



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escuela Técnica Superior de Ingeniería del Diseño

Espectroscopia Raman del compuesto $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ bajo altas presiones

Trabajo Final de Máster

Presentado por: Marc Escrig Villalonga

Dirigido por:

Dr. D. Francisco Javier Manjón Herrera

y Dr. D. Juan Ángel Sans Tresserras

Valencia, julio de 2020

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis dos tutores, Javi y a Juan Ángel, por la oportunidad de trabajar con ellos, por toda vuestra ayuda y conocimiento, y por haber despertado en mi la pasión por la física. Habéis tenido paciencia infinita conmigo, y os lo agradeceré siempre.

Resumen

Este trabajo tiene como objetivo estudiar de forma experimental las propiedades vibracionales del compuesto $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ bajo presión, empleando una celda de yunques de diamante y la técnica de la espectroscopía Raman.

El análisis se ha realizado en un rango de 0 a 15 GPa, tanto en régimen de subida como en bajada, y los resultados obtenidos han sido comparados con los cálculos teóricos *ab initio* y con la bibliografía existente sobre el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$.

Resum

Aquest treball té com a objectiu estudiar de forma experimental les propietats vibracionals del compost $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ baix pressió, emprant una cel·la de encluses de diamants i la tècnica d'espectroscòpia Raman.

L'anàlisi s'ha realitzat en un rang de 0 a 15 GPa, tant en règim de pujada com de baixada, i els resultats obtinguts han sigut comparats amb els càlculs teòrics *ab initio* i amb la bibliografia existent sobre el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$.

Abstract

The aim of this project is to experimentally study the vibrational properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ under pressure, using a diamond anvil cell and the Raman spectroscopy technique.

The analysis has been carried out in a range from 0 to 15 GPa, on the upstroke and downstroke regime, and the results have been compared with *ab initio* theoretical calculations and literature regarding the $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ compound.

Índice

1. Introducción.
2. Metodología
 - 2.1. Acondicionamiento de la muestra. Celda de yunques de diamante
 - 2.2. Espectroscopía Raman, microespectrómetro.
3. Análisis de datos y resultados obtenidos.
 - 3.1. Plan de ensayo.
 - 3.2. Acondicionamiento de datos.
 - 3.3. Evolución del espectro Raman.
 - 3.4. Análisis de picos.
 - 3.4.1. Fijación manual de los picos.
 - 3.4.2. Seguimiento de picos.
 - 3.4.3. Filtrado de picos.
 - 3.4.3.1. Picos en el rango 0 - 150 cm^{-1} aprox.
 - 3.4.3.2. Picos en el rango 150 - 250 cm^{-1} aprox.
 - 3.4.3.3. Picos en el rango 250 - 340 cm^{-1} aprox.
 - 3.4.3.4. Picos en el rango 300 - 400 cm^{-1} aprox.
 - 3.4.3.5. Picos en el rango 400 - 600 cm^{-1} aprox.
 - 3.5. Análisis ruidos constantes.
 - 3.6. Resultados obtenidos y conclusiones del experimento.
4. Conclusiones y trabajos futuros.
5. Presupuesto.
6. Referencias.
7. Anexo 1.

Índice Figuras

Figura 1. (Arriba) Estructura cristalina del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ tetragonal a 1 atm. Las esferas grandes de color magenta representan los átomos de Bi, mientras que las esferas pequeñas de color rojo representan los átomos de O y las esferas verdes medianas representan los átomos de Se. Los átomos Bi están unidos a cuatro átomos O con enlaces cortos (líneas sólidas) y a cuatro átomos Se con enlaces largos (líneas discontinuas). Los átomos O están rodeados por cuatro átomos Bi y los átomos Se están rodeados por ocho átomos Bi. La estructura está compuesta por capas alternas de Bi_2O_2 , donde los átomos de Bi muestran coordinación cuádruple, y capas de Se atómico. (Abajo) La zona Brillouin de la celda unidad tetragonal centrada en el cuerpo con $c/a > 1$.

Figura 2. (Izquierda) Detalle del interior de una DAC. (Derecha) Medida del grosor de la junta metálica después de la indentación mediante un micrómetro de precisión.

Figura 3. (Izqda.) Espectro de luminiscencia del rubí donde se señala el pico R1 que permite medir la presión. (Drcha.) Curva (línea sólida) de desplazamiento del pico R1 del rubí que permite calibrar la presión.

Figura 4. Bomba de presión conectada a la DAC mediante un tubo capilar que conecta la bomba y una membrana hinchable en la carcasa que aloja al pistón de la DAC.

Figura 5. (Izqda.) Mecanismo del efecto Raman. (Drcha.) Diagrama de Feynman del proceso cuántico en la dispersión Raman.

Figura 6. Esquema del microespectrómetro.

Figura 7. Presión de membrana vs. Presión de celda

Figura 8. Medida con y sin fondo (*background*).

Figura 9. Espectros Raman durante la subida de presión.

Figura 10. Espectros Raman durante la bajada de presión.

Figura 11. Picos seleccionados. En verde tenemos cada uno de los picos por separado. En rojo la suma de todos ellos. En negro la medida real tomada.

Figura 12. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 0 cm^{-1} a 150 cm^{-1} aprox. Las líneas representan los cálculos teóricos, los símbolos rellenos los datos de este estudio, y los símbolos sin rellenos los de un estudio anterior [1].

Figura 13. Anchura Lorentziana del conjunto de picos p59, p11 y p35.

Figura 14. Área del conjunto de picos p59, p11 y p35.

Figura 15. Evolución de los picos p82, p21, p25, p54 y p78. Los símbolos rellenos los datos de este estudio, y los símbolos sin rellenos los de un estudio anterior [1].

Figura 16. Anchura Lorentziana de los picos en el intervalo de 120 a 180 cm^{-1} .

Figura 17. Anchura Lorentziana del conjunto de picos p9 y p10.

Figura 18. Área del conjunto de picos p9 y p10.

Figura 19. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias 150 a 250 cm^{-1} aprox. Las líneas representan los cálculos teóricos, los símbolos rellenos los datos de este estudio, y los símbolos sin rellenos los del estudio anterior [1].

Figura 20. Anchura Lorentziana de los picos de los grupos p55, p29 y p5.

Figura 21. Representación del desplazamiento Raman (símbolos con relleno) y del área del pico (símbolos sin relleno) de los grupos de picos p5 y p29.

Figura 22. Representación del desplazamiento Raman (símbolos con relleno) y del área del pico (símbolos sin relleno) de los grupos de picos p5 y p29.

Figura 23. Anchura Lorentziana de p12.

Figura 24. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 250 a 340 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

Figura 25. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 250 a 340 cm^{-1} aprox.

Figura 26. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 300 a 400 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

Figura 27. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 300 a 400 cm^{-1} aprox.

Figura 28. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 400 a 600 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

Figura 29. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 400 a 600 cm^{-1} aprox.

Figura 30. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 400 a 500 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

Figura 31. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 400 a 500 cm^{-1} aprox.

Figura 32. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 500 a 600 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

Figura 33. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 500 a 600 cm^{-1} aprox.

Figura 34. Comparativa de los picos constantes encontrados en el estudio con los datos del estudio anterior y los cálculos teóricos. Los símbolos totalmente rellenos son los valores de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1]. Las líneas continuas son los cálculos teóricos.

Figura 35. Modos activos Raman de una muestra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Las frecuencias teóricas se representan con líneas y las experimentales con símbolos. Los símbolos con relleno pertenecen a este estudio, y los que carecen de relleno a un estudio anterior [1].

Figura 36. Evolución de las intensidades de los modos Raman experimentales E_g y A_{1g} .

Índice Tablas

Tabla 1. Presiones del experimento.

Tabla 2. Frecuencias teóricas y experimentales de los modos Raman a presión ambiente del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$.

Tabla 3. Frecuencias de los modos de vibración Raman teóricos y experimentales, junto con sus coeficientes de presión a presión ambiente del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Se ha usado la ecuación $\omega(P) = \omega_0 + a \cdot P$ entre 0 y 15 GPa.

Tabla 4. Costes mano de obra

Tabla 5. Cálculo de T_h de los equipos utilizados en el experimento.

Tabla 6. Costes utilización de los equipos

Tabla 7. Costes materiales fungibles

Tabla 8. Coste final de proyecto

1. Introducción.

La física a altas presiones ha experimentado en las últimas décadas un crecimiento extraordinario. Cada vez es más común la utilización de la presión como variable termodinámica fundamental. Hitos como la transformación del grafito en diamante o la síntesis de materiales ultraduros, más duros incluso que el propio diamante, han contribuido al auge de las altas presiones, sin olvidar la expansión en campos tan importantes como las ciencias planetarias, ciencia y tecnología de materiales, química, biología, geociencia o la tecnología de alimentos.

Lo que llamamos *condiciones ambientales* son, sin duda, las condiciones menos habituales que se dan en el universo, pues casi la totalidad de la materia condensada se encuentra a presiones que sobrepasan largamente los megabares. De hecho, la presión media de la materia en el universo es de 10 GPa. Gracias a las técnicas actuales de alta presión se puede reproducir las condiciones que se producen a escala planetaria en las instalaciones de los laboratorios de investigación, acercándonos cada vez más al entendimiento del universo.

Las bases de la alta presión se asentaron durante las primeras décadas del siglo XX, cuando Percy W. Bridgman realizó un ingente número de experimentos. El hito definitivo de la alta presión en la escena científica mundial fue el desarrollo en 1959 –casi simultáneamente en el National Bureau of Standards (NBS) y en la Universidad de Chicago– del primer diseño de lo que hoy se conoce como la celda de yunques de diamante (DAC: diamond anvil cell)[2].

La excepcional dureza del diamante hace posible generar presiones de hasta varios millones de atmósferas sobre la muestra, y sus propiedades ópticas permiten la observación in situ de nuevos fenómenos a alta presión. La mayoría de estas técnicas de caracterización (estructurales, espectroscópicas, eléctricas y magnéticas, incluyendo el uso de fuentes de radiación sincrotrón y de neutrones) han sido adaptadas con éxito a diferentes configuraciones de la DAC para estudiar muestras microscópicas.

Las técnicas de altas presiones llevan aplicándose ya decenios en el campo de los materiales termoeléctricos (TMs) con el fin de encontrar nuevos compuestos más eficientes, con mayor estabilidad química y menos contaminantes que los existentes actualmente. Además, se ha encontrado una estrecha relación entre los termoeléctricos de alta eficiencia y los aislantes topológicos, los cuales están adquiriendo gran relevancia con el desarrollo de la espintrónica, magnetoelectrónica, fotoelectrónica, transistores no disipables y en el hospedaje de partículas Majorana [1].

El $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ es un material prometedor ya que es un semiconductor intrínseco de tipo n con propiedades TMs bastante buenas alrededor de 800 K, que puede ser mejorado bajo ciertas tensiones, como se predice en los cálculos de primeros principios o *ab initio* [3], o mediante el dopaje apropiado [4,5].

Los electrones del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ exhiben una alta movilidad, lo que combinado con su extraordinaria estabilidad química y su gran ancho de banda prohibida (gap) hace de este material un candidato prometedor para la realización de novedosos fenómenos cuánticos, futuros dispositivos lógicos y aplicaciones electrónicas flexibles [6,7].

A presión ambiente, el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ cristaliza en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo en forma de capas. En esta estructura, los átomos Se, O, y Bi están ubicados en las posiciones

Wyckoff 2a (0,0,0), 4d (0,1/2,1/4), y 4e (0,0,z), respectivamente. Por lo tanto, la coordenada z del átomo Bi es la única coordenada atómica libre en la estructura del material.

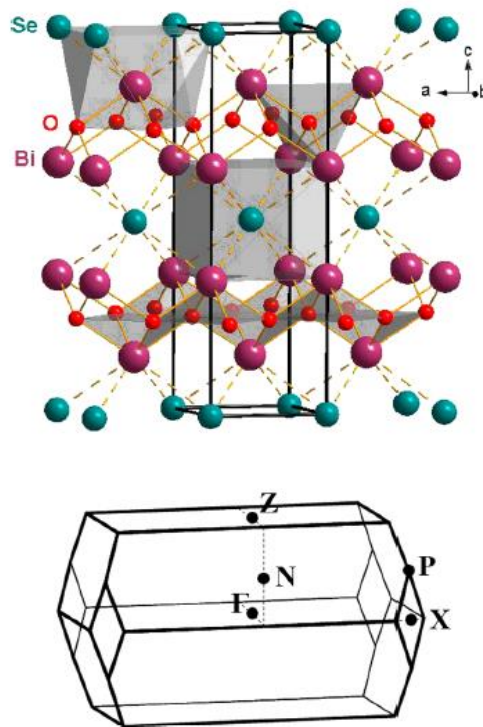


Figura 1. (Arriba) Estructura cristalina del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ tetragonal a 1 atm. Las esferas grandes de color representan los átomos de Bi, mientras que las esferas pequeñas de color rojo representan los átomos de O y las bolas verdes medianas representan los átomos de Se. Los átomos Bi están unidos a cuatro átomos O con enlaces cortos (líneas sólidas) y a cuatro átomos Se con enlaces largos (líneas discontinuas). Los átomos O están rodeados por cuatro átomos Bi y los átomos Se están rodeados por ocho átomos Bi. La estructura está compuesta por capas alternas de Bi_2O_2 , donde los átomos de Bi muestran coordinación cuádruple, y capas de Se atómico. (Abajo) La zona Brillouin de la celda unidad tetragonal centrada en el cuerpo con $c/a > 1$.

En esta estructura (Figura 1(arriba)), los átomos Bi y O forman capas de Bi_2O_2 perpendiculares a la dirección [001] donde los átomos Bi y O están coordinados en cuatro partes y forman una pirámide cuadrada con longitudes de enlace Bi-O de 2,3 Å. Por otro lado, los átomos de Se forman capas atómicas situadas entre las capas de Bi_2O_2 . Un débil enlace entre las capas atómicas de Bi_2O_2 y Se ocurre gracias a las débiles interacciones electrostáticas Bi-Se (cada átomo de Bi forma cuatro enlaces Bi-Se de manera que cada Se está coordinado 8 veces) con una longitud por encima de 3,0 Å.

En resumen, la estructura del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ se puede entender como una estructura en capas donde las capas de Bi_2O_2 y las capas atómicas de Se están enlazadas en 3D gracias a las débiles interacciones electrostáticas Bi-Se, y donde el par de electrones solitarios (LEP) de cada Bi se dirigen, perpendicularmente a las capas, hacia el centro de los cuatro átomos Se, que interactúan con cada átomo Bi. De hecho, ya que los átomos de Bi más cercanos de las diferentes capas están alineados a lo largo del eje c, sus correspondientes LEPs están enfrentados entre sí a través de la capa atómica de Se.

En experimentos previos se han analizado las propiedades estructurales, vibracionales, ópticas, elásticas y electrónicas del compuesto $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Los resultados obtenidos presentan una buena relación con los cálculos *ab initio*. En el caso de la espectroscopía Raman los resultados experimentales distan de los cálculos teóricos, que predicen algunos modos activos Raman que no son observados experimentalmente. En un estudio previo se había propuesto que estas ausencias de ciertos modos Raman podrían ser debidas al apantallamiento de ciertos fonones causado por la fuerte interacción electrón-fonón debido a la alta movilidad y concentración de los electrones en muestras altamente dopadas. Este nuevo experimento se diseñó para repetir las medidas espectroscopía Raman en muestras con una menor concentración de electrones con objeto de verificar si se podían observar los modos Raman que no se observaron en las muestras anteriores o si, por el contrario, se seguían observando las ausencias de dichos modos. En cualquier caso, la información complementaria obtenida del presente experimento permitirá ayudar a determinar las causas de las ausencias de estos modos activos Raman en ciertas condiciones.

Objetivos

- Conocer la relevancia de los estudios bajo altas presiones en el marco científico actual. Aprender las bases de la espectroscopía Raman, tanto en la teoría como en la práctica, y la utilización del microespectrómetro y el montaje de una DAC para la realización de los experimentos a altas presiones.
- Obtener información de las propiedades estructurales y vibracionales del compuesto $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ mediante la espectroscopía Raman. Estudiar su evolución bajo condiciones de alta presión tanto en subida como en bajada desde los 0 GPa hasta los 15 GPa.
- Aprender a comparar los resultados experimentales obtenidos con los obtenidos a partir de cálculos *ab initio*, asignando los modos activos Raman experimentales a su correspondiente simetría a través de las frecuencias y los coeficientes de presión. Justificar las diferencias encontradas entre los cálculos *ab initio* y los experimentos.
- Comparar los resultados obtenidos con la bibliografía existente sobre el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ con el objetivo de definir el comportamiento vibracional del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, y justificar las diferencias entre los diferentes experimentos y los cálculos *ab initio*.

2. Metodología.

A continuación, se explican los diferentes procesos y dispositivos requeridos en este experimento. Se pueden diferenciar dos partes principales: por un lado, la preparación de la muestra dentro de la celda de yunques de diamantes, y por otro el proceso de análisis mediante el microespectrómetro.

2.1. Acondicionamiento de la muestra. Celda de yunques de diamante.

En este apartado se detalla la preparación del medio y de la muestra para su posterior análisis. El objetivo es el análisis de una pequeña muestra de material a lo largo de un gradiente de presiones. Para ello se utiliza uno de los dispositivos más comúnmente utilizados en altas presiones, la DAC.

El diseño básico de una DAC (Figura 2 izqda.) consiste en dos diamantes enfrentados, entre los cuales se ubica la muestra, y que actúan simultáneamente como transmisores de la presión y como ventanas ópticas [2]. Mediante una bomba de presión se aplica un gas a la membrana que al hincharse desplaza el diamante móvil hacia el fijo, permitiendo llegar a grandes presiones en el espacio entre diamantes. El alineamiento de los yunques es uno de los pasos más importantes para el éxito de un experimento con DACs, pues de él depende la estabilidad de la celda a medida que aumenta la presión.

Para delimitar la cavidad de presión, reducir el gradiente de presión y aumentar la estabilidad de la DAC se utiliza una junta metálica (*gasket*, en inglés) entre ambos diamantes. Se trata de pequeñas planchas metálicas que soportan grandes presiones y que contienen unas diminutas perforaciones que permiten fijarlo dentro de la DAC. Tanto el material como el espesor de la junta son determinantes en el valor de la máxima presión que se desea alcanzar y debemos elegir un material cuya dureza no exceda en ningún momento la del yunque de diamante elegido, pero que tampoco sea excesivamente deformable, provocando que las puntas de los yunques entren en contacto y produciéndose de igual forma su fractura.

El primer paso en la preparación de la junta es el denominado moldeado o marcado (*indentation*, en inglés) que consiste en la creación de una depresión alineada con los yunques que sirve de referencia a la hora de construir la cavidad donde se alojará la muestra y disminuye la capacidad de deformación del metal haciéndolo más duro, y por lo tanto, más estable. Para ello se fija la junta en el interior de la DAC y se utiliza la bomba de presión para aumentar la presión lentamente dentro de la celda. En este caso, llegados a los 38 bares de presión de membrana se espera unos minutos y se desciende lentamente hasta liberar todo el helio de la membrana. Durante el proceso deben evitarse los incrementos de presión bruscos a fin de evitar imperfecciones en la junta. De esta forma, se reduce el grosor de la junta (típicamente desde 200 μm) hasta el tamaño deseado (típicamente entre 30 y 60 μm , dependiendo de la presión máxima que se pretenda alcanzar). La Figura 2 drcha. muestra el dispositivo de medida del grosor de la zona marcada por los diamantes en la junta metálica. Es de destacar que durante esta operación se produce el endurecimiento por deformación plástica del material de la junta, lo que reduce la deformación posterior esperada durante la compresión en el proceso de medida. Resulta

conveniente comprobar que los yunques se mantienen alineados correctamente tras el proceso de marcado de la junta.

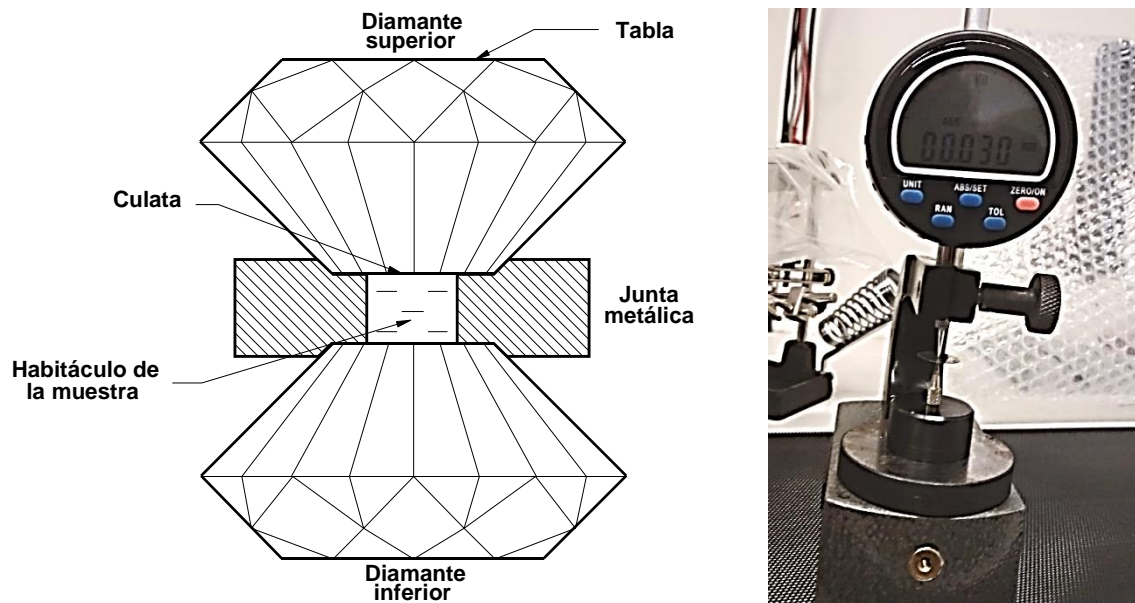


Figura 2. (Izquierda) Detalle del interior de una DAC. (Derecha) Medida del grosor de la junta metálica después de la indentación mediante un micrómetro de precisión.

A continuación, se procede a la realización del agujero en el centro de la marca de indentación, lugar que albergará la muestra del experimento (habitáculo de la muestra en la figura 2 izqda.). El tamaño del orificio depende de la presión máxima que se quiere alcanzar, del tamaño de la punta del yunque y de si se usa o no un medio hidrostático para transmitir la presión a la muestra. Normalmente, se recomienda que el diámetro del orificio se encuentre entre un tercio y la mitad del diámetro de la punta del yunque. La junta, una vez moldeada, se separa cuidadosamente de la celda (previamente hemos marcado la orientación de la junta) y se traslada a un dispositivo para su perforación. El error de desviación debe ser mínimo para conseguir una buena distribución de fuerzas en la junta, de modo que previamente este dispositivo se debe de calibrar realizando un agujero lejos de la indentación y comprobando su desviación con el microscopio.

Es indispensable que durante la perforación la junta permanezca perpendicular a la broca o al electrodo para asegurar el centrado en ambos yunques. Por otra parte, es imprescindible que el orificio quede lo más centrado posible cuando se observa desde ambos lados, pues, de lo contrario, durante el proceso de compresión, se desplazaría hacia uno de los bordes de la punta plana de los yunques. Dado el enorme gradiente de presión a través de la zona donde se encuentra el orificio, si este llegara al extremo de la punta se provocaría irremediablemente la fractura de los yunques.

El último paso es la colocación de la muestra a estudiar y un sensor de presión dentro del habitáculo en la junta. Para ello en primer lugar se limpia la junta mediante ultrasonidos para eliminar los posibles restos del mecanizado. Se sitúa la junta sobre la parte fija de la DAC con su correcta orientación y con la ayuda de unas pinzas de gran precisión se introduce la muestra en

el agujero, junto con el sensor de presión utilizado (en nuestro caso microcristales de rubí). A la hora de incluir el sensor se debe tener en cuenta que una gran cantidad puede afectar a la señal del experimento que se pretende realizar, ya que la señal del sensor puede interferir con la de la muestra, mientras que una cantidad en defecto dificulta la búsqueda de los microcristales.

En el caso particular de la DAC, el método más extendido para determinar la presión está basado en el desplazamiento que experimenta la luminiscencia del rubí (Al_2O_3 con impurezas de Cr^{3+}) al aumentar la presión. Haciendo un seguimiento del desplazamiento del centro de la banda denominada R1 (Figura 3), la presión puede determinarse a través de diversas relaciones propuestas en la literatura. Normalmente, el error en la determinación de la presión de un solo cristal de rubí es del orden de $\pm 0,5$ kbar, aunque depende del sistema espectroscópico utilizado en la medida de la luminiscencia. Existe una ventaja más para utilizar este sensor en relación con la posible pérdida de hidrostaticidad de la muestra, pues es conocido que la separación entre las bandas de luminiscencia R1 y R2, así como su anchura, dependen de las condiciones de hidrostaticidad a las que está sometido el sensor. Por tanto, un análisis espectral cuidadoso del espectro de luminiscencia del sensor aporta información muy valiosa sobre todas las condiciones de medida.

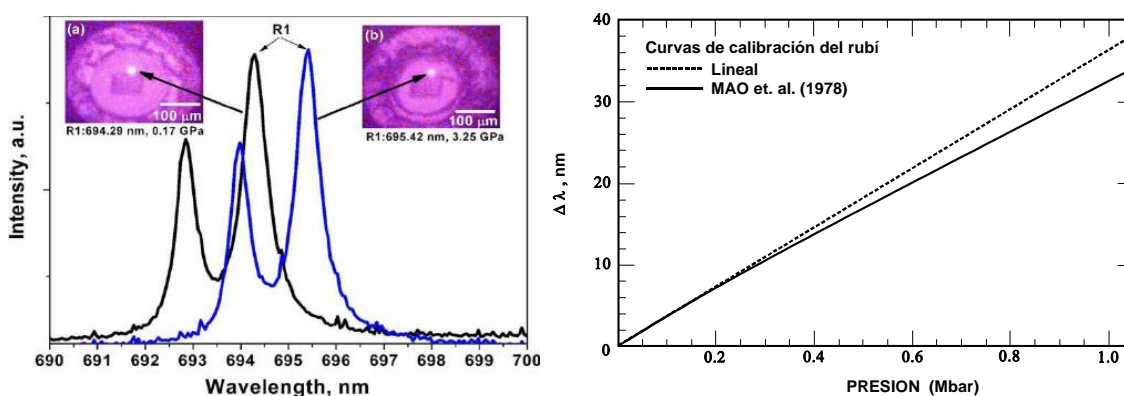


Figura 3. (Izqda.) Espectro de luminiscencia del rubí donde se señala el pico R1 que permite medir la presión. (Drcha.) Curva (línea sólida) de desplazamiento del pico R1 del rubí que permite calibrar la presión.

Una vez cargada la muestra y el sensor de presión en la cavidad de presión, se tiene que introducir en el mismo un medio (típicamente fluido) que transmita la presión de los diamantes a la muestra y al sensor. En este experimento se ha utilizado uno de los medios transmisores de presión líquidos más utilizados (una mezcla de 4:1 metanol:etanol) del cual se deposita una gota en la cavidad de la junta metálica con la ayuda de una micropipeta. Esta mezcla permite mantener condiciones cuasi-hidrostáticas por debajo de 10 GPa que se van degradando por encima de esta presión debido a que la mezcla se transforma de fluido a sólido amorfo.

Finalmente, se cierra la DAC y se conecta la membrana de la DAC a la bomba de presión, la cual permitirá el incremento de presión a lo largo del experimento. La bomba de presión (ver Figura 4) es un dispositivo que permite regular la presión que se ejerce sobre la membrana de la DAC. Está compuesta por un depósito de helio y un regulador que permite introducir o dejar salir el helio en la celda. Dispone de una pantalla que informa al usuario de la presión que tiene la membrana.



Figura 4. Bomba de presión conectada a la DAC mediante un tubo capilar que conecta la bomba y una membrana hinchable en la carcasa que aloja al pistón de la DAC.

2.2. Espectroscopía Raman. Microespectrómetro.

La espectroscopía Raman es un proceso basado en el principio de dispersión Raman que da información sobre las propiedades vibracionales de los materiales, las cuales dependen de la estructura cristalina y la composición química de los materiales. Se trata de un proceso no destructivo que puede fácilmente combinarse con otras técnicas experimentales y tecnologías de altas presiones, como la DAC, permitiendo usarla en vertientes científicas de lo más variadas.

La dispersión Raman es un proceso inelástico de la luz debido a diferentes excitaciones elementales (cuasi-excitaciones) donde se gana o se pierde energía en el proceso de dispersión. Estas excitaciones pueden ser por ejemplo los modos de vibración en una molécula (vibrones), los fonones en un cristal o los magnones en sistemas con transiciones de orden magnético [2].

El proceso consiste normalmente en la irradiación de una muestra con un haz láser monocromático con una frecuencia inicial ν_0 , normalmente en la región visible. La luz dispersada está formada por dos tipos: (i) *dispersión Rayleigh*, la mayor parte de la radiación electromagnética de salida tiene la misma frecuencia de entrada (ν_0) y (ii) *dispersión Raman*, señal muy débil ($10^{-5} - 10^{-12}$ veces la intensidad de la señal incidente) que tiene como frecuencias $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia de la excitación (vibrón, fonón, magnón) (Figura 5 izqda.). Las líneas $\nu_0 + \nu_m$ y $\nu_0 - \nu_m$ se conocen como Stokes y anti-Stokes, respectivamente. La Figura 5 drcha. ilustra la dispersión Raman en términos de estas excitaciones elementales (diagrama de Feynmann). Un fotón de frecuencia angular ω_i no puede interactuar con la red directamente; más bien interactúa con un electrón por medio de la interacción electrón-radiación (fotón) creándose en

este proceso un par electrón-hueco. Después se crea (o aniquila) un fonón de frecuencia ω mediante la interacción electrón-red y finalmente el electrón se recombina con el hueco a través de la interacción electrón-radiación creando un fotón de frecuencia ω_s [2]. En la dispersión Raman, ω_s no es igual a ω_i . Si ω_s es menor (mayor) que la frecuencia del fotón incidente ω_i , la dispersión Raman se denomina Stokes (Anti-Stokes), respectivamente.

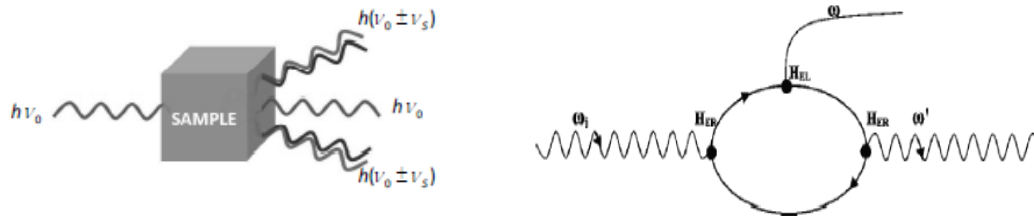


Figura 5. (Izqda.) Mecanismo del efecto Raman. (Drcha.) Diagrama de Feynman del proceso cuántico en la dispersión Raman.

El espectrofotómetro es el dispositivo que permite analizar la señal de salida una vez la luz láser ha interactuado con la muestra. La finalidad es mostrar el espectro Raman, que representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda relativo a la línea láser (en cm^{-1}) al que se produce. El dispositivo debe de transformar la señal en datos interpretables, por ello cuenta con las siguientes etapas (ver Figura 6):

- Láser. Emite el haz monocromático que incide sobre la muestra.
- Filtro interferencial que elimina líneas de plasma del haz láser.
- Juego de espejos que permiten redirigir el haz láser hacia el microscopio.
- Microscopio. Juego de lentes que permiten ver la muestra de tamaño microscópico que hay dentro de la DAC.
- DAC con la muestra a estudiar.
- Espectrómetro que discrimina la señal Rayleigh de la señal Raman, y recoge la señal Raman en la cámara CCD que transforma la señal Raman en digital.
- PC que permite recoger la señal digital y procesarla mediante software apropiado que muestra la señal Raman medida en la pantalla.

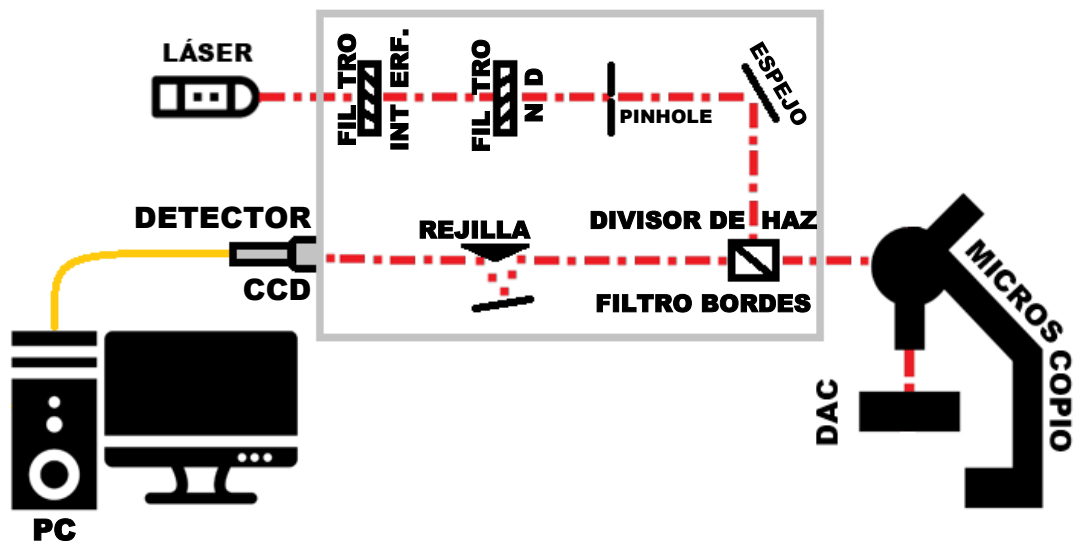


Figura 6. Esquema del microespectrómetro Raman.

Una interfaz gráfica en el PC permite al usuario ver la muestra a través del microscopio y los resultados de las medidas de espectroscopía Raman que se han adquirido. Además, el software permite la modificación de los parámetros de adquisición (ej. Tiempo de adquisición, potencia del láser, etc.) y aplicar filtros que facilitan la interpretación de los resultados. A medida que el experimento está en marcha y se muestra en pantalla la evolución del resultado, lo que permite al usuario hacer un seguimiento del mismo y finalizarlo en caso de que sea necesario.

Una vez se han hecho todas las medidas, los datos se analizan y los resultados pueden mostrarse en función de la presión y, de este modo, ver los cambios en las propiedades vibracionales que se producen en la muestra de estudio.

3. Análisis de datos y resultados obtenidos.

En este apartado se describirá el procesado de datos que se ha realizado a las medidas de la espectroscopía Raman. En primer lugar, se expone el plan de ensayo realizado, seguido de los diferentes tratamientos realizados sobre los datos. Finalmente se desarrolla el proceso de validación de los resultados obtenidos.

3.1. Plan de ensayo.

En este experimento se han realizado 32 mediciones sobre una misma muestra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, 28 de ellas en la fase de aumento de la presión y las otras 4 en la bajada de presión. En cada medida se calcula dos veces la presión interior de la celda, la primera antes de empezar el análisis espectroscópico de la muestra (P_A) y la otra al terminar la medida experimental (P_B). La media aritmética de ambos valores se tomará como el valor de la presión en el interior de la celda (P_{CELDA}).

Con el objetivo de detectar posibles errores producidos en la cavidad de presión como deformación del agujero, posible rotura del diamante... etc. durante el desarrollo del experimento se tomaron los valores de la presión de membrana (P_{MEMB}) para compararlos con los valores de presión del interior de la celda (P_{CELDA}). Se puede apreciar en la Figura 7 que los valores siguen una tendencia de histéresis tal como se esperaba. Este comportamiento se debe a la deformación plástica que sufre la junta metálica al alcanzar ciertas presiones. En la práctica este hecho se traduce en una pequeña variación de la P_{CELDA} frente a grandes cambios en la P_{MEMB} durante la subida, y viceversa en la bajada.

En la Tabla 1 se detallan los valores de presión tomados en todo el experimento para corroborar la anterior explicación.

Tabla1. Presiones del experimento

	P _A (GPa)	P _B (GPa)	P _{CELDA} (GPa)	P _{MEMBRANA} (bar)
<i>Subida de presión</i>	0.00	0.00	0.00	1.0
	0.40	0.00	0.20	6.9
	0.46	0.46	0.46	10.9
	1.26	0.99	1.13	13.7
	1.54	1.60	1.57	19.7
	1.97	2.02	2.00	22.1
	2.52	2.60	2.56	24.0
	2.97	3.11	3.04	25.8
	3.50	3.64	3.57	27.6
	4.10	4.15	4.13	28.8
	4.49	4.71	4.60	29.5
	5.32	5.36	5.34	30.7
	5.59	5.73	5.66	31.1
	6.03	6.13	6.08	31.7
	6.50	6.74	6.62	32.4
	6.93	7.24	7.09	32.5
	7.55	7.58	7.57	33.4
	8.18	8.51	8.35	34.3
	9.00	9.40	9.20	35.0
	9.60	9.69	9.65	35.2
	9.95	10.56	10.23	35.8
10.89	11.11	11.00	36.2	
11.33	11.43	11.38	36.5	
12.06	12.26	12.16	37.2	
12.61	12.97	12.79	37.5	
13.44	13.55	13.50	37.9	
13.93	14.19	14.06	38.3	
14.64	14.64	14.64	38.6	
<i>Bajada de presión</i>	14.96	15.15	15.06	39.0
	10.24	10.15	10.20	21.3
	4.07	4.02	4.05	13.8
	0.007	0.007	0.007	0.5
	0.00	0.00	0.00	1.0

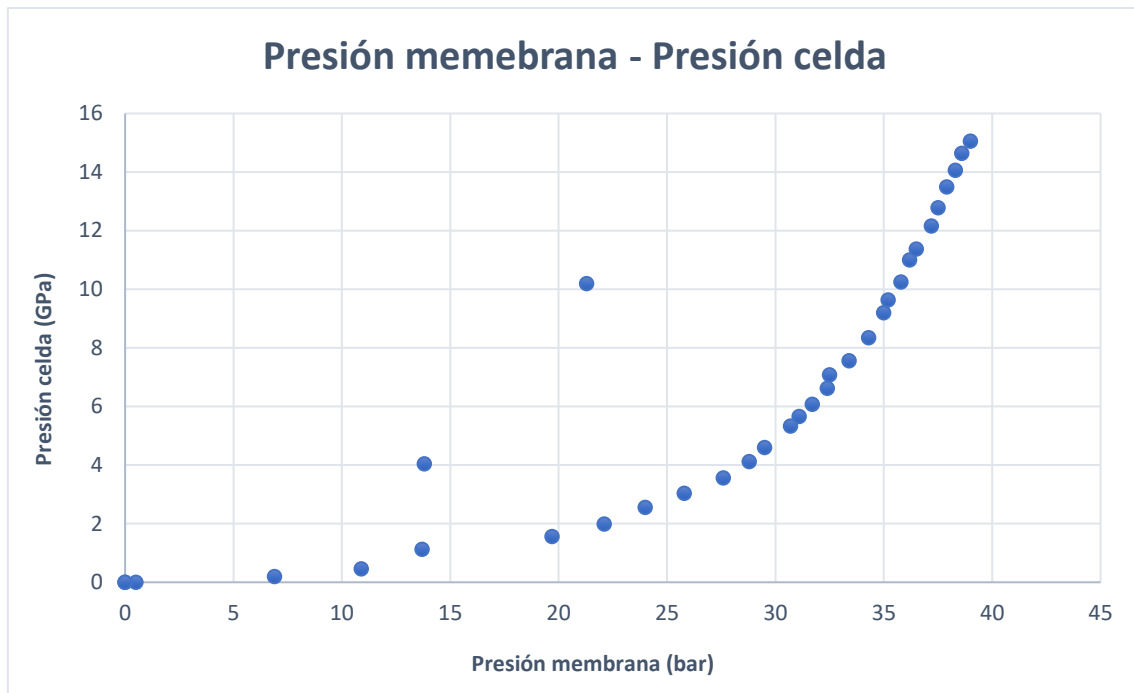


Figura 7. Presión de membrana vs. presión en el interior de la celda

3.2. Acondicionamiento de los datos.

El conjunto de datos extraídos del análisis debe corregirse y normalizarse antes de ser interpretado. Se puede dividir esta fase en dos etapas: una de corrección mediante la substracción del fondo (*background*) y la otra de normalización.

En la primera etapa se le extrae el ruido a cada una de las medidas para que este no afecte a la interpretación de los datos. El ruido puede ser provocado, por ejemplo, por pequeñas filtraciones de luz al interior del microespectrómetro durante el experimento. En la Figura 8 se ha representado una de las medidas antes y después de la substracción del fondo (*background*) para apreciar su efecto. Cabe destacar que sin esta fase algunas de las intensidades de los picos no tendrían ninguna relevancia ya que su tamaño puede ser comparable a la del ruido a altas frecuencias.

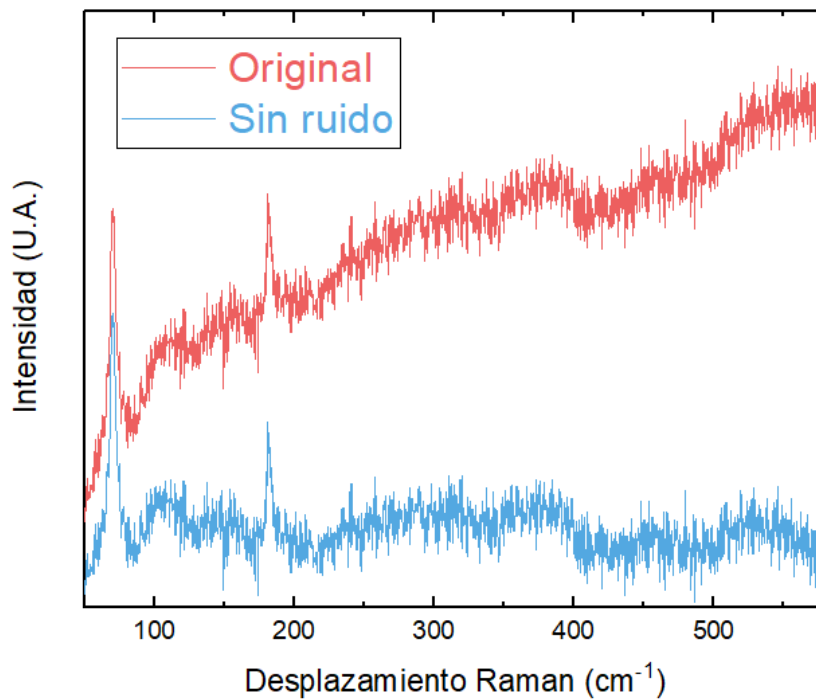


Figura 8. Medida Raman con y sin fondo (*background*).

El siguiente paso es la normalización de los datos. Esta etapa es necesaria para estandarizar todas las medidas en un mismo rango y así poder compararlas. Para ello se utiliza la siguiente fórmula en todos los valores, dónde N_x es el valor normalizado y X el conjunto de datos que forman una medida.

$$N_x = \frac{X_x - \min(X)}{\max(X) - \min(X)}$$

De este modo, todos los valores de la medida quedan comprendidos en el rango de 0 a 1 y así quedan neutralizados posibles cambios en tiempos de exposición, zonas más gruesas o más delgadas de la muestra, es decir, variaciones extrínsecas a las propiedades del material.

3.3. Evolución del espectro Raman.

Una vez normalizadas todas las medidas ya pueden ser representadas en conjunto para entender la evolución con mayor claridad.

En la Figura 9 se han volcado medidas representativas tomadas durante la subida de presión. A priori ya se pueden remarcar algunas características sobre las que se hablará más detalladamente en los siguientes apartados. Estos son los detalles más representativos del análisis:

- Doble pico a bajas frecuencias (60 cm^{-1} aprox.) que a medida que se aumenta la presión se acercan hasta formar un único pico.
- Pico a bajas frecuencias (190 cm^{-1} aprox.) que aparece a bajas presiones, desaparece en las intermedias y vuelve a aparecer a los 8 GPa o presiones superiores.
- Pico a bajas frecuencias (190 cm^{-1} aprox.) que empieza aparecer a los 13 GPa.
- Picos a bajas presiones en frecuencias altas con grandes anchuras.
- Desplazamiento de los picos hacia frecuencias más altas a medida que aumentamos la presión debido a la disminución de las distancias interatómicas que hace que los enlaces sean más fuertes y, por tanto, tengan frecuencias mayores.

Nota: la medida tomada a 1 atm pertenece al conjunto tomado durante la bajada de presión. La causa es una mala calibración del microespectrómetro en las primeras medidas que ha tenido como consecuencia el descarte de las tres primeras medidas de la subida de presión.

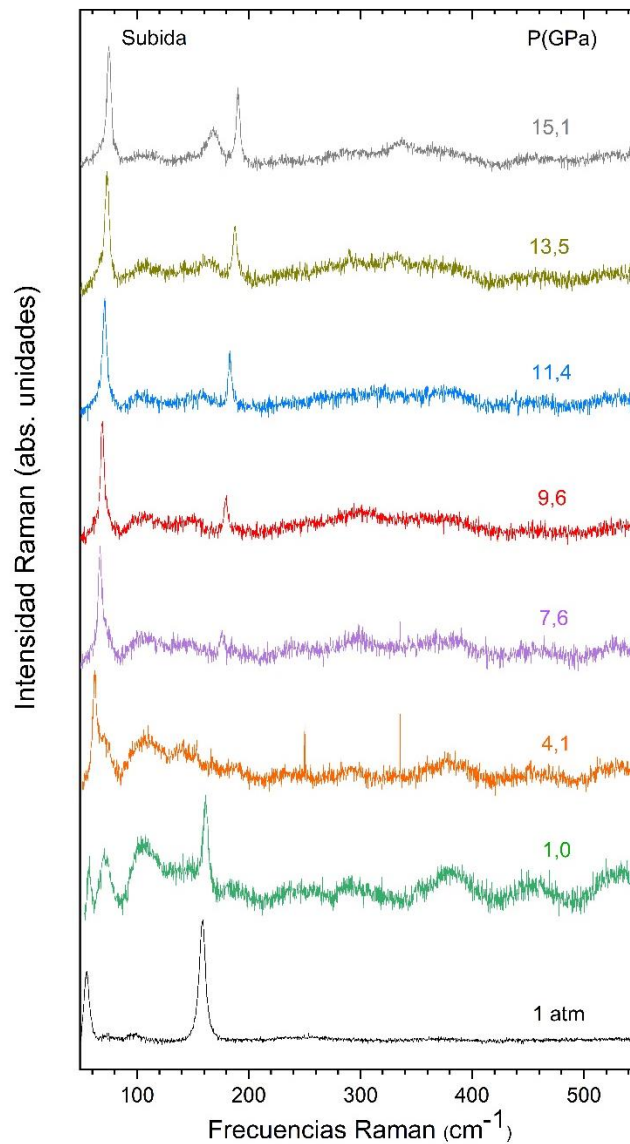


Figura 9. Espectros Raman durante la subida de presión.

En la Figura 10 se han representado los espectros Raman durante la bajada de presión. En esta fase se ha tomado un menor número de mediadas en comparación con la subida, de modo que todas ellas están plasmadas en las Figura 10. Se pueden remarcar los siguientes detalles:

- En la medida de 4 GPa se aprecia cómo el pico de bajas frecuencias (60 cm^{-1} aprox.) se vuelve a separar en dos.
- Vuelven a desaparecer los picos de 190 cm^{-1} para reaparecer otra vez a las presiones más bajas.
- Se vuelven a apreciar los picos de gran anchura a altas frecuencias en presiones bajas.

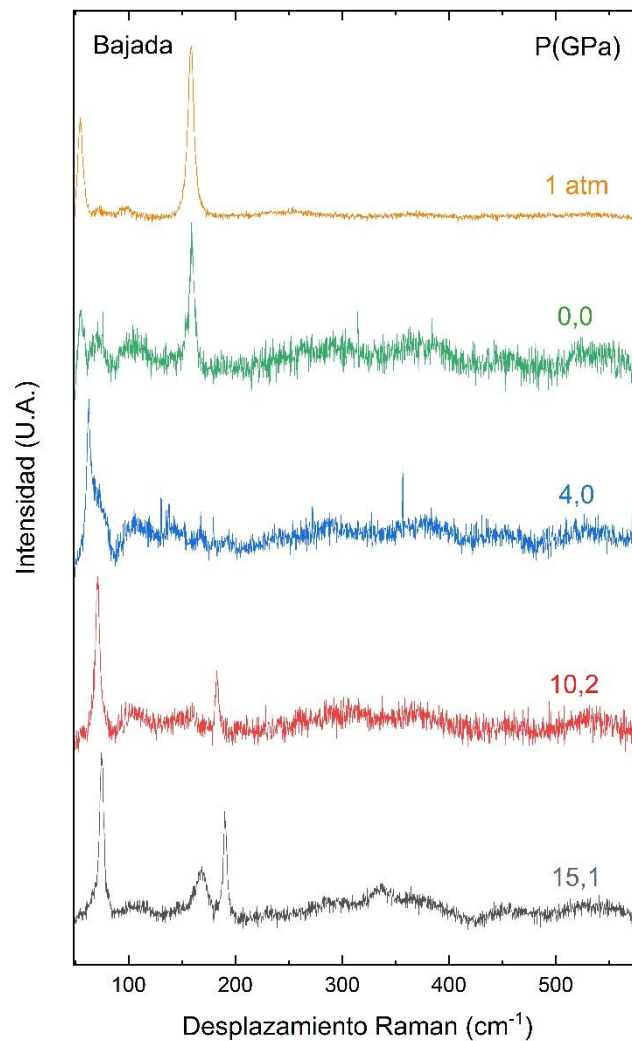


Figura 10. Espectros Raman durante la bajada de presión.

En el siguiente apartado se analizará con más detalle los picos que aparecen para determinar a qué fonones pertenecen y su relevancia en este estudio.

3.4. Análisis de picos.

En el siguiente apartado se comenta como se realiza el análisis de cada una de las medidas tomadas en el experimento. Para ello previamente se definirán los criterios utilizados para validar la información. De este modo, se diferenciará entre picos reales y ruido. Los siguientes apartados muestran el proceso seguido empezando por la búsqueda manual de los picos y terminando con la comparativa de estos con los cálculos teóricos y los anteriores estudios.

3.4.1. Fijación manual de los picos.

El primer paso es el proceso de marcar los posibles picos de la medida que se va a analizar con mayor detalle. Con el fin de perder la menor cantidad de información posible, se marca cualquier indicio de pico tal como se aprecia en la Figura 11. En la fase posterior se filtrarán para determinar si son relevantes o forman parte del ruido insertado en la medida.

Al marcar los picos se obtienen características de ellos, de las cuales cabe destacar las siguientes:

- Posición del centro del pico (frecuencia del modo Raman).
- Anchura Lorentziana del pico.
- Intensidad del pico.
- Área del pico.

Su evolución a lo largo de las diferentes presiones permite hacer el seguimiento de los picos, ver su evolución y ayuda a clasificarlos.

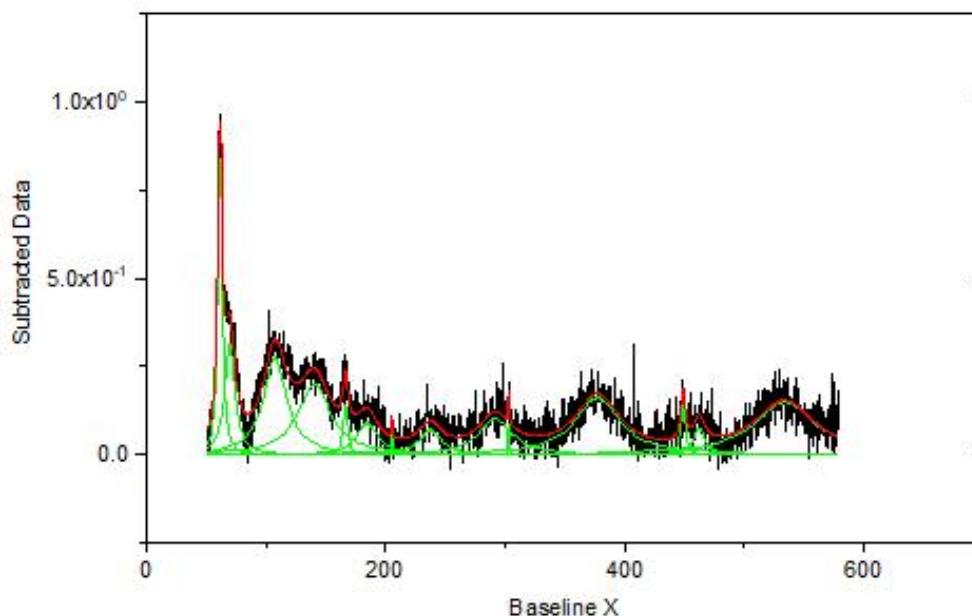


Figura 11. Picos seleccionados. En verde tenemos cada uno de los picos por separado. En rojo la suma de todos ellos. En negro la medida real tomada.

3.4.2. Seguimiento de picos.

Al mismo tiempo que se marcan los picos de cada medida estos se van etiquetando y juntando en grupos que corresponden a la evolución de un mismo pico en diferentes presiones. Es decir, se utilizarán etiquetas para marcar aquellos picos que son el mismo, pero en medidas diferentes.

Los grupos se forman con picos que tienen una frecuencia muy similar, y posteriormente se utiliza el área del pico y su anchura Lorentziana como justificación. En este experimento se han creado 86 grupos diferentes, algunos con una sola medida y otras con varias. Como veremos más adelante algunos de estos grupos pertenecen al mismo pico.

Nota: para identificar cada grupo de picos se ha creado una etiqueta que consta de una “p” seguida de un número (ej. p36).

3.4.3. Filtrado de picos.

El objetivo es eliminar tanto aquellos picos con poca área y poca anchura que no presentan continuidad en las medidas, como aquellos de grandes anchuras y estables que no evolucionan frente a cambios de presión. Ambos casos se pueden etiquetar como ruidos, el primero aleatorio y el segundo por interferencias en la toma de datos o fallos en la sustracción del fondo.

Para facilitar el filtrado se compararán los datos obtenidos con los cálculos teóricos y los estudios anteriores que se poseen sobre el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ [1].

Nota: Para facilitar la interpretación se utilizará siempre la misma simbología consiguiendo así una mejor diferenciación de los datos representados. Las líneas representan la información extraída de los cálculos teóricos, los símbolos sin relleno representan la información extraída de estudios anteriores, y los símbolos con relleno se utilizarán para representar los datos de este estudio. Los colores no siguen ningún patrón, se elegirán los que mejor ayuden a representar la información.

3.4.3.1. Picos en el rango 0-150 cm^{-1} aprox.

A continuación, se detallan las razones de validación o descarte de los diferentes picos obtenidos en el experimento en el rango de frecuencias de 0 a 150 cm^{-1} . En la Figura 12 se encuentran los picos de este estudio superpuestos a los cálculos teóricos y a los del estudio anterior [1].

Eliminación

p4. Este pico no presenta continuidad en las medidas. Gran variabilidad en su anchura Lorentziana que indica que está asociado al ruido de la medida (ver Figura 12).

p35, p48, p60 y p62. Este conjunto de picos presenta cierta continuidad en frecuencia, pero no en anchura (ver Figura 12).

p59, p11 y p35. Todos ellos representan el mismo pico a diferentes presiones. Su centro permanece constante a pesar del incremento de la presión, lo cual indica que no se trata de un modo Raman asociado a la muestra estudiada. En la Figura 13 y en la Figura 14 se han representado la evolución de la anchura Lorentziana y del área, respectivamente. Se puede destacar su desaparición a medida que la presión aumenta, y su gran anchura con pequeñas variaciones. Todo ello permite definir estos conjuntos de picos como ruido añadido a la señal.

p82, p21, p25, p54 y p78. Se representan de nuevo la posición del centro del pico (Figura 15) y su anchura Lorentziana (Figura 16). De este análisis se puede concluir que este intervalo está formado por un ruido constante y un pico que correspondería al "P1" del estudio anterior [1]. A bajas presiones es difícil diferenciar las dos partes, pero a partir de los 10 GPa ya se puede definir el pico (**p54 y p78**) y el ruido (**p25 y p82**). **p21** a bajas presiones atrapa tanto el ruido como el pico, y a partir de los 7 GPa forma ya sólo es ruido.

Validación

Por un lado, tenemos el conjunto de picos **p9 y p10**. Empiezan como dos picos diferentes que convergen formando el fonón E_g . **p9** se comporta como un pico con las variaciones de presión, además si se compara con el resultado del estudio anterior sigue exactamente el mismo camino que el fonón E_g experimental (ver Figura 12). **p10** tiene un comportamiento distinto, su centro decrece. En la Figura 17 se detalla la evolución de su anchura, que tiene un comportamiento errático, y en la Figura 18 su área, que indica que tiende a desaparecer al ser absorbido por **p9**. Este hecho (el de fusionarse los dos picos) no parece que tenga un efecto determinante sobre la evolución de la anchura o del área de **p9** (ver Figura 17 y Figura 18). Al no ser constante a lo largo de todo el experimento (acaba fusionándose) tampoco puede interpretarse como ruido. Por tanto, se valida **p10** como posible modo Raman de segundo orden y **p9** como modo E_g experimental de este experimento.

También se debe destacar el conjunto de picos formado por **p54 y p78**. En la Figura 15 se puede ver con mayor detalle su evolución. Los resultados actuales se superponen a los resultados de estudios anteriores [1], lo cual permite identificar el conjunto **p54 y p78** como el pico **P1** del estudio anterior [1]. De la evolución de sus anchos (ver Figura 16), destacar la gran variabilidad de ellos debido al ruido de la muestra.

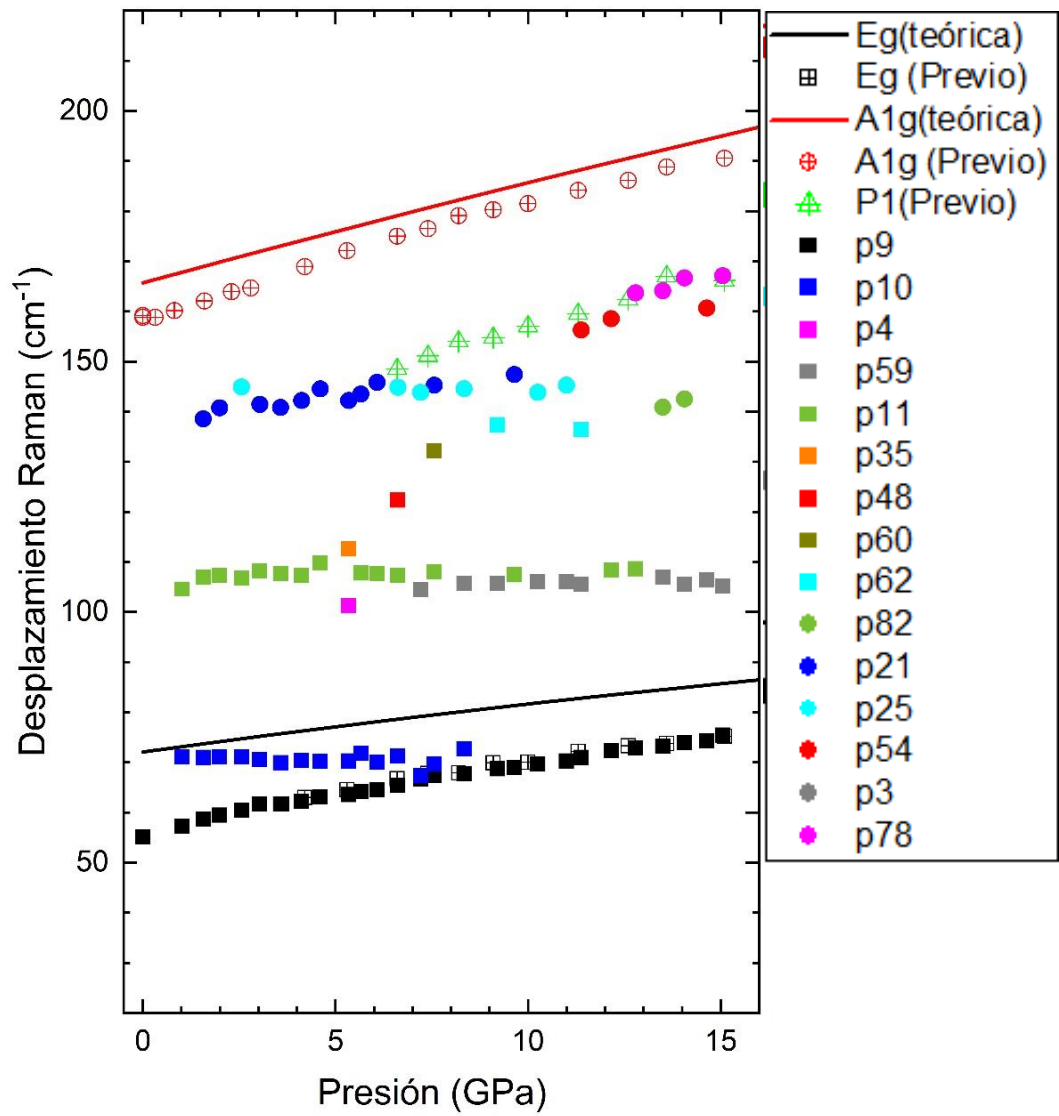


Figura 12. Evolución de los picos en el rango de frecuencias de 0 a 150 cm^{-1} aprox. Las líneas representan los cálculos teóricos, los símbolos rellenos los datos de este estudio, y los símbolos sin rellenos los de un estudio anterior [1].

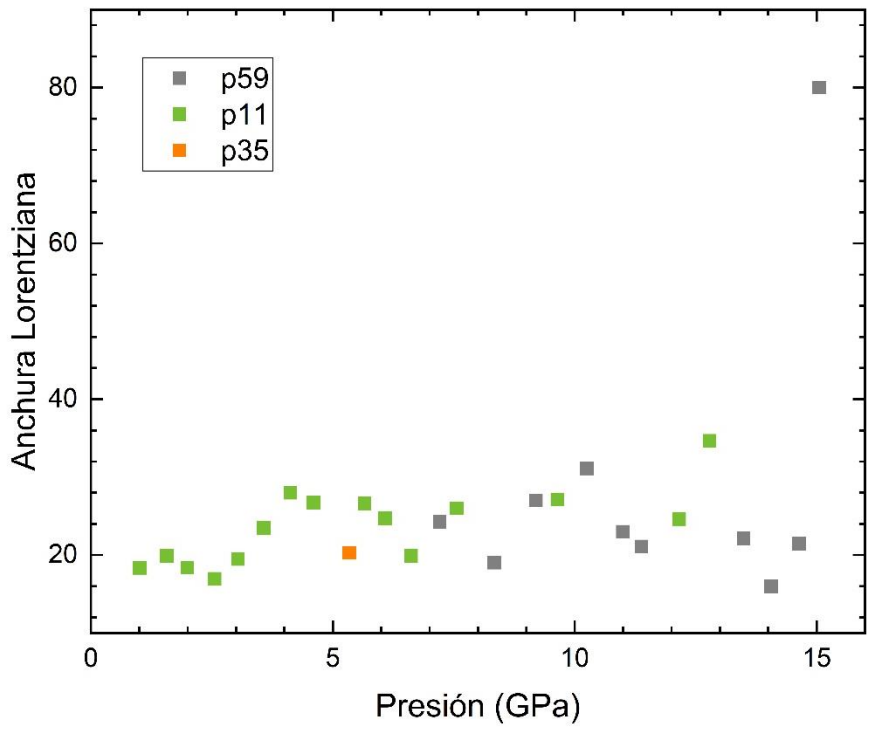


Figura 13. Anchura Lorentziana del conjunto de picos p59, p11 y p35.

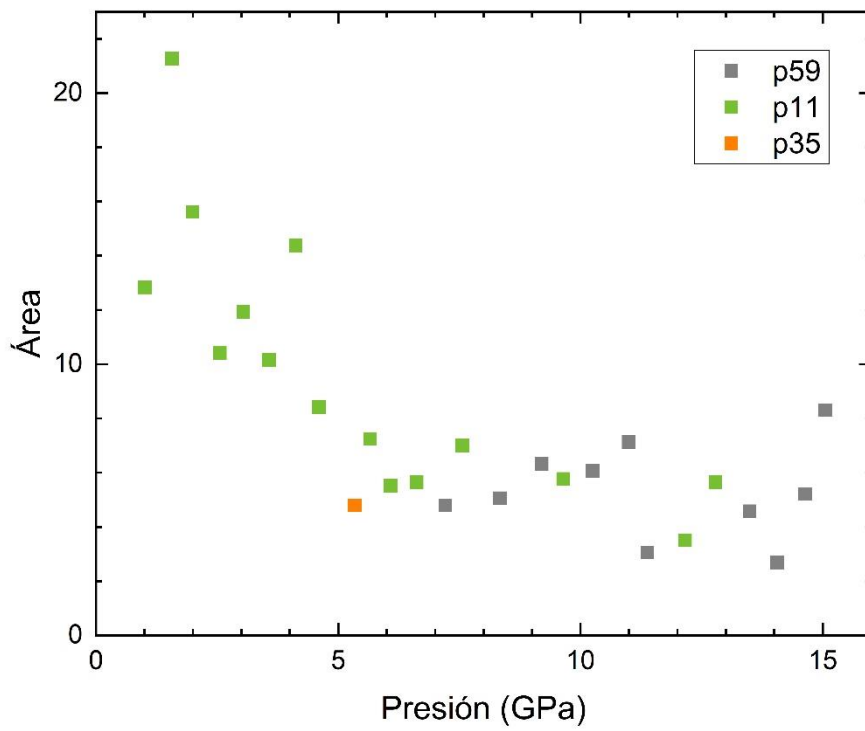
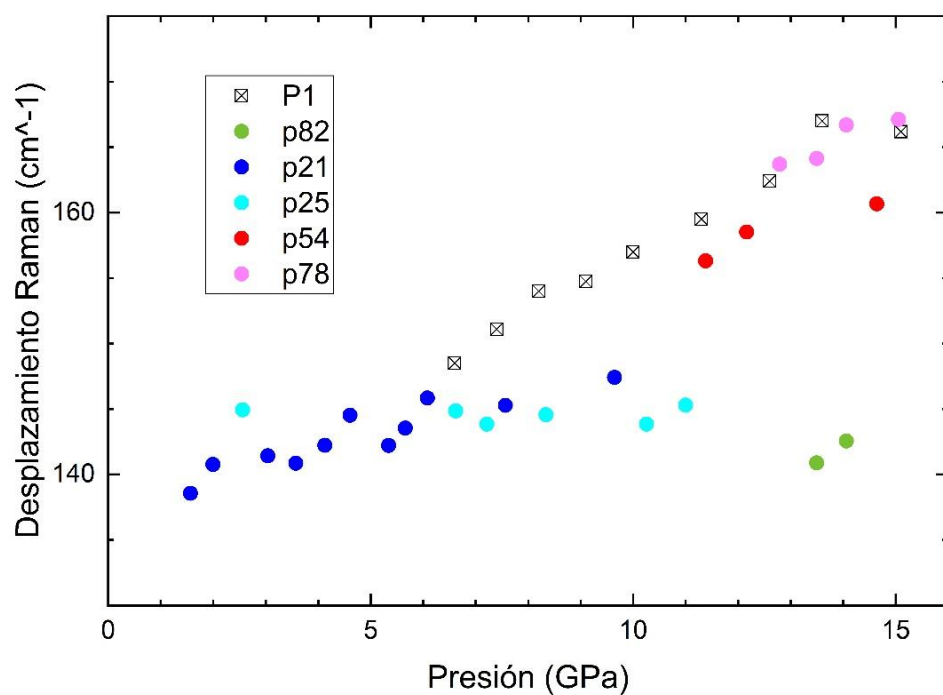


Figura 14. Área del conjunto de picos p59, p11 y p35.



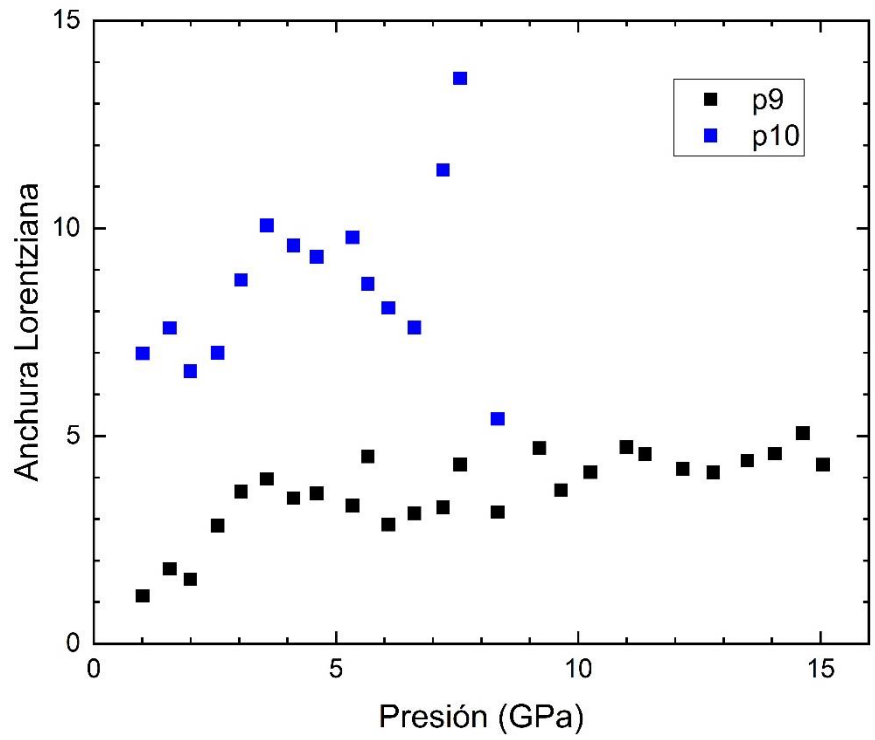


Figura 17. Anchura Lorentziana del conjunto de picos p9 y p10.

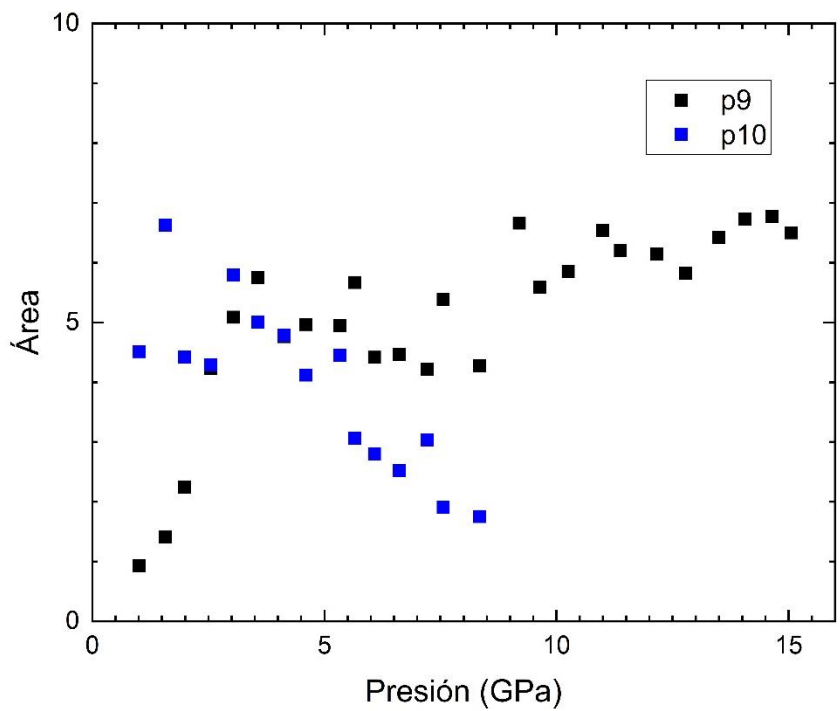


Figura 18. Área del conjunto de picos p9 y p10.

3.4.3.2. Picos en el rango 150 - 250 cm^{-1} aprox.

En la Figura 19 quedan representados todos los picos encontrados durante el experimento en el rango de los 150 cm^{-1} a los 250 cm^{-1} , aproximadamente. A continuación, se detallan las razones de validación o descarte de la información en este intervalo.

Eliminación

p18, p39 y p23. Los conjuntos forman el mismo pico a diferentes presiones. Su centro no varía al aumentar la presión, por tanto, se descarta como posible pico ya que se trata de ruido introducido sobre la señal.

p13, p31 y p44. Ruido aleatorio de la medida. No presentan evolución a lo largo del experimento, por tanto, se descartan como picos.

p55, p29, p5. En la Figura 20 se han separado las anchuras Lorentzianas de este conjunto de picos. Se pudo concluir que **p55** no presenta continuidad en su anchura con los valores que le preceden, lo que indica que no es un pico y se descarta como ruido. **p5 y p29** se representan comparando sus áreas y su anchura Lorentziana en la Figura 21 y la Figura 22, respectivamente. Presentan una tendencia creciente que parece indicar que se trata de un pico, pero tienen demasiados valores erráticos, por lo que hay que descartarlos como picos.

Validación

En este rango destaca **p12**, pico cuyo comportamiento se asemeja al de un modo Raman, aumentando su frecuencia central a medida que la presión aumenta. Si se superpone a los cálculos teóricos y a los datos de experimentos anteriores [1] (ver Figura 19) coincide con el fonón A_{1g} . En la Figura 23 se ha representado la evolución de la anchura Lorentziana de **p12**. De esta gráfica se debe remarcar la estabilidad de la anchura Lorentziana del pico, factor que corrobora el comportamiento de **p12** como fonón A_{1g} . Destacar también que el primer valor de **p12** posee una anchura Lorentziana muy diferente al resto, por lo que se eliminará del conjunto que corresponde al fonón A_{1g} .

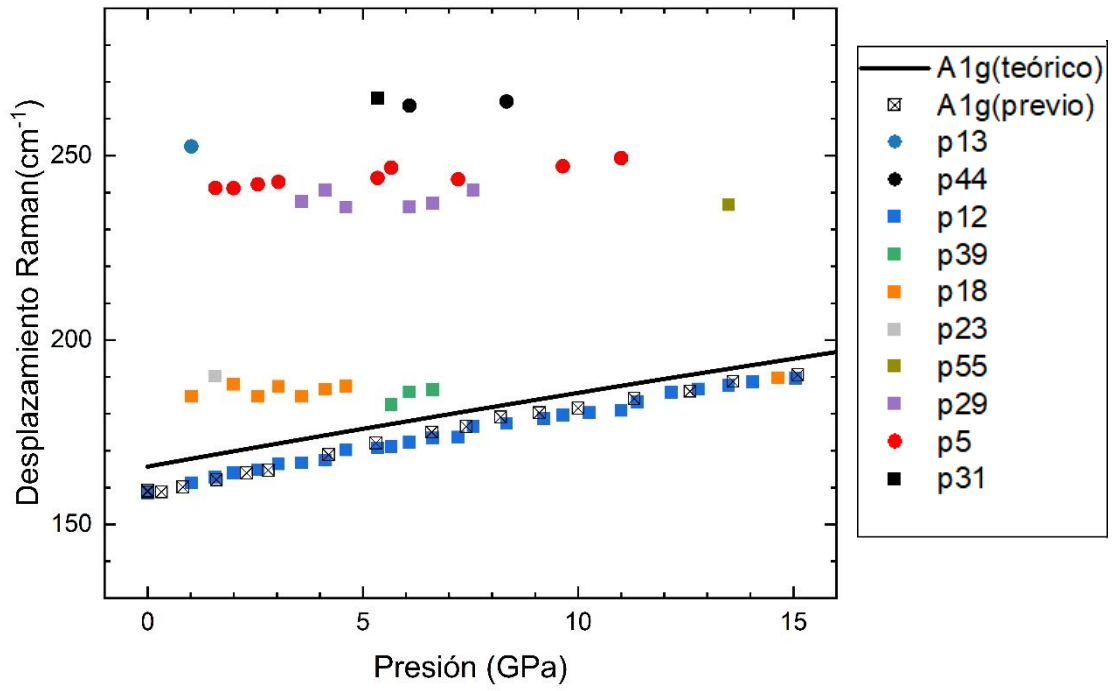


Figura 19. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias 150 a 250 cm^{-1} aprox. Las líneas representan los cálculos teóricos, los símbolos rellenos los datos de este estudio, y los símbolos sin rellenos los del estudio anterior [1].

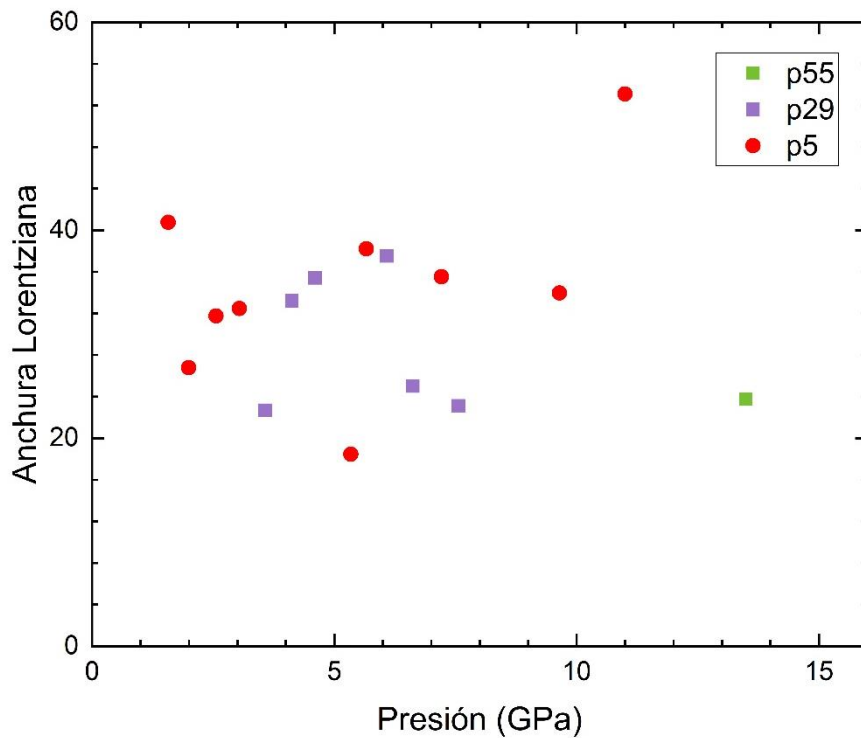


Figura 20. Anchura Lorentziana de los picos de los grupos p55, p29 y p5.

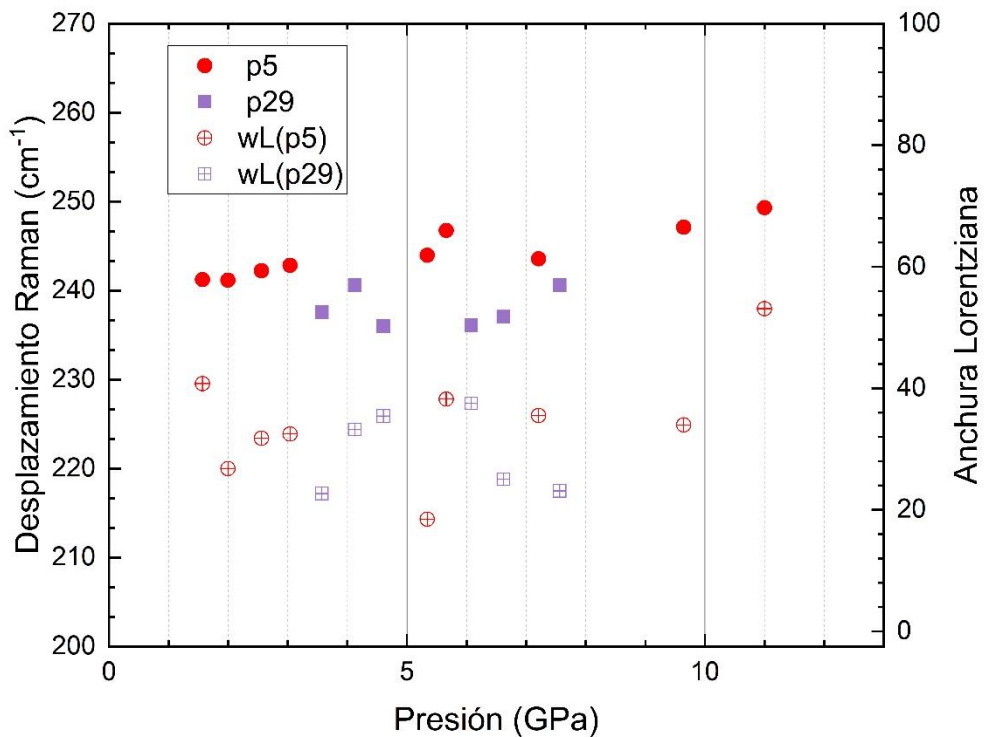


Figura 21. Representación del desplazamiento Raman (símbolos con relleno) y del área del pico (símbolos sin relleno) de los grupos de picos p5 y p29.

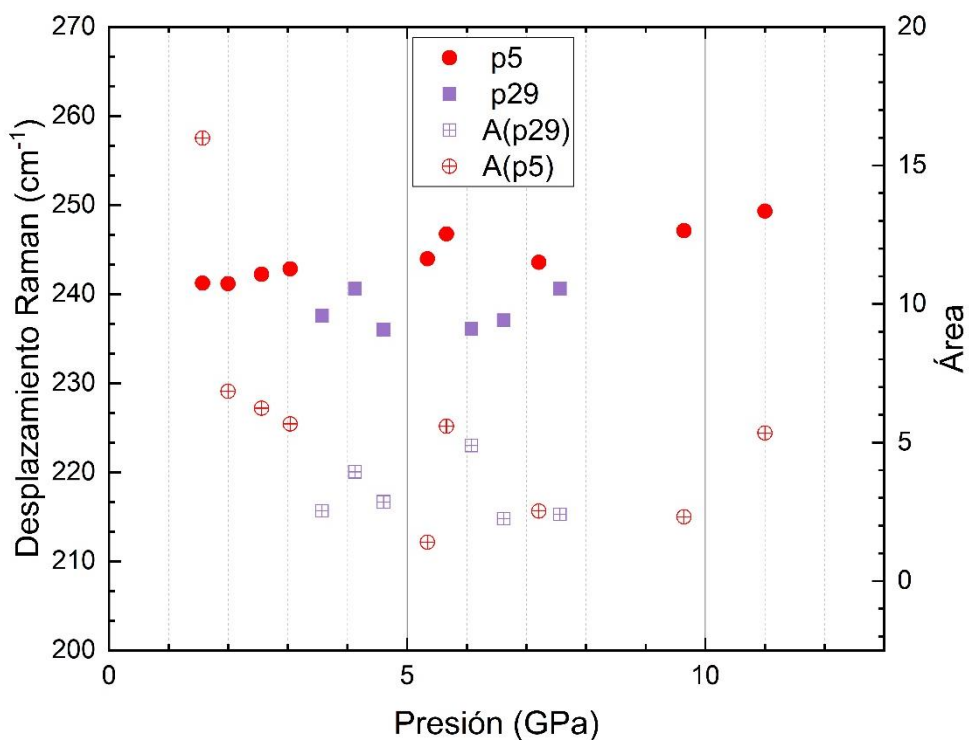


Figura 22. Representación del desplazamiento Raman (símbolos con relleno) y del área del pico (símbolos sin relleno) de los grupos de picos p5 y p29.

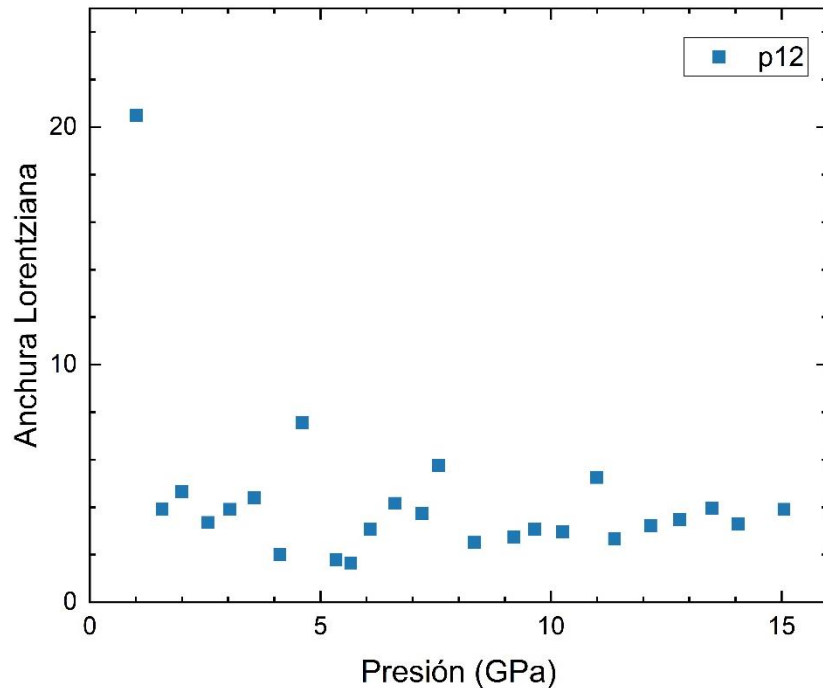


Figura 23. Anchura Lorentziana de p12.

3.4.3.3. Picos en el rango 250 - 340 cm^{-1} aprox.

En la Figura 24 quedan representados todos los valores obtenidos en el experimento dentro del rango de 250 cm^{-1} a 340 cm^{-1} aproximadamente. A continuación, se detallan las razones de validación o descarte de la información en este intervalo.

Eliminación

p19, p50, p65, p7 y p71. Si se observa la Figura 23 se puede apreciar que de 0 a 6,5 GPa la frecuencia central del pico **p19** se mantiene estable, lo que apunta a que se trata de ruido constante en la medida. A partir de esta presión ese ruido constante se desestabiliza, lo que da a entender que existe una perturbación causa de esta nueva variación, la cual podría ser la aparición de un pico. En la Figura 24 se han representado las anchuras Lorentzianas de los valores de este intervalo. Cabe destacar la estabilidad de **p19** a los 6,5 GPa, y el aumento de la anchura de los picos a partir de dicha presión, factor que justifica el razonamiento de la aparición de un nuevo pico a dicha presión.

Comparándolo con el anterior estudio [1] a los 6,5 GPa debería de aparecer un nuevo pico, lo cual justificaría el cambio observado. Como no es posible separar el ruido constante del pico se deben de desestimar los valores del experimento pertenecientes al conjunto **p19, p50, p65, p7 y p71** como posible modo Raman de la muestra.

Validación

En el rango de 250 cm^{-1} a 340 cm^{-1} hay dos conjuntos de picos que se comportan como un modo Raman con el aumento de la presión, y cuyo comportamiento se analiza a continuación.

Por un lado, está el conjunto formado por los picos **p75, p84, p74 y p40**. Este presenta una tendencia creciente, pero con variaciones bruscas en la frecuencia de desplazamiento Raman que llegan a ser incluso descendentes. Si superponemos el conjunto a los datos de estudios anteriores [1] estas variaciones se justifican con el nacimiento de dos picos a dicha presión y frecuencia (ver datos del estudio anterior en la Figura 24).

Se puede concluir que **p75 y p84** pertenecen al pico P2 detectado en el estudio anterior [1], y que **p40** al pico P3. **p74** se queda en medio de los picos P2 y P3. Para entender la razón por la cual **p74** tiene dichos valores se ha representado en la Figura 25 las anchuras Lorentzianas de los valores obtenidos en el experimento en dicho rango. Cabe destacar que el conjunto de valores de los picos **p75, p84, p74 y p40** mantienen una estabilidad en anchura a lo largo del aumento de presión, exceptuando el primer valor de **p74** que presenta un gran incremento en su anchura. Esto indica que dicho valor está formado por la suma de los picos P2 y P3 del experimento anterior. Por tanto, únicamente el segundo valor de **p74** queda validado como parte de P3 junto con el pico **p40**.

Por otro lado, tenemos el conjunto formado por los picos **p34 y p32**. Dicho conjunto presenta un comportamiento característico de un modo Raman, aumentando la frecuencia central de los picos a medida que aumenta la presión. Si se superponen a los datos de estudios anteriores [1] se puede apreciar que coincide con los valores y el comportamiento del pico P4. Además, su anchura (ver Figura 25) destaca por presentar cierta variabilidad, pero siempre en torno a un mismo valor.

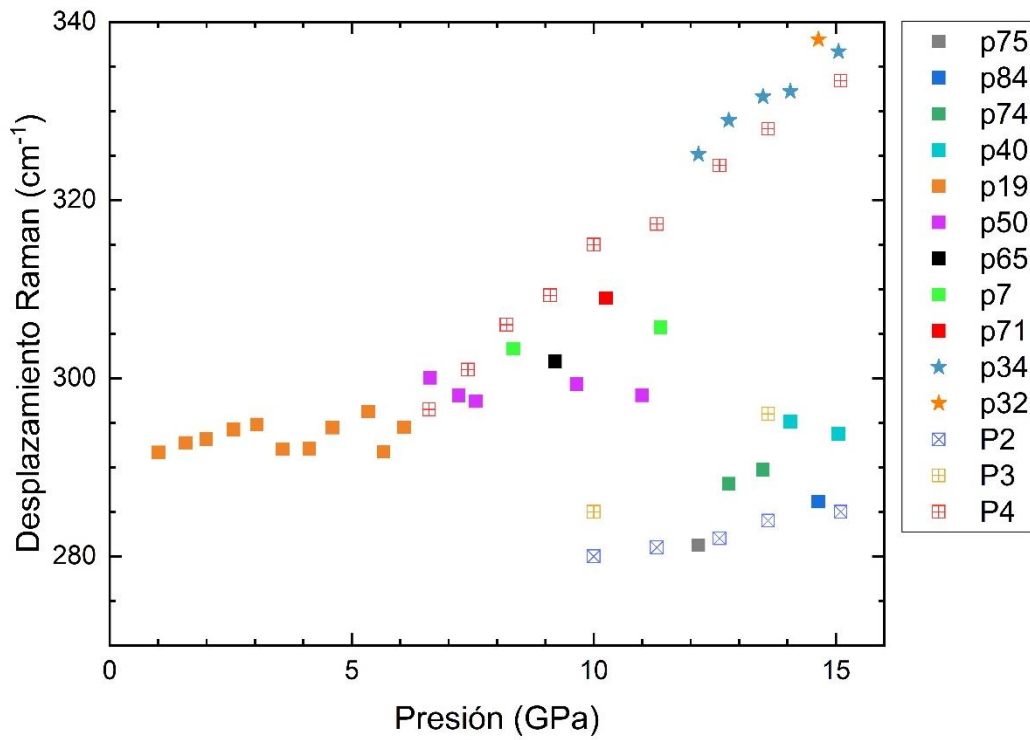


Figura 24. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 250 a 340 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

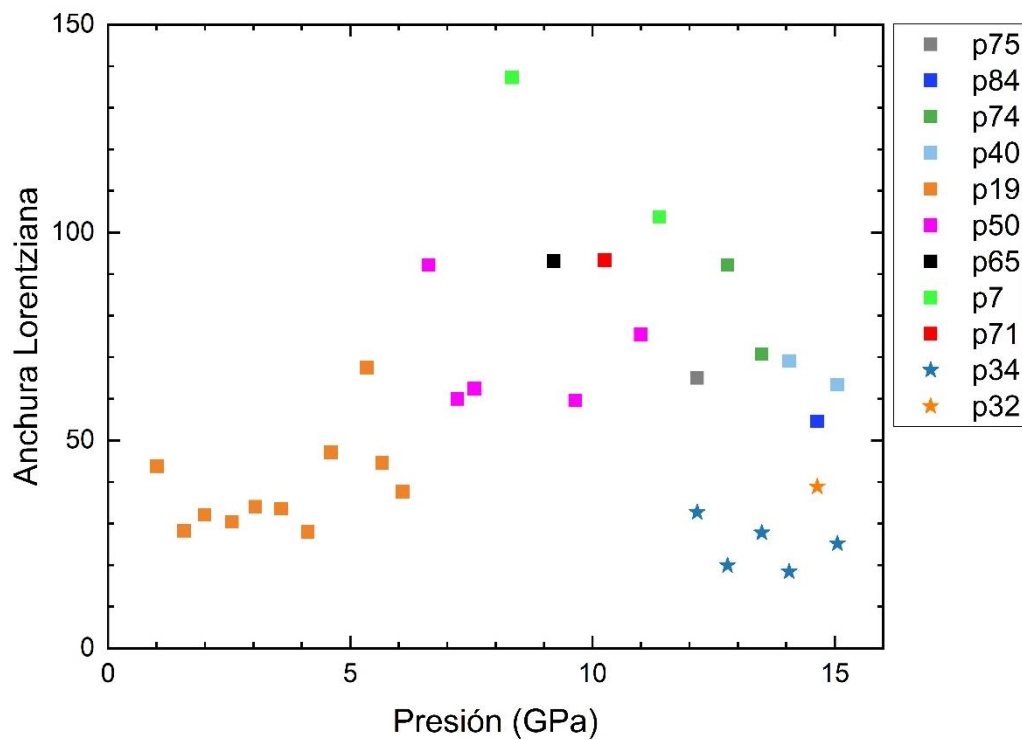


Figura 25. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 250 a 340 cm^{-1} aprox.

3.4.3.4. Picos en el rango 300 - 400 cm^{-1} aprox.

En la Figura 26 se representan todos los valores obtenidos en el experimento dentro del rango de 300 cm^{-1} a 400 cm^{-1} aproximadamente. A continuación, se detallan las razones de validación o descarte de la información en este intervalo.

Eliminación

p41, p46 y p56. Este conjunto de picos se descarta por no presentar continuidad con el aumento de presión.

p20, p8, p36, p42, p51 y p72. En la Figura 26 se aprecia que este conjunto de picos forma una misma señal, la cual presenta cierta variabilidad en la frecuencia central, pero sin tendencia creciente al aumentar la presión, siempre en torno a un mismo valor constante. En la Figura 27 se ha representado la variación de las anchuras Lorentzianas, de lo que cabe destacar una variabilidad notable en torno a un mismo valor. Por estas razones se descarta el conjunto como posible pico. Destacar que la variabilidad aumenta cuando la muestra se acerca a la presión donde nace el P5 del anterior estudio. Esto indica que hay una perturbación que podría ser causada por el nacimiento de un pico.

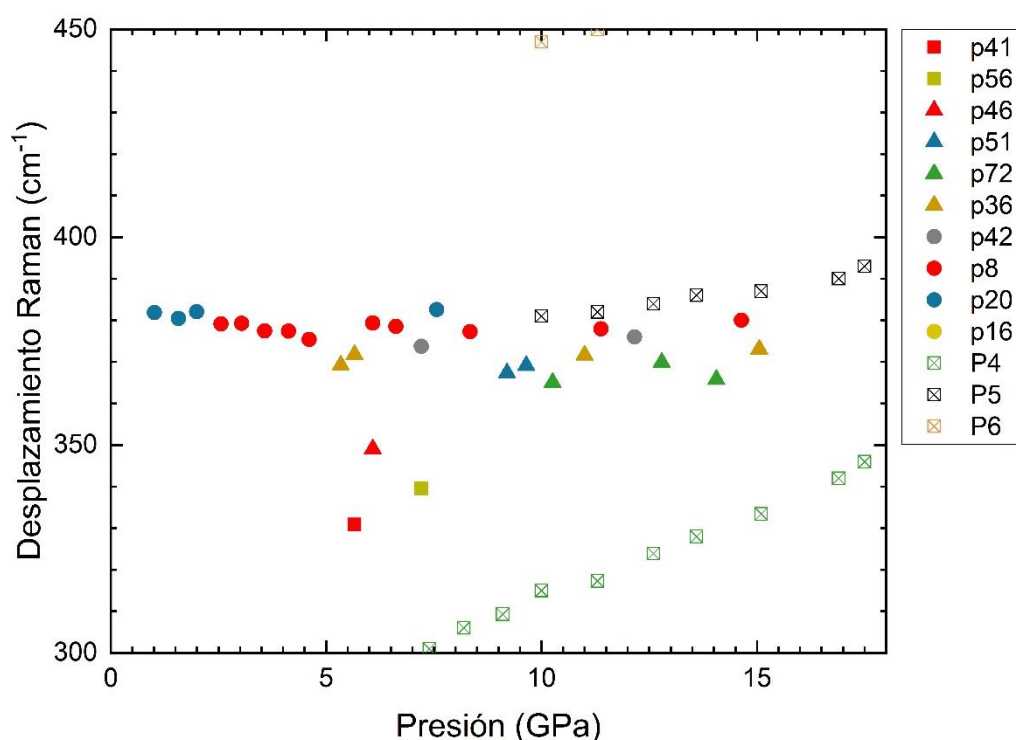


Figura 26. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 300 a 400 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

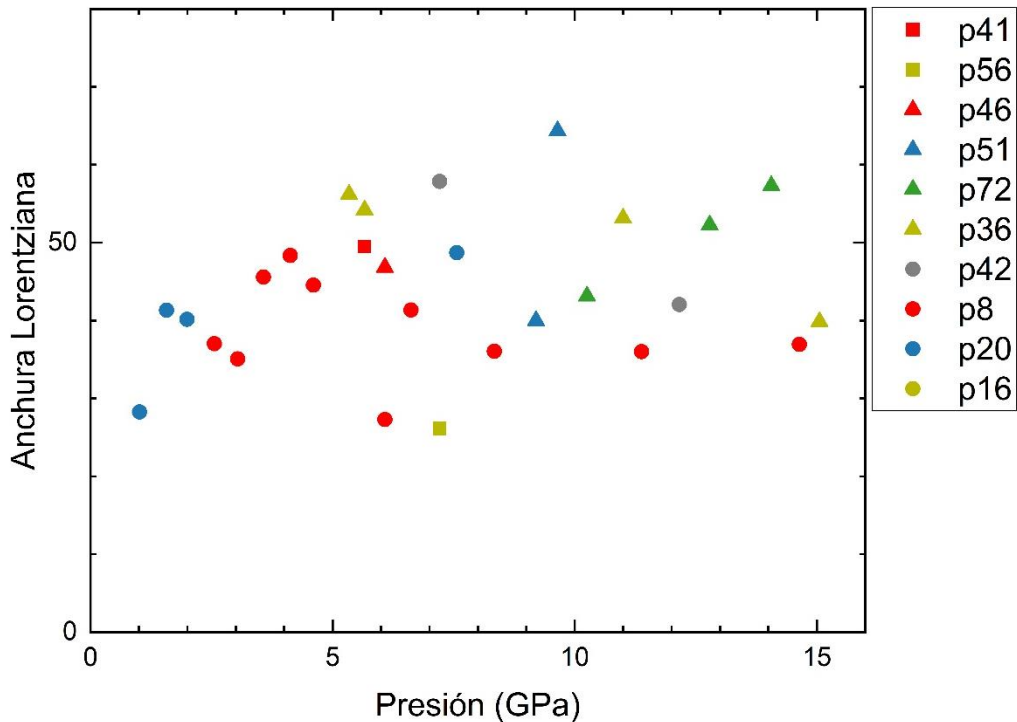


Figura 27. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 300 a 400 cm^{-1} aprox.

3.4.3.5. Picos en el rango 400 - 600 cm^{-1} aprox.

En la Figura 28 se representan todos los valores obtenidos en el experimento dentro del rango de 400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} aproximadamente. A continuación, se detallan las razones de validación o descarte de la información en este intervalo.

Eliminación

En la Figura 28 se aprecian a simple vista ruido constante a dos frecuencias diferentes: 450 cm^{-1} y 530 cm^{-1} . Al superponer los valores sobre los datos de estudios anteriores [1] ocurre que justo coincide con los picos P6 y P7, factor que dificulta la diferenciación entre ruido y pico.

En las Figuras 30 y 32 se ha representado ambos ruidos por separado, y en las Figuras 31 y 33 la evolución de la anchura Lorentziana de los valores que componen dichos ruidos. Cabe destacar que el ruido constante de los 450 cm^{-1} tiene una peculiaridad. Este desaparece de los 7 GPa hasta los 11 GPa, justo cuando nace el P6 del estudio anterior [1]. A pesar de que podría corresponderse perfectamente a este pico no se puede obviar los valores de las presiones más pequeña que indican que se trata de un ruido constante.

En conclusión, en el rango de 400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} no se aprecia ningún pico que siga a los fonones teóricos B_{1g} o E_g . Además, aquellos valores que podrían formar parte de los picos P6 y P7 del anterior estudio [1] quedan descartados como posibles picos por la presencia de ruido en la señal captada.

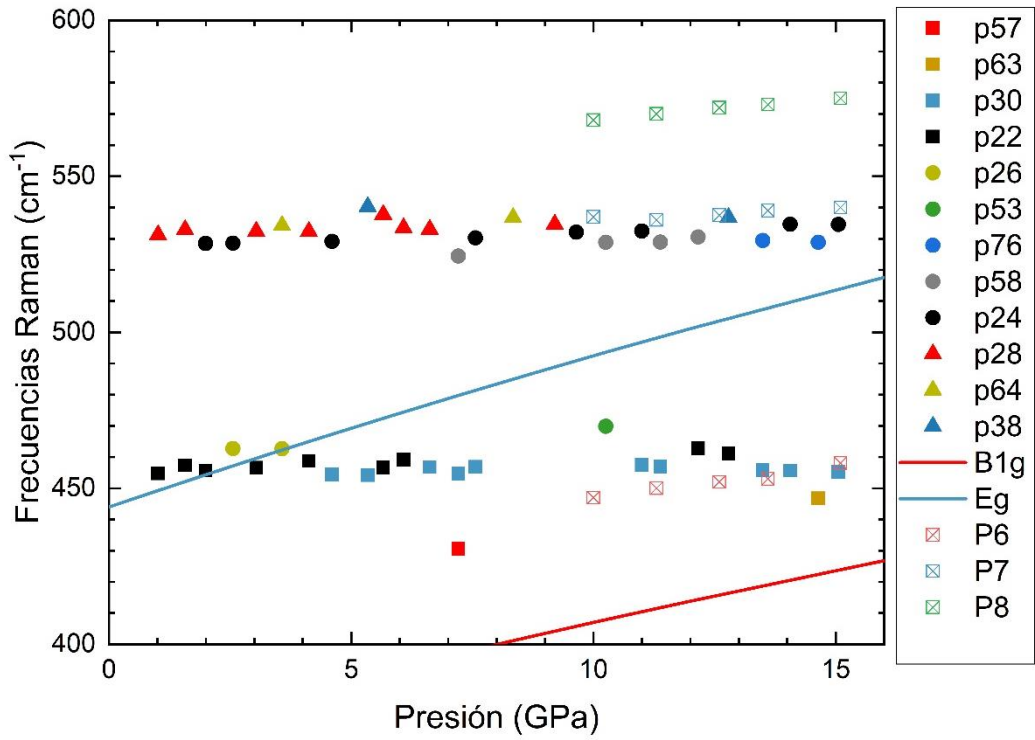


Figura 28. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 400 a 600 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

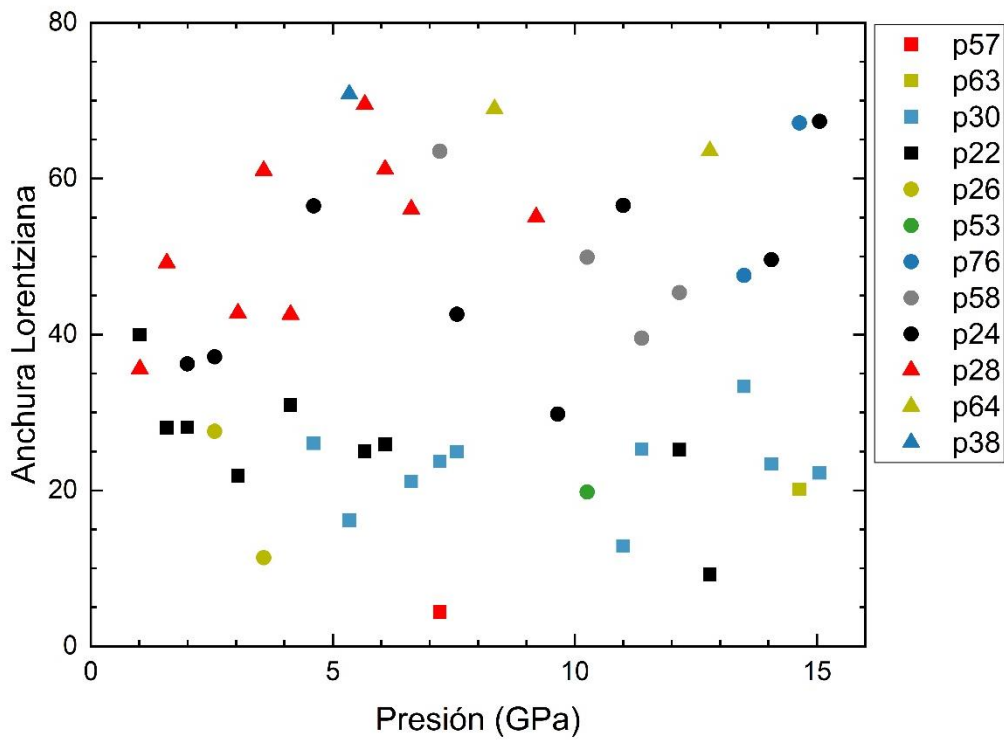


Figura 29. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 400 a 600 cm^{-1} aprox.

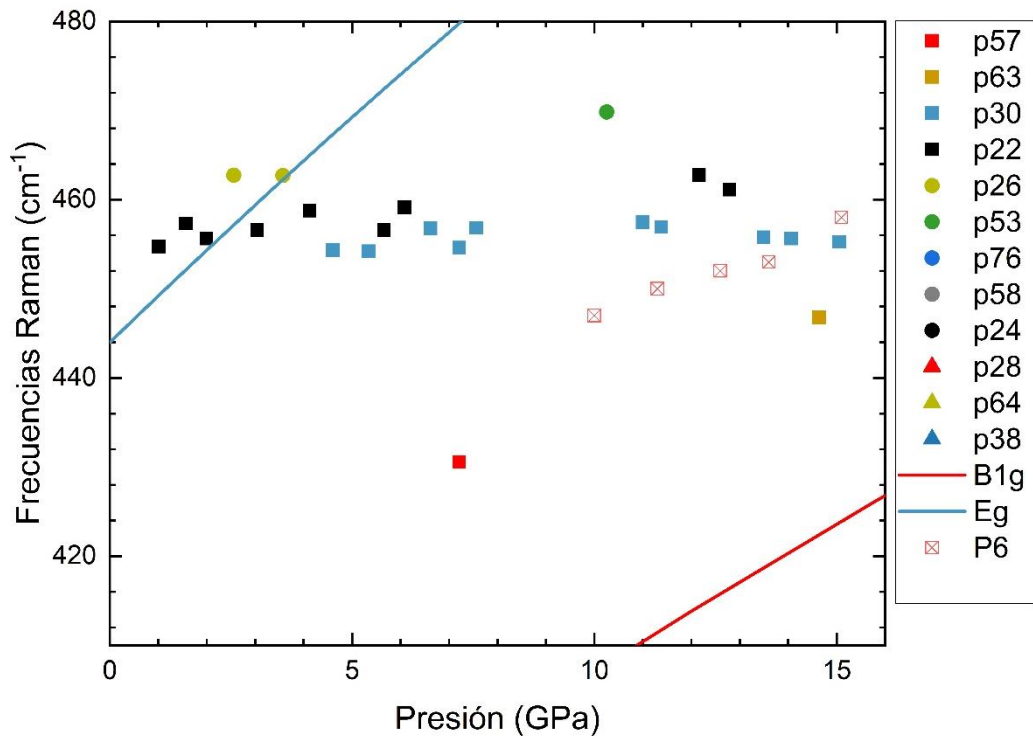


Figura 30. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 400 a 500 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

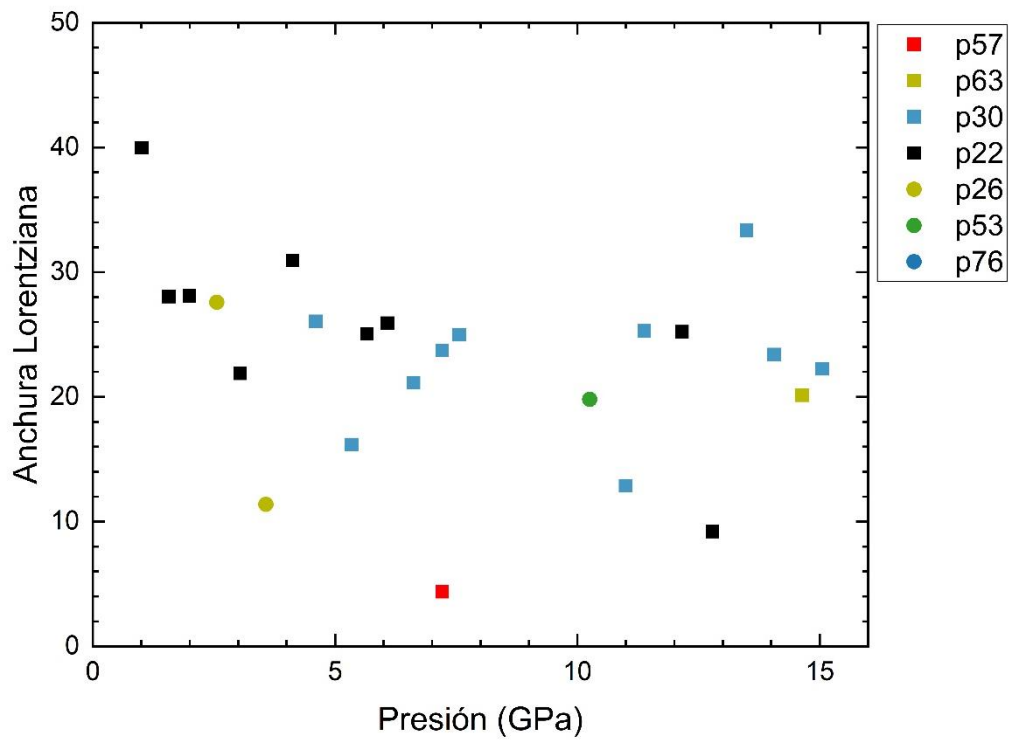


Figura 31. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 400 a 500 cm^{-1} aprox.

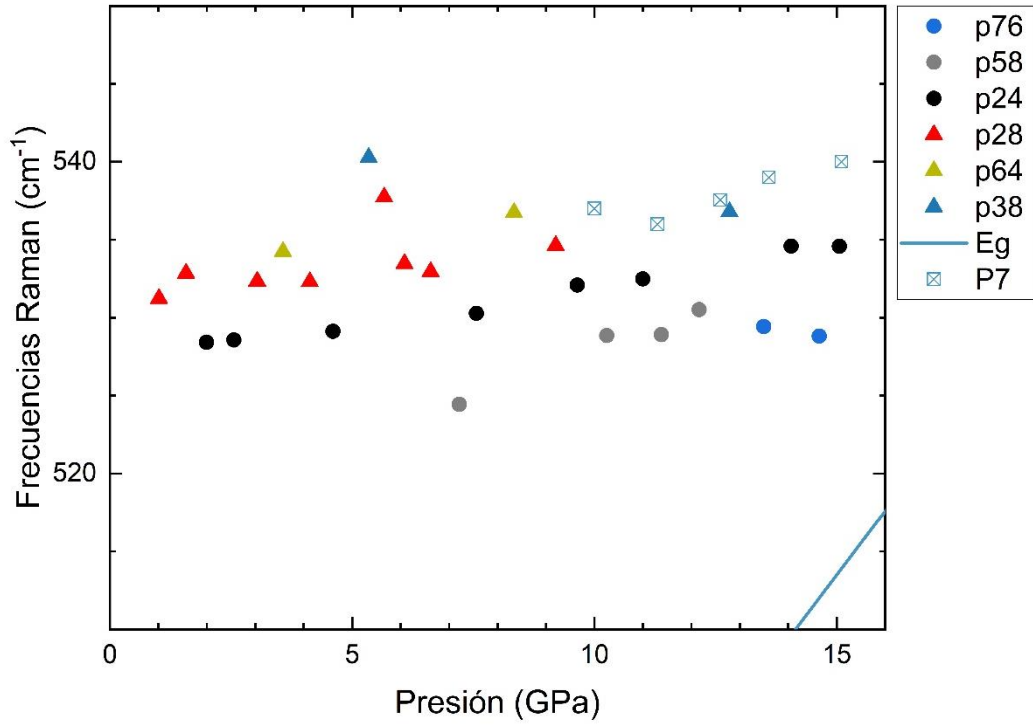


Figura 32. Evolución de los picos entre el rango de frecuencias de 500 a 600 cm^{-1} aprox. Los símbolos totalmente rellenos son los datos de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1].

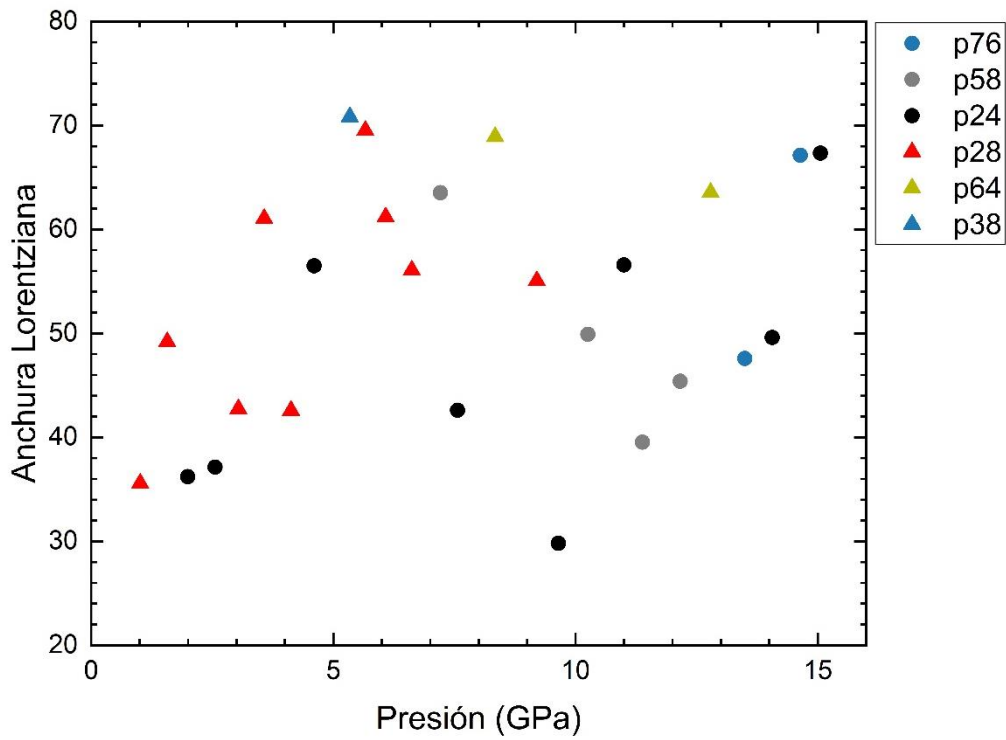


Figura 33. Evolución de la anchura Lorentziana de los picos entre el rango de frecuencias de 500 a 600 cm^{-1} aprox.

3.4.4. Análisis ruidos constantes.

En el análisis del aparatado anterior se han detectado 7 picos constantes que no presentan evolución ante la variación de presión. En este apartado se analizarán para determinar su causa.

De la Figura 34 cabe remarcar el desplazamiento constante entre los 4 últimos picos (**R7, R6, R5 y R4**), pero lo que más destaca es que todos los picos constantes, a excepción de R1 y R3, están situados a una frecuencia que siempre coincide con el inicio de algún pico del estudio anterior [1].

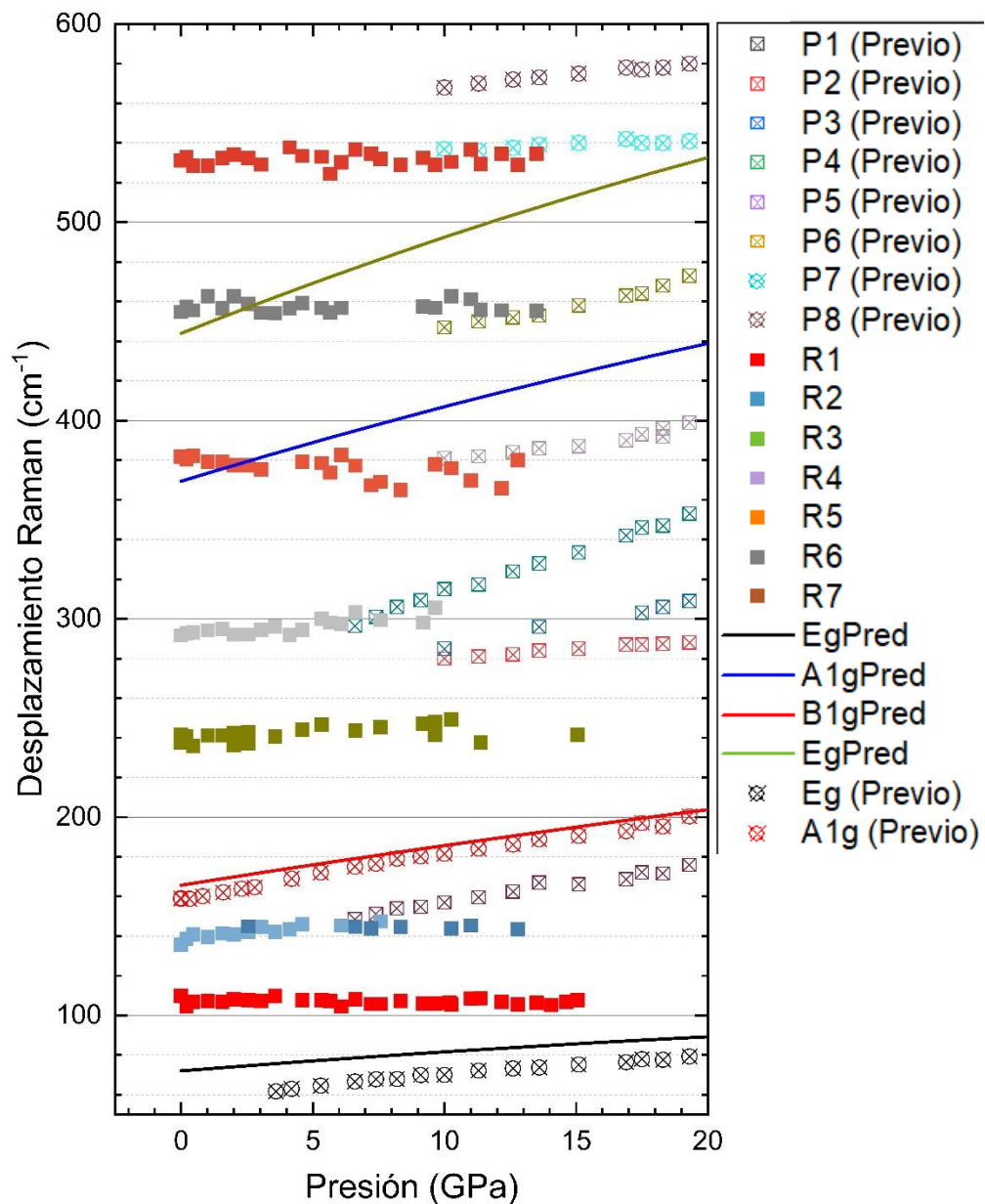


Figura 34. Comparativa de los picos constantes encontrados en el estudio con los datos del estudio anterior y los cálculos teóricos. Los símbolos totalmente rellenos son los valores de este estudio. Los símbolos sin relleno son los datos de un estudio anterior [1]. Las líneas continuas son los cálculos teóricos.

3.4.5. Resultados obtenidos y conclusiones del experimento.

En la Figura 35 se han representado los resultados obtenidos después de tratar los datos (símbolos con relleno), comparándolos con los cálculos teóricos (líneas) y los valores obtenidos en anteriores estudios (símbolos sin relleno) [1]. A partir de esta figura podemos concluir que las medidas de espectroscopía Raman en la muestra de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ que corresponde a este estudio muestran que los picos más intensos a presión ambiente se observan alrededor de los 55 y 158 cm^{-1} . De acuerdo con los cálculos teóricos el primero corresponde al modo E_g mientras que el segundo corresponde al modo A_{1g} (ver Tabla 2). Mientras que el modo A_{1g} se ha observado nítidamente tanto en el estudio previo del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ como en este, el modo E_g no se observó a presión ambiente en el estudio previo [1] del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ debido a problemas con el fondo en la región de baja frecuencia, y apareció solamente por encima de 2.8 GPa. En este segundo estudio, se ha observado claramente a presión ambiente. Aunque dentro de la DAC de nuevo se ha visto que hay un fondo elevado a baja frecuencia, sí se ha podido observar el modo E_g a lo largo de todo el rango de presiones, si bien este modo sólo se observó claramente sin fondo a partir de 3.5 GPa. Por lo tanto, se concluye que, los resultados obtenidos en este estudio a temperatura ambiente son similares e incluso mejores a los estudios anteriormente reportados en el rango inferior a 200 cm^{-1} [1,8].

Tabla 2. Frecuencias teóricas y experimentales de los modos Raman a presión ambiente del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$

<i>Simetría Raman</i>	Frec. exp. (cm^{-1})	Frec. teor. (cm^{-1})
E_g	55	72.0
A_{1g}	158	165.7
B_{1g}	-	369.4
E_g	-	444.0

En cuanto a los modos de alta frecuencia B_{1g} y E_g a presión ambiente, se predicen teóricamente en 369.4 y 444.0 cm^{-1} , respectivamente; sin embargo, no se han observado experimentalmente en este estudio ni en mediciones anteriores [1,8]. Esto lleva a pensar en que la ausencia de estos dos modos Raman del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ podría ser debida al apantallamiento de ciertos fonones causado por la fuerte interacción electrón-fonón debido a la altísima movilidad de los electrones a pesar de tener muestras no tan fuertemente dopadas como la estudiada en este experimento.

Al igual que en el estudio anterior se han detectado los fonones E_g y A_{1g} de baja frecuencia y también cabe destacar que los picos P1 y P4 han sido detectados, y que P3 y P2 también, pero con dificultad para diferenciarlos. Además, en este análisis se ha detectado un nuevo pico, el P0 que acaba fusionándose con el fonón E_g y cuyo origen es desconocido. La frecuencia de este pico P0 a presión ambiente es más o menos coincidente con la diferencia de frecuencias entre los fonones teóricos B_{1g} y E_g ($444-369=75 \text{ cm}^{-1}$). Es más, el bajo coeficiente de presión del pico P0 y los coeficientes de presión similares de los fonones teóricos B_{1g} y E_g podrían indicar que este pico P0 podría ser un modo de segundo orden correspondiente al modo diferencia entre ambos modos de primer orden.

Los espectros Raman del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ se tomaron con la misma potencia y tiempo de exposición y en la misma zona de la muestra, por lo que se pueden comparar razonablemente la evolución de las intensidades de los picos. En la Figura 41 se aprecia que el modo Raman A_{1g} presenta un descenso

en la intensidad entre 0 GPa y 5.34 GPa. Después de esto la intensidad cambia su pendiente y empieza a aumentar. Es probable que este cambio de intensidad esté relacionado con un cambio de la polarizabilidad electrónica debido a cambios de origen electrónico [1], ya que no se pueden atribuir a cambios estructurales relacionados con el LEP del Bi, a diferencia de otros compuestos de Bi como el β -Bi₂O₃ [9,10].

Con este experimento se confirma que los picos de banda ancha que aparecen a altas frecuencias a partir de los 10-11 GPa no se pueden atribuir al oxígeno solamente [11], ya que aparecen en anteriores experimentos a la misma presión [1]. Dado que la muestra recuperada presenta el mismo espectro inicial (véase Figura 9 y Figura 10), parece que todas estas bandas provienen de la muestra; así que la hipótesis de la descomposición de la muestra no es válida para explicarlos. Por lo tanto, se atribuye las bandas anchas a modos Raman de segundo orden y/o Raman activados por defectos correspondiente al PDOS (densidad de estados de un fonón) como ocurre en otros materiales [1,12-14].

La Tabla 3 resume las frecuencias experimentales y teóricas, y los coeficientes de presión de los modos Raman-activos de Bi₂O₂Se medidos en este estudio.

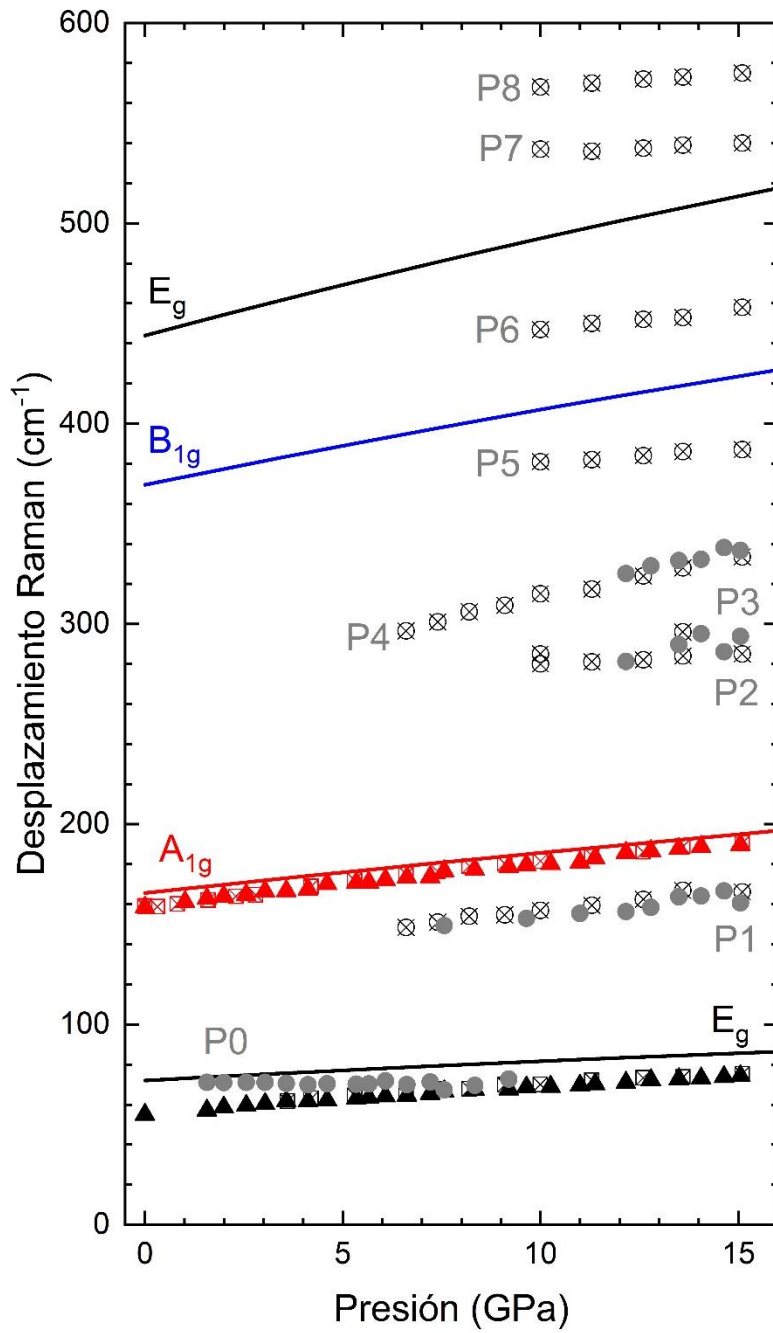


Figura 35. Modos activos Raman de una muestra de Bi₂O₂Se. Las frecuencias teóricas se representan con líneas y las experimentales con símbolos. Los símbolos con relleno pertenecen a este estudio, y los que carecen de relleno a un estudio anterior [1].

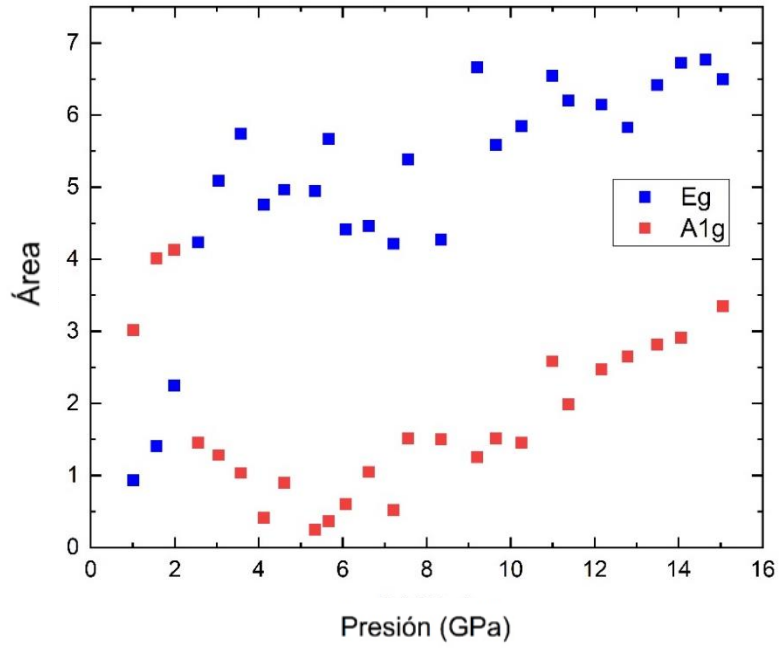


Figura 36. Evolución de las intensidades de los modos Raman experimentales E_g y A_{1g} .

Tabla 3. Frecuencias de los modos de vibración Raman teóricos y experimentales, junto con sus coeficientes de presión a presión ambiente del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. Se ha usado la ecuación $\omega(P) = \omega_0 + a \cdot P$ entre 0 y 15 GPa.

Simetría	Teórico		Experimental [1]		Actual experimento	
	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$a(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$a(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	$a(\text{cm}^{-1}/\text{GPa})$
E_g	72	1.1	59.5	1.0	56.647	1.2012
A_{1g}	165.7	2.1	160.5	2.1	159.7	2.0565

4. Conclusiones y trabajos futuros.

Tal como se había predicho en los cálculos teóricos, las medidas de espectroscopía Raman de este experimento confirman que el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ no presenta ningún cambio de fase hasta los 15 GPa.

Mediante este experimento se ha conseguido detectar los modos Raman de bajas frecuencias (E_g y A_{1g}), de forma mucho más clara que en el anterior estudio bajo presión [1] pero siguen sin poder determinarse los modos predichos teóricamente (B_{1g} y E_g) a altas frecuencias, lo que parece confirmar la alta movilidad de los electrones en el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$.

Por otro lado, se ha detectado un modo Raman de segundo orden (P0) que no ha aparecido en anteriores experimentos (Figura 40) y que podría corresponder a la diferencia de frecuencias entre los modos de alta frecuencia B_{1g} y E_g de acuerdo a las frecuencias y coeficientes de presión predichos teóricamente.

Para futuros trabajos se deberá de:

- Estudiar el modo de reducir las interferencias en la adquisición de la muestra, especialmente en la región de bajas frecuencias. En este sentido se ha adquirido recientemente un juego de filtros Raman que permite medir modos hasta 10 cm^{-1} y que sería ideal para evitar el fondo tan grande de bajas frecuencias entre 50 cm^{-1} y 100 cm^{-1} medido en estos estudios. Este nuevo juego de filtros quizás permita verificar si el pico P0 corresponde a la diferencia de los modos de alta frecuencia que aquí se propone.
- Estudiar la ausencia de los modos Raman de altas frecuencias (B_{1g} y E_g) y preparar un experimento para detectarlos. En este sentido, dado que las frecuencias predichas teóricamente son mayores que las experimentales observadas hay indicios de que los modos P5 y P6 medidos en el estudio anterior a altas presiones podrían ser los modos activos Raman buscados. Es por ello que llevar la muestra a mayores presiones forzando la transición de primer orden y generando por tanto una gran concentración de defectos podría ser la forma de medir los modos activos Raman de alta frecuencia evitando el apantallamiento producido por los electrones.
- Estudiar otros compuestos isoestructurales de la misma familia, como el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$ para estudiar las analogías y diferencias con respecto al $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ y poder profundizar más en las propiedades físicas de estos compuestos.

5. Presupuesto.

En este documento se recogen los costes estimados de realización del proyecto, entre los que se cuentan los gastos en mano de obra, materiales y equipos. Todos ellos forman parte de los presupuestos parciales que, en conjunto, constituirán el presupuesto total del proyecto.

Todos los equipos utilizados en este proyecto forman parte del conjunto de instalaciones disponibles en el IDF (Instituto de Diseño y Fabricación). Dado que ninguno ha sido adquirido expresamente para su realización no se debe de considerar dentro del presente presupuesto el precio de adquisición de las instalaciones, sino la amortización asignable por la utilización de los equipos.

Se ha optado por organizar el presupuesto del proyecto en una serie de presupuestos parciales que conforman la suma total del presupuesto final. Esta división se ha realizado diferenciando entre la mano de obra, el coste de utilización de los equipos y el material fungible empleado.

5.1. Coste de la mano de obra.

En el desarrollo de este proyecto han intervenido las siguientes personas para la realización del experimento y el análisis de los resultados:

Los datos utilizados para el cálculo han sido obtenidos del Servicio de Recursos Humanos de la Universitat Politècnica de València (UPV).

- Francisco Javier Manjón Herrera: Catedrático de universidad.
Horas trabajadas: 1840 horas/año
Salario anual: 43.045,94 €
Seguridad social: 14.205,16 €
Salario bruto medio anual: 57.251,1 €
Coste horario: 31,11 €/hora
- Juan Ángel Sans Tresserras: Investigador Contratado "Ramón y Cajal".
Horas trabajadas: 1840 horas/año
Salario anual: 29.476,58 €
Seguridad social: 9.845,17 €
Salario medio bruto anual: 39.321,75 €
Coste horario: 21,37 €/hora
- Marc Escrig Villalonga: Titulado superior.
Beca del departamento: 1200 €
Horas trabajadas: 225 horas
Coste horario: 5,33€/hora

La tabla siguiente muestra el desglose y el total del coste de la mano de obra. El precio por hora se aplica según los costes indicativos de contrato de personal y convenios de la UPV (ver Anexo 1).

Tabla 4. Costes mano de obra

<i>Trabajador</i>	Precio por hora	Horas trabajadas	Total
<i>F. J. Manjón</i>	31,11 €	40	1.244,40 €
<i>J. A. Sans</i>	21,37 €	40	854,80 €
<i>M. Escrig</i>	5,33 €	300	1.599,00 €
<i>Importe total</i>			3.698,20 €

5.2. Alquiler de los equipos.

En este apartado se incluyen conjuntamente los gastos del uso de las instalaciones para la preparación de la muestra, la realización de las medidas de espectroscopía Raman y su posterior análisis. En primer lugar, se debe de calcular la tasa horaria de los equipos utilizados, donde se tiene en cuenta el tiempo de amortización de los equipos. El coste de mantenimiento no se incluye directamente, ya que se considera asumible como parte de los costes auxiliares o imprevistos. El tiempo de amortización se da en años, y se considera que un año se compone de 1840 horas de trabajo (se asume que todos los equipos se usan el máximo de horas posible para rentabilizar su coste).

Tabla 5. Cálculo de T_h de los equipos utilizados en el experimento.

Descripción	V_c (€)	T (años)	T_h (V_c/t (horas))
<i>Ordenador</i>	1000	3	0,18
<i>Ultrasonido</i>	800	3	0,14
<i>Espectrómetro</i>	125000	5	13,59
<i>Celda de diamante</i>	10000	1	5,43
<i>Regulador de presión</i>	5000	3	0,91
<i>Micrómetro</i>	200	3	0,04
<i>Electroerosionador</i>	500	3	0,09

A continuación, se calcula el coste de uso de cada equipo utilizando la tasa horaria y el número de horas de uso.

Tabla 6. Costes utilización de los equipos

<i>Descripción</i>	Horas de uso (h)	Th (€/h)	Importe
<i>Ordenador</i>	400	0,18	72,46 €
<i>Ultrasonido</i>	0,5	0,14	0,07 €
<i>Espectrómetro</i>	100	13,59	1.358,70 €
<i>Celda de diamante</i>	200	5,43	1.086,96 €
<i>Regulador de presión</i>	200	0,91	181,16 €
<i>Micrómetro</i>	0,15	0,04	0,01 €
<i>Electroerosionador</i>	0,15	0,09	0,01 €
<i>Importe total</i>			2.699,37 €

5.3. Materiales fungibles.

En la tabla siguiente se muestra el desglose del coste de los materiales fungibles utilizados en el proyecto.

Tabla 7. Costes materiales fungibles

<i>Descripción</i>	Unidad	Cantidad	Precio unitario	Importe
<i>Electricidad</i>	€/ kWh	1025	0,11	112,75 €
<i>Etanol-Metanol</i>	€/ litro	0,01	3,49	0,03 €
<i>Helio</i>	€/ litro	100	2,57	257,00 €
<i>Importe total</i>				369,78 €

5.4. Presupuesto total.

El coste total del proyecto se obtiene como la suma de los costes parciales de cada sección, más un 5% en concepto de imprevistos o medios auxiliares. Sobre este valor se aplica el 21% del Impuesto al Valor Añadido (IVA).

Tabla 8. Coste final de proyecto

<i>Descripción</i>	Importe
<i>Equipos</i>	2.699,37 €
<i>Mano de obra</i>	3.698,20 €
<i>Material fungible</i>	369,78 €
<i>Suma presupuestos parciales</i>	6.767,35 €
<i>Imprevistos (5%)</i>	338,36 €
<i>Total neto</i>	7.105,71 €
<i>I.V.A (21%)</i>	1.492,20 €
<i>Importe total</i>	8.597,91 €

Así pues, el presupuesto total del presente trabajo es de **OCHO MIL QUINIESTOS NOVENTA Y SIETE CON NOVENTA Y UN CÉNTIMOS.**

6. Referencias

- [1] Pereira, A., Santamaría-Pérez, D., Ruiz-Fuertes, J., Manjón, F., Cuenca-Gotor, V., & Vilaplana, R. et al. (2018). Experimental and Theoretical Study of Bi₂O₂Se Under Compression. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(16), 8853-8867. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b02194
- [2] Menéndez, J. M. *Materia a alta presión: fundamentos y aplicaciones*. Oviedo Santander: Servicio de Publicaciones, Universidad de Oviedo Servicio de Publicaciones, Universidad de Cantabria, 2011. Print.
- [3] Guo, D.; Hu, C.; Xi, Y.; Zhang, K. Strain Effects to Optimize Thermoelectric Properties of Doped Bi₂O₂Se via Tran – Blaha Modified Becke – Johnson Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 21597–21602.
- [4] Tan, X.; Lan, J.-L.; Ren, G.; Liu, Y.; Lin, Y.-H.; Nan, C.-W. Enhanced Thermoelectric Performance of N-Type Bi₂O₂Se by Cl- Doping at Se Site. *J. Am. Ceram. Soc.* 2017, 100, 1494–1501.
- [5] Tan, X.; Liu, Y.; Hu, K.; Ren, G.; Li, Y.; Liu, R.; Lin, Y.-H.; Lan, J.-L.; Nan, C.-W. Synergistically Optimizing Electrical and Thermal Transport Properties of Bi₂O₂Se Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2018, 101, 326 – 333.
- [6] Wu, J.; Yuan, H.; Meng, M.; Chen, C.; Sun, Y.; Chen, Z.; Dang, W.; Tan, C.; Liu, Y.; Yin, J.; et al. High Electron Mobility and Quantum Oscillations in Non-Encapsulated Ultrathin Semiconducting Bi₂O₂Se. *Nat. Nanotechnol.* 2017, 12, 530–534.
- [7] Wu, J. X.; Tan, C. W.; Tan, Z. J.; Liu, Y. J.; Yin, J. B.; Dang, W. H.; Wang, M. Z.; Peng, H. L. Controlled Synthesis of High-Mobility Atomically Thin Bismuth Oxyselenide Crystals. *Nano Lett.* 2017, 17, 3021–3026.
- [8] Wu, J. X.; Tan, C. W.; Tan, Z. J.; Liu, Y. J.; Yin, J. B.; Dang, W. H.; Wang, M. Z.; Peng, H. L. Controlled Synthesis of High-Mobility Atomically Thin Bismuth Oxyselenide Crystals. *Nano Lett.* 2017, 17, 3021–3026.
- [9] Pereira, A. L. J.; Sans, J. A.; Vilaplana, R.; Gomis, O.; Manjón, F. J.; Rodríguez-Hernández, P.; Muñoz, A.; Popescu, C.; Beltrán, A. Isostructural Second-Order Phase Transition of β -Bi₂O₃ at High Pressures: An Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 23189.
- [10] Pereira, A. L. J.; Gomis, O.; Sans, J. A.; Contreras-García, J.; Manjón, F. J.; Rodríguez-Hernández, P.; Muñoz, A.; Beltrán, A. β -Bi₂O₃ Under Compression: Optical and Elastic Properties and Electron Density Topology Analysis. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2016, 93, 224111.
- [11] Akahama, Y.; Kawamura, H. High-Pressure Raman Spectroscopy of Solid Oxygen. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1996, 54, R15602–R15605.

[12] Ibáñez, J.; Oliva, R.; Manjón, F. J.; Segura, A.; Yamaguchi, T.; Nanishi, Y.; Cusco, R.; Artus, L. High-Pressure Lattice Dynamics in Wurtzite and Rocksalt Indium Nitride Investigated by Means of Raman Spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2013, 88, 115202.

[13] Halsall, M. P.; Harmer, P.; Parbrook, P. J.; Henley, S. J. Raman Scattering and Absorption Study of the High-Pressure Wurtzite to Rocksalt Phase Transition of GaN. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2004, 69, 235207.

[14] Manjón, F. J.; Errandonea, D.; Romero, A. H.; Garro, N.; Serrano, J.; Kuball, M. Lattice Dynamics of Wurtzite and Rocksalt AlN Under High Pressure: Effect of Compression on the Crystal Anisotropy of Wurtzite-Type Semiconductors. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2008, 77, 205204.

7. Anexo 1.

RETribuciones Profesorado Funcionario en base a la Ley de Presupuestos para el Ejercicio 2019

DENOMINACION	DEDICACION	SUELDO	C. DESTINO	C. ESPECIFICO	TOTAL MENSUAL	SUELDO P. EXTRA	P. EXTRA	TOTAL RETRIB. ANUAL	TRienio MENSUAL	TRienio P. EXTRA
CATEDRATICOS UNIVERSIDAD (NIVEL 29)	TC	1.177,08	922,22	1.039,80	3.139,10	726,35	2.688,37	43.045,94	45,29	27,95
	6H	509,91	849,95	0,00	1.359,86	314,66	1.164,61	18.647,54	19,62	12,11
	5H	424,93	708,29	0,00	1.133,22	262,23	970,52	15.539,68	16,35	10,09
	4H	339,94	566,63	0,00	906,57	209,78	776,41	12.431,66	13,08	8,07
	3H	254,96	424,97	0,00	679,93	157,33	582,30	9.323,76	9,81	6,05
TITULARES UNIVERSIDAD Y CATEDRATICOS E.U. (NIVEL 27)	TC	1.177,08	844,65	485,11	2.506,84	726,35	2.056,11	34.194,30	45,29	27,95
	6H	509,91	576,05	0,00	1.085,96	314,66	890,71	14.812,94	19,62	12,11
	5H	424,93	480,04	0,00	904,97	262,23	742,27	12.344,18	16,35	10,09
	4H	339,94	384,03	0,00	723,97	209,78	593,81	9.875,26	13,08	8,07
	3H	254,96	288,03	0,00	542,99	157,33	445,36	7.406,60	9,81	6,05
TITULARES E.U. (NIVEL 26)	TC	1.177,08	741,04	299,52	2.217,64	726,35	1.766,91	30.145,50	45,29	27,95
	6H	509,91	450,77	0,00	960,68	314,66	765,43	13.059,02	19,62	12,11
	5H	424,93	375,64	0,00	800,57	262,23	637,87	10.882,58	16,35	10,09
	4H	339,94	300,51	0,00	640,45	209,78	510,29	8.705,98	13,08	8,07
	3H	254,96	225,39	0,00	480,35	157,33	382,72	6.529,64	9,81	6,05

Paga extra que está formada por una mensualidad del SUELDO P. EXTRA más el 100% del complemento de destino mensual y el 100% C. Especifico mensual

RETRIBUCIONES PROFESORADO CONTRATADO LABORAL EN BASE A LA LEY DE PRESUPUESTOS PARA EL EJERCICIO 2019

DENOMINACION	DEDIC.	SUELDO	C. DESTINO	C. ESPECIF.	TOTAL MENSUAL	SUELDO P. EXTRA	P. EXTRA	TOTAL RETRIB. ANUAL	TRIENIO MENSUAL	TRIENIO P. EXTRA
CONTRATADO DOCTOR INTERINO	TC	1.177,08 €	844,65 €	148,13 €	2.169,86 €	726,35 €	1.719,13 €	29.476,58 €	45,29 €	27,95 €
CONTRATADO DOCTOR	TC	1.177,08 €	844,65 €	148,13 €	2.169,86 €	726,35 €	1.719,13 €	29.476,58 €	45,29 €	27,95 €
COLABORADOR	TC	1.177,08 €	741,04 €	91,51 €	2.009,63 €	726,35 €	1.558,90 €	27.233,36 €	45,29 €	27,95 €
AYUDANTE DOCTOR	TC	1.159,96 €	741,04 €	0,00 €	1.901,00 €	715,78 €	1.456,82 €	25.725,64 €	45,29 €	27,95 €
AYUDANTE	TC	1.159,96 €	261,04 €	0,00 €	1.421,00 €	715,78 €	976,82 €	19.005,64 €	45,29 €	27,95 €

Paga extra, que esta formada por una mensualidad del SUELDO P. EXTRA más el 100% del complemento de destino mensual y el 100% C. Especifico mensual.