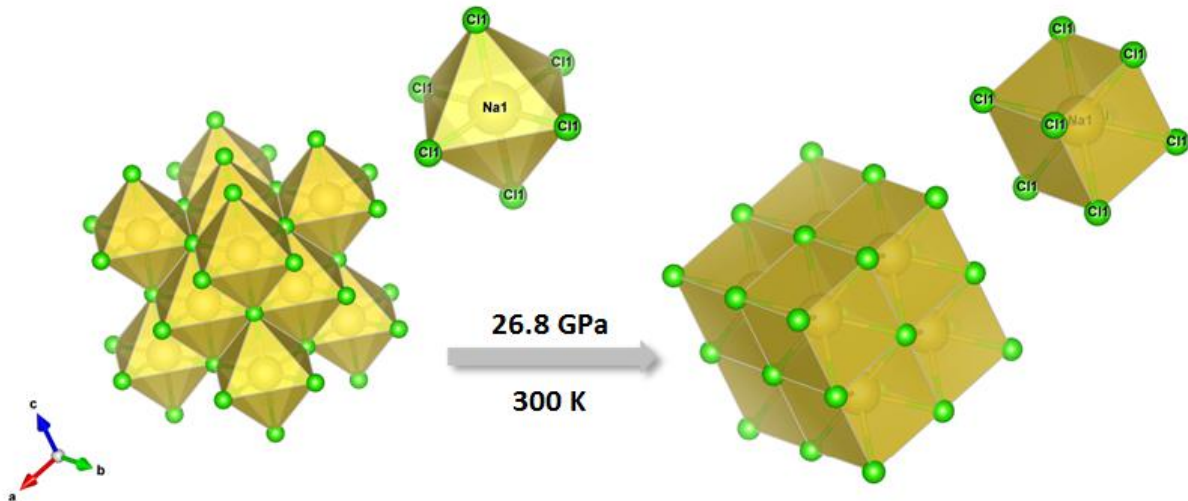


Figura 3.1.1.4 Transición del NaCl a 26.8 GPa a 300 K

En el campo de los materiales bidimensionales, la técnica de AP es una de las estrategias para modular propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas, debido a la reducción de la distancia entre las capas, aumentando la intensidad de las fuerzas de van der Waals [121]. Una clara muestra de este hecho es la apertura de la E_{BP} con la presión en láminas de 2H-MoS₂ (**Figura 3.1.1.5 a**), con una E_{BP} de 1.8 eV a presión ambiente pasando por un máximo de 2.2 eV a 16 GPa para metalizar en torno a los 68 GPa [122] a la vista de la **Figura 3.1.1.5 b**), tabulado de forma teórica; tal metalización es dependiente del número de láminas. En particular y de forma general, la presión de metalización decrece con el aumento de la cantidad de láminas, dado que la reducción del espacio interlamilar superpone el máximo nivel de la BV y el mínimo de la BC [121], mayor facilidad a mayor número de láminas.

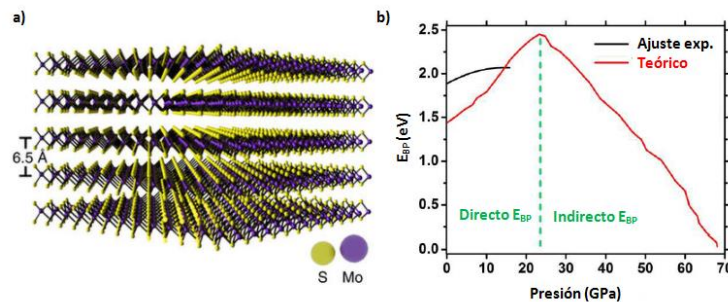


Figura 3.1.1.5 a) Estructura laminar del 2H-MoS₂, b) evolución del EBP de láminas de 2H-MoS₂ con la presión [122]

Desde el punto de vista de síntesis de nuevos materiales, la AP otorga bastantes ventajas respecto a no aplicar presión como una mayor tendencia a formar más enlaces químicos dada la compresión de volumen (y por tanto la distancia entre los reactantes) si se calienta, o de no calentarse, menor difusión de reactantes si no se calienta, promoviendo la estabilización de productos intermedios y mayor facilidad para reacciones topoquímicas (reacciones localizadas en superficies) [121].

Todos los casos prácticos anteriormente expuestos son una pequeña muestra de tan cuan poderosa es la técnica a AP y que, con las ventajas que reporta, no será extraño ver como se extiende aún más por laboratorios de todo el mundo, convirtiéndose en otra técnica habitual en las investigaciones de cualquier rama de la ciencia e ingeniería.

Existe unanimidad en toda la comunidad científica que el premiado nobel en Física Percy Williams Bridgman es considerado como el padre de la AO, por sus inicios en esta rama desde el 1905 en el estudio de más de 100 compuestos [123]. No fue hasta 1954 cuando la síntesis de diamantes por parte de General Electric [124] permitió concebir celdas de yunques de diamantes (**Figura 3.1.1.6**) o comúnmente denominadas *DAC* (*diamond anvil cell*). El uso de diamantes ofrece dos ventajas claras sobre cualquier otro material: la extrema dureza del diamante, haciendo viable obtener altísimas presiones, en torno a 250 GPa, y la capacidad de transmitir radiaciones con longitudes de onda mayores de 330 nm, dando lugar al acoplamiento de técnicas de diagnóstico como difracción de rayos X y neutrones, espectroscopia Raman e IR, fotoluminiscencia, medidas de transporte, resonancia magnética nuclear (RMN), resonancia de espín electrónico (RSE), etc [117].

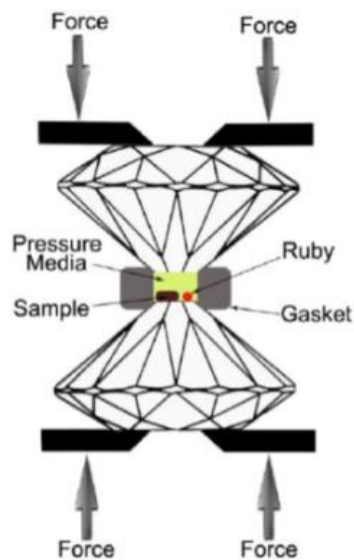


Figura 3.1.1.6. Esquema básico de una DAC

Basada en el principio de Pascal, las DACs a través de sus puntas truncadas presionan a la muestra, puntas que deben estar en todo momento alineados para evitar rotura en los diamantes. Entre las puntas del diamante y acompañando a la muestra, se encuentra el sensor de presión, rubíes para el caso de usar espectroscopia Raman e IR o cobre para DRX, etc [115]. El rubí (Al_2O_3 dopado con impurezas de Cr^{+3}) es usado como sensor de presión gracias al desplazamiento del espectro de

luminiscencia con la presión, tal como se muestra en la **Figura 3.1.1.7**. A 300 K la posición de los dos picos están situados a 692.8 y 694.3 nm [125], cuya variación con la presión es lineal en el rango 0-20 GPa; por encima es necesario tener ajustes no lineales para no llegar a errores, como recientes ajustes logrados hasta presiones de 150 GPa [126]. Para un correcto seguimiento de la presión, debe ser seguida la evolución del primer pico dado que su posición no cambia significativamente con variaciones de temperatura [127].

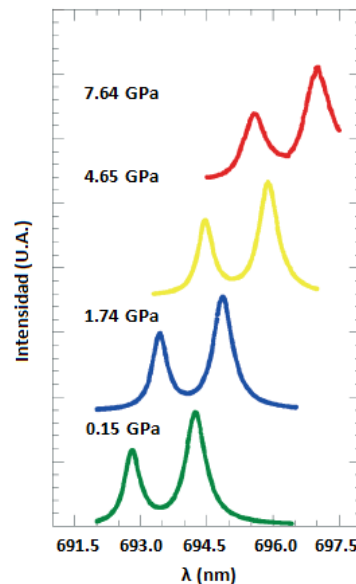


Figura 3.1.1.7 Desplazamiento de los picos de luminiscencia del rubí con la presión [115]

Por otro lado, a modo de evitar gradientes de estrés entre el centro y la periferia de las puntas, es empleado un medio transmisor de presión que distribuye la presión de forma homogénea en toda la muestra y rubíes, además de evitar ruptura de diamantes; son llamados también medios hidrostáticos, por su función de distribuir homogéneamente la presión. La bibliografía ofrece multitud de medios transmisor, diferenciando entre soluciones líquidas y gaskets, teniendo ventaja la facilidad de carga en la celda de las primeras y poder llegar a mayores presiones sin perder la hidrostaticidad de las segundas, acorde a la **Tabla 3.1.1.1**.

Tabla 3.1.1.1 Medios transmisores habituales en estado líquido y gaseoso [128]

| SOLUCIONES LÍQUIDAS | | GASEOSAS | |
|-----------------------|---|------------------|---|
| Medio transmisor | Máxima presión de (cuasi) hidrostaticidad (GPa) | Medio transmisor | Máxima presión de (cuasi) hidrostaticidad (GPa) |
| Aceite de silicona | < 2.0 | Hidrogeno | 177 |
| Agua | 2.5 | Helio | 60-70 |
| Glicerina:agua (3:2) | 5.3 | Argón | 9.0 |
| Metanol | 8.6 | Xenón | 55 |
| Metanol:etanol (10:4) | 10.4 | Nitrógeno | 13.0 |

Con el objetivo de mantener dicho medio hidrostático junto a situar en todo momento tanto la muestra y rubí entre las puntas de los diamantes, una junta metálica (*gasket*) con una perforación es introducida; tal orificio trabaja con una triple finalidad: contener la muestra, rubí y medio transmisor de forma segura, reduce el gradiente de presión e incrementa la vida útil de la celda [115]. La perforación debe estar entre un tercio y la mitad del diámetro de las puntas el diamante; montada dentro de la DAC queda como se observa en la **Figura 3.1.1.8** a través de microscopio óptico.

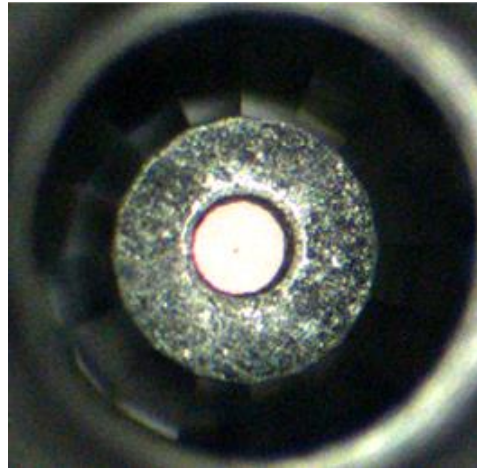


Figura 3.1.1.8 Gasket perforado y montado dentro de la DAC

El equipamiento de AP ha ido variando con los años y con las necesidades de uso sujetas a las limitaciones de la técnica, dependiente de las condiciones de medida. Muchas son las variantes surgidas en el desarrollo de sistemas para ejercer presión en las DACs y de ahí que su diseño varíe. La **Figura 3.1.1.9** presenta los diferentes tipos de DAC acorde al sistema de compresión de los diamantes; la elección de un tipo u otro depende de la presión que quiera alcanzarse junto con qué tipo de técnica de diagnóstico es acoplada.



Figura 3.1.1.9. Modelos variados de DAC

El diámetro de una DAC generalmente no sobrepasa los 300 μm , lo que implica tamaños de muestra y rubíes de micras. Tal poca cantidad de muestra obliga al uso exclusivo de técnicas de diagnóstico microscópicas. De todas las citadas, a continuación son mostradas las técnicas de espectroscopia Raman y DRX, las empleadas en el presente estudio.

3.1.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman ha resultado ser una de las herramientas de alta relevancia en el estudio de materiales sometidos a AP, dada su alta sensibilidad por el fundamento de tal técnica y por la gran variedad de equipamiento que puede desplegarse para su uso.

La naturaleza de la técnica tiene su origen en la incidencia de un haz de láser de frecuencia ω_0 , cuya dispersión es evaluada sobre la muestra. Una minúscula proporción del haz incidente excita a las moléculas de la muestra hasta un estado energético virtual, dispersando inelásticamente, que no coincide necesariamente con algún estado propio de las moléculas [129]. Esto da lugar a una emisión de fotones de frecuencia según dos opciones: $\omega_0 - \omega_m$ para la dispersión Raman tipo Stokes, donde las moléculas han absorbido parte de la energía de los fotones absorbidos (**Figura 3.1.2.1 a**)), $\omega_0 + \omega_m$ para la dispersión Raman tipo Anti-Stokes, fruto de un estado inicial vibracional superior al fundamental, energía en exceso que es absorbida por los fotones emitidos (**Figura 3.1.2.1 b**)); ω_m es la frecuencia a la que vibran las moléculas. El resto de fotones que no han sido dispersados inelásticamente son emitidos en la misma frecuencia, dando lugar a la dispersión elástica Rayleigh (**Figura 3.1.2.1 c**)).

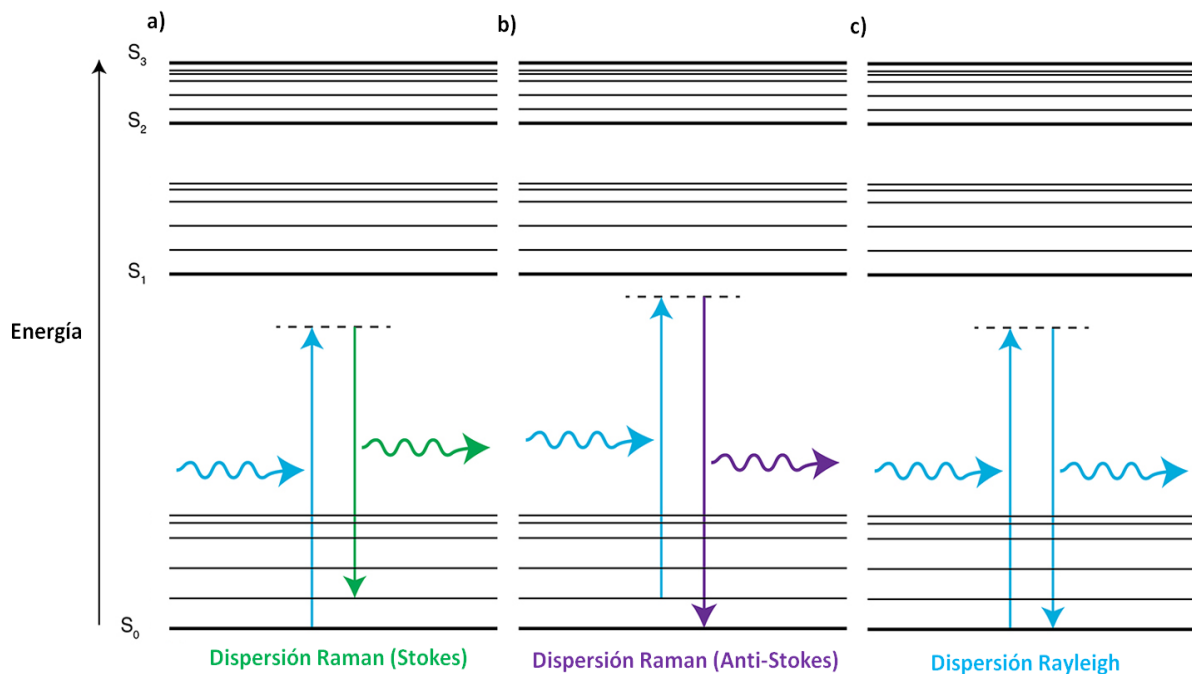


Figura 3.1.2.1 Saltos energéticos asociados a la dispersión Rayleigh y Raman, Stokes y Anti-Stokes

Dada que no son transiciones electrónicas, las moléculas vibran con frecuencias ω_1 lo cual implica que no haya transiciones de electrones, sino como se mueven los átomos unos respecto a otros y por ende, en cómo afecta a los electrones implicados en tal sistema. A efectos de practicidad, son

las transiciones asociadas a la dispersión Raman Stokes las empleadas en los dispositivos de espectroscopia dada su mayor intensidad [130].

A modo de entender el porqué del fenómeno, ha de entenderse que el haz de luz incidente induce a un momento dipolar \vec{P} en las moléculas. \vec{P} es expresado como producto vectorial del tensor polarizabilidad $\vec{\alpha}$ y del campo electromagnético de la fuente del haz de luz \vec{E} a tenor de la expresión [1] (sin tener en cuenta su componente magnética). Descompuesta como función sinodal, \vec{E} es dependiente de la variable t y de ν_0 .

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \times \vec{E} = \vec{\alpha} \times \vec{E}_0 \cos(2\pi\omega_0 t) \quad [1]$$

El tensor $\vec{\alpha}$ está formado por funciones dependientes de las coordenadas de los modos de vibración Q . Tal composición implica que dichas funciones sean sumatorios, tal como se muestra en la ecuación [2], donde i, j son las direcciones en el espacio, x, y o z ; $\alpha_{ij}^0, E_{0j}, Q_0$ y $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_{Q=Q_0}$ son las variables descritas anteriormente la variación parcial de α con respecto a Q , todas ellas en el equilibrio.

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j = \sum_j \left[\alpha_{ij}^0 E_{0j} \cos(2\pi\omega_0 t) + \frac{E_{0j} Q_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_{Q=Q_0} [\cos(2\pi(\omega_0 - \omega_m)t) + \cos(2\pi(\omega_0 + \omega_m)t)] \right] \quad [2]$$

Analizando la ecuación anterior, se deducen tres términos relevantes: el primero es $\alpha_{ij}^0 E_{0j} \cos(2\pi\omega_0 t)$ correspondiente con la dispersión Rayleigh; los otros dos términos sinodales con frecuencia $\omega_0 - \omega_m$ para la dispersión Raman Stokes y $\omega_0 + \omega_m$ para la dispersión Raman Anti-Stokes. Si es observado que estas dos últimas funciones sinodales están multiplicadas por $\left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q}\right)_{Q=Q_0}$ lo que evidencia que debe existir variabilidad en la polarizabilidad de la molécula durante toda vibración para que sea detectada vía espectroscopia Raman. De forma ilustrativa [131], se muestran algunos modos de vibración del CO_2 (Figura 3.1.2.2). Mientras que la designada por ω_1 es activo Raman por ir variando el elipsoide que representa la polarizabilidad, los denominados ω_3 y ω_2 son solo activos IR dado que solo varia el momento dipolar, pues en las posiciones mínimas y máximas de la vibración la polarizabilidad se conserva.

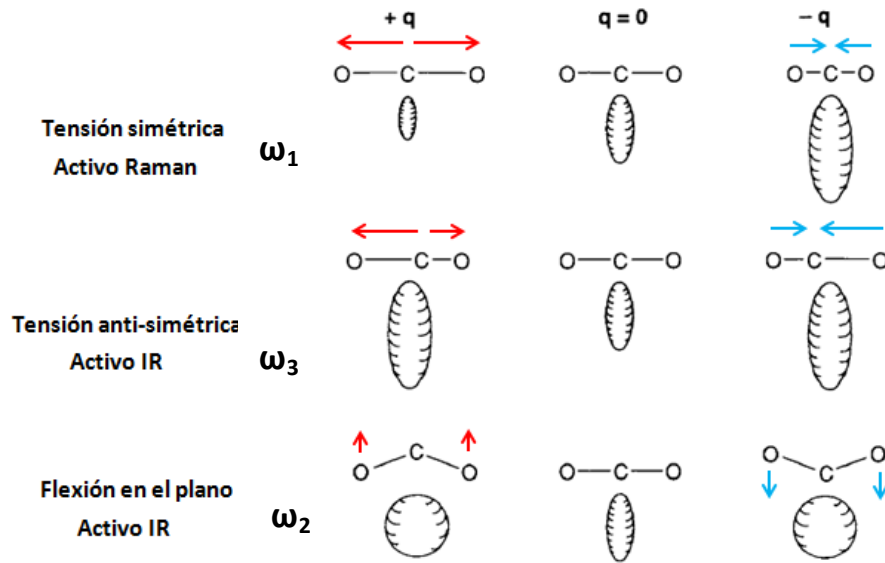


Figura 3.1.2.2 Ejemplo de varios modos de vibración del CO₂

Este ejemplo es extrapolable a otros sistemas más complejos, inclusive redes cristalinas; los modos de vibración de cualquier sistema es predecible, gracias a la teoría de grupos conociendo el grupo espacial y las posiciones atómicas [132], lo cual facilita que tipo de modos serán visible tanto en Raman o IR.

Particularizando en una red cristalina, las vibraciones generadas son vistas como superposiciones de ondas planas entendidas como cuasi partículas, denominadas fonones. Los átomos solo pueden vibrar con respecto a su posición de equilibrio, asumible por tanto que interaccionan como sistemas tridimensionales de masas unidas con resortes que vibran tipo osciladores cuantizados (Figura 3.1.2.3), es decir, no todas las formas de vibrar están permitidas.

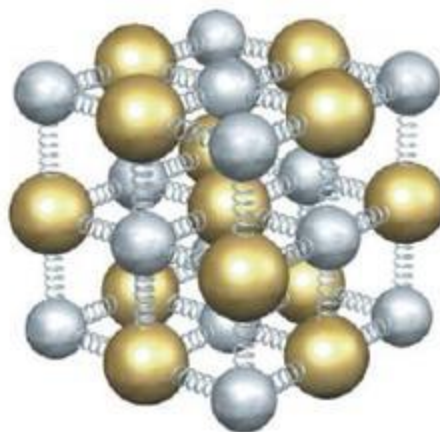


Figura 3.1.2.3 Modelo masa-resorte en un sistema tridimensional

Los fonones se asemejan a los bosones y están caracterizados por el vector de onda K y su frecuencia ω ; por tanto en cada punto de alta simetría del espacio recíproco estos se comportan de

forma distinta. Dentro de un cristal, siendo N el número de átomos por celda unidad, existen $3N$ ramas fonónicas: 3 ramas acústicas y $3N-3$ ramas ópticas, dividiéndose cada una de estas en longitudinales y transversales. La **Figura 3.1.2.4** presenta tal dispersión de fonones en todo el espacio recíproco para el silicio [133].

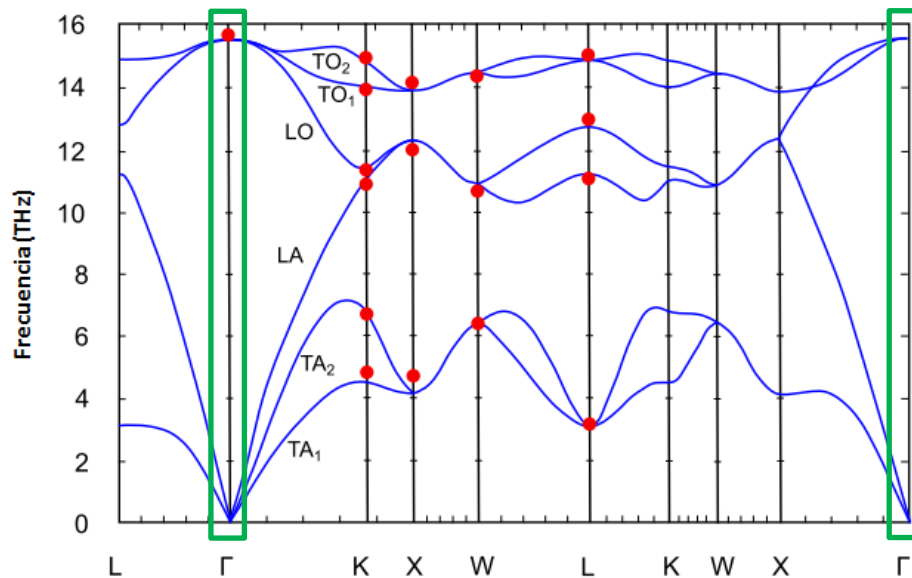


Figura 3.1.2.4. Dispersión de fonones para el Si en los puntos de alta simetría del espacio recíproco [133]

Tal dispersión de fonones no es accesible con la técnica Raman, dado que las propias reglas de selección lo impiden; k solo puede moverse en un pequeño intervalo de la primera zona de Brillouin, concretamente cercano a Γ (tal como es señalado en la **Figura 3.1.2.4**). El conocimiento de la dispersión de fonones sirve de base para el estudio de constantes elásticas, inestabilidad química, propiedades termodinámicas como calor específico, entropía, etc [115].

La espectroscopia Raman tiene un enorme abanico de aplicaciones, aquellas que no involucren un análisis cuantitativo sino cualitativo, dada la alta sensibilidad a diferentes compuestos y/o fases pero no a las cantidades de estas [134]; casos relevantes en el área de caracterización de materiales de tales aplicaciones son detección de pigmentos en cerámicos vidriados [135], dopantes y defectos en láminas de grafeno [136], monitorización del proceso de curado de resinas en materiales compuestos [137], determinación de fases cristalinas y amorfas en nanomateriales [138] o identificación de alotropías del carbono [139].

Acoplada a la técnica de AP, los cambios de fase son visualizados como la aparición de nuevos fonones y desaparición de otros. Pero no es solo eso, esta transición de fonones es fruto del cambio en las reglas de selección, es decir, de que transiciones entre niveles rotacionales y vibratoriales están permitidas; tal regla de selección es determinada por el grupo espacial. Como ejemplo, se muestra la transición en presión del sesquióxido Ga_2O_3 [140], estudiada por Machon et al., donde previamente en la *¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.* se presentan las características de las fases β (estable a presión ambiente) y α (fase de AP).

Tabla 3.1.2.1 GE, sistema cristalino, Nº GE, estructura tipo y modos Raman de las fases β y α

| Fases | GE | Sistema cristalino | Nº GE | Estructura tipo | Modos Raman |
|--|---------------|--------------------|-------|---|-----------------------------------|
| β -Ga ₂ O ₃ | C2/m | monoclónica | 12 | Ga ₂ O ₃ | 10A _g +5B _g |
| α -Ga ₂ O ₃ | R $\bar{3}$ c | trigonal | 167 | Corundum Al ₂ O ₃ | 2A _{1g} +5E _g |

El apilamiento de espectros Raman se presenta en la **Figura 3.1.2. 5 a)** y la transición de fases vista desde la representación gráfica de las estructuras es observada en la **Figura 3.1.2. 5 b)**. Es observable como los modos, a partir de 22.2 GPa, desaparecen para aparecer otros, como por ejemplo desaparece un pico intenso a 200 cm⁻¹ al ir apareciendo otro cerca de 220 cm⁻¹, dando una transición con tetraedros y octaedros centrados en Ga en la fase β a octaedros en la α [140].

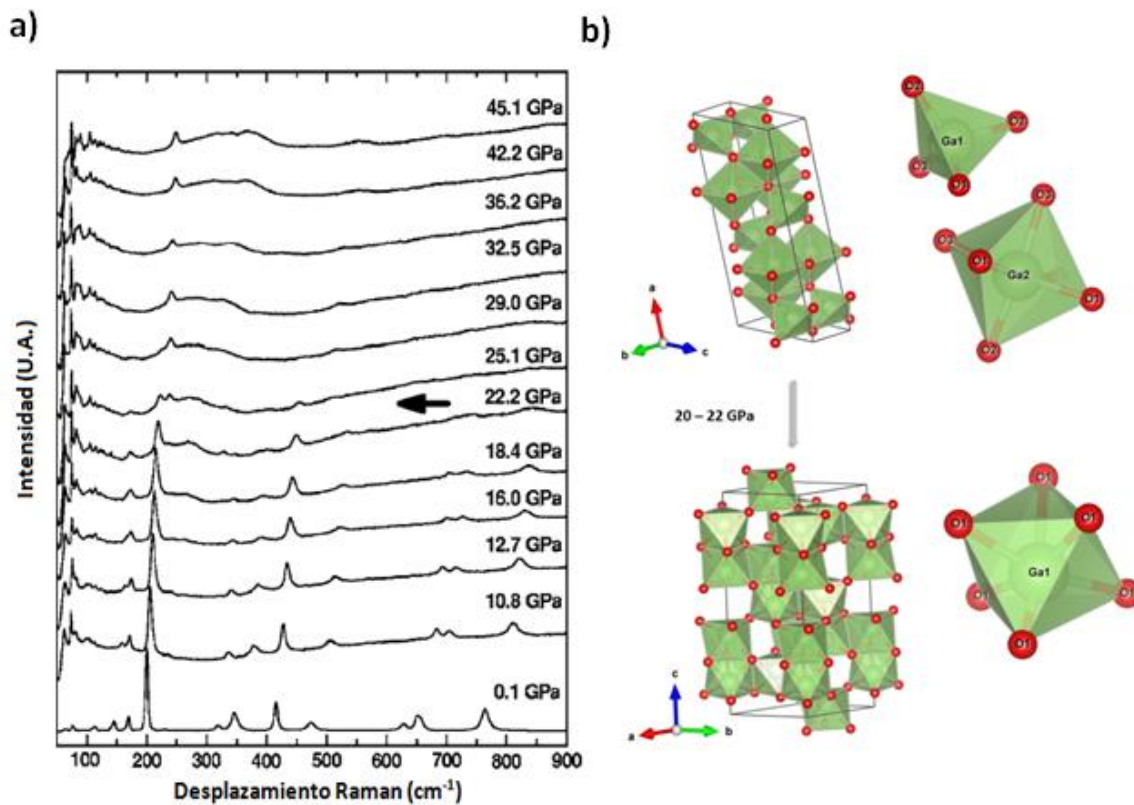


Figura 3.1.2. 5 a) Apilamiento de espectros Raman con la presión, b) transición a la fase de AP

Por último, resaltar que la espectroscopia Raman al hacer estudios vibracionales de materiales (como en el caso mostrado del Ga₂O₃), la estructura solo puede ser determinada por DRX. La espectroscopia Raman permite obtener una huella dactilar, característica de todos aquellos compuestos que compartan el grupo espacial y las posiciones atómicas, pero que cuyas posiciones en frecuencia varían según los átomos constituyentes. Es por tanto la técnica Raman una herramienta valiosa para cazar transiciones de fase, pues el comportamiento mencionado en el caso del Ga₂O₃ es extensivo para otras transiciones en otros compuestos.

3.1.3 Técnica de difracción de rayos X

Por su lado, la DRX es la técnica clave para poder obtener la estructura cristalina de un material. Consiste en la dispersión elástica de haz de rayos X por parte de la estructura cristalina; son los planos cristalográficos, caracterizados por los índices de Miller (h k l), espaciados una distancia d_{hkl} y la periodicidad de la red los que permiten que los rayos X incidentes difracten en su paso o con la estructura [141]. Para que se de esta situación, debe darse interferencia constructiva entre ondas difractadas, lo cual es posible siguiendo la ley de Bragg (la ecuación [3]).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad [3]$$

Siendo n un numero entero, λ la longitud de onda de los rayos X y θ el ángulo incidente de los rayos X, la ley de Bragg establece que solo hay interferencia constructiva si la λ esta del orden de d y solo a ciertos θ los diferentes planos cristalográficos difractan, difractando en fase; en caso contrario de no difractar en fase, se tiene interferencia destructiva y por ende, no se obtendrá haz de luz difractado (Figura 3.1.3.1)

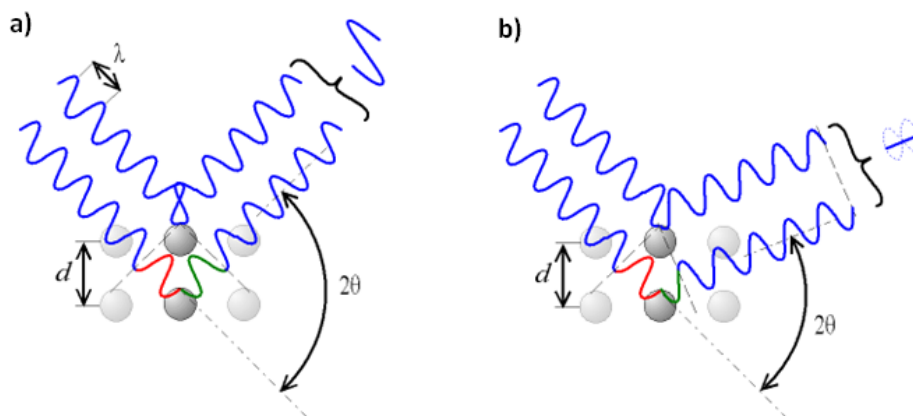


Figura 3.1.3.1 Tipos de interferencias en DRX a) constructiva, b) destructiva

Conocer los planos cristalográficos que difractaran de forma constructiva implica el hacer uso de la red recíproca y de la representación de la esfera de Ewald. Cuando la esfera de Ewald, de radio $1/\lambda$, es proyectada a lo largo del haz incidente y toca a cualquier punto de la red recíproca de coordenadas (h,k,l), el haz es difractado para ser recogida en una película. El patrón de difracción generado cambiará de forma según la muestra.

Si la muestra es polvo cristalino, se generan anillos consecuencia de la arbitrariedad de los planos cristalográficos al estar el polvo. Por el contrario, si es usado monocristal, se obtienen patrones de difracción tal mostrado en la F formado por puntos que se relacionan con la red real de la muestra por ser su red recíproca. Dado el cambio de patrón de difracción obtenido, la información que puede obtenerse es limitado: patrones de difracción procedente de polvo cristalino solo permite obtener los parámetros de celda y el GE (partiendo de un grupo de supuestos GE); por el contrario, en monocristal es posible calcular además, las posiciones de los átomos, lo que permite resolver completamente la estructura.

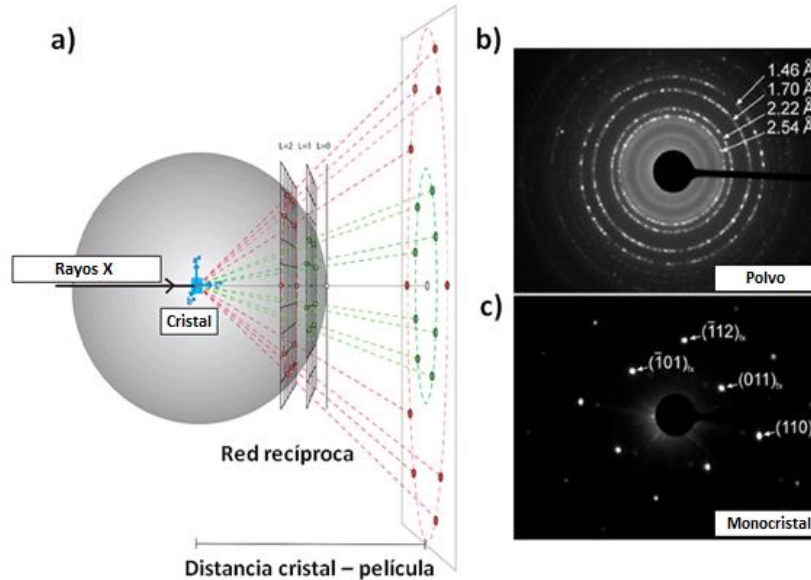


Figura 3.1.3.2 a) Esfera de Ewald, patrón de difracción b) en polvo, c) en monocristal

La técnica de DRX es de las más empleadas en estudios bajo presión, que si bien permite seguir la evolución de difractogramas bajo presión, el hecho de que en AP las muestras sean polvo (asegurando la hidrostaticidad) y a raíz de lo comentado en el párrafo anterior, es imposible resolver completamente la estructura, salvo claro está la obtención de los parámetros de celda. Junto con la desventaja de que mientras se rota la DAC durante las medidas de DRX la muestra puede moverse, implica ser bastante cuidadoso. Al igual que en desarrollo de la técnica Raman, se presenta como ejemplo la evolución en presión del Ga_2O_3 [140] en la **Figura 3.1.3.3**. Si se tienen opciones de saber a qué tipo de estructura transita a AP, pueden compararse con difractogramas de otros compuestos con grupo espacial supuesto e indexar; en AP esta opción es la alternativa para, si bien sin conocer las posiciones atómicas, conocer todo lo posible sobre la estructura [115].

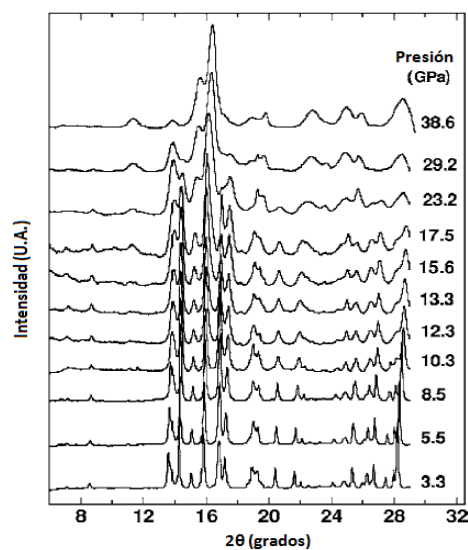


Figura 3.1.3.3 Apilamiento de difractogramas de DRX del Ga_2O_3 bajo AP a temperatura ambiente [140]

3.1.4 Cálculos *ab initio*

Uno de los pilares fundamentales en el desarrollo de las AP han sido no solamente las técnicas de diagnóstico; paralelamente los cálculos teóricos *ab initio* han servido de base para estudios de teóricos sobre la estructura bajo condiciones de hidrostaticidad a modo de predicción. Cualquier completo estudio en AP que se precie precisa de estas estimaciones, pues la respuesta a factores externos como a la presión o temperatura, cálculo de entalpías de las fases involucradas, ecuaciones de estado, banda electrónica en semiconductores y metales, dispersión de fonones tanto en centro de zona de Brillouin como en otros puntos de alta simetría, entre otras, son obtenibles. Son la base perfecta para manipular la materia bajo hipótesis sin invertir costos en material y equipos. Sin embargo, debe entenderse la raíz del problema cuando los cálculos son planteados; debe balancearse tanto la bondad del resultado como el tiempo de computación necesario, factor que incrementa el coste de tal herramienta.

Los cálculos *ab initio* parten de la ecuación de Schrödinger, aplicable tanto a átomos, moléculas, sólidos, etc, dependiente del estado de tales sistemas microscópicos [142]. En régimen estacionario la resolución de la ecuación de Schrödinger es la presentada por la ecuación [4].

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad [4]$$

Donde \vec{r} y \vec{R} representan la posición de los electrones y núcleos del sistema, respectivamente; por otro lado, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ es la función de ondas de que describe al sistema y $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ es el Hamiltoniano, sumatorio de términos que cuenta factores de energía cinéticos y potencial debido a las interacciones de los núcleos y electrones. La ecuación [4] muestra explícitamente que, dada $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ aplicada sobre $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$, si su resultado es proporcional a tal función de ondas, entonces la constante de proporcionalidad E es la energía del sistema.

Sin embargo, es necesario desarrollar $\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})$ (ecuación [5]) para comprender la complejidad de tal resolución.

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_i|} \quad [5]$$

Distinguiendo los parámetros presentes en dicha expresión como m_e y e la masa y carga del electrón, así como Z_i y Z_j son la carga de los núcleos i y j , pueden apreciarse 5 sumandos (de izquierda a derecha): la energía cinética de los electrones y núcleos, energía potencial de la interacción electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo, respectivamente. Agrupando términos es obtenida la ecuación [6].

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{T}_N(\vec{R}) + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{NN}(\vec{R}) + \widehat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \quad [6]$$

Una de las aproximaciones típicas para reducir términos en la ecuación [6] es usar la aproximación de Born-Oppenheimer. La masa del núcleo es masivamente mayor que la del electrón, los núcleos pueden considerarse como estáticas con respecto al movimiento de los electrones, desacoplando la

interacción núcleo-electrón y aproximando el problema a solo centrarse en la dinámica de los electrones [143], reduciendo a la ecuación [7].

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_e(\vec{r}) + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}) + \widehat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \quad [7]$$

Sin embargo, manejar un conjunto amplio de electrones interaccionando entre ellos implica manejar el mismo número de $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ no es factible para obtener un resultado con bajo tiempo de computación, aparte no existir actualmente hardware con suficiente potencia.

La teoría del funcional de la densidad electrónica *DFT (density functional theory)*, basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn implica sustituir el manejo de funciones de onda para cada elemento por la funcional de la densidad electrónica $n(\vec{r})$, simplificando de un sistema de un gas de electrones interaccionando a un sistema no interaccionante [144].

Los teoremas de Hohenberg y Kohn establecen dos pilares fundamentales:

- E es función exclusivamente funcional de $n(\vec{r})$.
- Minimizar $n(\vec{r})$ permite obtener E en el estado fundamental del sistemas.

Sin embargo, $E[n(\vec{r})]$ tiene términos desconocidos y por tanto, es necesario el uso de aproximaciones: aproximación de pseudopotencial, que sustituye a los electrones internos de los núcleos por potenciales ficticios, aportando menores tiempo de cálculo (tal aproximación es coherente pues son los electrones de valencia los que contribuyen en mayor medida a las propiedades del material [145]); aproximaciones del Hamiltoniano, buscando una base que permita describir a todas las funciones de onda sin tener que hacer uso del todo el conjunto de estas al mismo tiempo.

Todo esta base teórica ha permitido construir un robusto conjunto de softwares que optimizan dichas aproximaciones y accediendo a tiempos de computación cortos. Complementando a la técnica de AP, es necesario conocer la cantidad de átomos en la celda de simulación a estudiar, la especie atómica y la posición inicial de estos como información de entrada a los cálculos. Al ir variando en presión o en temperatura, se va buscando que volumen minimiza la energía del sistema acorde a los datos de entrada. La **Figura 3.1.4.1** muestra el caso simulado para el estudio de una celda de silicio estructura cúbica centrada en las caras [115].

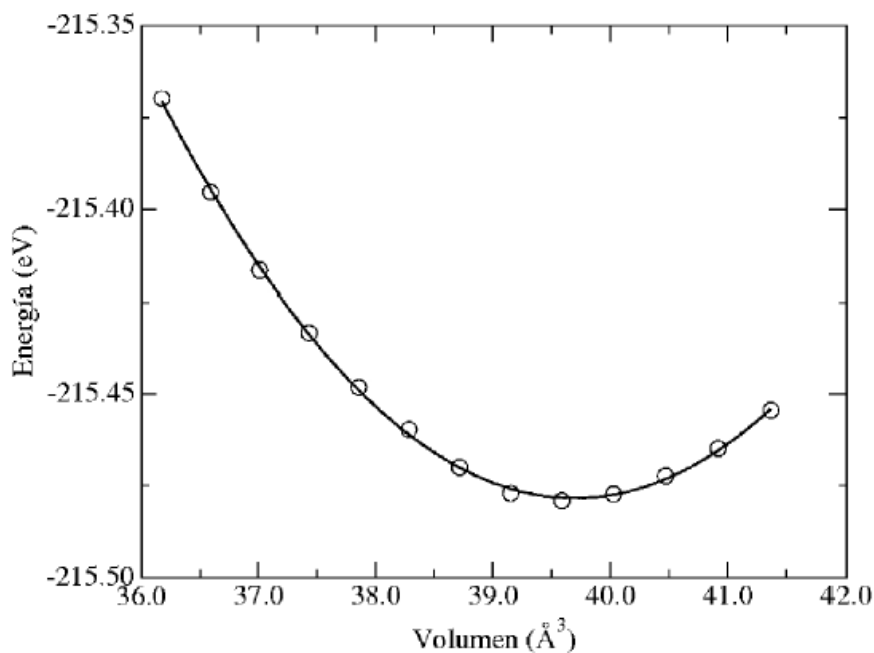


Figura 3.1.4.1 Optimización de la energía en función del volumen para una celda de Si estructura cúbica centrada en las caras

3.2 Condiciones experimentales y de cálculo

Descrita las técnicas experimentales y los cálculos empleados en el presente trabajo, este subapartado contiene aquellas condiciones establecidas en las medidas junto con el instrumental utilizado. En cuanto a los cálculos *ab initio*, son presentadas los pasos, paquetes de softwares y parámetros usados para su obtención.

La muestra de In_2Se_3 es fueron obtenidas de la casa comercial Alfa Aesar [146] con una pureza del 99.99%. Crecida a través de síntesis directa de los elementos vía fusión inducida al vacío, son comercializadas como gránulos con un intervalo tamaño de 3-6 mm.

Tanto en la espectroscopia Raman como en DRX, las muestras fueron cargadas en DACs con una mezcla de metanol-etanol 4:1 como medio hidrostático en *gaskets* de Incoen con un diámetro de orificio de 250 μm . Dichos orificios fueron hechos previa indotación con un sistema de compresión de membrana de N_2 , en torno a unos 30 GPa. Tras la indentación) y comprobar que el espesor obtenido es menor de 40 μm con un micrómetro, los orificios fueron realizados con un electroerosionador. Una vez revisado la calidad del orificio (rebabas y centrado) y preparado, fue colocado en la DAC para posteriormente añadir la muestra y el medio transmisor; a posteriori fueron cerradas y comprobadas que no tenían aire ocluido en su interior (**Figura 3.2.1**). Con una presión de hidrostaticidad de hasta 10 GPa [147], las soluciones metanol-etanol poseen un excelente comportamiento cuasi-hidrostático a las presiones alcanzadas en los equipos empleados por el grupo de investigación [148]. La presión fue ejercida gradualmente con el mismo sistema de membrana empleado para la indotación de los *gaskets*, permitiendo un perfecto control de la presión.



Sistema de compresión de membrana



Micrómetro



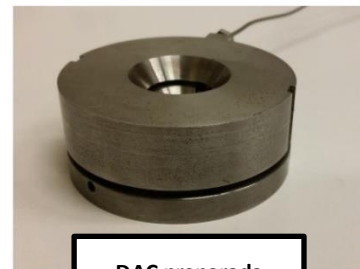
Electroerosionador



Chequeo *gasket*



Colocación *gasket* y carga de muestra y
medio transmisor



DAC preparada

Figura 3.2.1 Pasos seguidos en la preparación y carga de DACs

Las medidas Raman fueron realizadas en un micro espectrómetro LabRAM HR UV acoplado a una cámara CCD refrigerada por efecto Peltier. El láser empleado fue del tipo HeNe, concretamente a dos longitudes de onda de excitación: 544 nm (verde) y 645 nm (rojo), con una potencia de 10 mW y una resolución espectral mayor de 2 cm^{-1} . La muestra todo el equipo asociado a la técnica Raman

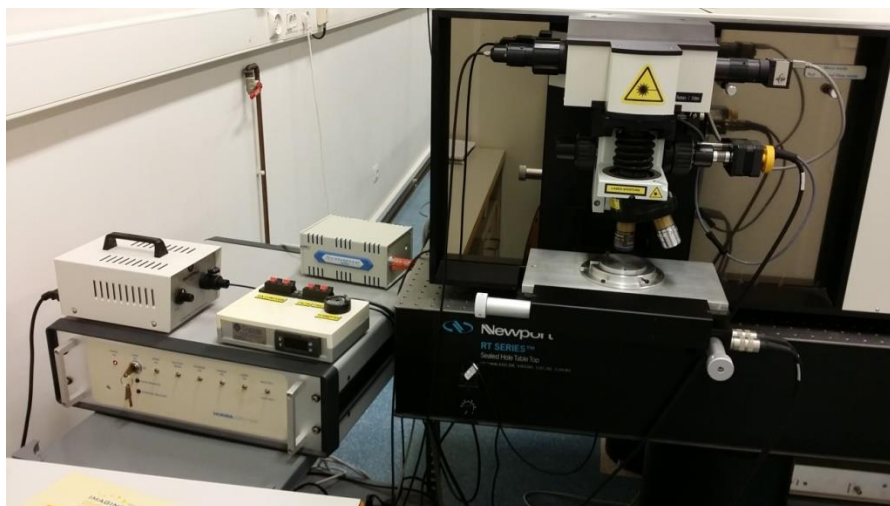


Figura 3.2.2 Equipo Raman empleado

Durante las medidas, el *gasket* fue revisado constantemente en presión a modo de garantizar la integridad del mismo y de los diamantes, además de visualizar el estado de la muestra para evitar quemarla. Los picos de los espectros Raman fueron ajustados a perfiles Voight (convolucion de un perfil Lorentziana con una Gaussiana). La razón de este ajuste es debido el perfil lorentziano del pico Raman afectado por la resolución gaussiana del espectrómetro. Como se ha comentado en el punto 3.1.2, el rubí es empleado como sensor de presión mediante medidas de luminiscencia [149] de los dos picos de su espectro; permite, además, corroborar la hidrostaticidad del medio pues el espectro de luminiscencia del rubí se ve afectado cuando ambos picos empiezan a superponerse.

En cuanto a las medidas DRX, estas fueron realizadas en el sincrotrón de ALBA en la línea BL04-MSPD (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.). El haz de láser usado con longitud de onda de 0.4246 \AA fue focalizada en $20 \times 20 \text{ mm}$ con un diámetro de agujero de 50 mm a modo de filtrar el láser [150]. Los patrones de difracción fueron registrados hasta un 2θ de 20° usando una CCD SX165 localizada a 240 mm de la muestra; los difractogramas fueron convertidos a perfiles de una sola dimensión usando el software Fit2D [151]. Como sensor de presión fue usado cobre en forma de polvo, mezclado con la muestra, haciendo uso de su EO bastante estudiada por varios autores [152].

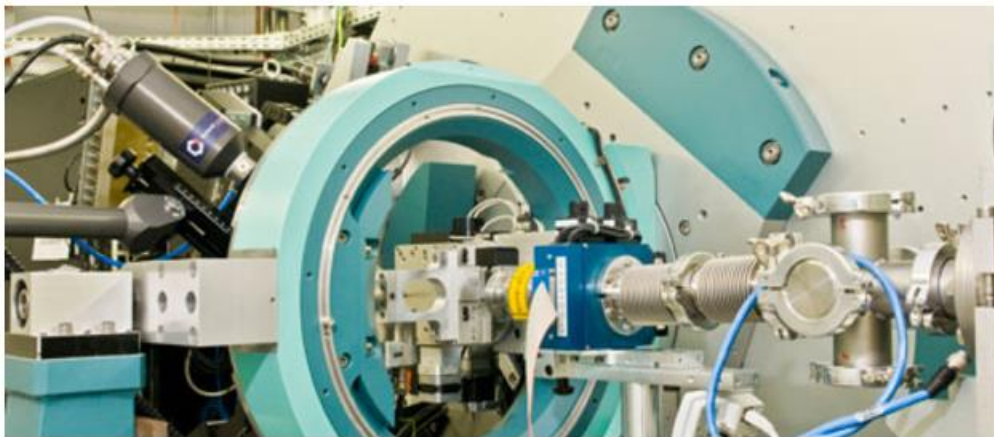


Figura 3.2.3 Línea BL04-MSPD del sincrotrón de ALBA

Por último, los cálculos estructurales y vibracionales fueron teóricamente obtenidos vía *ab initio* haciendo uso de la aproximación *DFT* [153], método apropiado para el estudio de semiconductores a AP [154]. Las simulaciones fueron llevadas a cabo con el paquete de software *VASP* (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) [155], que permite modelar y simular la dinámica de los átomos dentro de la celda unidad, junto al pseudopotencial *PAW* (*Projector Augmented Wave*) [156], permitiendo aproximar el comportamiento de los electrones internos con un potencial y permitiendo agilizar el cálculo. Como energía de corte para llegar a converger los resultados fue utilizado un valor de 320 eV . Además, en las simulaciones fue usada la aproximación *GGA* (*Generalized-Gradient Approximation*) para reducir la complejidad de obtener el estado energético del sistema. Todo ello fue aplicado en la primera zona de Brillouin con una red de $6 \times 6 \times 2$ con 26 k-points R3m y R-3m y una de $6 \times 6 \times 6$ con 28 k-points para la C2/m.

4 Resultados y discusión

Presentados los métodos empleados, se presentan los resultados experimentales y teóricos obtenidos a medida que son discutidos, interrelacionándolos entre ellos y, además, argumentar la existente discordancia entre la secuencia de fases en presión propuesta y la reportada por los artículos de Zhao [100], Rasmussen [104] y Ke et al. [105], citados en el punto 1.3.1.

4.1 Cálculos *ab initio*

Los cálculos *ab initio*, tal como se ha comentado en el punto 3.4., necesitan de entrada datos procedentes de DRX que hayan refinado las tres fases: posiciones atómicas, grupo espacial, sistema cristalino y parámetros de celda. A tal efecto, es recolectada dicha información del artículo de Zhao [100], dispuestos en las **Tabla 4.1.1** y **Tabla 4.1.2**.

Tabla 4.1.1 Posiciones atómicas para las fases α , β' y β del In_2Se_3 [100]

| Fase | Átomo | Posición atómica | x | y | z |
|----------|-------|------------------|--------|---|--------|
| α | In1 | 3a | 0 | 0 | 0.5334 |
| | In1 | 3a | 0 | 0 | 0.7121 |
| | Se1 | 3a | 0 | 0 | 0.2396 |
| | Se2 | 3a | 0 | 0 | 0.8120 |
| | Se3 | 3a | 0 | 0 | 0 |
| β' | In1 | 4i | 0.5993 | 0 | 0.7925 |
| | Se1 | 4i | 0.7872 | 0 | 0.3593 |
| | Se2 | 2a | 0 | 0 | 0 |
| β | In1 | 6c | 0 | 0 | 0.4022 |
| | Se1 | 6c | 0 | 0 | 0.2106 |
| | Se2 | 3a | 0 | 0 | 0 |

Tabla 4.1.2 Parámetros de celda para las fases α , β' y β del In_2Se_3 [100]

| Fase | Grupo espacial | Sistema cristalino | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α (°) | β (°) | γ (°) |
|----------|----------------|--------------------|--------|--------|--------|--------------|-------------|--------------|
| α | R3m | Romboédrica | 4.0286 | 4.0286 | 28.731 | 90 | 90 | 90 |
| β' | C2/m | Monoclínica | 6.8268 | 3.9731 | 9.3940 | 90 | 103.30 | 90 |
| β | R-3m | Romboédrica | 3.8680 | 3.8680 | 26.388 | 90 | 90 | 90 |

En primer lugar, es usado el software libre de representación y análisis electrónico y estructural VESTA [157] para obtener parámetros estructurales. Los archivos usados son de extensión .CIF, generados por los cálculos. VESTA dispone de varias herramientas de visualización para analizar la estructura; permite graficar poliedros alrededor de un átomo específico y estudiar su entorno (distancia con sus átomos vecinos, índice de coordinación, entre otros), tal como fue graficado en el punto 1.3.1. Para el caso del In_2Se_3 , se analizan los poliedros formados por el In y Se (**Figura 4.1.1**).

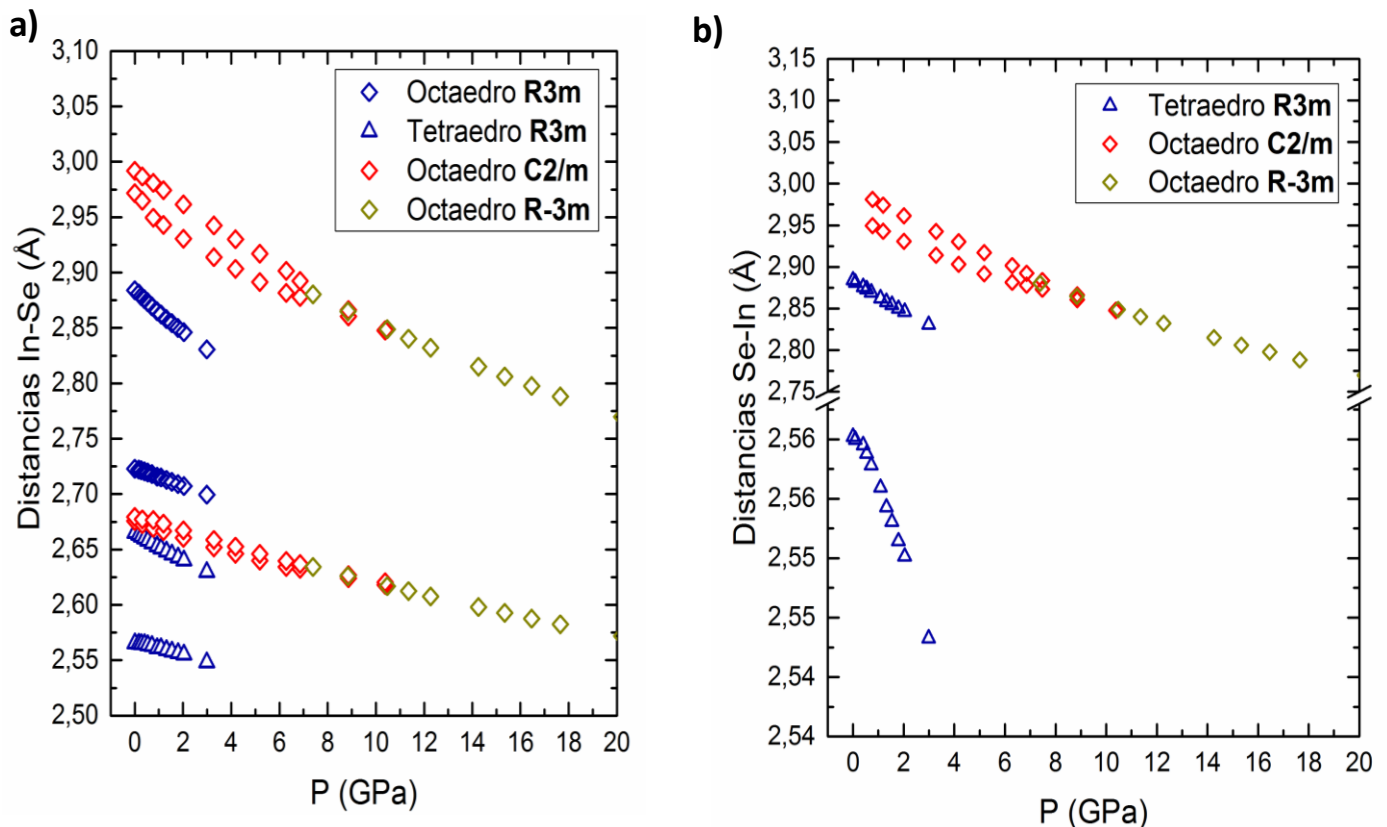


Figura 4.1.1 Distancias interatómicas a) In-Se, poliedros de In b) Se-In, poliedros de Se

En vista al poliedro centrado en el In (**Figura 4.1.1 a**)), la transición de la R3m a la C2/m es de primer orden debido al salto en las distancias; seguidamente y en torno de 10 GPa, la transición de la C2/m a la R-3m es observada, siendo cambios suaves en las distancias interatómicas, una transición de 2º orden. Tales transiciones son vistas también en el poliedro centrado en el Se (**Figura 4.1.1 b**)).

En la R3m se tiene dos tipos de poliedros de In, octaedros con distancias iguales 3 a 3 y tetraedros 3 iguales y 1 desigual, tetraedros que se transforman a octaedros en la C2/m con 2 distancias desiguales y el resto iguales 2 a 2. Dichos octaedros pasan en la R3m a distancias iguales 3 a 3. Centrado en el Se, el tetraedro de la R3m pasa a ser un octaedro en la C2/m, cuyas distancias pasan las 6 a ser iguales en la R-3m. La **Tabla 4.1.3** muestra numéricamente dichas distancias a modo de ejemplo.

Tabla 4.1.3 Distancias interatómicas para las fases α , β' y β en poliedros de In y Se. Valores calculados a presiones de 0.40 GPa¹, 2.02 GPa² y 14.26 GPa³

| Distancia interatómica (Å) | Octaedro R3m ¹ | Tetraedro R3m ¹ | Octaedro C2/m ² | Octaedro R-3m ³ |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| In1-Se1 | 2.72038 (3) | | 2.66066 (1) | 2.59801 (3) |
| | | | 2.66742 (2) | 2.81508 (3) |
| In1-Se2 | 2.87594 (3) | | 2.93069 (1) | |
| | | | 2.96148 (2) | |
| In2-Se2 | | 2.56450 (1) | | |
| In2-Se3 | | 2.66011 (3) | | |
| Se1-In1 | | | | 2.81508 (6) |
| Se2-In1 | | 2.87594 (3) | 2.93069 (2) | |
| | | | 2.96148 (4) | |
| Se2-In2 | | 2.56450 (1) | | |

La transición C2/m \rightarrow R-3m es visible además graficando el índice de coordinación de ambos poliedros, tal como se refleja en la **Figura 4.1.2**.

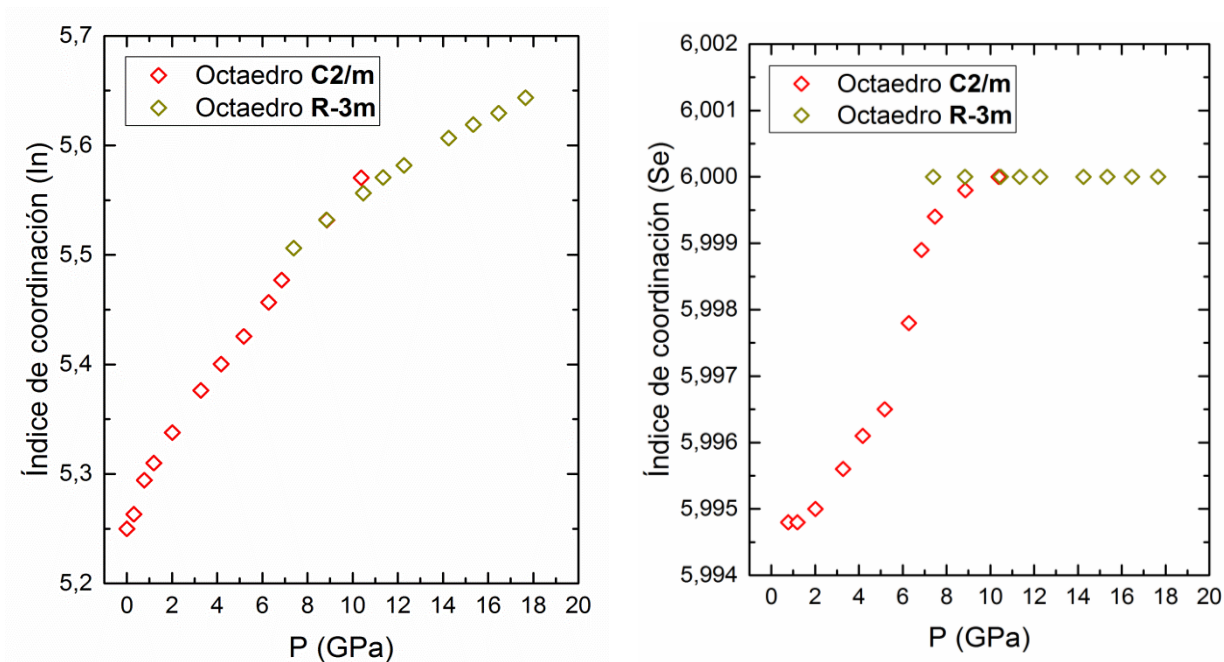


Figura 4.1.2 Índices de coordinación a) poliedros de In, b) poliedros de Se

Mientras que en el poliedro de In el índice de coordinación varía ligeramente tasa de cambio de la C2/m a la R-3m, en el poliedro de Se el octaedro se regulariza por completo. Tal completa regularización es característica de otros compuestos con grupo espacial R-3m, aportando una característica más para aquellos propuestos como aislantes topológicos con dicho grupo espacial.

Fruto de los cálculos se muestra además la **Figura 4.1.3**, donde es graficada E-V, que permite ver la estabilidad de una fase en términos energéticos en función del volumen. A partir de un volumen de 130 Å, tanto la C2/m y la R-3m van de la mano para el resto de volúmenes tabulados. No obstante, en la figura insertada con aumento se observa una estabilidad algo superior de la C2/m sobre la R-3m.

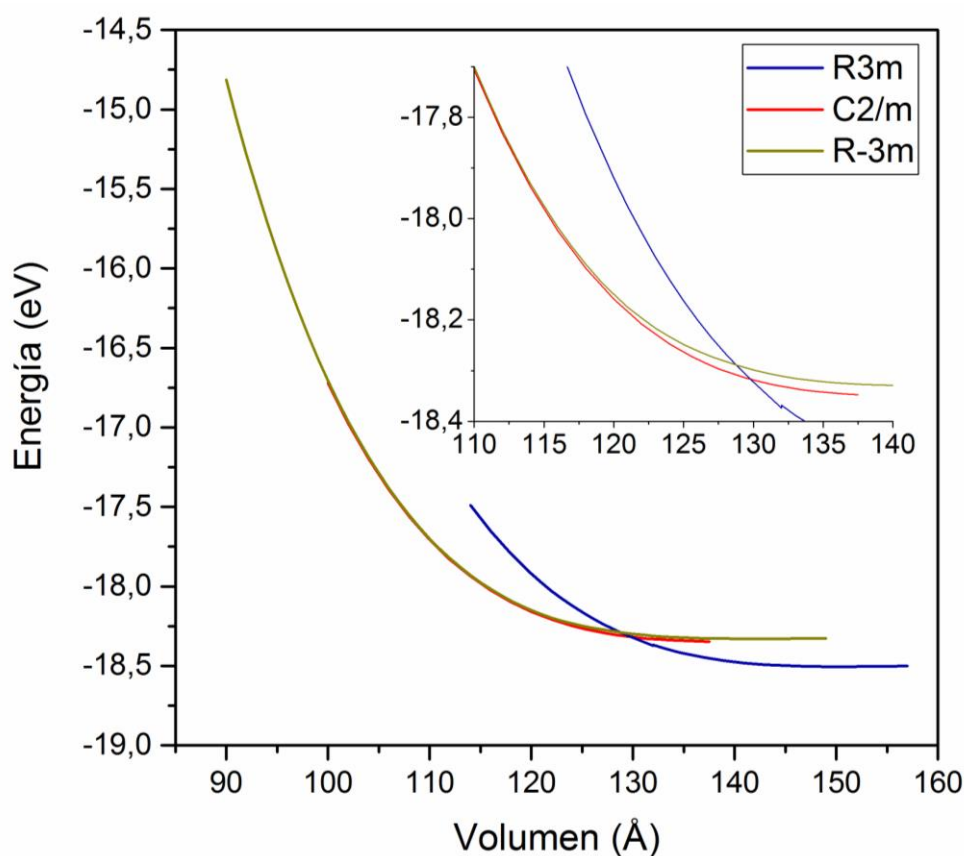


Figura 4.1.3 E-V para las fases del In₂Se₃

A la vista de los cálculos teóricos, es certera la transición de fase propuesta como R3m → C2/m → R-3m, al contrario de lo reportado por Rasmussen [104] y Ke et al. [105], quienes no disponían de cálculos *ab initio*. En especial, el mecanismo de transición propuesto por Ke de la R3m a la R-3m no es consistente con lo mostrado en la **Figura 4.1.1** y **Figura 4.1.2.**, ya que propone que es un deslizamiento de planos lo que diferencia a ambas estructuras. Esto no es posible porque claramente hay un salto en las distancias interatómicas y un cambio en cómo se coordinan los átomos, cambio que permite la transición a la C2/m para después de forma paulatina transitar a la R-3m.

La secuencia propuesta es similar a la reportada por Zhao [100], por otro lado, la transición a la R-3m no sería a 5 GPa sino más tardía, concretamente en torno a 10 GPa.

4.2 Espectroscopia Raman

En cuanto a la espectroscopia Raman, se realizaron dos experiencias, haciendo uso del láser rojo en primera instancia. El uso del láser rojo no permitía obtener buena resolución para los modos de menor frecuencia; fue entonces que se decidió usar el láser verde para mejorar el aspecto y calidad de los espectros. Además, salvo la medida a presión ambiente, las demás fueron realizadas con filtro, evitando así quemar la muestra.

Junto con las posiciones atómicas y el grupo espacial de cada fase (**Tabla 4.1.4** y **Tabla 4.1.5**), los fonones activos Raman en el centro de la zona de Brillouin son obtenidos de la base de datos Bilbao Crystallographic Server [158], mostrados en la **Tabla 4.2.1**. En particular, los fonones Raman en la R3m coinciden con los IR.

Tabla 4.2.1 Fonones activos Raman en el centro de zona de Brillouin

| R3m | C2/m | R-3m |
|----------------------|------------------------|---------------------------|
| $\Gamma = 4A_1 + 4E$ | $\Gamma = 4A_g + 2B_g$ | $\Gamma = 2A_{1g} + 2E_g$ |

Fuera de la celda fue medido el espectro Raman, permitiendo corroborar la fase existente en la muestra suministrada por Alfa Aesar [146]. La **Figura 4.2.1** presenta el espectro medido a presión ambiente; ajustando a funciones Voight, se tiene con excelente ajuste (ajustes de picos individuales y de forma colectiva) los fonones correspondientes a la R3m, salvo el modo E^1 por ser de muy baja frecuencia.

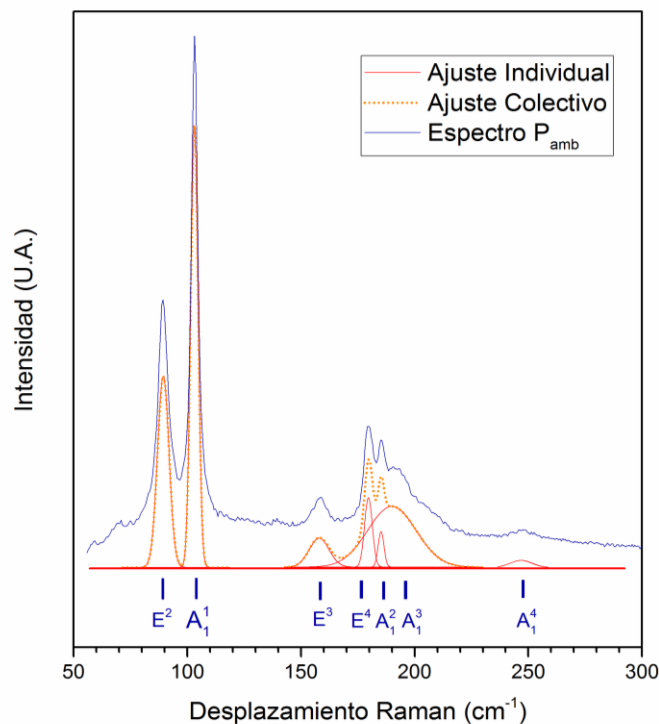


Figura 4.2.1 Espectro Raman a presión ambiente del In₂Se₃ proporcionado por Alfa Aesar [146]

Realizada la medida a presión ambiente, se subió gradualmente en incrementos de 1 GPa, aproximadamente, hasta llegados a unos 20 GPa. Primeramente, se apilaron espectros representativos del experimento (**Figura 4.2.2 a**). A 0.9 GPa todavía persiste la fase R3m si bien el pico indicado con asterisco está surgiendo es un nuevo modo procedente de la C2/m. Ya para valores superiores en presión, la C2/m es claramente visible sin ningún modo de la R3m. En el intervalo de presiones de 3.8-9.8 GPa se han identificado los modos de la C2/m, inclusive los dobles a baja frecuencia, A_g^1 y B_g^1 (entre 5.3 y 9.8 GPA empiezan a ser visibles al moverse en presión con coeficiente positivo), y los de frecuencia intermedia dobles también, A_g^3 y B_g^2 .

Observando la **Figura 4.2.2 b**), tanto los fonones experimentales como los calculados son representados, la transición R3m→C2/m está definida absolutamente por pasar de 7 a 5 fonones cerca de los 0.9 GPa, mientras que la transición a la C2/m→R-3m es sostenida con la presión, además de los fonones dobles A_g^1 y B_g^1 , A_g^3 y B_g^2 persistentes hasta una presión cercana a 11 GPa.

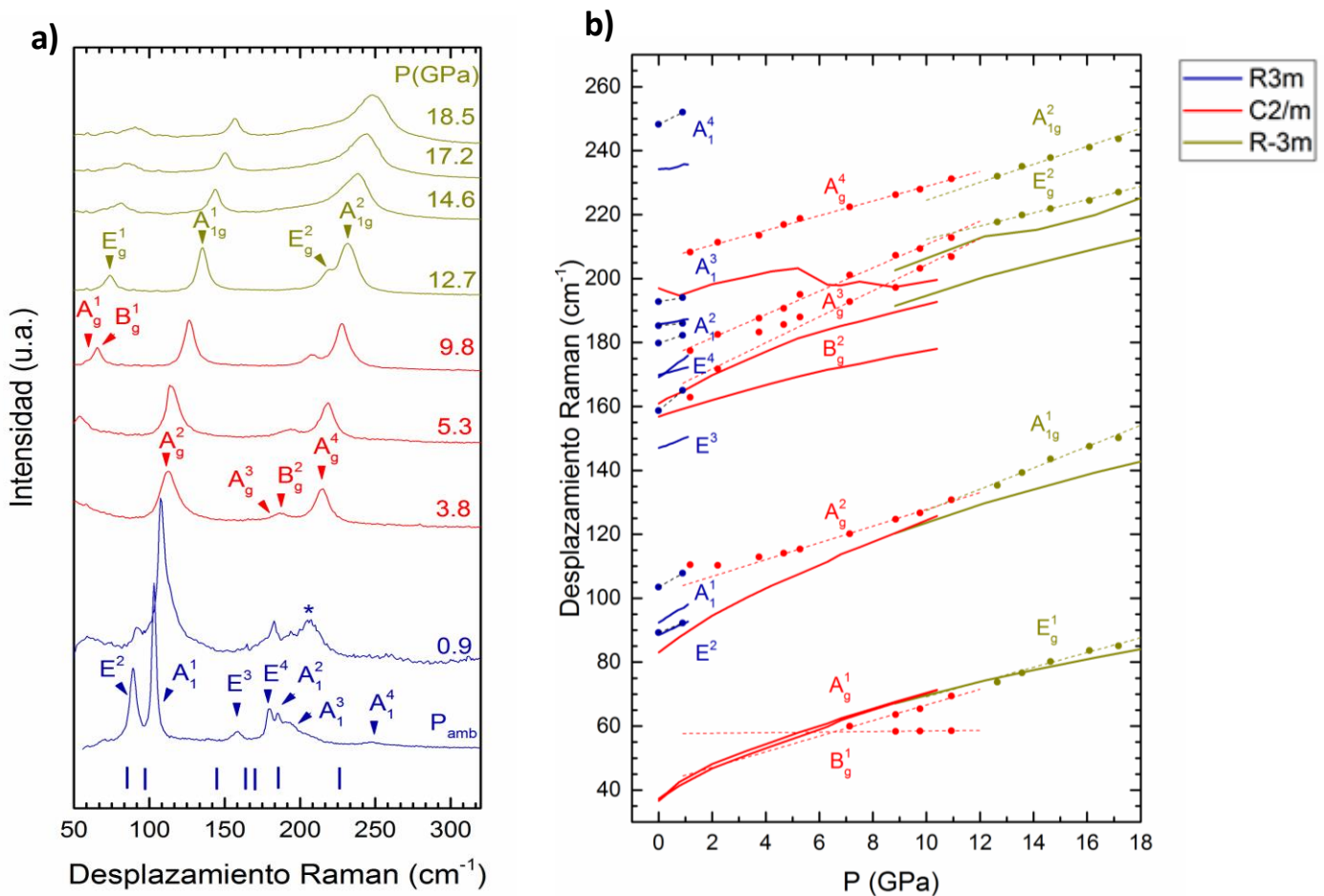


Figura 4.2.2. a) Apilamiento de espectros Raman, b) fonones teóricos (líneas continuas) y experimentales (puntos enteros y ajustes en línea discontinua)

Siguiendo en la línea de la **Figura 4.2.2**, es necesario tabular los coeficientes de presión de cada fonón para cada fase, permitiendo la correlación entre fonones experimentales y teóricos. Los

ajustes siguen una expresión lineal tipo $\omega = \omega_0 + a_1(P - P_0)$, donde P_0 es 0 para la fase de partida y la presión de transición para las fases de alta presión.

Tabla 4.2.2 Coeficientes de presión para la fase R3m experimentales y teóricos ($P_0 = 0$ GPa)

| Modo | <i>Ab initio</i> | | Experimental | |
|-----------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|
| | ω_0 (cm ⁻¹) | a_1 (cm ⁻¹ GPa ⁻¹) | ω_0 (cm ⁻¹) | a_1 (cm ⁻¹ GPa ⁻¹) |
| E ¹ | 22,094 | 2,287 | | ¹ |
| E ² | 88,398 | 4,120 | 89,250 | 3,278 |
| A ₁ ¹ | 92,495 | 5,036 | 103,510 | 4,767 |
| E ³ | 146,957 | 3,186 | 158,660 | 7,044 ² |
| E ⁴ | 169,990 | 2,736 | 179,780 | 2,800 |
| A ₁ ² | 169,120 | 6,257 | 185,280 | 0,800 ³ |
| A ₁ ³ | 185,677 | 1,453 | 192,800 | 1,333 |
| A ₁ ⁴ | 233,994 | 1,547 | 248,200 | 4,222 ¹ |

Tabla 4.2.3 Coeficientes de presión para la fase C2/m experimentales y teóricos ($P_0 = 0.9$ GPa)

| Modo | <i>Ab initio</i> | | Experimental | |
|-----------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|
| | ω_0 (cm ⁻¹) | a_1 (cm ⁻¹ GPa ⁻¹) | ω_0 (cm ⁻¹) | a_1 (cm ⁻¹ GPa ⁻¹) |
| B _g ¹ | 41,635 | 3,284 | 57,621 | 0,089 ⁴ |
| A _g ¹ | 42,708 | 3,223 | 44,300 | 2,439 |
| A _g ² | 88,609 | 4,090 | 103,351 | 2,673 |
| B _g ² | 159,436 | 2,089 | 175,425 | 2,739 |
| A _g ³ | 165,564 | 3,142 | 177,312 | 3,643 |
| A _g ⁴ | 197,726 | 0,247 | 207,817 | 2,304 |

Para determinar la correlación entre los fonones experimentales y teóricos, es necesario comparar el término de ajuste a_1 y no ω_0 , pues los cálculos pueden estar sobre o subestimados ω_0 puede estar por encima o por debajo de lo debido. Algunos modos, a la vista de la **Tabla 4.2.2** y **Tabla 4.2.3**, no tienen una buena correlación con sus homólogos teóricos, si bien han sido indicados a pie de página el motivo, inherentes a la técnica. Es reseñable, por otro lado, el efecto anómalo del fonón A_g⁴ calculado, si bien experimentalmente tiene un comportamiento normal.

¹ Fonón de baja frecuencia

² Poca intensidad

³ Agrupado con otros fonones

⁴ Cerca del filtro

Recurriendo a los cálculos *ab initio* y haciendo uso del software libre Jmol [159], pueden ser simulados los modos de vibración, permitiendo discernir el origen de tal anomalía (**Figura 4.2.3**)

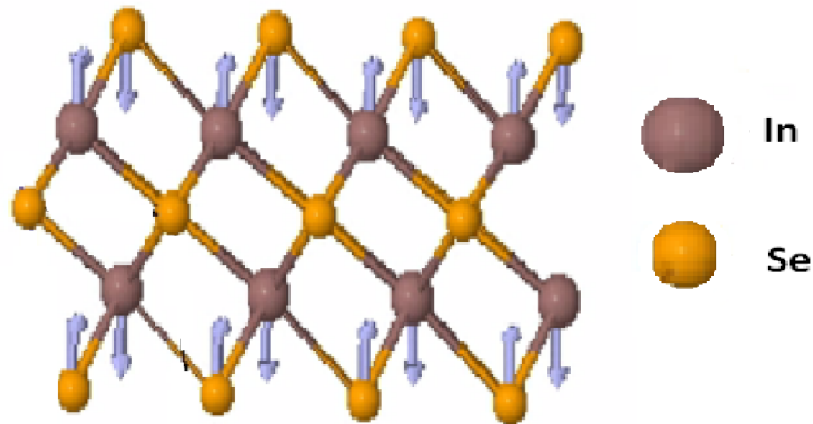


Figura 4.2.3 Modo de vibración A_g^4 de la C2/m

Como se puede ver, mientras que la capa intermedia de Se permanece inmóvil durante la vibración, las capas superiores e inferiores de In y Se se mueven en tracción/compresión, alternativamente. Puestos que en el intervalo de 5-10 GPa es dada tal efecto anómalo y coincide con el rango de presión de la transición C2/m \rightarrow R-3m, la transición de los poliedros de Se a octaedros regulares no pueda ser correctamente evaluado a nivel de cálculo; este modo podría ser el tipo de mecanismo que induce a transitar a la R-3m en presión, en vista que el movimiento tracción/compresión de las capas superiores e inferiores facilite regularizarlo.

En cuanto a coeficientes de presión se refiere de la R-3m, se muestran en la **Tabla 4.2.4** existiendo una buena correlación entre los fonones experimentales y teóricos.

Tabla 4.2.4 Coeficientes de presión para la fase R-3m experimentales y teóricos ($P_0 = 10$ GPa)

| Modo | <i>Ab initio</i> | | Experimental | |
|------------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|
| | ω_0 (cm ⁻¹) | a_1 (cm ⁻¹ GPa ⁻¹) | ω_0 (cm ⁻¹) | a_1 (cm ⁻¹ GPa ⁻¹) |
| E_g^1 | 71,433 | 1,532 | 69,695 | 2,165 |
| A_{1g}^1 | 126,550 | 1,967 | 127,770 | 3,339 |
| E_g^2 | 197,020 | 1,906 | 212,830 | 1,922 |
| A_{1g}^2 | 206,180 | 2,276 | 225,390 | 2,634 |

Se registró el ancho del pico a altura media *FWHM* (*Full Width at Half Maximum*) del modo A_g^2 de la C2/m, el cual pasa a ser el A_{1g}^1 (**Figura 4.2.4**). Como puede observarse, el ancho del fonón A_g^2 estabiliza su *FWHM* llegados los 10 GPa, momento que se hace constante, muestra de la aparición del modo A_{1g}^1 de la R-3m.

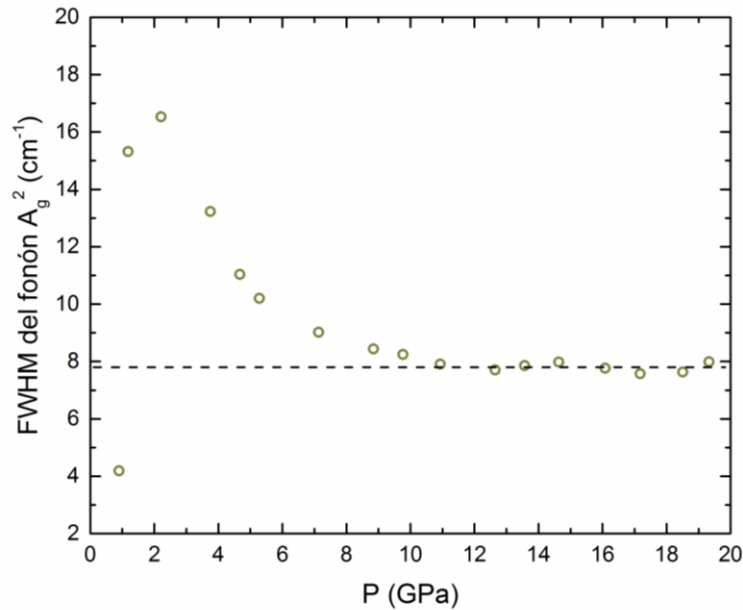


Figura 4.2.4 Seguimiento del *FWHM* en función de la presión del modo A_g^2 (C2/m) al A_{1g}^1 (R-3m)

Estos modos están involucrados íntimamente con la regularización de poliedros centrados en Se, en como los modos mantienen a la capa central de Se fija mientras, bien en el A_g^2 las capas superiores e inferiores se mueven a tracción (**Figura 4.2.5 a**) mientras que en el A_{1g}^1 tales capas vibran a compresión (**Figura 4.2.5 b**). Dicho cambio en la forma de vibrar puede asimilarse a la regularización del poliedro Se en el R-3m, permitiendo vibrar a compresión más factiblemente que a tracción como en la C2/m a esa frecuencia, modo que permita llegar a regularizar el poliedro de Se en la R-3m. Tanto el modo A_g^2 como el A_{1g}^1 inducen a concluir que en el mecanismo de transición C2/m→R-3m es demostrable vía el poliedro de Se y los fonones implicados con este.

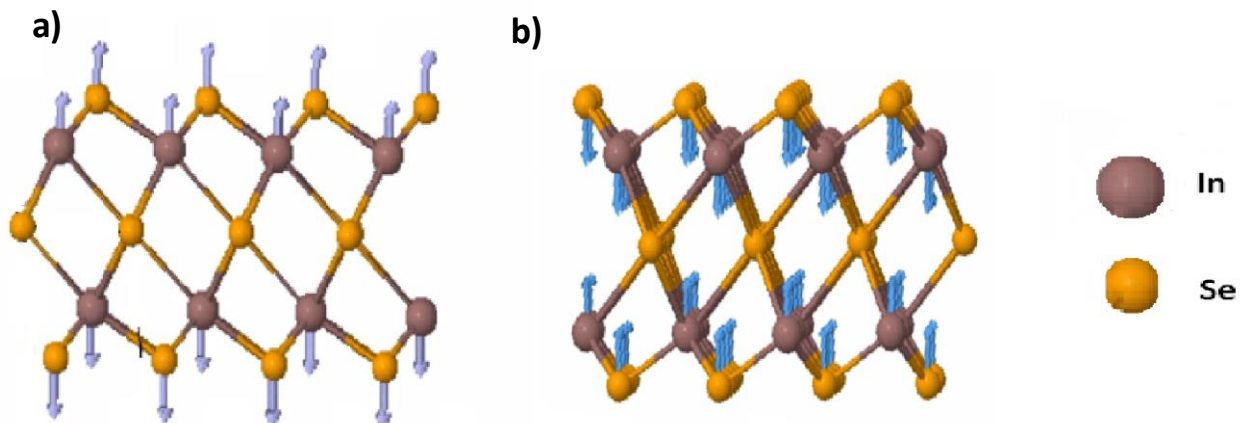


Figura 4.2.5 Modo de vibración a) A_g^2 (C2/m), b) A_{1g}^1 (R-3m)

Realizando una vista generalizada de todos los fonones Raman como IR es posible, mediante comportamientos anómalos de los mismo, reforzar el argumento de que la transición hacia la R-3m es sostenida entre 5-10 GPa. Gracias a los cálculos *ab initio*, es posible hacer tal comparativa, mostrada en la **Figura 4.2.6**.

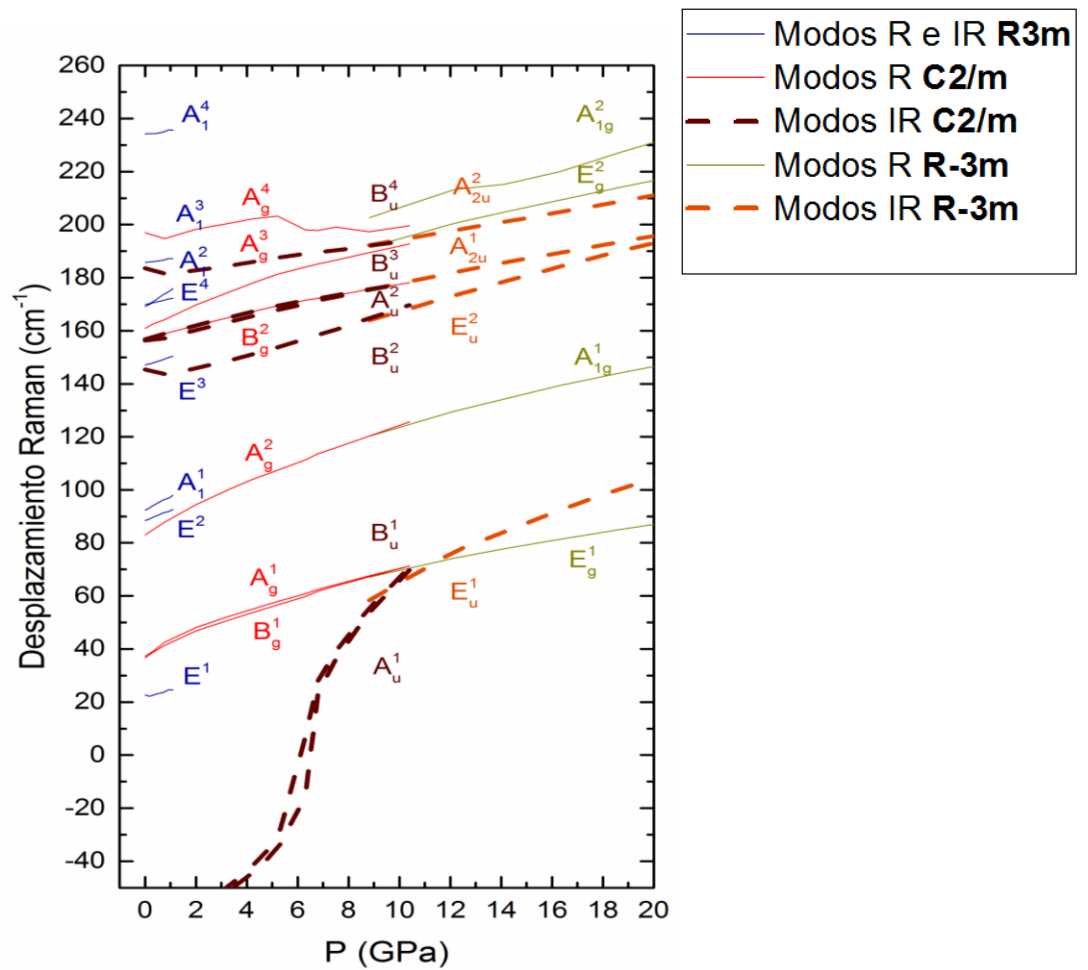


Figura 4.2.6 Comparativa modos Raman e IR

Observando dicha comparativa entre fonones Raman en IR, los modos IR E_u^2 , A_{2u}^1 y A_{2u}^2 de la R-3m parecen ser la continuación de los modos IR B_u^2 , A_u^2 , B_u^3 y B_u^4 de la C2/m. Lo mas destacable es como, también IR, los modos A_u^1 y B_u^1 crecen abruptamente de valores negativos a positivos en un margen de presión de entre 4-10 GPa, siendo continuados por el E_u^2 . Este paso de negativo a positivo un cambio en la estabilidad de la fase Tal tendencia tan acometida en los modos IR A_u^1 y B_u^1 induce a pensar que las vibraciones asociadas estén asociados a la capa central de Se; efectivamente recurriendo de nuevo a las simulaciones de Jmol, pueden verse dichos modos donde es ahora la capa central de Se se mueve en el plano mientras las capas de In se mueven perpendicular al movimiento del Se en el A_u^1 (Figura 4.2.7 a)), o en el caso del B_u^1 donde solo la capa central de Se es la que se mueve (Figura 4.2.7 b)).

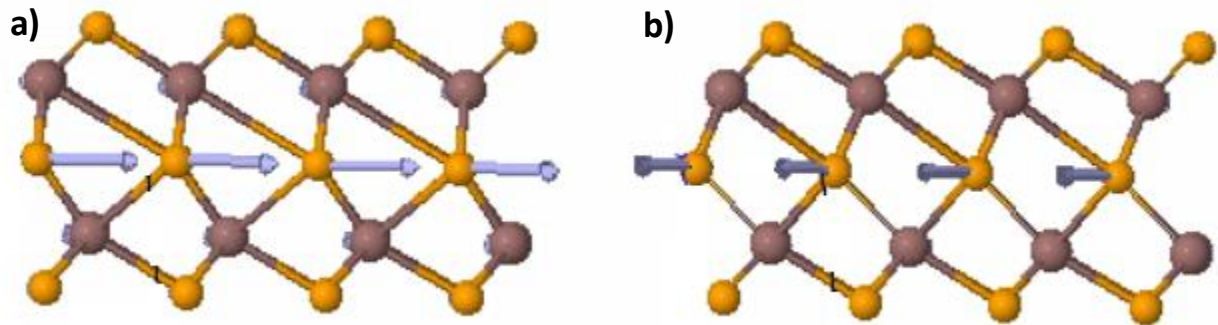


Figura 4.2.7 Modos de vibración a) A_u^1 (C2/m), b) B_u^1 (C2/m)

Con todos los argumentos expuestos, es claro que el mecanismo de transición $C2/m \rightarrow R-3m$ es un cambio paulatino (entre 5-10 GPa) y no puede ser asociado a un solo valor claro de presión de transición, de 5 GPa concretamente como afirma Zhao [100]. Sin embargo, del artículo de este mismo autor, se comprueba cómo es llevado a cabo un análisis Raman sobre espectros que, sin lugar a dudas, muestran que la muestra ha sido quemada por el láser, generando nanoclusters de Se, tal como han reportado otros autores [160-162]. La **Figura 4.2.8 a)** muestra el apilamiento de espectros Raman llevado a cabo por Zhao mientras que la **Figura 4.2.8 b)** es un claro ejemplo de como los fonones asociados a los nanoclusters de Se inducen a fonones de pendiente negativa y con un aumento en la intensidad con la presión. Por tanto, todo análisis fundamentado en tales espectros del In_2Se_3 por parte de Zhao no son invalidos; tal fonón de pendiente negativa, además, no ha sido mostrado en los fonones experimentales y teóricos del presente trabajo.

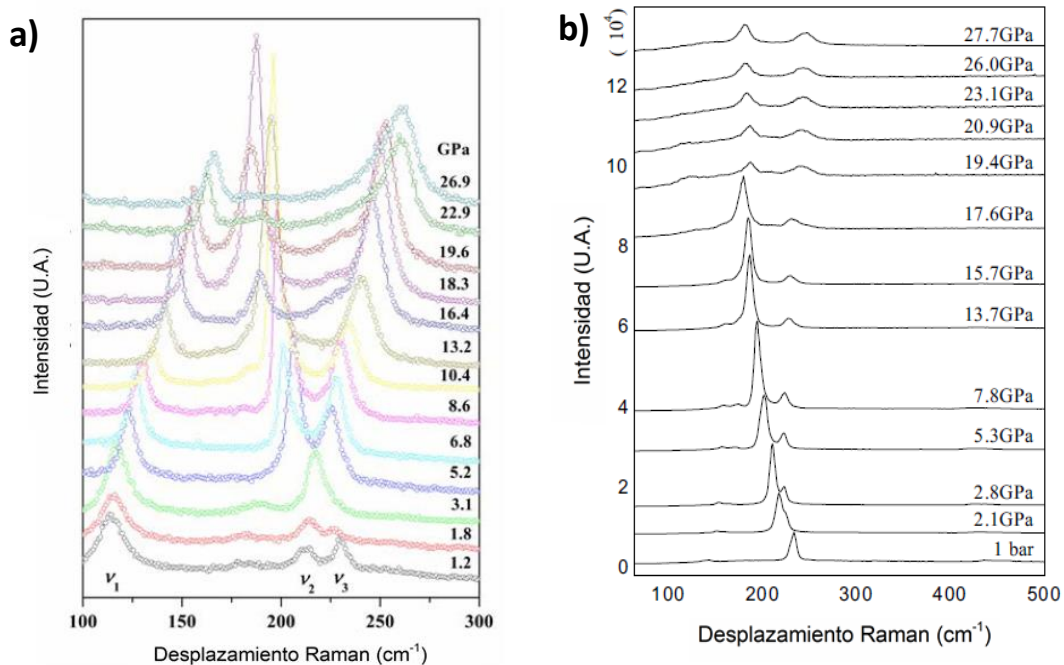


Figura 4.2.8 Apilamiento Raman a) Zhao (material suplementario) [100], b) fonón de pendiente negativa asociado los nanoclusters de Se [160]

4.3 Difracción de rayos X

Por último, en cuanto la difracción se refiere, son mostrados los difractogramas reportados por Zhao [100]. Los espectros de Zhao a 5.02 y 9.13 GPa son muy parecidos con respecto a los que él identifica como la C2/m, es decir, a las presiones de 1.81 y 4.00 GPa. Además, asemejan a que picos dobles (mostrados ampliados a la derecha de la **Figura 4.3.1**) son indicativos de esa transición de la C2/m a la R-3m, si bien tal argumento no es del todo firme.

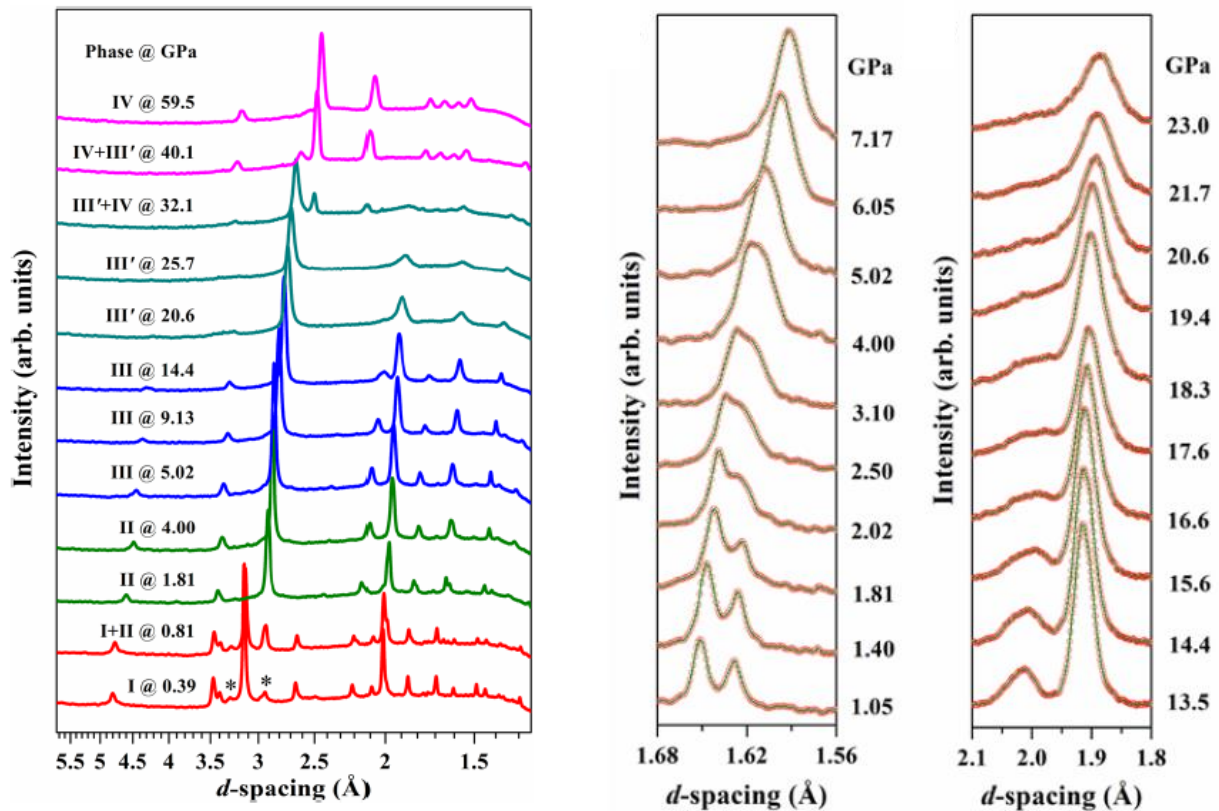


Figura 4.3.1 Difractogramas de DRX reportado por Zhao [100]

A la vista de lo obtenido por DRX en este estudio (**Figura 4.3.2**), es cierto que existen 2 picos que se hacen uno (indicado por flecha), más en favor de lo obtenido por Raman y cálculos, no es consistente. Puede observarse que en torno a un valor de $2\theta = 14^\circ$ a partir de 12 GPa un ensanchamiento del pico de difracción, el cual podría ser el que marcará la transición.

Si bien es cierto que Zhao consiguió hacer los refinamientos de las fases implicadas en las transiciones (R3m, C2/m y R-3m), no parece ser DRX una buena técnica para ver tal transición, especificando para el In₂Se₃.

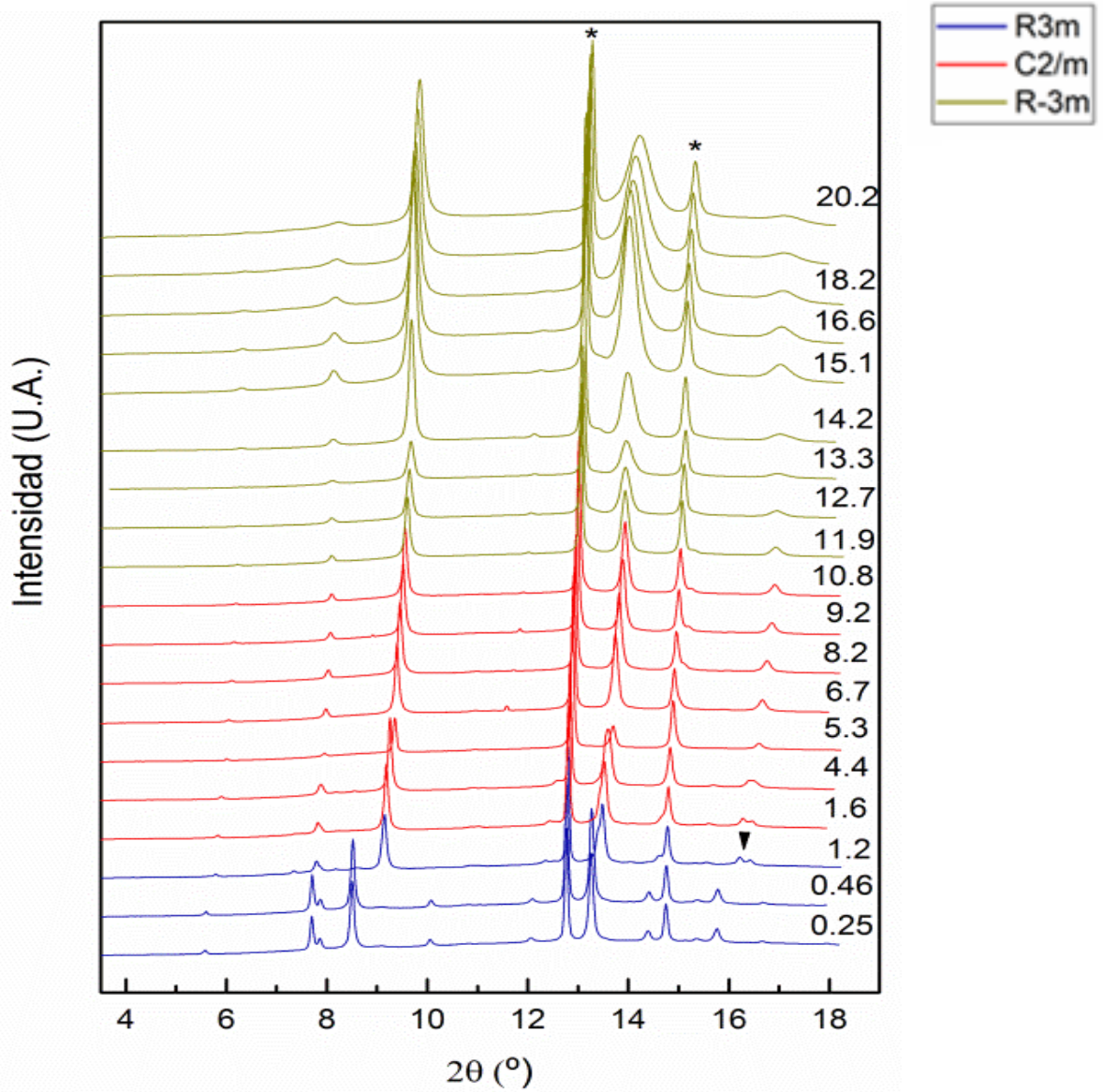


Figura 4.3.2 Difractogramas obtenidos en presión en este trabajo (* indica los picos del cobre)

5 Conclusiones

Con todo el análisis realizado, pueden concluirse la secuencia de fases para el In_2Se_3 en presión como $R3m \rightarrow C2/m$ a 0.9 GPa, respaldada no solo por espectroscopía Raman, sino por los cálculos *ab initio*, los cuales muestran un cambio de tetraedros a octaedros en la estructura laminar de la $R3m$ a $C2/m$. Tal afirmación refuta categóricamente a los reportes de Ke y Rasmussen. La segunda transición, de $C2/m$ a la $R-3m$, como tal, no tiene una presión concreta, dada la naturaleza de segundo orden y es establecida un rango de en torno 10-12 GPa, en contra de Zhao quien por difracción la estableció en 5 GPa y cuyos análisis Raman debido a que quemaron la muestra por error, no obtienen buenos resultados de dicho experimental. No obstante, este estudio pretende servir de base para aquellos autores que quieran estudiar el In_2Se_3 , aportando ideas de la sutileza en las transiciones y que, sin cálculos *ab initio*, es arduo complicado establecer transiciones y mecanismos que las expliquen.

6 Bibliografía

1. Brumfiel, G., *Star material*. *nature*, 2010. **466**(7304): p. 310.
2. Fruchart, M. and D. Carpentier, *An introduction to topological insulators*. *Comptes Rendus Physique*, 2013. **14**(9): p. 779-815.
3. Kane, C. and J. Moore, *Topological insulators*. *Physics World*, 2011. **24**(02): p. 32.
4. HyperPhysics. *Efecto Hall*. 2017 [05/06/2017]; Available from: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/magnetic/Hall.html>.
5. Fowler, A.B., et al., *Magneto-oscillatory conductance in silicon surfaces*. *Physical review letters*, 1966. **16**(20): p. 901.
6. Von Klitzing, K., *The quantized Hall effect*. *Reviews of Modern Physics*, 1986. **58**(3): p. 519.
7. Klitzing, K.v., G. Dorda, and M. Pepper, *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*. *Physical review letters*, 1980. **45**(6): p. 494-497.
8. Geim, A., *Nature Mater.* **6**, 183 (2007); AH Castro Neto, F. Guinea, NMR Peres, KS Novoselov, and AK Geim. *Rev. Mod. Phys*, 2009. **81**(1): p. 109.
9. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. *nature*, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
10. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. *Nature materials*, 2007. **6**(3): p. 183-191.
11. Kane, C.L. and E.J. Mele, *Z₂ topological order and the quantum spin Hall effect*. *Physical review letters*, 2005. **95**(14): p. 146802.
12. Kane, C.L. and E.J. Mele, *Quantum spin Hall effect in graphene*. *Physical review letters*, 2005. **95**(22): p. 226801.
13. Yao, Y., et al., *Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations*. *Physical Review B*, 2007. **75**(4): p. 041401.
14. Min, H., et al., *Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets*. *Physical Review B*, 2006. **74**(16): p. 165310.
15. König, M., et al., *The quantum spin Hall effect: theory and experiment*. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2008. **77**(3): p. 031007.
16. Kane, C.L. and E.J. Mele, *Physics. A new spin on the insulating state*. *Science (New York, NY)*, 2006. **314**(5806): p. 1692-3.
17. Maciejko, J., T.L. Hughes, and S.-C. Zhang, *The quantum spin Hall effect*. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2011. **2**(1): p. 31-53.
18. Bernevig, B.A., T.L. Hughes, and S.-C. Zhang, *Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells*. *Science*, 2006. **314**(5806): p. 1757-1761.
19. König, M., et al., *Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells*. *Science*, 2007. **318**(5851): p. 766-770.

20. Thouless, D.J., D.M. Haldane, and J.M. Kosterlitz, *Nobel Prize in Physics 2016*. CURRENT SCIENCE, 2016. **111**(8): p. 1293.
21. Qi, X.-L. and S.-C. Zhang, *The quantum spin Hall effect and topological insulators*. Physics Today, 2010. **63**(1): p. 33-38.
22. Fu, L., C.L. Kane, and E.J. Mele, *Topological insulators in three dimensions*. Physical review letters, 2007. **98**(10): p. 106803.
23. Ortmann, F., et al., *Topological Insulators: Fundamentals and Perspectives* 2015: Wiley.
24. Tahir, M., P. Vasilopoulos, and F. Peeters, *Magneto-optical transport properties of monolayer phosphorene*. Physical Review B, 2015. **92**(4): p. 045420.
25. Ezawa, M., *A topological insulator and helical zero mode in silicene under an inhomogeneous electric field*. New Journal of Physics, 2012. **14**(3): p. 033003.
26. Fu, L. and C.L. Kane, *Topological insulators with inversion symmetry*. Physical Review B, 2007. **76**(4): p. 045302.
27. Hsieh, D., et al., *A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase*. nature, 2008. **452**(7190): p. 970-974.
28. Zhang, H., et al., *Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface*. Nature Physics, 2009. **5**(6): p. 438-442.
29. Chen, Y., et al., *Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃*. Science, 2009. **325**(5937): p. 178-181.
30. Ikeda, T., et al., *Solidification processing of alloys in the pseudo-binary PbTe–Sb₂Te₃ system*. Acta Materialia, 2007. **55**(4): p. 1227-1239.
31. Muiño, R.D. and P.M. Echenique, *La doble cara del efecto fotoeléctrico*. Revista Española de Física, 2011. **19**(4).
32. Han, C., Z. Li, and S. Dou, *Recent progress in thermoelectric materials*. Chinese Science Bulletin, 2014. **59**(18): p. 2073-2091.
33. Moore, J.E., *The birth of topological insulators*. nature, 2010. **464**(7286): p. 194-198.
34. Hsieh, D., et al., *Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators*. Science, 2009. **323**(5916): p. 919-922.
35. Fu, L. and C.L. Kane, *Probing Neutral Majorana Fermion Edge Modes with Charge Transport*. Physical review letters, 2009. **102**(21): p. 216403.
36. Qi, X.-L., et al., *Inducing a magnetic monopole with topological surface states*. Science, 2009. **323**(5918): p. 1184-1187.
37. Van Herwaarden, A. and P. Sarro, *Thermal sensors based on the Seebeck effect*. Sensors and Actuators, 1986. **10**(3-4): p. 321-346.
38. Bell, L.E., *Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems*. Science, 2008. **321**(5895): p. 1457-1461.
39. Tritt, T.M. and M. Subramanian, *Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view*. MRS bulletin, 2006. **31**(03): p. 188-198.

40. Riffat, S.B. and X. Ma, *Thermoelectrics: a review of present and potential applications*. Applied Thermal Engineering, 2003. **23**(8): p. 913-935.
41. HyperPhysics. *Carnot Cycle*. 2017 [15/06/2017]; Available from: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/carnot.html>.
42. Chen, X., D. Parker, and D.J. Singh, *Importance of non-parabolic band effects in the thermoelectric properties of semiconductors*. arXiv preprint arXiv:1310.5547, 2013.
43. Gayner, C. and K.K. Kar, *Recent advances in thermoelectric materials*. Progress in Materials Science, 2016. **83**: p. 330-382.
44. Snyder, G.J. and E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nat Mater, 2008. **7**(2): p. 105-114.
45. Heremans, J.P., et al., *Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states*. Science, 2008. **321**(5888): p. 554-557.
46. Liang, W., et al., *Field-effect modulation of Seebeck coefficient in single PbSe nanowires*. Nano letters, 2009. **9**(4): p. 1689-1693.
47. Pei, Y., et al., *Low effective mass leading to high thermoelectric performance*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(7): p. 7963-7969.
48. Kittel, C., *Introduction to solid state physics* 2005: Wiley.
49. Shutoh, N. and S. Sakurada, *Thermoelectric properties of the $Ti_x (Zr_{0.5} Hf_{0.5})_{1-x} NiSn$ half-Heusler compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **389**(1): p. 204-208.
50. Takabatake, T., et al., *Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory*. Reviews of Modern Physics, 2014. **86**(2): p. 669.
51. Qi, Y., et al., *Thermoelectric devices based on one-dimensional nanostructures*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(20): p. 6110-6124.
52. Hicks, L. and M. Dresselhaus, *Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*. Physical Review B, 1993. **47**(19): p. 12727.
53. Selçuk, E., *Guided and deterministic self organization of quantum dots*. TU/e PhD thesis, ISBN, 2009: p. 978-90.
54. Vashaee, D. and A. Shakouri, *Electronic and thermoelectric transport in semiconductor and metallic superlattices*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(3): p. 1233-1245.
55. Venkatasubramanian, R., et al., *Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*. nature, 2001. **413**(6856): p. 597-602.
56. Ovik, R., et al., *A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **64**: p. 635-659.
57. Yelgel, O.C., *Thermoelectric Properties of V-VI Semiconductor Alloys and Nanocomposites*. 2013.
58. Venkatasubramanian, R., *Phonon Blocking Electron Transmitting Superlattice Structures as Advanced Thin Film Thermoelectric Materials*. Semiconductors and Semimetals, 2001. **71**: p. 175-201.

59. Poudel, B., et al., *High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys*. Science, 2008. **320**(5876): p. 634-638.
60. Yang, L., et al., *Enhanced thermoelectric performance of nanostructured Bi₂Te₃ through significant phonon scattering*. ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**(42): p. 23694-23699.
61. Pradhan, S., et al., *A simple fast microwave-assisted synthesis of thermoelectric bismuth telluride nanoparticles from homogeneous reaction-mixture*. Journal of Nanoparticle Research, 2017. **19**(2): p. 69.
62. Mùchler, L., et al., *Topological insulators and thermoelectric materials*. physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 2013. **7**(1-2): p. 91-100.
63. Tretiakov, O.A., A. Abanov, and J. Sinova, *Holey topological thermoelectrics*. Applied Physics Letters, 2011. **99**(11): p. 113110.
64. Liang, J., et al., *Maximizing the thermoelectric performance of topological insulator Bi₂Te₃ films in the few-quintuple layer regime*. Nanoscale, 2016. **8**(16): p. 8855-8862.
65. Xu, Y., *Thermoelectric effects and topological insulators*. Chinese Physics B, 2016. **25**(11): p. 117309.
66. Matsushita, S.Y., et al., *Thermoelectric properties of 3D topological insulator: Direct observation of topological surface and its gap opened states*. arXiv preprint arXiv:1703.10736, 2017.
67. Xu, Y., Z. Gan, and S.-C. Zhang, *Enhanced thermoelectric performance and anomalous Seebeck effects in topological insulators*. Physical review letters, 2014. **112**(22): p. 226801.
68. Bauer, G.E.W., E. Saitoh, and B.J. van Wees, *Spin caloritronics*. Nat Mater, 2012. **11**(5): p. 391-399.
69. Yu, H., S.D. Brechet, and J.-P. Ansermet, *Spin caloritronics, origin and outlook*. Physics Letters A, 2017. **381**(9): p. 825-837.
70. Champier, D., *Thermoelectric generators: A review of applications*. Energy Conversion and Management, 2017. **140**: p. 167-181.
71. Alam, H. and S. Ramakrishna, *A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials*. Nano Energy, 2013. **2**(2): p. 190-212.
72. Orr, B., et al., *A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes*. Applied Thermal Engineering, 2016. **101**: p. 490-495.
73. Recovery, W.H., *Technology Opportunities in the US Industry*; BCS. Inc.: Laurel, MD, USA, 2008.
74. Hendricks, T. and W.T. Choate, *Engineering scoping study of thermoelectric generator systems for industrial waste heat recovery*, 2006, Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States).
75. Choi, H.-S., S. Yun, and K.-i. Whang, *Development of a temperature-controlled car-seat system utilizing thermoelectric device*. Applied Thermal Engineering, 2007. **27**(17): p. 2841-2849.

76. Enright, R., et al., *Integrated Thermoelectric Cooling for Silicon Photonics*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2017. **6**(3): p. N3103-N3112.
77. Han, G., et al., *Indium selenides: structural characteristics, synthesis and their thermoelectric performances*. Small, 2014. **10**(14): p. 2747-2765.
78. Rhyee, J.-S., et al., *Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $In_4Se_3-\delta$ crystals*. nature, 2009. **459**(7249): p. 965-968.
79. Cui, J., et al., *Modified structures and improved thermoelectric property in Ag-added polycrystalline In_2Se_3* . Scripta Materialia, 2011. **64**(6): p. 510-512.
80. Ahn, K., et al., *Improvement in the thermoelectric performance of the crystals of halogen-substituted In_4Se_3-xH (H= F, Cl, Br, I): Effect of halogen-substitution on the thermoelectric properties in In_4Se_3-x* . Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(12): p. 5730-5736.
81. Julien, C. and M. Balkanski, *Lithium reactivity with III–VI layered compounds*. Materials Science and Engineering: B, 2003. **100**(3): p. 263-270.
82. Julien, C., A. Chevy, and D. Siapas, *Optical properties of In_2Se_3 phases*. physica status solidi (a), 1990. **118**(2): p. 553-559.
83. Groot, C.d. and J. Moodera, *Growth and characterization of a novel In_2Se_3 structure*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**(8): p. 4336-4340.
84. Popović, S., et al., *Revised and new crystal data for indium selenides*. Journal of Applied Crystallography, 1979. **12**(4): p. 416-420.
85. Rhyee, J.S., et al., *Enhancement of the Thermoelectric Figure-of-Merit in a Wide Temperature Range in $In_4Se_3-xClO_3$ Bulk Crystals*. Advanced Materials, 2011. **23**(19): p. 2191-2194.
86. Bernardi, M., M. Palummo, and J.C. Grossman, *Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials*. Nano letters, 2013. **13**(8): p. 3664-3670.
87. Kim, S., et al., *High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS_2 crystals*. Nature communications, 2012. **3**: p. 1011.
88. Huang, Y.-T., et al., *Dynamic observation of phase transformation behaviors in indium (III) selenide nanowire based phase change memory*. ACS nano, 2014. **8**(9): p. 9457-9462.
89. Debbichi, L., O. Eriksson, and S. Lebègue, *Two-dimensional indium selenides compounds: An ab initio study*. The journal of physical chemistry letters, 2015. **6**(15): p. 3098-3103.
90. Novoselov, K., et al., *2D materials and van der Waals heterostructures*. Science, 2016. **353**(6298): p. aac9439.
91. Ho, C.-H., Y.-C. Chen, and C.-C. Pan, *Structural phase transition and erasable optically memorized effect in layered γ - In_2Se_3 crystals*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(3): p. 033501.
92. Osamura, K., Y. Murakami, and Y. Tomiie, *Crystal Structures of α - and β -Indium Selenide, In_2Se_3* . Journal of the Physical Society of Japan, 1966. **21**(9): p. 1848-1848.

93. Lewandowska, R., et al., *Raman scattering in α -In₂Se₃ crystals*. Materials research bulletin, 2001. **36**(15): p. 2577-2583.
94. Ye, J., et al., *Crystal structures and phase transformation in In₂Se₃ compound semiconductor*. Japanese journal of applied physics, 1998. **37**(8R): p. 4264.
95. Zhai, T., et al., *Fabrication of high-quality In₂Se₃ nanowire arrays toward high-performance visible-light photodetectors*. ACS nano, 2010. **4**(3): p. 1596-1602.
96. Peng, H., et al., *Large anisotropy of electrical properties in layer-structured In₂Se₃ nanowires*. Nano letters, 2008. **8**(5): p. 1511-1516.
97. Manolikas, C., *New results on the phase transformations of In₂Se₃*. Journal of Solid State Chemistry, 1988. **74**(2): p. 319-328.
98. Lutz, H., et al., *Zur polymorphie des In₂Se₃*. Journal of the Less Common Metals, 1988. **143**(1): p. 83-92.
99. Rasmussen, A.M., et al., *High pressure γ -to- β phase transition in bulk and nanocrystalline In₂Se₃*. High Pressure Research, 2016. **36**(4): p. 549-556.
100. Zhao, J. and L. Yang, *Structure evolutions and metallic transitions in In₂Se₃ under high pressure*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118**(10): p. 5445-5452.
101. Jasinski, J., et al., *Crystal structure of κ -In₂Se₃*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(23): p. 4356-4358.
102. Li, Y., et al., *Thermal phase transformation of In₂Se₃ nanowires studied by in situ synchrotron radiation X-ray diffraction*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(19): p. 6944-6947.
103. Van Landuyt, J., G. Van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Phase transitions in In₂Se₃ as studied by electron microscopy and electron diffraction*. physica status solidi (a), 1975. **30**(1): p. 299-314.
104. Rasmussen, A.M., et al., *Pressure-induced phase transformation of In₂Se₃*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(6): p. 062105.
105. Ke, F., et al., *Interlayer-glide-driven isosymmetric phase transition in compressed In₂Se₃*. Applied Physics Letters, 2014. **104**(21): p. 212102.
106. Wang, Q.H., et al., *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature nanotechnology, 2012. **7**(11): p. 699-712.
107. Almeida, G., et al., *Colloidal Monolayer β -In₂Se₃ Nanosheets with High Photoresponsivity*. Journal of the American Chemical Society, 2017. **139**(8): p. 3005-3011.
108. Island, J.O., et al., *Gate controlled photocurrent generation mechanisms in high-gain In₂Se₃ phototransistors*. Nano letters, 2015. **15**(12): p. 7853-7858.
109. Peng, H., et al., *Synthesis and phase transformation of In₂Se₃ and CuInSe₂ nanowires*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(1): p. 34-35.
110. Wu, D., et al., *Thickness-Dependent Dielectric Constant of Few-Layer In₂Se₃ Nanoflakes*. Nano letters, 2015. **15**(12): p. 8136-8140.

111. Tao, X. and Y. Gu, *Crystalline–Crystalline Phase Transformation in Two-Dimensional In₂Se₃ Thin Layers*. *Nano letters*, 2013. **13**(8): p. 3501-3505.
112. Raoux, S., et al., *Phase change materials and their application to random access memory technology*. *Microelectronic Engineering*, 2008. **85**(12): p. 2330-2333.
113. Popov, A., *Two generations of phase-change memory devices: Differences and common problems*. *physica status solidi (b)*, 2009. **246**(8): p. 1837-1840.
114. Jin, B., et al., *Thermally efficient and highly scalable In₂Se₃ nanowire phase change memory*. *Journal of Applied Physics*, 2013. **113**(16): p. 164303.
115. Menéndez, J.M., *Materia a alta presión: fundamentos y aplicaciones*2011: PUBliCan - Ediciones de la Universidad de Cantabria.
116. Consolider, M. *Project Overview*. 2017 [28/06/2017]; Available from: <http://www.malta-consolider.com/MProject/MALTAproject0.htm>.
117. Yu, P.Y., *High pressure semiconductor physics: Looking toward the future on the shoulder of the past*. *physica status solidi (b)*, 2011. **248**(5): p. 1077-1082.
118. Dias, R.P. and I.F. Silvera, *Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen*. *Science*, 2017. **355**(6326): p. 715-718.
119. Sans, J.A., et al., *Ordered helium trapping and bonding in compressed arsenolite: Synthesis of As₄O₆ · 2He*. *Physical Review B*, 2016. **93**(5): p. 054102.
120. Li, X. and R. Jeanloz, *Measurement of the B1-B2 transition pressure in NaCl at high temperatures*. *Physical Review B*, 1987. **36**(1): p. 474.
121. Mao, H.-K., et al., *Recent advances in high-pressure science and technology*. *Matter and Radiation at Extremes*, 2016. **1**(1): p. 59-75.
122. Nayak, A.P., et al., *Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide*. *Nature communications*, 2014. **5**: p. 3731.
123. Nobelprize.org. *Percy W. Bridgman - Biographical*. 2014 [20 Jun 2017]; Available from: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1946/bridgman-bio.html.
124. Prelas, M.A., G. Popovici, and L.K. Bigelow, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*1997: Taylor & Francis.
125. Chervin, J., B. Canny, and M. Mancinelli, *Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells*. *International Journal of High Pressure Research*, 2001. **21**(6): p. 305-314.
126. Chijioke, A.D., et al., *The ruby pressure standard to 150 GPa*. *Journal of Applied Physics*, 2005. **98**(11): p. 114905.
127. Yen, J. and M. Nicol, *Temperature dependence of the ruby luminescence method for measuring high pressures*. *Journal of Applied Physics*, 1992. **72**(12): p. 5535-5538.
128. Miletich, R., D.R. Allan, and W.F. Kuhs, *High-pressure single-crystal techniques*. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2000. **41**(1): p. 445-519.
129. Prasad, P.N., *Introduction to biophotonics*2004: John Wiley & Sons.

130. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis* 2017: Cengage learning.
131. Ferraro, J.R., *Introductory raman spectroscopy* 2003: Academic press.
132. Krasser, W., *H. Poulet und JP Mathieu: Vibration Spectra and Symmetry of Crystals. Gordon and Breach, New York, London, Paris, 1976. 571 Seiten, Preis: £ 26.00. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1977. 81(7): p. 706-706.*
133. Franta, D., et al., *Dispersion model of two-phonon absorption: application to c-Si*. Optical Materials Express, 2014. **4**(8): p. 1641-1656.
134. Gouadec, G. and P. Colomban, *Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties*. Progress in crystal growth and characterization of materials, 2007. **53**(1): p. 1-56.
135. Colomban, P., *Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses*. Applied Physics A, 2004. **79**(2): p. 167-170.
136. Ryan, B., C. Luiz Gustavo, and N. Lukas, *Raman characterization of defects and dopants in graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015. **27**(8): p. 083002.
137. Hardis, R., et al., *Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013. **49**: p. 100-108.
138. Anthony, R. and U. Kortshagen, *Photoluminescence quantum yields of amorphous and crystalline silicon nanoparticles*. Physical Review B, 2009. **80**(11): p. 115407.
139. Ferrari, A. and J. Robertson, *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*. Physical Review B, 2001. **64**(7): p. 075414.
140. Machon, D., et al., *High-pressure study of the β -to- α transition in Ga_2O_3* . Physical Review B, 2006. **73**(9): p. 094125.
141. Dinnebier, R.E. and S.J. Billinge, *Powder diffraction: theory and practice* 2008: Royal Society of Chemistry.
142. Willardson, R.K., et al., *High Pressure Semiconductor Physics I*. Vol. 54. 1998: Academic Press.
143. Sherrill, C.D., *The born-oppenheimer approximation*. School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, 2005.
144. Gross, E.K. and R.M. Dreizler, *Density functional theory*. Vol. 337. 2013: Springer Science & Business Media.
145. Troullier, N. and J.L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Physical Review B, 1991. **43**(3): p. 1993.
146. Aesar, A. *88280 Indium(III) selenide, 99.99% (metals basis)*. Catalog Additional Inorganic Compunds 29/06/2017]; Available from: <https://www.alfa.com/es/catalog/088280/>.
147. Piermarini, G., S. Block, and J. Barnett, *Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar*. Journal of Applied Physics, 1973. **44**(12): p. 5377-5382.

148. Errandonea, D., et al., *Pressure-induced $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress*. Physica B: Condensed Matter, 2005. **355**(1): p. 116-125.
149. Syassen, K., *Ruby under pressure*. High Pressure Research, 2008. **28**(2): p. 75-126.
150. Fauth, F., et al., *The new material science powder diffraction beamline at ALBA synchrotron*. Powder Diffraction, 2013. **28**(S2): p. S360-S370.
151. Hammersley, A., et al., *Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan*. International Journal of High Pressure Research, 1996. **14**(4-6): p. 235-248.
152. Dewaele, A., P. Loubeyre, and M. Mezouar, *Equations of state of six metals above 94 GPa*. Physical Review B, 2004. **70**(9): p. 094112.
153. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
154. Mujica, A., et al., *High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds*. Reviews of Modern Physics, 2003. **75**(3): p. 863.
155. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169.
156. Blöchl, P.E., *Projector augmented-wave method*. Physical Review B, 1994. **50**(24): p. 17953.
157. Momma, K. and F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. Journal of Applied Crystallography, 2011. **44**(6): p. 1272-1276.
158. Kroumova, E., et al., *Bilbao Crystallographic Server : Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies*. Phase Transitions, 2003. **76**(1-2): p. 155-170.
159. *Jmol: un visor Java de código abierto para estructuras químicas en tres dimensiones*. Available from: <http://www.jmol.org/>
160. Liu, H., C. Jin, and Y. Zhao, *Pressure induced structural transitions in nanocrystalline grained selenium*. Physica B: Condensed Matter, 2002. **315**(1): p. 210-214.
161. Degtyareva, O., et al., *Vibrational dynamics and stability of the high-pressure chain and ring phases in S and Se*. The Journal of chemical physics, 2007. **126**(8): p. 084503.
162. Vilaplana, R., et al., *Lattice dynamics study of HgGa₂Se₄ at high pressures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(30): p. 15773-15781.