

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**UNIDAD ZACATENCO**

**PROGRAMA DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍAS**

**“Nanoestructuras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a partir de técnicas de  
transporte físico en fase vapor”**

**T E S I S**

Que presenta

**MS. C. OMAR CONCEPCIÓN DÍAZ**

Para obtener el grado de

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**EN LA ESPECIALIDAD DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍAS**

Directores de la Tesis:

**Dr. Arturo Escobosa Echavarría**

**Dr. Osvaldo de Melo Pereira**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por proporcionarme una beca escolar y los recursos para desarrollar mis estudios de doctorado que culminan con la presentación de la presente tesis de grado.

# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>ii</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vi</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>ESTRUCTURA DE LA TESIS</b> .....	<b>4</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>4</b>
<b>OBJETIVOS PARCIALES</b> .....	<b>4</b>
<b>CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>5</b>
I.1 Aislantes topológicos .....	6
I.2 Compuestos de Bi-Te.....	7
I.3 Técnicas de depósito .....	9
I.3.1 Transporte físico en fase vapor (PVT).....	9
I.3.2 Epitaxia de haces moleculares (MBE) .....	10
I.3.3 Comparación entre las técnicas PVT y MBE.....	11
I.4 Técnicas de caracterización .....	12
I.4.1 Microscopía electrónica de barrido .....	12
I.4.2 Microscopía de fuerza atómica .....	12
I.4.3 Difracción de rayos-X.....	13
I.4.4 Análisis de textura.....	15
I.4.5 Espectroscopía Raman .....	16
I.4.6 Espectrometría de retrodispersión de Rutherford.....	17
I.4.7 Espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo.....	18
<b>CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>20</b>
II.1 Transporte físico en fase vapor en alto vacío (PVT-HV) .....	21
II.2 Transporte físico en fase vapor a presión atmosférica (PVT-AP) .....	22
II.3 Epitaxia de haces moleculares (MBE).....	24
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>26</b>
III.1 Películas delgadas de Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> obtenidas por PVT-HV .....	27
III.1.1 Influencia del sustrato utilizado.....	27
III.1.2 Influencia de la temperatura del sustrato.....	32
III.2 Películas delgadas de Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> obtenidas por PVT-AP.....	34
III.2.1 Influencia del sustrato utilizado.....	35
III.2.2 Influencia de la temperatura del sustrato.....	37
III.2.3 Influencia del tiempo de depósito.....	38
III.2.4 Propiedades de aislante topológico de las películas depositadas por PVT-AP .....	46
III.3 Películas delgadas de Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> obtenidas por MBE .....	48
III.4 Comparación entre las diferentes técnicas de depósito .....	52

III.4.1 Comparación entre las técnicas PVT-HV y PVT-AP .....	52
III.4.2 Comparación entre las técnicas PVT y MBE .....	56
III.5 Obtención de diferentes fases de Bi-Te en el sistema PVT-AP .....	58
III.5.1 Influencia de la temperatura del sustrato.....	58
III.5.2 Influencia del flujo del gas portador.....	62
III.5.3 Estudio de las fases puras de Bi-Te.....	65
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>71</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>75</b>
A.1 Limpieza de los sustratos utilizados en las diferentes técnicas .....	75
A.2 Perfilometría.....	76
A.3 Método de Williamson-Hall.....	76
A.4 Películas de Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> depositadas por epitaxia de haces moleculares.....	77
A.5 Distribución superficial de las diferentes fases .....	81
A.6 Relación epitaxial entre el BiTe y el Si.....	82
<b>PUBLICACIONES.....</b>	<b>83</b>
<b>CONGRESOS.....</b>	<b>84</b>
<b>DISTINCIONES.....</b>	<b>86</b>
<b>ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>86</b>

## RESUMEN

Recientemente, un nuevo estado de la materia ha llamado la atención de la comunidad científica: el aislante topológico. Con poco más de una década transcurrida desde que se obtuvo experimentalmente el primer material de esta clase, aún son muchas las expectativas que existen en relación con los materiales de este tipo. Los estados superficiales de estos materiales les conceden propiedades exóticas únicas que los convierten en prometedores candidatos para el desarrollo futuro de la espintrónica y la computación cuántica, entre otras aplicaciones potenciales.

Uno de los aislantes topológicos más conocidos y estudiados es el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Este es un semiconductor de *gap* estrecho que ha sido ampliamente investigado por sus propiedades termoeléctricas. Entre las diferentes técnicas para su estudio y obtención destaca la epitaxia de haces moleculares, que permite un control muy preciso de los parámetros de depósito, así como la obtención de películas delgadas muy uniformes y con baja densidad de defectos. Sin embargo, requiere de un equipamiento muy costoso.

En este trabajo se propone como alternativa, la obtención del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mediante la técnica de transporte físico en fase vapor a partir de sus fuentes elementales, Bi y Te. Los resultados obtenidos pueden resumirse en los siguientes puntos:

- Se estudió la influencia de los diferentes parámetros de depósito sobre las propiedades morfológicas y estructurales del material.
- Se obtuvieron películas delgadas epitaxiales, las cuales se compararon con las obtenidas por epitaxia de haces moleculares y no se encontraron diferencias morfológicas o estructurales significativas.
- Por ambas técnicas, transporte físico en fase vapor y epitaxia de haces moleculares, se detectaron los estados conductores superficiales, demostrándose así la factibilidad de obtener películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con propiedades de aislante topológico a partir de una técnica -transporte físico en fase vapor- que representa una alternativa relativamente simple y rentable, con respecto a técnicas mucho más costosas como la epitaxia de haces moleculares.
- Se determinó el rango de estabilidad de tres de las fases de Bi-Te ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ) mediante la variación del flujo del gas portador y la temperatura del sustrato.

## ABSTRACT

Recently, a new state of matter has caught the attention of the scientific community: the topological insulator. With little more than a decade that the first material of this class was experimentally obtained, there are still many expectations about it. The surface states of these materials confer them unique exotic properties which makes them promising candidates for the future development of spintronics and quantum computing, among other potential applications.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  is one of the best known and studied topological insulator. It is a narrow gap semiconductor that has been widely studied for its thermoelectric properties. Among the different techniques used to obtain this material, molecular beam epitaxy stands out because allows a very precise control of growth parameters with low density of defects. However, it is a sophisticated and expensive system.

In this work,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  grown by physical vapor transport from its elementary sources, Bi and Te, is proposed as an alternative technique. The obtained results can be summarized in the following points:

- The influence of the different deposit parameters on the morphological and structural properties of the material was studied.
- Textured epitaxial thin films were obtained, which were compared with those obtained by molecular beam epitaxy. No significant morphological or structural differences were found.
- For both techniques, physical vapor transport and molecular beam epitaxy, surface conductive states were detected, demonstrating the feasibility of obtaining  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin films with topological insulator properties from the physical vapor transport technique which represents a relatively simple and cost-effective approach, with respect to more sophisticated techniques such as molecular beam epitaxy.
- The stability ranges of different phases in the Bi-Te system ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe and  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ) was controlled by optimizing the carrier gas flow and the substrate temperature.

## INTRODUCCIÓN

El Premio Nobel de Física de 2016 se otorgó, a Thouless, Haldane y Kosterlitz, por predecir "*secretos exóticos de la materia*". En el fallo se destaca que el galardón se les concede "*por los descubrimientos teóricos de las transiciones de fase topológicas y fases topológicas de la materia*". Hasta el momento, la teoría desarrollada por los galardonados ha abarcado fenómenos como la superconductividad, la superfluidez y algunos problemas relacionados con el magnetismo. Una de las aplicaciones más significativas de esta teoría es la predicción y posterior obtención de un nuevo tipo de materiales llamados "aislantes topológicos".

Los aislantes topológicos (*TI*, del inglés *Topological insulators*) son materiales que se caracterizan por comportarse como aislantes en su interior, mientras que presentan estados conductores en su superficie. Las propiedades electrónicas únicas asociadas con estos estados superficiales hacen de estos materiales fuertes candidatos para estudiar innovadores fenómenos cuánticos y explorar aplicaciones prácticas relacionadas con la computación cuántica y la espintrónica [1,2].

Este nuevo estado de la materia [3], se predijo primero teóricamente en 2005 [4] y luego se obtuvo experimentalmente en 2007 en pozos cuánticos de HgTe/CdTe [5]. Desde entonces muchos materiales han sido propuestos como TIs y en algunos casos, han sido demostrados experimentalmente por espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (*ARPES*, del inglés *Angle-resolved photoemission spectroscopy*) [6–8] o por microscopía de barrido de efecto túnel (*STM*, del inglés *Scanning tunneling microscopy*) [9–11] y/o por mediciones de magnetotransporte [12–14].

Dado que las propiedades exóticas de los TIs están relacionadas con su superficie, el depósito de muestras homogéneas, libres de defectos, con una elevada relación superficie-volumen, se ha convertido en prioridad para estos materiales [15]. Entre las principales técnicas utilizadas para obtener TIs, ya sea en forma de película o en general de otro tipo de nanoestructura, se encuentran la epitaxia de haces moleculares (*MBE*, del inglés *Molecular beam epitaxy*) [16,17], el depósito químico de vapores metal-orgánicos (*MOCVD*, del inglés *Metalorganic chemical vapor deposition*) [18], el depósito por láser pulsado (*PLD*, del inglés *Pulsed laser deposition*) [19], la pulverización de magnetrón por radiofrecuencia [20], el transporte en fase vapor en espacio cerrado (*CSVV*, del inglés *Close space vapor transport*) [21] y el transporte químico en fase vapor [22]. Además, inspirados en el grafeno, algunas películas de TIs con pocas monocapas de espesor se han obtenido mediante la exfoliación de cristales

volumétricos [23]. Esto es posible debido a las débiles interacciones de van der Waals que mantienen unida la estructura cristalina de estos materiales.

Otra técnica empleada en la obtención de estos materiales es el transporte físico en fase vapor (*PVT*, del inglés *Physical vapor transport*), sistema de depósito que utiliza la vaporización de diferentes materiales y su transporte al sustrato. Se ha utilizado para obtener películas delgadas de diferentes compuestos como semiconductores [24–26], termoeléctricos [27] o TIs [15,28]. Esta técnica permite la preparación de películas delgadas uniformes y un buen control de la composición. En comparación con otras técnicas como por ejemplo la MBE, el PVT es simple, rentable y puede adaptarse para la producción a gran escala.

Los materiales del grupo V-VI, como el telururo de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ), el seleniuro de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) o el telururo de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), se están investigando intensamente en varios laboratorios de todo el mundo, principalmente debido a sus aplicaciones en dispositivos termoeléctricos como refrigeradores Peltier [29]. Entre ellos, el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es considerado el mejor material para estos dispositivos porque tiene muy buen rendimiento independientemente de la temperatura [30]. Recientemente el interés del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se ha incrementado debido a su potencial como TI [31] lo que se ha confirmado por varias técnicas como ARPES [32,33] y mediciones de magnetotransporte [12].

Sin embargo, el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es solo un miembro de la familia de compuestos de Bi-Te. Existen otras fases que han recibido mucha menos atención [21,34–36]. De hecho, hay al menos siete estructuras cristalinas diferentes en el sistema Bi-Te. Todas tienen una estructura laminar (con excepción del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ) y presentan una simetría romboédrica o trigonal que se representa con mayor frecuencia mediante una red hexagonal con parámetros reticulares de  $a$  muy similares (aproximadamente 0.44 nm) y  $c$  variando entre 1 y 15 nm (ver **Figura I.2**).

Esas fases adicionales de Bi-Te también pudieran ser TIs. Recientemente, Yang y col. [37] demostraron que una sola bicapa de Bi se comporta como un TI 2D debido a la presencia de estados de borde topológicos no triviales; estos autores esperan que la combinación de bicapas  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y Bi, que forman los diferentes compuestos de Bi-Te, tengan un comportamiento como TI también. De hecho, recientemente, Eschbach y col. [38] demostraron que el BiTe es un TI 3D y Saito y col. [39] predijeron, después de cálculos basados en la estructura de bandas, que el  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  es un semimetal de banda cero con un cono de Dirac en el punto  $\Gamma$ , resultado que confirmaron mediante mediciones ópticas.

El trabajo que se presenta en esta tesis tiene como objetivo principal la obtención de películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  por PVT. Hay que destacar como novedad, que a diferencia de reportes previos -basados en PVT [15,40] y técnicas relacionadas [21,41]-, en los cuales se utilizó como fuente el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , en el presente trabajo se utilizaron fuentes elementales de Bi y Te. Fue instalado y puesto a punto un sistema PVT que opera en condiciones de alto vacío (*HV*, del inglés *High vacuum*) y otro a presión atmosférica (*AP*, del inglés *Atmospheric pressure*). En ambos equipamientos se estudió la influencia de los diferentes parámetros de depósito lo que permitió optimizar el proceso. Además, se encontraron las condiciones experimentales para obtener algunas fases puras de Bi-Te: tellurobismuthite ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), tsumoite ( $\text{BiTe}$ ) y pilsenite ( $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ). Finalmente, con el fin de demostrar la factibilidad de la técnica, se realizaron experimentos en un sistema de MBE y se compararon los resultados de ambas técnicas. Con esto se demostró que con una técnica sencilla y rentable (PVT) pueden obtenerse películas delgadas con propiedades similares a las obtenidas por técnicas más costosas como, por ejemplo, la MBE.

## ESTRUCTURA DE LA TESIS

La tesis está dividida en tres capítulos. El **Capítulo I** resume los conceptos teóricos que sustentan la investigación. Se explican de modo general algunos aspectos de los TIs, sus propiedades, posibles aplicaciones, y dentro de este grupo de materiales, se exponen algunas características de los compuestos de Bi-Te que se obtuvieron en el presente trabajo:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . También se incluyen los principios básicos de las técnicas PVT y MBE, así como una comparación entre ambas. El capítulo concluye con una breve descripción de las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron en el estudio de las muestras obtenidas. El **Capítulo II** trata sobre las técnicas de depósito utilizadas. En este se incluye el procedimiento seguido en la obtención de las películas delgadas de los compuestos de Bi-Te. Finalmente, en el **Capítulo III** se discuten los resultados obtenidos, así como la comparación de películas obtenidas por las diferentes técnicas y la obtención y caracterización de algunas fases puras de compuestos de Bi-Te.

## OBJETIVO GENERAL

Demostrar la factibilidad de la técnica de transporte físico en fase vapor para la obtención de diferentes fases en el sistema Bi-Te, con propiedades comparables a aquellas obtenidas con técnicas de depósito mucho más costosas como por ejemplo la epitaxia de haces moleculares.

## OBJETIVOS PARCIALES

1. Implementar la técnica PVT operando en alto vacío y a presión atmosférica.
2. Caracterizar morfológica y estructuralmente las películas obtenidas.
3. Estudiar la influencia de los diferentes parámetros de depósito sobre las propiedades morfológicas y estructurales del material depositado.
4. Investigar un posible mecanismo de formación de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  durante su depósito.
5. Obtener películas epitaxiales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mediante la técnica MBE.
6. Comparar los resultados obtenidos por las diferentes técnicas.
7. Demostrar las propiedades de aislante topológico de las películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  obtenidas.
8. Controlar las condiciones para obtener diferentes fases puras de Bi-Te.

# **CAPÍTULO I**

## **MARCO TEÓRICO**

En el siguiente capítulo se establecen algunos conceptos teóricos necesarios para la comprensión del presente trabajo. En la **Sección I.1**, de forma muy general se abarcarán algunas de las principales características de los TIs y sus posibles aplicaciones. Con esto se pretende destacar la importancia de esta investigación. En la **Sección I.2** se describirán algunas de las propiedades del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y de otros miembros de la familia Bi-Te, todos materiales que se obtuvieron y estudiaron en este trabajo. En la **Sección I.3** se establecerán algunos de los principios que rigen las técnicas PVT y MBE, con el objetivo de comprender los diferentes fenómenos presentes en los procesos de síntesis. Para concluir la sección se establece una comparación entre ambas técnicas de depósito, destacando las respectivas ventajas y desventajas y de esta forma establecer la importancia de preparar el material a partir de la técnica PVT. Finalmente, en la **Sección I.4** se describen a grandes rasgos las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo en el estudio de las muestras obtenidas por las diferentes técnicas empleadas.

### **I.1 Aislantes topológicos**

Los TIs, descubiertos hace poco más de una década, representan un nuevo estado de la materia [3]. Estos compuestos se comportan como aislantes en su interior mientras que tienen estados conductores superficiales [4,42–44]. Al cruzar la frontera que separa un TI de un aislante común como el aire, se rompe la simetría de la estructura de bandas y la banda de conducción se une con la banda de valencia, dando lugar a los estados superficiales conductores. Esta configuración se conoce como cono de Dirac y está caracterizada por fermiones de Dirac con una relación de dispersión lineal [43–45]. Aunque conductora, la superficie de estos materiales resulta completamente distinta de los metales comunes debido a que estos estados superficiales están protegidos topológicamente frente a deformaciones o impurezas [46–48]. Sus electrones obedecen una dinámica formalmente análoga a la de las partículas relativistas y como consecuencia, la mayoría de los TIs están compuestos por elementos pesados como el bismuto, platino o telurio, donde estos efectos son más acentuados a causa al incremento de la intensidad de la interacción espín-órbita [4,42–45,49].

En 2005, Kane y col. [4] propusieron que en materiales 2D, podría ocurrir un fenómeno similar al efecto Hall cuántico, pero a temperatura ambiente y sin la necesidad de aplicar un campo magnético. Esto sería posible debido a la interacción espín-órbita y lo nombraron efecto Hall cuántico de espín o TI. En 2007 esto fue demostrado experimentalmente [5] en pozos cuánticos de HgTe/CdTe y ese mismo año se generalizó a materiales volumétricos por el grupo de Kane y col. [50]. Esto disparó la búsqueda incesante de materiales topológicos.

Varias técnicas experimentales han sido utilizadas en el estudio de las propiedades de los TIs incluyendo ARPES, STM y mediciones de transporte, siendo ARPES la medición directa que permite observar la dispersión de los estados superficiales y así determinar la naturaleza topológica del material.

Muchos TIs han sido predichos teóricamente y luego demostrados experimentalmente. Como ejemplos pueden citarse:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{TlBiSe}_2$  y  $\text{TlBiTe}_2$  [5,42,50–55]. Potenciales candidatos a ser TIs han sido pronosticados por intuición química o por medio del simple criterio de poseer elementos pesados. También se ha aplicado el cálculo de la teoría de densidad de funcionales.

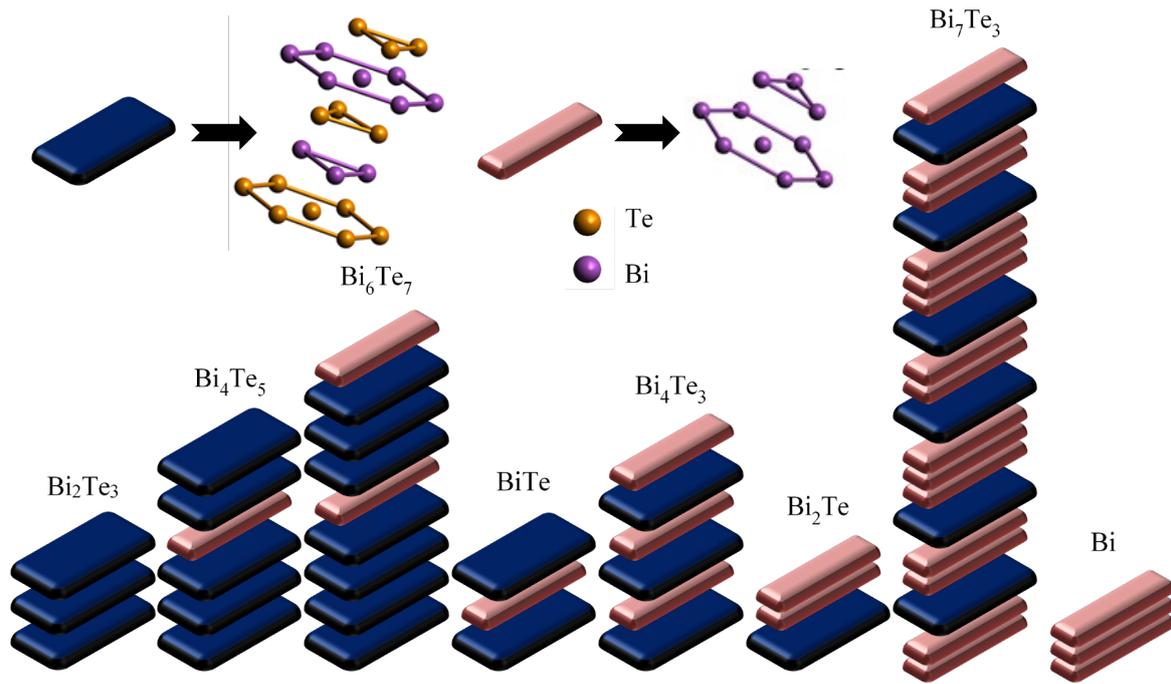
Las propiedades únicas asociadas a los estados superficiales de los TIs hacen de estos materiales candidatos para dispositivos en espintrónica, electrónica no tradicional basada en el espín del electrón, o la computación cuántica, basada en los fermiones de Majorana, partículas neutras idénticas a sus antipartículas que interactúan muy débilmente con su entorno y que se ha predicho que pueden encontrarse en la interfaz entre un TI y un superconductor [56,57].

La investigación sobre TIs se ha convertido en un nuevo campo activo de la física de la materia condensada. Es una rama muy reciente, donde aún hay mucho por descubrir. Información más detallada y profunda sobre los TIs puede encontrarse en el libro de Bernevig y Hughes [58] o en el de Hong y Cui [59].

## **I.2 Compuestos de Bi-Te**

Varias fases de Bi-Te se han encontrado en estado natural. Uno de los primeros diagramas de fase del sistema Bi-Te data de 1957 [60] donde solo se reportan las composiciones cercanas al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En estos años existió una discrepancia en el rango de estabilidad del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : Brown y Lewis [61] propusieron un amplio rango de composiciones estables del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , mientras que Abrikosov y Bankina [62] propusieron la existencia de otras composiciones. Después de estudios por diferentes métodos del sistema Bi-Te, en la actualidad muchos autores [35,36,63] reconocen el mismo diagrama de fases [64].

Stasova y Karpinskii [65] fueron los primeros en proponer el criterio actualmente aceptado de que todas las fases en el sistema Bi-Te son una combinación de bloques de  $\text{Bi}_2$  y  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de la forma  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , con  $m$  y  $n$  enteros, como se muestra esquemáticamente en la **Figura I.1**. Este modelo, que puede extenderse a los sistemas Bi-Se y Sb-Te, está respaldado por trabajos posteriores [21,34,35,66–69] aunque algunos autores reconocen otras fases diferentes [35,41,67].



**Figura I.1** Representación esquemática de las fases Bi-Te como una combinación de bloques de la forma  $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , con  $m$  y  $n$  enteros.

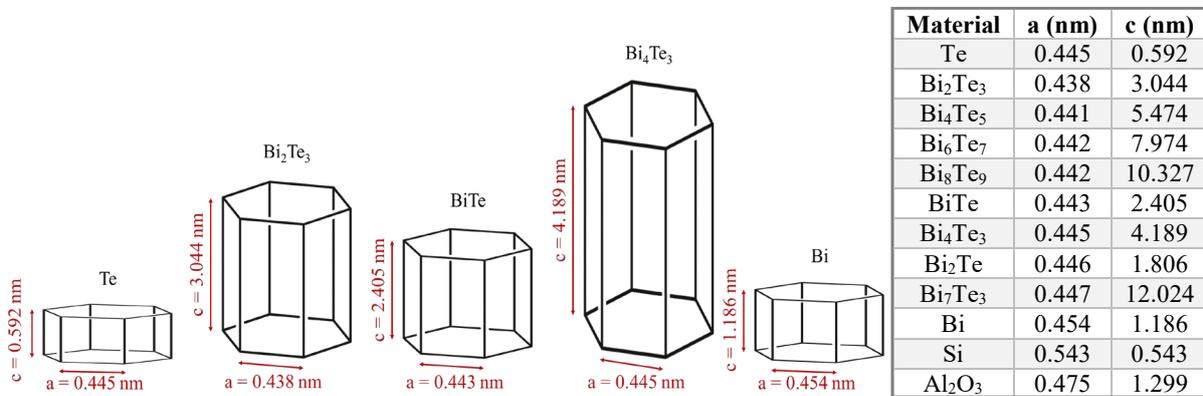
Hasta el momento, la mayor parte de las investigaciones se han centrado en el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y solo existen algunos reportes sobre la preparación de otras fases del sistema Bi-Te. Por ejemplo, el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y el  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  se han depositado mediante la MBE [66,70]; el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , el  $\text{BiTe}$  y el  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  se han preparado mediante PLD [34,68], mientras que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , el  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ , el  $\text{Bi}_{10}\text{Te}_9$ , el  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  y el  $\text{Bi}_3\text{Te}_2$ , se han obtenido mediante MOCVD [41]. Cruz-Gandarilla y col. [21] concluyeron que las películas depositadas mediante CSVT presentan una mezcla no identificada de compuestos de Bi-Te a una temperatura del sustrato de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  o superior.

Como se explicó anteriormente, las diferentes fases de Bi-Te están formadas por bloques Te-Bi-Te-Bi-Te llamados quintuples (*QL*, del inglés *Quintuple layers*) eventualmente insertados entre bicapas de Bi. Los QLs están enlazados a través de interacciones de van der Waals y tienen un espesor de aproximadamente  $1\text{ nm}$  (ver **Figura I.1**) [69].

El  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es la fase más comúnmente encontrada y estudiada. Es un semiconductor de gap estrecho ( $0.15\text{ eV}$ ) [71] que puede representarse como  $(\text{Bi}_2)_0(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_3$  y su celda elemental está formada por 15 capas atómicas (QL - QL - QL). Pertenece al grupo espacial romboédrico R-3m pero puede representarse como una red hexagonal con parámetros de  $a = 0.438\text{ nm}$  y  $c = 3.044\text{ nm}$  [72].

Por su parte, el BiTe, es decir  $(\text{Bi}_2)_1(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_2$ , se obtuvo experimentalmente por primera vez en 1978 [73]. Está formado por 12 capas atómicas (QL - Bi-Bi - QL), pertenece al grupo espacial trigonal P-3m, y también puede representarse como una red hexagonal con parámetros reticulares de  $a = 0.443 \text{ nm}$  y  $c = 2.405 \text{ nm}$ . Finalmente, el  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ , sin enlaces de Van der Waals, puede expresarse como  $(\text{Bi}_2)_3(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_3$ , consta de 21 capas atómicas (QL - Bi-Bi - QL - Bi-Bi - QL - Bi-Bi) y pertenece al grupo espacial R-3m con parámetros reticulares hexagonal de  $a = 0.445 \text{ nm}$  y  $c = 4.189 \text{ nm}$  [70].

En la **Figura I.2** pueden observarse las estructuras de estas fases representadas como redes hexagonales, donde el parámetro reticular hexagonal de  $a$  es muy similar, diferenciándose solo en el parámetro  $c$ . Las coordenadas atómicas, la longitud y los ángulos entre los diferentes enlaces para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  pueden encontrarse en la literatura [74–76].



**Figura I.2** Estructura de las fases de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  representadas como redes hexagonales. Parámetros reticulares hexagonales de las diferentes fases Bi-Te y de los sustratos utilizados en este trabajo.

### I.3 Técnicas de depósito

En la presente sección se describirán y compararán las técnicas empleadas en este trabajo para la obtención de los compuestos de Bi-Te: PVT y MBE.

#### I.3.1 Transporte físico en fase vapor (PVT)

Los procesos de obtención de películas delgadas en fase vapor pueden clasificarse en dos tipos, dependiendo del principio que causa el depósito del material: depósito físico y depósito químico. Los procesos de PVT pueden ser, entre otros, evaporación térmica y pulverización catódica (*en inglés, sputtering*), mientras que los de depósito químico pueden ser asistido por plasma, asistido por láser y depósito químico metalorgánico [77,78].

En la técnica PVT los precursores se transportan al sustrato donde se sintetiza el material. Si los mismos son sólidos, se calientan con el objetivo de evaporarlos y su transporte puede ser en condiciones de vacío o a presión atmosférica. Al alcanzar el sustrato, sobre este se realiza la síntesis del material depositado [79].

Con esta técnica pueden obtenerse películas cristalinas y uniformes, con espesores desde unos pocos nanómetros hasta cientos de nanómetros. Información más detallada puede consultarse en [80].

### **I.3.2 Epitaxia de haces moleculares (MBE)**

La técnica epitaxial más frecuentemente utilizada en la obtención de TIs, es la MBE. Fue creada en los años 60's en los Laboratorios Telefónicos Bell por Arthur y Cho [81].

En condiciones de ultra alto vacío se evaporan los precursores mediante efusión en un recinto isotérmico (celdas de tipo *Knudsen*) generando haces moleculares, los cuales reaccionan sobre el sustrato donde se realiza el depósito. El término "haz" se utiliza ya que los átomos evaporados no interactúan entre sí o con otros gases de la cámara de vacío hasta que alcanzan el sustrato. El depósito se rige principalmente por la cinética de los procesos superficiales que se producen cuando las moléculas incidentes reaccionan con las capas atómicas más externas del sustrato. Aquí se distinguen cuatro etapas: (i) la absorción de los átomos o moléculas que inciden en la superficie del sustrato, (ii) la migración superficial y disociación de las moléculas adsorbidas, (iii) la incorporación de los átomos en la red cristalina del sustrato o en la película ya depositada y (iv) la desorción térmica de las especies no incorporadas a la red cristalina.

Esta técnica tiene una ventaja única y es que todo el proceso de depósito puede monitorearse *in situ* mediante métodos como la difracción de electrones de alta energía (*RHEED*, del inglés *Reflection high-energy electron diffraction*) así como la caracterización *in situ* del material depositado por diferentes técnicas como la difracción de electrones de baja energía (*LEED*, del inglés *Low-energy electron diffraction*) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (*XPS*, del inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*). Además, pueden obtenerse películas delgadas epitaxiales con baja densidad de defectos y alta pureza, lo cual ha permitido fabricar dispositivos semiconductores modernos como láseres y diodos emisores de luz. Información más detallada puede consultarse en [80,82].

### I.3.3 Comparación entre las técnicas PVT y MBE

Tanto la técnica PVT como la MBE han sido objeto de estudio y aún hoy en día se utilizan por muchos grupos de investigación. La **Tabla I.1** resume algunas de las características de ambas técnicas.

**Tabla I.1** Comparación entre las técnicas PVT y MBE.

<b>PVT</b>	<b>MBE</b>
Presión atmosférica o alto vacío	Ultra alto vacío
Buen control de los parámetros de depósito	Control preciso de los parámetros de depósito
Películas delgadas	Películas muy delgadas
Proceso de depósito rápido	Proceso de depósito lento
Bajo costo	Muy caro
Sistema experimental simple	Sistema experimental complejo
Potencialmente adecuado para la producción industrial a gran escala	Aplicaciones industriales a gran escala limitadas
Caracterización <i>in situ</i> muy difícil y poco usada	Caracterización <i>in situ</i> común

Lo que distingue la técnica MBE es su control significativamente más preciso de los flujos, la alta pureza que puede obtenerse y las condiciones de depósito que permiten controlar la composición y espesor del material obtenido [66]. Además, como ya se mencionó tiene una ventaja única y es que todo el proceso de depósito puede monitorearse *in situ*. Sin embargo, opera en condiciones de ultra alto vacío, por lo que su instalación requiere de equipamiento complejo que lo encarece significativamente.

En comparación, la técnica PVT no requiere un equipamiento complejo, siendo su instalación muy simple, rentable y los sistemas pueden diseñarse para obleas de algunas pulgadas. Estas características posibilitan su implementación en la industria con mayores ventajas que la MBE. Debido a sus limitaciones de volumen de producción y alto costo, la aplicación industrial de la técnica MBE está limitada en gran medida a dispositivos complejos y de dimensiones muy pequeñas, como es el caso de los diodos láser, por ejemplo.

En conclusión, a pesar de las ventajas que brinda la MBE, en este trabajo se decidió implementar la técnica PVT, como una alternativa simple y rentable en la obtención de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

## **I.4 Técnicas de caracterización**

La caracterización de un material es fundamental para determinar sus propiedades. Existen diferentes técnicas que permiten explorar la estructura del material, la superficie, la composición, las propiedades físico-químicas, etc. En la siguiente sección se describen las técnicas utilizadas en el presente trabajo.

### **I.4.1 Microscopía electrónica de barrido**

El microscopio electrónico de barrido (*SEM, del inglés Scanning electron microscopy*) creado por Ardenne en 1938 [83] utiliza un haz de electrones que permite obtener una imagen de la muestra, de mayor resolución que en el microscopio óptico, ya que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de la luz visible.

En este sistema, un haz de electrones se enfoca en un punto de la muestra mediante lentes electromagnéticas y se detectan los electrones dispersados elásticamente. Mediante un sistema de bobinas deflectoras se hace un barrido sobre la superficie de la muestra, pudiendo reconstruir una imagen de la misma. Adicionalmente, en un SEM, pueden incorporarse accesorios para implementar técnicas como espectroscopía de rayos-X o catodoluminiscencia y obtener información adicional del material como composición química, estructura cristalográfica o distribución espacial. Información más detallada sobre esta técnica puede consultarse en [84].

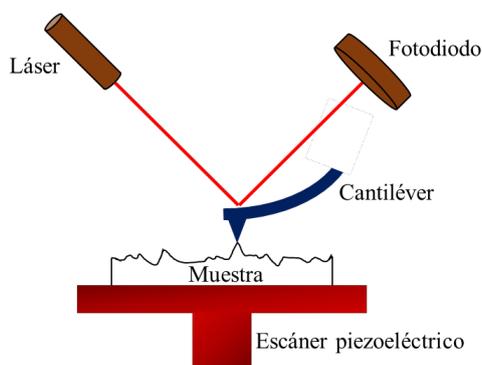
En este trabajo de investigación, las imágenes de SEM fueron obtenidas con un microscopio de emisión de campo, marca Carl Zeiss, modelo AURIGA que posee una columna Gemini. Este equipo tiene un emisor de campo tipo Schottky con un filamento de tungsteno recubierto con óxido de zirconio. El mismo puede operar desde 100 V hasta 30 kV. La mayor resolución es de 1 nm y se obtiene a 15 kV.

### **I.4.2 Microscopía de fuerza atómica**

El microscopio de fuerza atómica (*AFM, del inglés Atomic force microscopy*) fue desarrollado en 1986 por Binnig y col. [85]. Es una técnica que permite obtener información morfológica en 3D de la superficie del material. Entre sus ventajas figura que no necesita una preparación previa de la muestra ni trabajar en condiciones de vacío.

La imagen se obtiene cuando una punta muy delgada recorre la superficie de la muestra manteniendo constante la distancia o la fuerza entre ellas. La punta se ubica en una micro-palanca flexible llamada cantiléver, sobre la cual se refleja un láser (**Figura I.3**). El barrido lo realiza un escáner piezoeléctrico y durante este movimiento la interacción entre la

punta y la superficie de la muestra, provoca una flexión que se detecta por un fotodiodo. Esta información es interpretada por un software, pudiendo reconstruir la topografía de la muestra. Con AFM pueden hacerse otros estudios utilizando puntas específicas como por ejemplo obtener información acerca de los dominios magnéticos o de las fuerzas electrostáticas. Información más detallada sobre esta técnica puede encontrarse en [84].



**Figura I.3** Diagrama de operación del microscopio de fuerza atómica.

El equipo utilizado para la obtención de las imágenes de AFM fue un microscopio de sonda de barrido ambiental JEOL JSPM-5200 en modo de contacto dinámico o *tapping* con puntas de 8 nm de radio del tipo HQ:NSC15/NO AL.

### I.4.3 Difracción de rayos-X

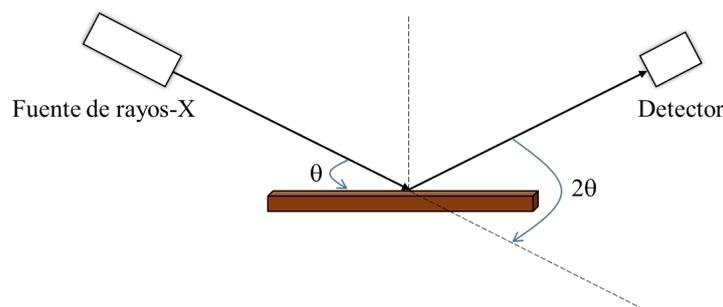
La difracción de rayos-X (*XRD*, del inglés *X-ray diffraction*) tuvo sus inicios con el descubrimiento este tipo de radiación en 1895 por Rontgen (premio Nobel de Física en 1900). Es una técnica utilizada para identificar las fases presentes en la muestra y obtener además información de la estructura cristalina del material como los parámetros reticulares, la orientación preferencial y el tamaño de grano o cristalito que puedan tener.

El patrón de difracción de un compuesto se obtiene cuando un haz de rayos-X se difracta en el material. Los haces difractados constructivamente, cumplen con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde  $n$  es un número entero que denota el orden del máximo difractado,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  es la distancia interplanar característica del material y  $\theta$  el ángulo de incidencia o de Bragg. Un detector mide la intensidad de la radiación en función del ángulo de difracción  $2\theta$ , variando el ángulo que forma con el haz incidente. Los difractogramas fueron tomados en la configuración Bragg-Brentano (**Figura I.4**), es decir, la fuente de rayos-X y el detector se colocaron a la misma distancia de la muestra y el ángulo del haz incidente con

la superficie es igual al que forma el haz difractado. Estos últimos se varían de manera coordinada midiendo la intensidad del haz difractado.



**Figura I.4** Configuración Bragg-Brentano para obtener un difractograma  $\theta$ - $2\theta$ .

Un difractograma se forma graficando la intensidad de la señal con respecto al ángulo formado entre los haces incidente y difractado ( $2\theta$ ). En este se observan picos a diferentes ángulos que corresponden a las reflexiones de los diferentes planos cristalinos del material analizado. A partir de los difractogramas es posible identificar diferentes materiales ya que las distancias interatómicas y la estructura cristalina son prácticamente únicas para cada fase. Además, puede ser útil para estimar otros parámetros como orientación preferencial, tensiones del material o tamaño de grano.

Existen diferentes métodos para calcular el tamaño de grano como son: la ecuación de Scherrer, el refinamiento Rietveld y los gráficos de Williamson-Hall (WH) [86]. En esta tesis se trabajó con el análisis de WH pues es una herramienta simple y útil para determinar este parámetro. Williamson y Hall consideraron que el ancho de los picos de difracción a la altura media es debido a la influencia del tamaño de grano y las microtensiones no uniformes en los materiales. Este es un método que asume que las muestras son homogéneas e isotrópicas y que los parámetros calculados tienen una distribución Lorentziana, lo cual no siempre se cumple. Sin embargo, los gráficos de WH pueden ser útiles para una estimación aproximada del tamaño de grano [87–89]. Cuando se utiliza una configuración Bragg-Brentano, el tamaño de grano obtenido por este método corresponde al tamaño en la dirección normal a la superficie. En la referencia [90] puede consultarse información relacionada con la técnica.

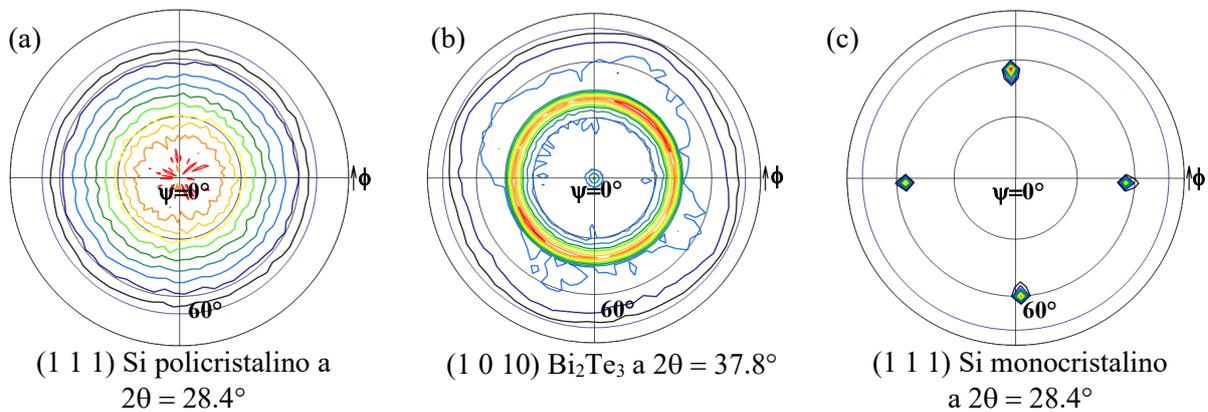
El equipo utilizado para las mediciones de XRD fue un difractómetro modelo X'PERT PRO de la marca PANalytical, el cual tiene un tubo de rayos-X con un ánodo de cobre ( $\text{Cu-}\alpha = 0.154 \text{ nm}$ ). El haz se enfocó sobre la muestra por medio de un módulo de incidencia de espejo parabólico y adicionalmente se colocó un filtro de níquel para eliminar la contribución de  $k_\beta$  del espectro de rayos-X. Para coleccionar los patrones de difracción se utilizó un detector CCD que cuenta 256 elementos, cubriendo un rango de  $2.5^\circ$ . Los difractogramas se tomaron

con un tamaño de paso de  $0.04^\circ$  y con un tiempo de 120 segundos por paso, la potencia utilizada para el tubo de rayos-X fue de 900 watts (45kV y 20mA).

#### I.4.4 Análisis de textura

La textura de una película delgada describe la distribución estadística de las orientaciones de los cristales. El método más preciso y mejor establecido para analizar la textura es la construcción de los diagramas de polos a partir de XRD. Estos diagramas son una representación gráfica de la distribución de la orientación de un plano cristalino que permite identificar la orientación de los cristales y las fases presentes en la muestra.

De acuerdo a [91,92], la textura de una película depositada sobre un sustrato puede clasificarse en: aleatoria, textura fibrosa y epitaxial. Si los cristales del material están distribuidos aleatoriamente no hay textura y se obtiene una distribución uniforme de orientaciones (**Figura I.5a**). Cuando se encuentra que algunos planos están orientados con el sustrato, pero otros tienen distribución aleatoria, puede hablarse de textura fibrosa (**Figura I.5b**). Finalmente, en una película puede ocurrir un ordenamiento epitaxial, también conocido como ordenamiento en el plano o textura en el plano. En los diagramas de polos este ordenamiento se puede identificar porque presentan una figura de puntos que corresponden a los ángulos que forman los planos correspondientes con la superficie (**Figura I.5c**).

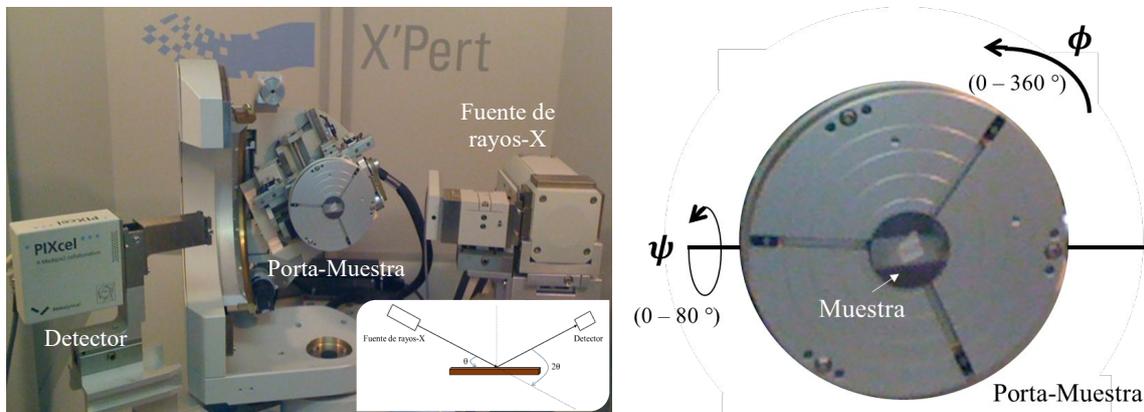


**Figura I.5** Diagramas de polos tomados a diferentes ángulos  $2\theta$  que corresponden al ángulo de Bragg de los planos cristalinos indicados del silicio y del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Clasificación similar puede encontrarse en [93] donde además de definir la epitaxia perfecta, se define un depósito que puede clasificarse como epitaxial texturizado. Este último caso se tiene cuando la orientación del material depositado es prácticamente la misma que la del sustrato en ambas direcciones, paralela y perpendicular a la superficie del sustrato. Esta clasificación corresponde con los diagramas de polos de la **Figura I.5c**. Por simplicidad, para el resto de este

trabajo, se utilizará solo la palabra “epitaxial” para describir el depósito obtenido que cumple con estas condiciones.

Para obtener los diagramas de polos, se selecciona la reflexión correspondiente a un plano cristalino del material y se colocan la fuente y el detector formando un ángulo  $2\theta$  correspondiente a ese plano. Variando los ángulos de inclinación ( $\psi$ ) y polar ( $\phi$ ) de la muestra se hace un mapa en coordenadas polares, graficando la intensidad de la señal. Así se obtiene la distribución espacial del plano seleccionado (**Figura I.6**). Los resultados fueron normalizados ya que la intensidad de la fuente de rayos-X puede variar en el transcurso del tiempo en que se realizan las mediciones. Para lograrlo, las intensidades se dividieron por un factor de normalización definido como la intensidad total del diagrama de polos promediada por área.



**Figura I.6** Montaje experimental para mediciones de diagramas de polos.

Los diagramas de polos solamente brindan información cualitativa. Para poder cuantificar la textura cristalográfica de la muestra se ha desarrollado el método de la función de distribución de orientaciones cristalográficas (FDOC) [94,95]. Sin embargo, dentro del alcance de este trabajo, se ha considerado suficiente obtener una caracterización cualitativa de las orientaciones cristalográficas a partir de los diagramas de polos.

#### **I.4.5 Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman está basada en la dispersión inelástica de la luz descrita en 1929 por Raman (Premio Nobel de Física en 1930) [96]. Es una técnica utilizada para la identificación de materiales a partir del estudio de sus modos vibracionales.

Un espectro Raman se obtiene al analizar la dispersión inelástica que sufre un haz de luz monocromático al interactuar con los fonones del material. Normalmente se utiliza un láser para irradiar la muestra. Al interactuar un fotón con un sólido, su energía puede modificarse al

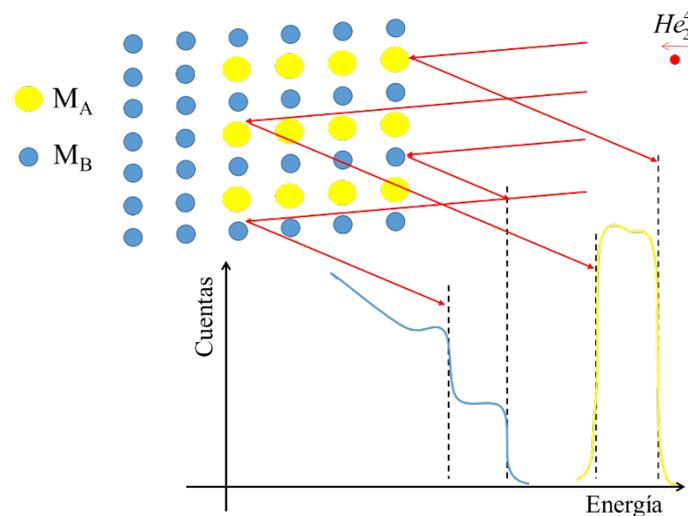
absorber o emitir cuantos de energía vibracional o fonones cuya energía es característica de cada material. A la diferencia en energía de los fotones de la fuente de excitación y los dispersados se le llama desplazamiento Raman y este es independiente de la longitud de onda de la fuente de excitación.

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro HR800 Horiba Jobin-Yvon usando un láser de 632.817 nm y una potencia de 17 mW.

#### I.4.6 Espectrometría de retrodispersión de Rutherford

La espectrometría de retrodispersión de Rutherford (*RBS, del inglés Rutherford backscattering spectrometry*) fue descrita por primera vez en 1957 por Rubin y col. [97]. Es una técnica de caracterización superficial para determinar cuantitativamente la composición y el perfil de profundidad de los elementos presentes, sin necesidad de utilizar muestras de referencia o destruir el material.

En la obtención del espectro RBS se analiza la energía de los iones reflejados o retrodispersados por la muestra. Para este fin se aceleran partículas  $\alpha$  ( $\text{He}^+$ ) o protones con energía entre 0.5-8 MeV y se impactan sobre la muestra. Algunos iones son reflejados elásticamente por átomos de la muestra perdiendo energía, la cual está relacionada con la masa del núcleo con el que interactúan y con la profundidad del mismo. Esto último es debido a las pérdidas por frenado (**Figura I.7**). Las partículas retrodispersadas por el material son detectadas y analizadas para obtener el espectro de energía. Este espectro contiene la información de la naturaleza de los elementos presentes en la muestra y su distribución en profundidad. Información más detallada respecto a esta técnica puede consultarse en [98].



**Figura I.7** Representación de las interacciones que determinan el espectro RBS.

Los espectros RBS fueron tomados con un haz de partículas  $\alpha$  con una energía de 2.0 MeV proporcionado por un acelerador de tipo *tandem* Cockcroft Walton. Los mismos fueron simulados mediante el uso del código SIMNRA con el objetivo de determinar la composición de las muestras.

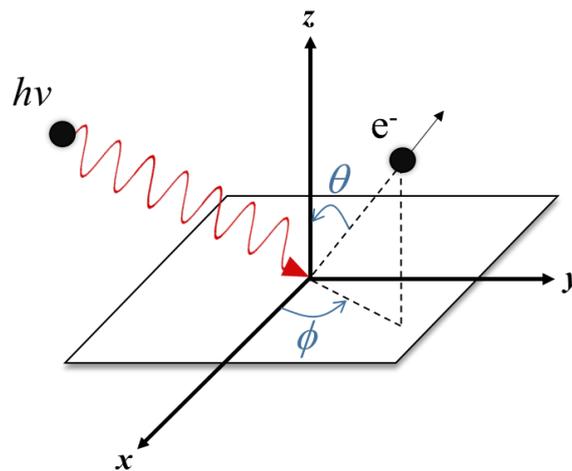
#### I.4.7 Espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo

La técnica de ARPES permite determinar directamente la estructura de bandas de los materiales. Está basada en el clásico efecto fotoeléctrico observado experimentalmente por primera vez en 1887 por Hertz [99] y descrito teóricamente por Einstein en 1905 [100] lo cual hizo que le otorgaran el premio Nobel de Física en 1921.

La imagen de ARPES se forma a partir del análisis de la energía y del ángulo de emisión de los fotoelectrones que se producen cuando un haz de luz monocromático con energía  $h\nu$  ( $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de los fotones incidentes) interactúa con los electrones de la superficie de la muestra. Si los fotones incidentes tienen energía suficiente son capaces de desprender electrones del material con energía cinética ( $E_C$ ) que puede determinarse según la ley de conservación de la energía, como:

$$E_C = h\nu - E_E - \Phi_M$$

donde  $E_E$  es la energía de enlace de los electrones y  $\Phi_M$  es la función de trabajo del material que define la barrera de potencial en la superficie que los electrones tienen que superar para escapar. En la **Figura I.8** se muestra un esquema del proceso de fotoemisión.



**Figura I.8** Esquema del proceso de fotoemisión que ilustra la técnica de ARPES.

Una vez que los fotoelectrones abandonan la superficie del material, son enfocados por lentes y entran en un detector que permite determinar la energía y la dirección de los electrones.

Información específica sobre el detector de electrones puede encontrarse en literatura especializada [101,102]. En lo que sigue nos concentraremos en los aspectos básicos del proceso.

Para determinar la relación de dispersión  $E_E(k)$  del material, donde  $k$  es el vector de onda del electrón en el cristal, además de la conservación de la energía hay que considerar la conservación del momento. Cuando los fotoelectrones escapan al vacío, la superficie de la muestra no perturba la simetría traslacional en el plano  $x$ - $y$  y como consecuencia la componente del momento paralela a la superficie de la muestra se conserva. Es decir, la componente paralela a la superficie del vector de onda del electrón en el cristal ( $k_{\parallel}$ ), es igual a la componente paralela del vector de onda del fotoelectrón emitido sobre  $\hbar$  ( $p_{\parallel}/\hbar$ ). Sin embargo, a causa de la terminación del sólido en la superficie la componente perpendicular ( $k_{\perp}$ ) no se conserva, pero en el caso de sistemas bidimensionales, esta componente es igual a cero. Por lo tanto, el vector de onda, partiendo de las relaciones de De Broglie, puede determinarse como:

$$|p| = 2m_e E_c \qquad p = \hbar k$$

$$k \equiv k_{\parallel} = \frac{p_{\parallel}}{\hbar} = \sqrt{\frac{2m_e E_c}{\hbar^2}} \text{sen}\theta$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón y  $\hbar$  es la constante de Planck reducida. En resumen, midiendo la  $E_c$  de los fotoelectrones para diferentes  $\theta$ , es posible determinar la relación de dispersión  $E_E(k)$ . Por ARPES no puede determinarse directamente la componente perpendicular, problema generalmente complicado que se conoce en fotoemisión como “el problema  $k_{\perp}$ ”, aunque existen numerosas aproximaciones para su determinación.

ARPES es una técnica sensible a la superficie y se requieren superficies muy limpias y libres de contaminación, ya que el coeficiente de absorción para fotones de 20 eV, que es la energía aproximada que se usó para este estudio, es del orden de 1 nm. Generalmente, para la medición se utilizan técnicas de preparación *in situ* de la muestra como calentamiento, bombardeo o exfoliación y se trabaja en condiciones de ultra alto vacío. Detalles más específicos del proceso de fotoemisión pueden consultarse en [103].

Las mediciones de ARPES de alta resolución se realizaron usando una lámpara de descarga de He Focus HIS 13 con una energía de fotones de 21.2 eV (línea He I). La detección de los fotoelectrones se realizó con un analizador hemisférico VG Scienta R 3000 en modo angular y de transmisión, con un ángulo de aceptación de  $\pm 10^\circ$ .

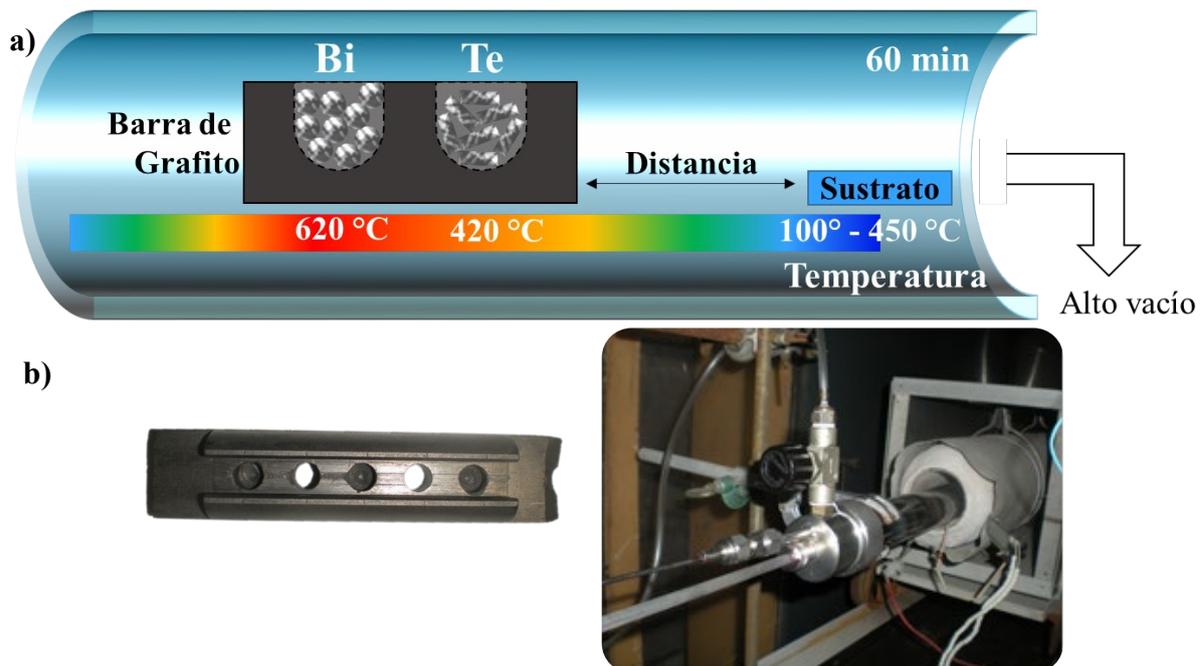
# **CAPÍTULO II**

## **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En el presente capítulo se describe el equipamiento utilizado en la obtención de películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En las **Secciones II.1** y **II.2** se tratan los sistemas de PVT en alto vacío (PVT-HV) y a presión atmosférica (PVT-AP), respectivamente. Se describe el montaje experimental y los diferentes parámetros de depósito que se variaron para la optimización de las películas obtenidas. Además, se explican las etapas en el proceso de depósito de una muestra, desde la limpieza del sustrato, hasta su preparación para las diferentes técnicas de caracterización. La **Sección II.3** se centra en la descripción del sistema experimental MBE, así como en el procedimiento seguido para la obtención de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mediante esta técnica.

### II.1 Transporte físico en fase vapor en alto vacío (PVT-HV)

El sistema de depósito utilizado para la preparación de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mediante PVT-HV se muestra en la **Figura II.1**. El mismo fue instalado y puesto a punto en el Laboratorio de Semiconductores de la Facultad de Física de la Universidad de La Habana.



**Figura II.1** (a) Esquema del sistema de depósito PVT-HV (b) Fotografías del equipamiento: bote de grafito y reactor.

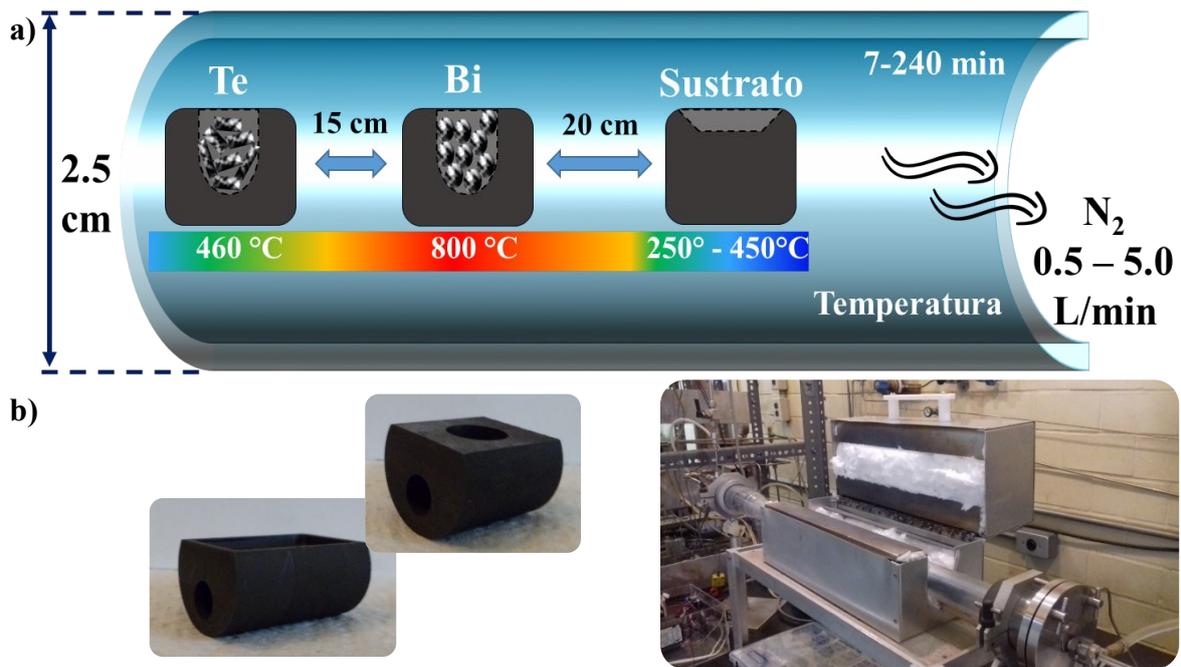
Dentro de un reactor de cuarzo se coloca un bote de grafito con dos contenedores para las fuentes puras de Bi y Te (5N, Sigma Aldrich). Aprovechando el gradiente de temperaturas del horno, las fuentes se colocaron en diferentes regiones con el objetivo de tener una mayor temperatura en el Bi y compensar así su menor presión de vapor. Después de algunos experimentos preliminares, el bote de grafito se ubicó fuera de la zona plana de temperaturas

del horno cilíndrico con el que se calienta el reactor, de tal forma que las temperaturas del Bi y del Te fueron de 620 y 420 °C, respectivamente. Estos valores dan como resultado una presión de vapor de equilibrio de aproximadamente  $3.6 \times 10^{-2}$  Pa para el Bi y  $1.73 \times 10^{-1}$  Pa para el Te. Durante el proceso de depósito no se detectaron cambios significativos en la presión del sistema. Esta configuración resuelve las dificultades relacionadas con las diferencias en presión de vapor de ambos elementos, reportadas por otros autores en la obtención de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a partir de sus fuentes elementales [21,104]. Los sustratos utilizados (Si (1 0 0), Si (1 1 1) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 0 1)) se colocaron en una región más fría del reactor, flujo abajo, para coleccionar los productos de los procesos de evaporación/depósito. La distancia del sustrato a la fuente de Te fue variada para permitir un rango de temperaturas del sustrato desde alrededor de 100° hasta 450 °C. El depósito se realizó en alto vacío ( $10^{-3}$  Pa) durante 60 min.

Una vez que se limpió adecuadamente el sustrato seleccionado (ver **Anexo A.1** para más detalles), se secó con un flujo de argón e inmediatamente se introdujo en el reactor. Para purgar el sistema de posibles contaminantes, antes de comenzar el proceso se dejó fluir hidrógeno durante 60 min. Al transcurrir este tiempo, se cortó el flujo de hidrógeno y se comenzó a hacer alto vacío hasta alcanzar  $10^{-3}$  Pa. Una vez que se tuvo esta presión en el reactor, se incrementó la temperatura hasta alcanzar los valores deseados y luego se comenzó a contar el tiempo de depósito. Al concluir el tiempo seleccionado, se apagó el controlador de temperatura y sin eliminar el vacío, se dejó enfriar naturalmente el sistema.

## **II.2 Transporte físico en fase vapor a presión atmosférica (PVT-AP)**

En la Sección de Electrónica y Estado Sólido del CINVESTAV se diseñó un nuevo sistema, basado en la misma técnica y que permitiera lograr los objetivos propuestos. A diferencia del equipamiento PVT-HV, este solo opera en flujo de gases y posee dos hornos. El esquema que se ilustra en la **Figura II.2** y que corresponde con el equipamiento PVT-AP, es muy similar al mostrado en la **Figura II.1**.



**Figura II.2 (a)** Esquema del sistema de depósito PVT-AP **(b)** Fotografías del equipamiento: bote de grafito y reactor.

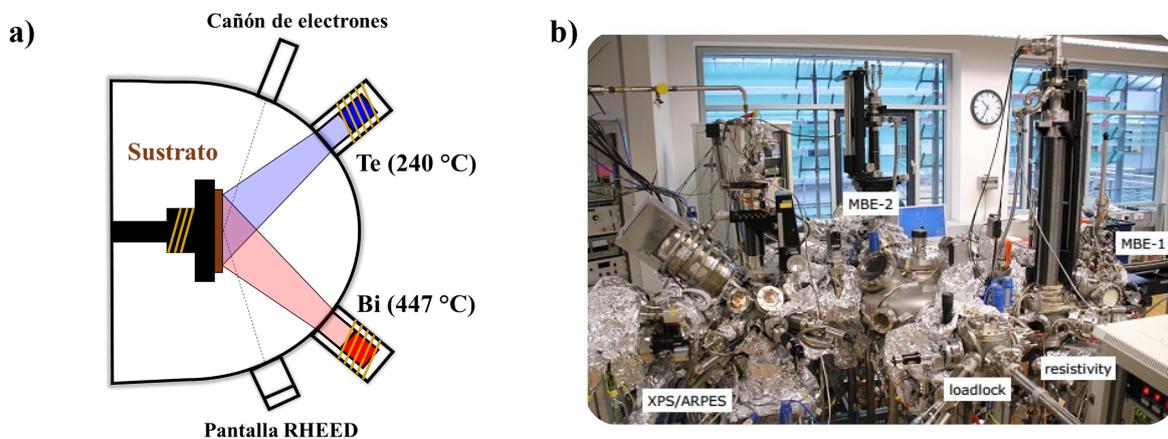
En un reactor de cuarzo de 2.5 cm de diámetro se ubicaron contenedores de grafito, separados 15 cm entre sí, con las fuentes elementales de Bi y Te bajo un flujo constante de nitrógeno cromatográfico a presión atmosférica. Los sustratos utilizados (Si (1 0 0), Si (1 1 1) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 1)) se ubicaron a 20 cm de la fuente de Bi. A diferencia del sistema PVT-HV, este equipamiento posee dos hornos independientes que permiten controlar la temperatura del sustrato entre 250° y 450 °C, sin cambiar su distancia a las fuentes. La temperatura del Bi se incrementó a 800 °C (presión de vapor en equilibrio de  $2.01 \times 10^1$  Pa) en comparación con los 620 °C utilizados en la técnica anterior para obtener depósito de Bi-Te, mientras que la temperatura del Te fue de 460 °C. Este aumento de la temperatura fue necesario por el hecho de que al usar un gas portador se produce una disminución de la tasa de evaporación. De esta forma, al igual que en el sistema descrito en la sección anterior, se compensa la gran diferencia entre las presiones de vapor de ambos elementos. El flujo del gas portador se varió desde 0.5 hasta 5.0 L/min y el tiempo de depósito desde 7 hasta 240 min.

Tanto en el caso de alto vacío como a presión atmosférica, la presión residual de oxígeno es muy baja y no se espera que tenga efectos importantes en el proceso de formación de las películas. La limpieza de los sustratos utilizados es exactamente la misma que para el caso de las muestras obtenidas en el sistema PVT-HV (ver **Anexo A.1**). En este caso, la purga se realizó en atmósfera de nitrógeno durante el mismo tiempo. Una vez transcurrido, se comenzó a aumentar la temperatura del sustrato hasta que se alcanzó el valor deseado. Luego se incrementó

la temperatura de las fuentes hasta los valores seleccionados y una vez en estas condiciones, se comenzó a contar el tiempo de depósito. Al concluir el tiempo seleccionado, se siguieron los mismos pasos descritos en la sección anterior.

### II.3 Epitaxia de haces moleculares (MBE)

En el departamento de Physics of Correlated Matter del Instituto Max Planck de Química-Física de los Sólidos en Alemania, se depositaron las muestras por la MBE. En el **Anexo A.1** se describen los pasos que se siguieron en la limpieza de los sustratos utilizados. En el interior de la cámara MBE-1 indicada en la **Figura II.3b**, se colocó el sustrato en el manipulador frente a las celdas de tipo *Knudsen* donde se encuentran las fuentes elementales de Bi y Te (**Figura II.3a**).



**Figura II.3** (a) Esquema del sistema de depósito MBE. (b) Fotografía del equipamiento.

Luego de experimentos preliminares [33] y considerando que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se forma en una atmósfera rica en Te, se trabajó con una velocidad de depósito  $0.5 \text{ \AA}/\text{min}$  para el Bi y de  $1.5 \text{ \AA}/\text{min}$  para el Te. Para alcanzar tales valores, el Bi y Te se calentaron a  $447^\circ$  y  $240^\circ \text{C}$ , respectivamente. Para el depósito se siguió una metodología conocida como método de dos pasos [33,105]. El primer paso consistió en depositar una capa de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de unos pocos nanómetros a una temperatura baja ( $160^\circ \text{C}$ ). Con estas condiciones se aseguró una buena adhesión de los átomos al sustrato. A continuación, se cerró el flujo de Bi y se incrementó la temperatura del sustrato hasta  $240^\circ \text{C}$  durante 45 min. Esta etapa tiene como objetivo el reordenamiento de los átomos depositados en el primer paso y se realizó en una atmósfera rica en Te pues con el aumento de la temperatura los átomos de Te tienden a reevaporarse. Al concluir esta etapa de recocido, se disminuyó la temperatura a  $220^\circ \text{C}$ , se abrió el flujo de Bi y se terminó de crecer la película. Una vez que se alcanzó el espesor deseado, se cerraron las fuentes de Bi y Te y se dejó enfriar naturalmente el sistema.

La determinación del tiempo necesario al que hay que exponer el sustrato a los flujos de Bi y Te para obtener un espesor específico, fue calculado en el trabajo de tesis doctoral de Hoefler [106]. Allí se demostró que en esta cámara MBE, una velocidad de flujo del Bi de 1 Å/min equivale a una tasa de depósito de 0.3 nm/min. Para calcular el tiempo de exposición correspondiente a un espesor dado, se utiliza la velocidad del flujo de Bi que es el limitante puesto que siempre se trabaja en una atmósfera rica en Te. Por ejemplo, si se quieren depositar 4 nm de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> con una velocidad de flujo de Bi de 0.5 Å/min, se necesitará exponer el sustrato a los haces de Bi y Te durante 26 min con 40 s. Durante todo el proceso de depósito, se mantuvo en la cámara de MBE una presión de 10<sup>-7</sup> Pa.

**CAPÍTULO III**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En el presente capítulo se presentan el análisis y discusión de los resultados obtenidos en el crecimiento de compuestos de Bi-Te usando las técnicas de PVT y MBE. Las primeras secciones están relacionadas con la técnica PVT-HV (**III.1**) y PVT-AP (**III.2**). En ambas se estudia cómo influyen los parámetros de depósito en las propiedades morfológicas y estructurales de las muestras obtenidas. La **Sección III.3** muestra los resultados obtenidos mediante la técnica MBE y en la **Sección III.4**, se realiza una comparación entre los resultados obtenidos por las diferentes técnicas y se muestra el análisis de las propiedades de TIs de las películas delgadas de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> obtenidas. Finalmente, por su importancia práctica, se dedicó íntegramente la **Sección III.5** al estudio para determinar las condiciones de depósito adecuadas con vistas a obtener diferentes fases puras de Bi-Te, en particular Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, BiTe y Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>, usando la técnica PVT-AP.

### III.1 Películas delgadas de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> obtenidas por PVT-HV

Como ya se ha mencionado antes, la primera parte de la investigación se llevó a cabo por la técnica PVT-HV. Bajo este montaje experimental se exploraron las condiciones de depósito para obtener Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> y se estudiaron las características de las películas depositadas con el objetivo de obtener un material con propiedades comparables con los resultados de técnicas de depósito más costosas como, por ejemplo, la MBE.

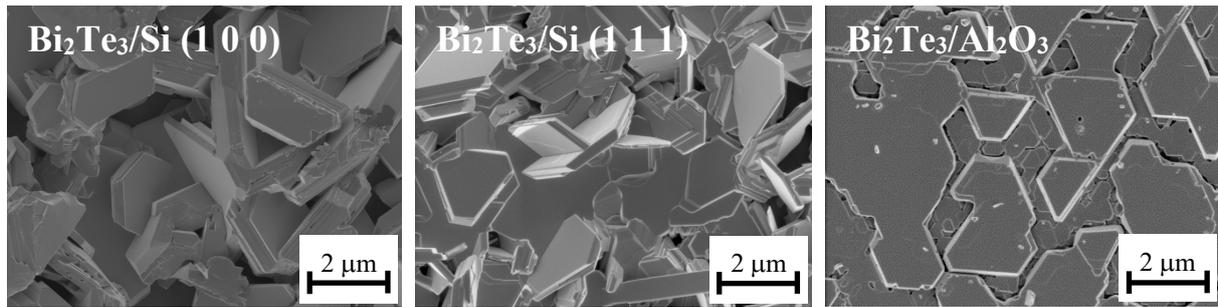
A continuación, se presenta el análisis y discusión de las muestras obtenidas por esta técnica y se analiza la influencia del tipo de sustrato y su temperatura con el fin de mejorar las propiedades morfológicas y estructurales del material. En la **Tabla III.1** se resumen las condiciones experimentales utilizadas.

**Tabla III.1** Condiciones experimentales utilizadas en el sistema PVT-HV

Temperatura del Bi	620 °C
Temperatura del Te	420 °C
Temperatura del sustrato	250° - 450 °C
Tiempo de depósito	60 min
Presión del sistema	10 <sup>-3</sup> Pa
Tipo de sustrato	Si (1 0 0), Si (1 1 1), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0 0 1)

#### III.1.1 Influencia del sustrato utilizado

Las propiedades físico-químicas del sustrato, son de gran importancia a la hora de fabricar un dispositivo. Por ejemplo, la orientación cristalina del mismo puede influir en la orientación de la película crecida sobre él. La **Figura III.1** muestra las imágenes de SEM de películas depositadas a 350 °C sobre Si (1 0 0), Si (1 1 1) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 1).

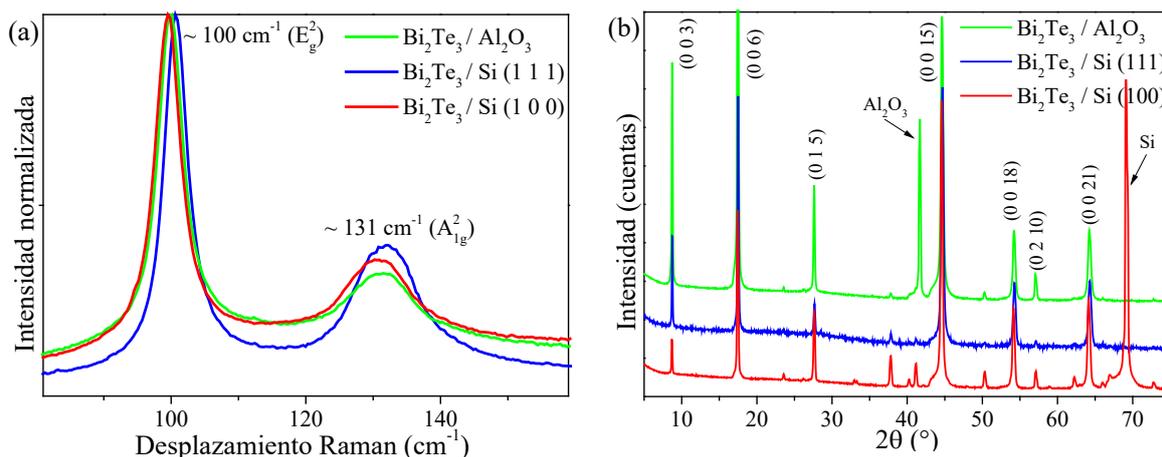


**Figura III.1** Imágenes de SEM de películas depositadas sobre Si (1 0 0), Si (1 1 1) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 1).

En todos los casos puede observarse una morfología en forma de plaquetas con geometrías que incluyen triángulos, triángulos truncados y hexágonos de diferentes tamaños. La mayoría de los cristales están paralelos a la superficie del sustrato lo que sugiere que el eje *c* de los mismos está orientado preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato, siendo esta característica más evidente en la muestra crecida sobre zafiro. Además, en este último caso, puede apreciarse cierta orientación lateral de los cristales, es decir, del eje *a*, mientras que en las muestras depositadas sobre silicio esta orientación parece totalmente aleatoria. Este comportamiento puede deberse a que los sustratos de silicio tienen una película nativa de óxido, aún después de los procesos de limpieza correspondientes, mientras que en el caso del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no existe y la superficie termina en su propia estructura cristalina, favoreciendo así una mejor orientación. Sin embargo, como se mostrará más adelante, controlando las condiciones experimentales es posible obtener depósito epitaxial sobre silicio.

La identificación de los elementos químicos presentes en las muestras se llevó a cabo mediante el análisis cuantitativo de los espectros de EDS. Los resultados coincidieron con una composición atómica del Bi y del Te de: 38.9 % y 61.1 % para la muestra crecida sobre Si (1 0 0), 38.7 % y 61.3 % para la muestra crecida sobre Si (1 1 1) y 39.4 % y 60.6 % para la muestra crecida sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estos valores son consistentes con la fase Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (40 % y 60 % de Bi y Te, respectivamente).

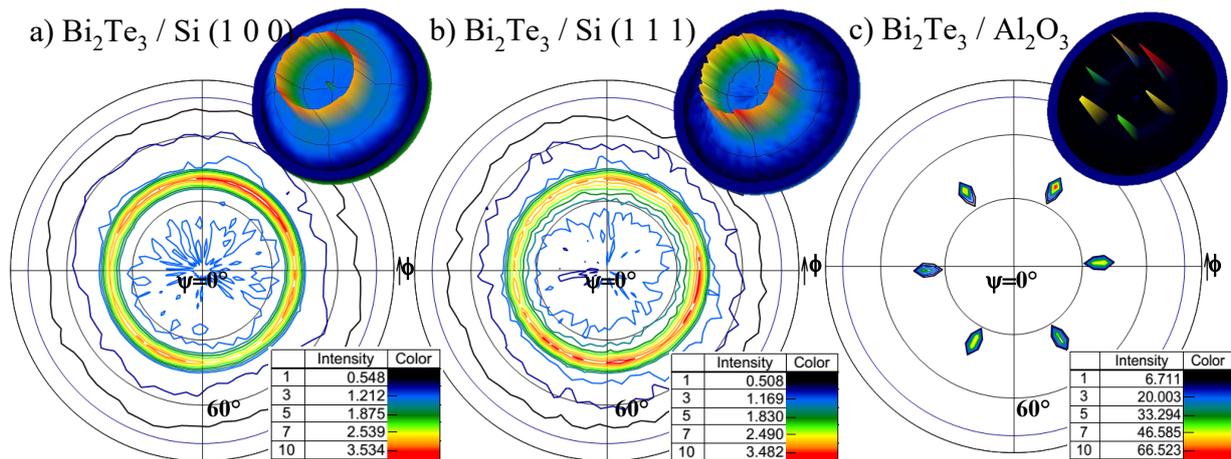
El resultado anterior fue corroborado por espectroscopía Raman y XRD. La **Figura III.2a** muestra los espectros Raman obtenidos para muestras depositadas sobre los tres sustratos analizados. En todos los casos pueden identificarse los modos vibraciones E<sub>g</sub><sup>2</sup> y A<sub>1g</sub><sup>2</sup> del Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> a 100 y 131 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [107–110].



**Figura III.2 (a)** Espectros Raman y **(b)** difractogramas en la configuración  $\theta$ - $2\theta$  de muestras depositadas sobre Si (1 0 0), Si (1 1 1) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 0 1). Se indican los modos vibraciones y los índices de Miller de las reflexiones correspondientes al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Los difractogramas de las tres muestras estudiadas se muestran en la **Figura III.2b**. Excepto las reflexiones correspondientes a los sustratos, es decir, a  $41.9^\circ$  para el zafiro y a  $69.1^\circ$  para el silicio, el resto de las reflexiones corresponde con la estructura romboédrica del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [111]. En dicha figura se han identificado los planos correspondientes a la familia de planos cristalinos  $\{00L\}$  y las reflexiones a  $27.7^\circ$  y  $57.2^\circ$ , que corresponden a los planos (0 1 5) y (0 2 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , respectivamente. El plano (0 1 5) es la reflexión más intensa del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En la figura que nos ocupa, puede apreciarse que las muestras depositadas sobre silicio, además de las reflexiones correspondientes a la familia de planos cristalinos  $\{00L\}$ , presentan otras reflexiones. En el caso de la muestra crecida sobre zafiro, hay un predominio de las reflexiones correspondientes a la familia de planos cristalinos  $\{00L\}$ , además de la presencia de las reflexiones más intensas del material, lo cual indica que algunos cristales están orientados aleatoriamente. La morfología en forma de plaquetas que se aprecia en la **Figura III.1** es consistente con la presencia de las reflexiones correspondientes a los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 0 15), (0 0 18) y (0 0 21) observados en la **Figura III.2b**. Esto indica una prevalencia de la orientación del eje  $c$  de los cristales perpendicular a la superficie del sustrato, que es más notoria en la muestra crecida sobre zafiro.

Para obtener información sobre la orientación de los cristales en otras direcciones diferentes a la dirección del depósito, se realizó un análisis de textura en las tres muestras. En los diagramas de polos para la dirección  $[001]$  se encontró un único punto -muy intenso- en el centro del diagrama (no se muestra), que confirma los resultados de SEM y XRD.

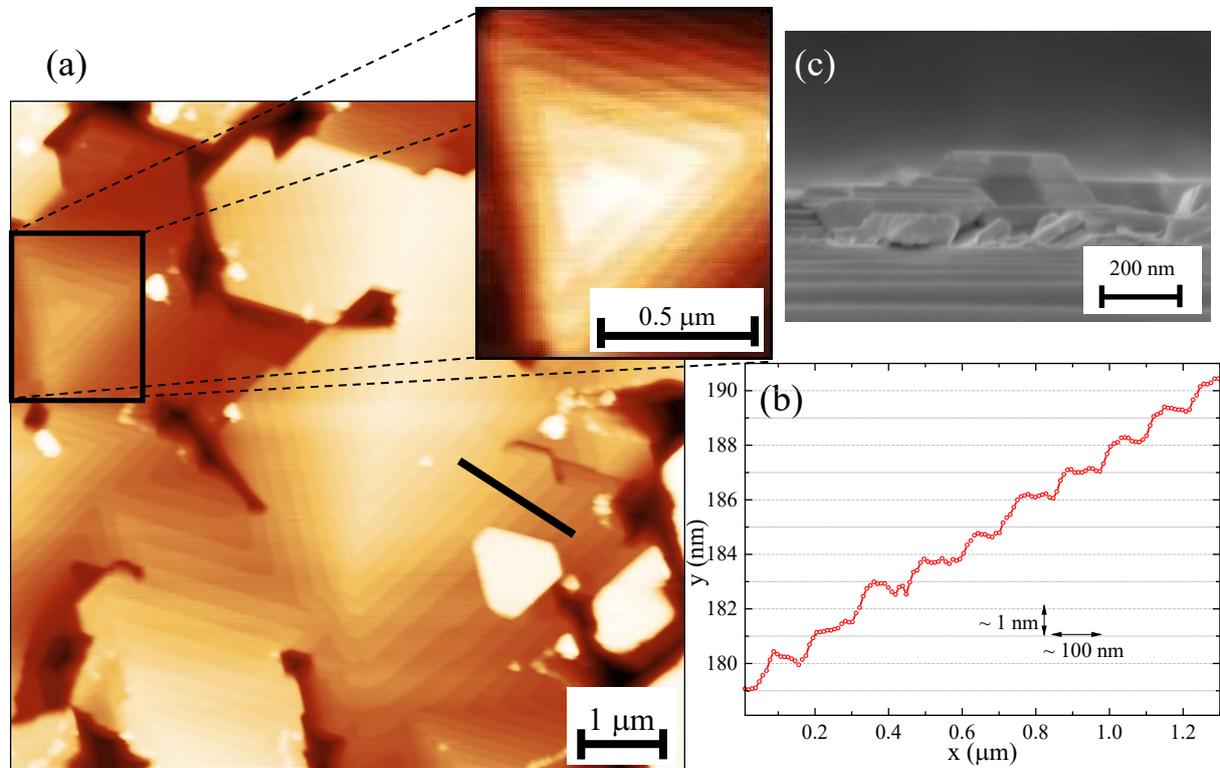


**Figura III.3** Diagramas de polos tomados a  $2\theta = 37.8^\circ$  que corresponde al ángulo de Bragg del plano cristalino (1 0 10) de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre (a) Si (1 0 0), (b) Si (1 1 1) y (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 0 1).

Para analizar la orientación del eje  $a$  de los cristales, se consideraron otras direcciones. Por ejemplo, la **Figura III.3** muestra el diagrama de polos obtenido a  $2\theta = 37.8^\circ$  que corresponde con el ángulo de Bragg del plano cristalino (1 0 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Los anillos observados en los diagramas de las muestras depositadas sobre silicio indican que la orientación del eje  $a$  de los cristales es aleatoria. Sin embargo, la muestra crecida sobre zafiro muestra seis puntos bien definidos alrededor de  $38.3^\circ$ , que corresponde con el ángulo entre los planos (0 0 1) y (1 0 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Esto significa que los cristales tienen orientados tanto el eje  $c$  como el eje  $a$ , o sea, que las películas son epitaxiales. Sin embargo, debido a la presencia de diferentes defectos morfológicos, de dos dominios diferentes y algunos picos en los difractogramas de muy baja intensidad, podemos catalogar el depósito como epitaxia texturizada, de acuerdo a los criterios establecidos en el **Capítulo I**. La aparente simetría de orden 6 observada, a pesar de que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  presenta estructura romboédrica, corresponde con la presencia de dos dominios gemelos, uno girado  $60^\circ$  con respecto al otro, que se han observado típicamente en este material [112–116]. La intensidad de la señal en este último diagrama de polos es superior a la obtenida en las muestras depositadas sobre silicio, debido a que en estas (**Figura III.3a** y **III.3b**) la intensidad de la reflexión se distribuye entre los cristalitos de diferentes orientaciones que dan lugar al anillo, mientras que en el primer caso (**Figura III.3c**) se concentra sólo en las seis regiones mostradas en el diagrama. Pequeñas irregularidades en la intensidad con respecto al ángulo azimutal pueden deberse a un error de la orientación de los sustratos.

Profundizando en el estudio de la muestra crecida sobre zafiro, se realizó un análisis de AFM. En la **Figura III.4** pueden observarse la morfología consistente en espirales de crecimiento características del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En la figura se muestra además una imagen de sección transversal de SEM donde puede identificarse este tipo de estructuras piramidales.



**Figura III.4** Imágenes de AFM de estructuras piramidales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (a) micrografías, y (b) perfil lateral de la estructura piramidal. (c) Imagen de sección transversal de SEM donde se observa esta última.

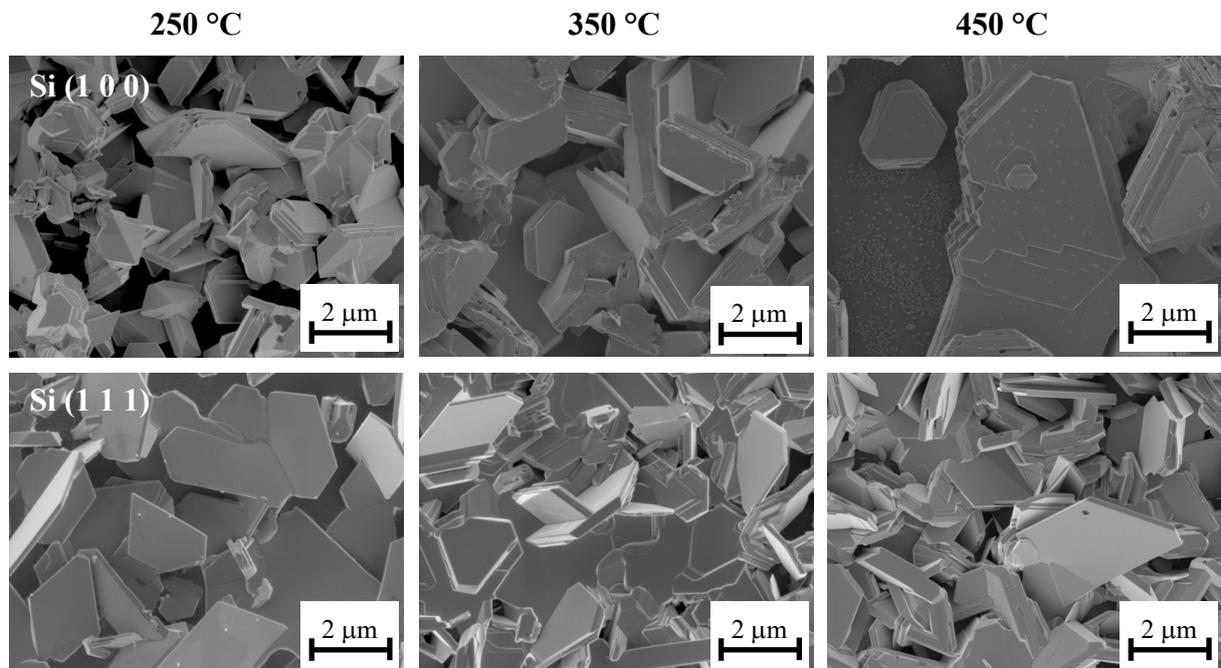
El depósito en espiral de las películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  fue reportado inicialmente por Ferhat y col. [117] y verificado independientemente por Boilov y col. [118]. Este tipo de depósito es inducido por la existencia de dislocaciones de tornillo [119] o, según estudios más recientes en  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , sin la presencia de ellos [120]. Este estudio está basado en el hecho de que en el  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  y materiales relacionados como el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , los quintuples están débilmente enlazados con el sustrato por fuerzas de Van der Waals, por lo que no se deben formar dislocaciones de tornillo. A partir de la línea de perfil de AFM señalada en la **Figura III.4a**, puede determinarse la altura de los escalones de la espiral que son de alrededor de 1 nm y corresponden con el espesor de un quintuple del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La longitud de la terraza es de 100 nm. Estos valores indican que los lados de la pirámide tienen una pendiente muy pequeña y que su superficie es relativamente suave. En la literatura consultada se han reportado valores similares en material crecido por la MBE [46,105].

Los resultados anteriores demuestran la factibilidad del uso de la técnica de PVT en la obtención de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Además, se demostró que las propiedades del material dependen sustancialmente del sustrato utilizado, siendo el zafiro el que favorece la orientación del eje  $a$  de los cristales ya que sobre él se logró la obtención de películas delgadas epitaxiales de acuerdo con los criterios establecidos en este trabajo. Finalmente, al analizar el material obtenido sobre zafiro, se encontró que sus propiedades son muy similares a las de muestras obtenidas por técnicas más costosas como, por ejemplo, la MBE. Estos resultados fueron publicados en [121].

### III.1.2 Influencia de la temperatura del sustrato

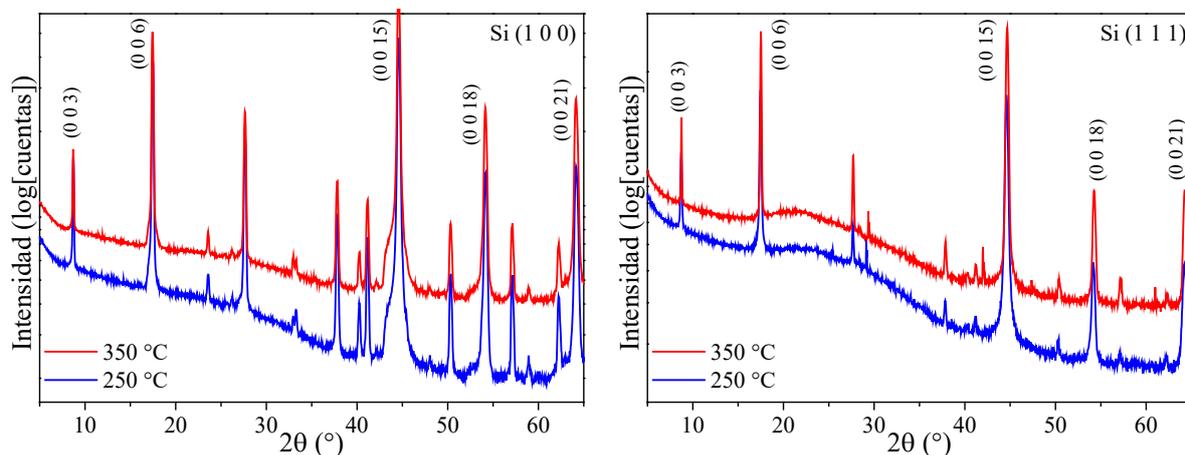
Dado que en la sección anterior se lograron obtener películas delgadas epitaxiales sobre zafiro, se procedió a optimizar el proceso sobre silicio variando la temperatura del sustrato. Hay que destacar que el Si es más económico, abundante en la naturaleza y actualmente constituye la base de la industria electrónica.

Las imágenes de SEM de películas depositadas sobre Si con orientaciones (1 0 0) y (1 1 1), a diferentes temperaturas del sustrato, se muestran en la **Figura III.5**. En todos los casos se tiene una morfología similar, con geometrías que incluyen triángulos, triángulos truncados y hexágonos. Además, puede afirmarse que a mayor temperatura del sustrato, los cristales son más grandes.



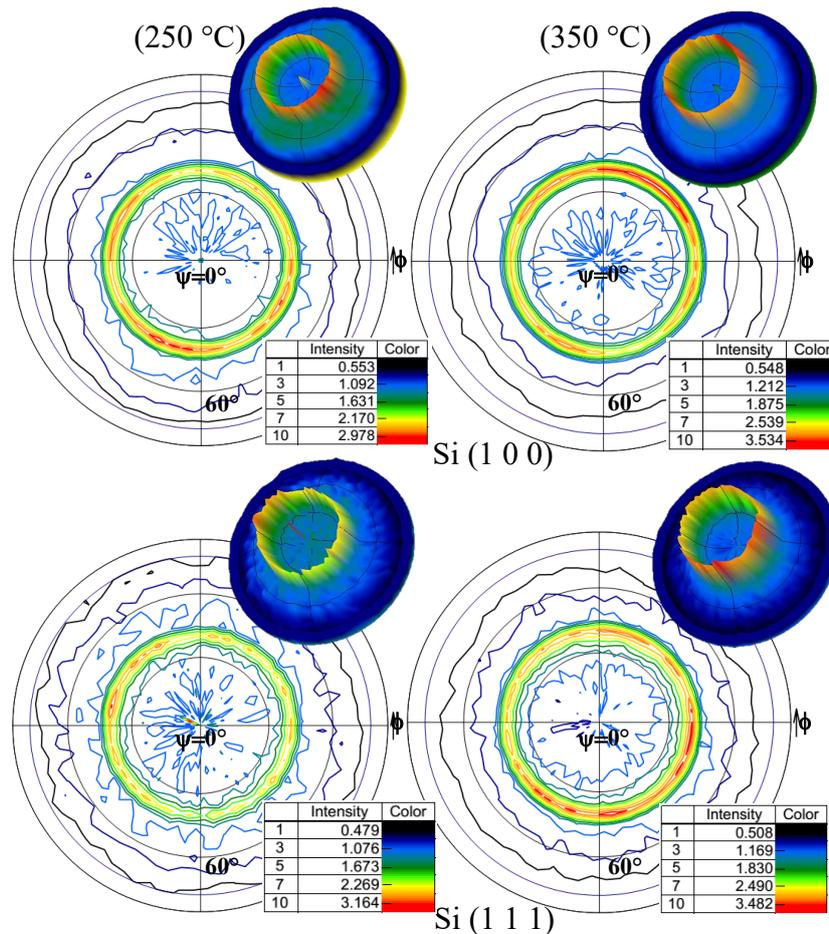
**Figura III.5** Imágenes de SEM de películas depositadas sobre Si (1 0 0) y Si (1 1 1) a 250°, 250° y 450°C.

Para corroborar la suposición anterior e identificar el material obtenido, se realizaron estudios de XRD. Los difractogramas de la **Figura III.6** corresponden con las muestras depositadas sobre ambos sustratos a diferentes temperaturas. A 450 °C se identificó una mezcla de fases de Bi-Te, de modo similar a lo que ha sido reportado anteriormente [21]. Esto será estudiado en detalle en la **Sección III.5.1**. A 250 °C y 350 °C el material fue identificado como  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en ambos casos. Puede observarse una orientación preferencial del eje  $c$  de los cristales en la dirección  $[0\ 0\ 1]$ , aunque hay presencia de cristales orientados en otras direcciones. Al comparar los resultados obtenidos sobre cada sustrato, puede observarse que la intensidad de las reflexiones que no pertenecen a la familia de planos cristalinos  $\{0\ 0\ L\}$  es menor en las muestras obtenidas sobre Si (1 1 1) que en las crecidas sobre Si (1 0 0). Parece ser que la simetría de orden seis del Si (1 1 1) favorece el ordenamiento de los cristales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En este aspecto se profundizará en el **Sección III.2.3**.



**Figura III.6** Difractogramas en la configuración  $\theta$ - $2\theta$  de muestras depositadas sobre Si (1 0 0) y Si (1 1 1) a 250° y 350 °C. Se indican los índices de Miller de las reflexiones correspondientes al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Finalmente, para analizar la orientación de las muestras en el plano (eje  $a$  de los cristales), la **Figura III.7** muestra los diagramas de polos tomados a  $2\theta = 37.8^\circ$  que corresponde con el ángulo de Bragg del plano cristalino (1 0 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . A diferencia del resultado discutido en la sección anterior sobre zafiro, las muestras depositadas sobre silicio, muestran un anillo, independientemente de la temperatura del sustrato; esto indica que la orientación del eje  $a$  de los cristales es totalmente aleatoria. Es decir, no se lograron películas delgadas epitaxiales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sobre silicio, al menos no con la técnica PVT-HV.



**Figura III.7** Diagramas de polos tomados a  $2\theta = 37.8^\circ$  que corresponde con el ángulo de Bragg del plano cristalino (1 0 10) de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre Si (1 0 0) y Si (1 1 1) a  $250^\circ$  y  $350^\circ \text{C}$ .

En resumen, mediante el uso de PVT-HV se demostró la factibilidad de esta técnica para el depósito de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Sobre zafiro, se obtuvieron películas delgadas epitaxiales y propiedades comparables con las de muestras obtenidas por técnicas como la MBE, mientras que, sobre silicio solo se lograron películas con el eje  $c$  de los cristales orientados preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato.

### III.2 Películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ obtenidas por PVT-AP

En la sección anterior se demostró la factibilidad del uso de la técnica PVT-HV para obtener películas delgadas epitaxiales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sobre zafiro. Sin embargo, no se lograron las mismas condiciones sobre silicio. Con el propósito de explorar otras condiciones que pudieran favorecer el crecimiento epitaxial también en este material fue implementado y puesto a punto un nuevo sistema experimental basado en la técnica PVT que opera a presión atmosférica.

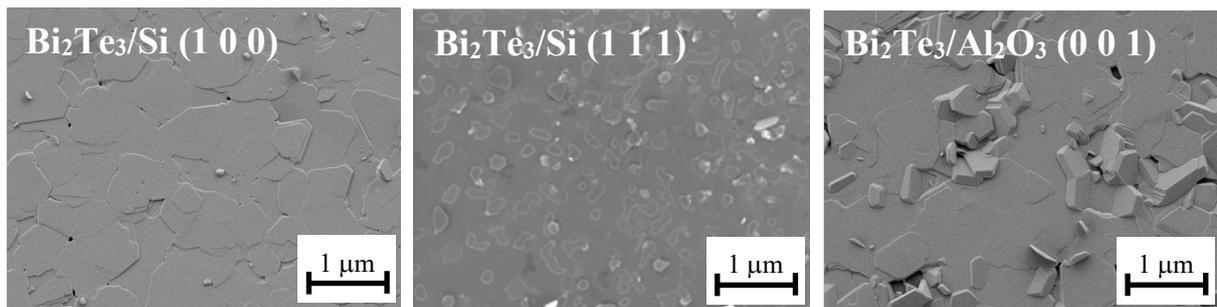
A continuación, se muestran los resultados obtenidos con el uso de este equipamiento. Como punto de partida se analiza la influencia del tipo de sustrato y luego se procede con el análisis de otros parámetros como la temperatura y el tiempo de depósito. Se utilizó nitrógeno como gas portador. En la **Tabla III.2** se resumen las condiciones experimentales.

**Tabla III.2** Condiciones experimentales del sistema PVT-AP

Temperatura del Bi	800 °C
Temperatura del Te	460 °C
Temperatura del sustrato	250° - 450 °C
Tiempo de depósito	7 - 240 min
Flujo de nitrógeno	1 L/min
Tipo de sustrato	Si (1 0 0), Si (1 1 1), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0 0 1)

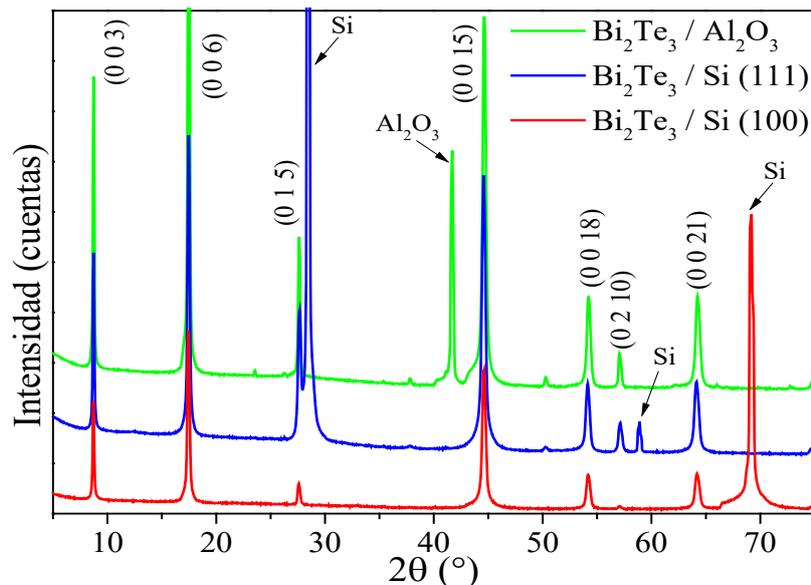
### III.2.1 Influencia del sustrato utilizado

Al igual que por PVT-HV, al operar a presión atmosférica se trabajó con diferentes sustratos. La **Figura III.8** muestra las imágenes de SEM de películas obtenidas sobre Si (1 0 0), Si (1 1 1) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 1). La temperatura y el tiempo de depósito fue de 350 °C y 60 min, respectivamente. A diferencia de los resultados obtenidos por la técnica PVT-HV, cuando se operó a presión atmosférica, en todos los casos se obtuvo una superficie muy plana y suave compuesta por cristales solapados con geometrías que incluyen triángulos, triángulos truncados y hexágonos de diferentes tamaños. La mayoría de los cristales están orientados paralelos a la superficie del sustrato lo que es un indicio de que el eje *c* de los cristales está preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato.



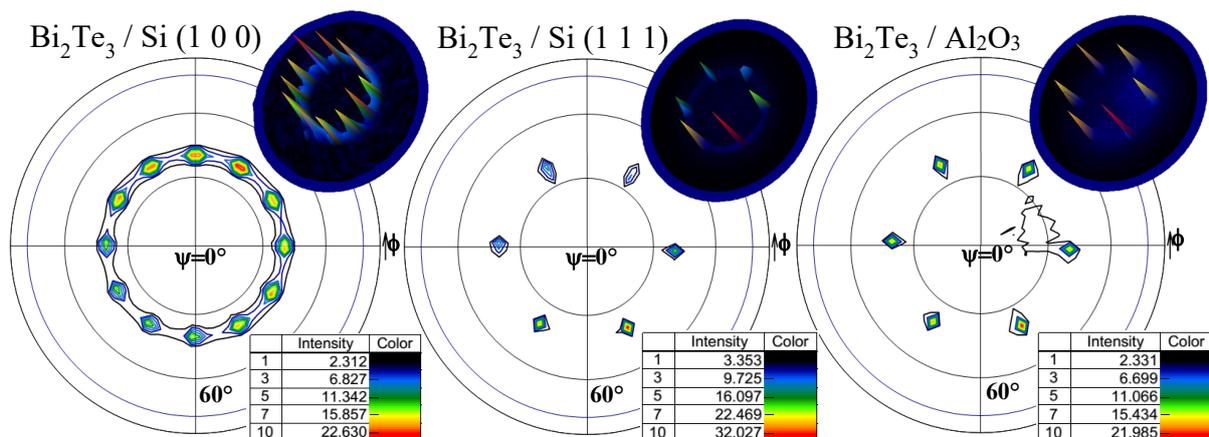
**Figura III.8** Imágenes de SEM de películas depositadas sobre Si (1 0 0), Si (1 1 1) y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 1).

El material obtenido fue identificado como Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> mediante XRD. La **Figura III.9** muestra los difractogramas de las películas depositadas sobre los sustratos utilizados, los cuales concuerdan con las observaciones de SEM: la presencia de la familia de planos cristalinos {0 0 L} sugiere que los cristales están orientados preferentemente con su eje *c* perpendicular a la superficie del sustrato.



**Figura III.9** Difractogramas en la configuración  $\theta$ - $2\theta$  de muestras depositadas sobre Si (1 0 0), Si (1 1 1) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 0 1). Se indican los índices de Miller de las reflexiones correspondientes al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

A diferencia de los resultados obtenidos para las muestras depositadas por PVT-HV, cuando se operó a presión atmosférica, en los difractogramas se identificaron muy pocos planos cristalinos con orientación diferente a la [0 0 L] y su presencia fue de poca intensidad. Por otra parte, los diagramas de polos de la **Figura III.10** demuestran para cada muestra, que los ejes  $a$  de los cristales también están orientados con respecto al sustrato. Ambos resultados sugieren que las películas obtenidas por PVT-AP presentan mejor orientación cristalina. En la película depositada sobre Si (1 0 0) se observa el doble de puntos que en el resto, tema que se discutirá en la **Sección 2.3**.



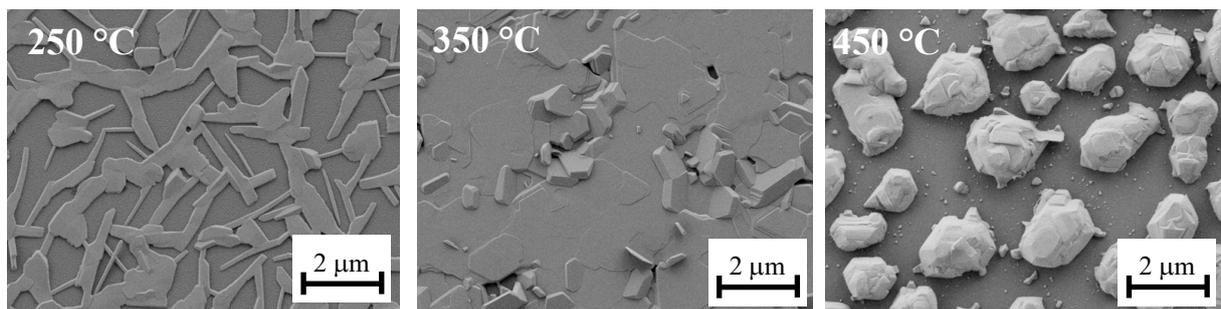
**Figura III.10** Diagramas de polos tomados a  $2\theta = 37.8^\circ$  correspondientes al ángulo de Bragg del plano cristalino (1 0 10) de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre Si (1 0 0), Si (1 1 1) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 0 1).

Estos resultados demuestran la factibilidad de la técnica PVT-AP para obtener películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Además, la orientación cristalina del material depositado es independiente del sustrato utilizado. Este resultado está en contraste con los discutidos en la **Sección III.1** donde se demostró que al utilizar la técnica PVT-HV, el sustrato no influye sobre la orientación de las películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Esta diferencia entre ambas técnicas se explicará en detalle en la **Sección III.4.1**.

El siguiente paso consistió en analizar la posible influencia de otros parámetros de depósito sobre las propiedades morfológicas y estructurales del material depositado. Dado que no se observaron diferencias significativas en el sustrato utilizado y los resultados obtenidos al variar los parámetros de depósito fueron similares tanto en silicio como en zafiro, por simplicidad, a continuación, solo se muestran los resultados obtenidos sobre zafiro.

### III.2.2 Influencia de la temperatura del sustrato

Las imágenes de SEM que se muestran en la **Figura III.11** corresponden a películas depositadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 0 1) a diferentes temperaturas del sustrato. A 250 °C se obtienen estructuras planas y alargadas mientras que a 350 °C se observan estructuras similares a las identificadas como  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , es decir, con morfología plana en forma de plaquetas con geometrías que incluyen triángulos, triángulos truncados y hexágonos. A 450 °C se obtienen montículos de granos de mayor tamaño. Morfológicamente, estos resultados son muy diferentes a los obtenidos por la técnica PVT-HV, donde la temperatura del sustrato no tiene influencia sobre el material obtenido.

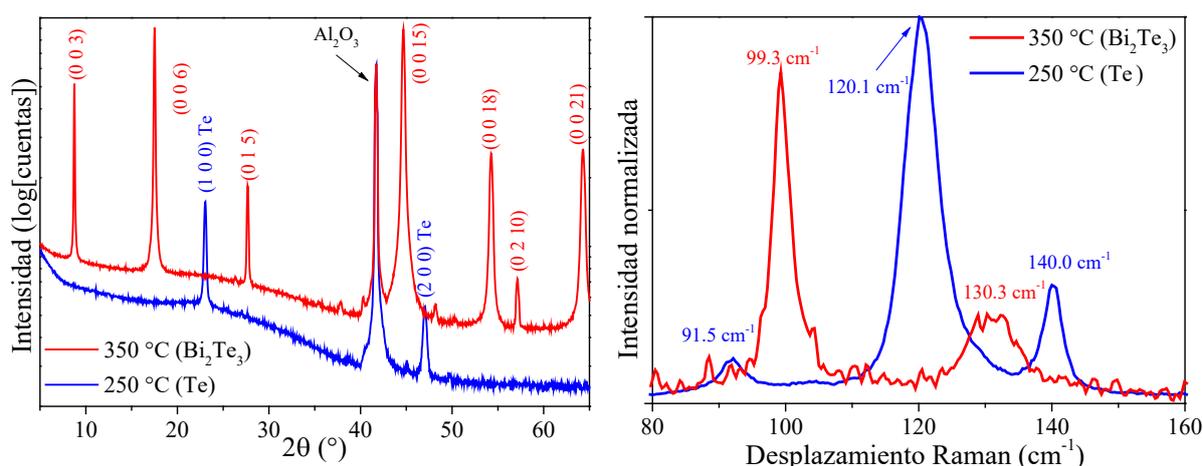


**Figura III.11** Imágenes de SEM de películas depositadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 250°, 350° y 450 °C.

El material fue identificado por XRD y espectroscopía Raman como se muestra en la **Figura III.12**. Al igual que por la técnica PVT-HV, a 450 °C se identificó una mezcla de fases de Bi-Te, que como se mencionó anteriormente, será estudiada en la **Sección III.5.1**. A 350 °C las películas fueron identificadas como  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mientras que a 250 °C se obtuvo puro Te. En el caso del sistema experimental PVT-HV, a temperaturas inferiores a los 400 °C siempre se

obtuvo  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En la **Figura III.12a** se observa que los cristales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tienen el eje  $c$  orientado preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato, mientras que los cristales de Te tienen su eje  $c$  orientado preferentemente paralelo a la superficie del sustrato.

Las reflexiones del Te están muy cercanas a las del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , en cambio, en el espectro Raman pueden identificarse fácilmente ambos materiales. En la **Figura III.12b** se identificaron los picos correspondientes al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mientras que para la muestra crecida a  $250^\circ\text{C}$  se observan picos a  $91.5$ ,  $120.1$  y  $140.0\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes al Te [122].



**Figura III.12** (a) Difractogramas en la configuración  $\theta$ - $2\theta$  y (b) espectros Raman de muestras depositadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $250^\circ$  y  $350^\circ\text{C}$ .

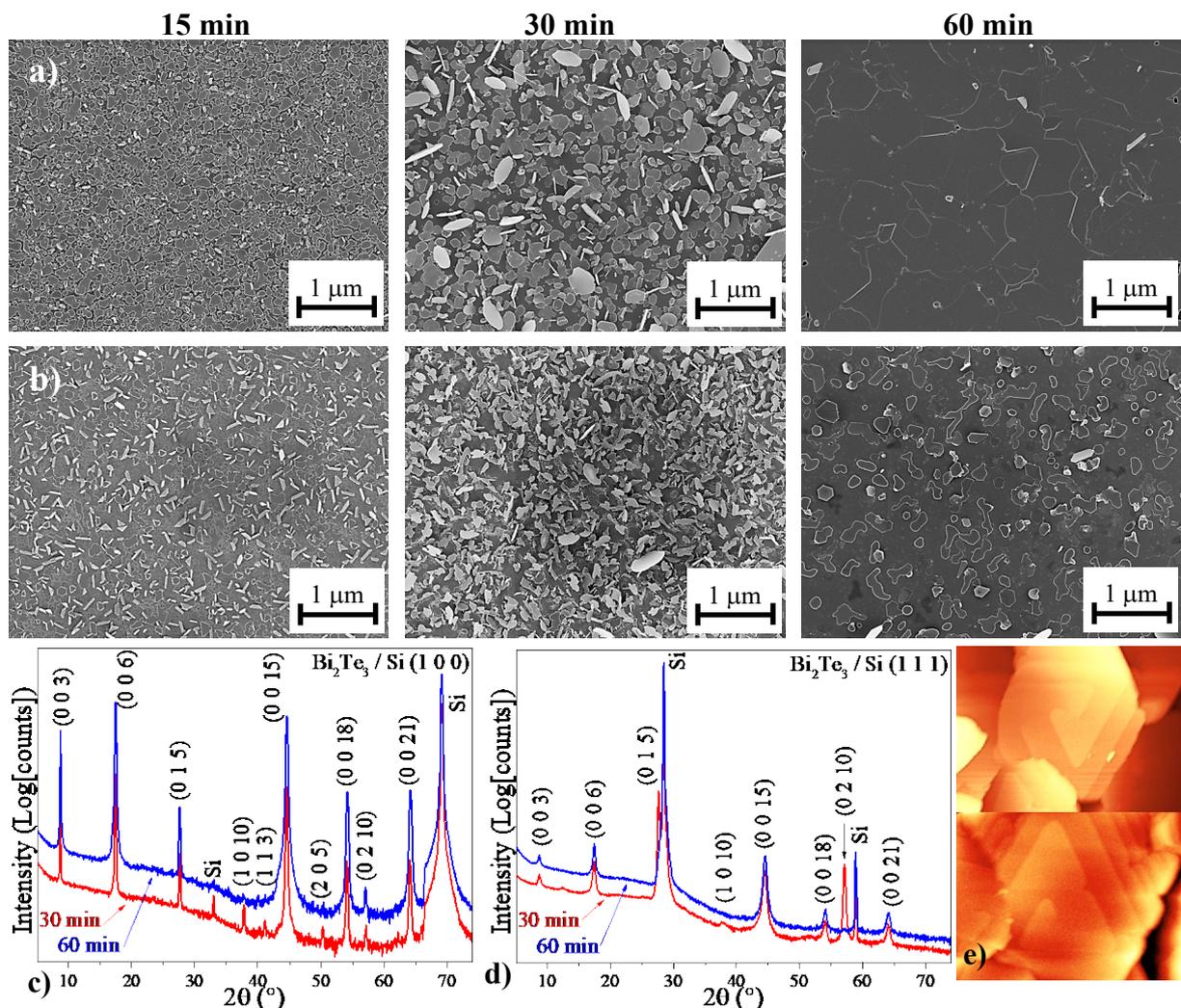
Como se ha podido apreciar, el medio de transporte de los vapores hacia el sustrato, es decir, vacío o flujo de gases, tiene gran influencia en la estructura del material obtenido. Estos resultados se discutirán en detalle en la **Sección III.4.1**.

### III.2.3 Influencia del tiempo de depósito

Con el objetivo de estudiar el posible mecanismo de depósito del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , se depositaron películas con diferentes tiempos. Tomando en cuenta los resultados anteriores, se eligió  $350^\circ\text{C}$  como la temperatura del sustrato, el flujo de nitrógeno se mantuvo en  $1\text{ L/min}$  y a pesar de que ya se demostró que no hay diferencias significativas en la elección del sustrato, se estudió el uso del Si con orientaciones (1 0 0) y (1 1 1) ya que ambas tienen simetría diferente. En zafiro se obtuvieron resultados equivalentes a los que se mostrarán sobre Si (1 1 1).

Las imágenes de SEM de la **Figura III.13 (a, b)** corresponden a muestras depositadas sobre Si (1 0 0) y Si (1 1 1) para diferentes tiempos de depósito. En todos los casos puede observarse una morfología en forma de plaquetas, con cristales de diferentes geometrías y con su eje  $c$  orientado preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato, en particular para muestras

depositadas durante más tiempo. Además, con el tiempo de depósito, se observa que los cristales crecieron más. En los difractogramas de películas depositadas durante 30 y 60 min (**Figura III.13 (c, d)**) las reflexiones identificadas corresponden a la familia de planos cristalinos  $\{0\ 0\ L\}$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y las reflexiones más intensas del material, los planos (0 1 5) y (0 2 10). Sin embargo, la película depositada sobre Si (1 0 0) durante 30 min muestra además la presencia de las reflexiones correspondientes a los planos cristalinos (1 0 10), (1 1 3) y (2 0 5). Las imágenes de AFM de muestras depositadas sobre Si (1 0 0) durante 60 min que se muestran en la **Figura III.13e** ilustran las pirámides en espiral típicas del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Por simplicidad, en la figura no se muestran los resultados obtenidos para cada tiempo de depósito analizado.

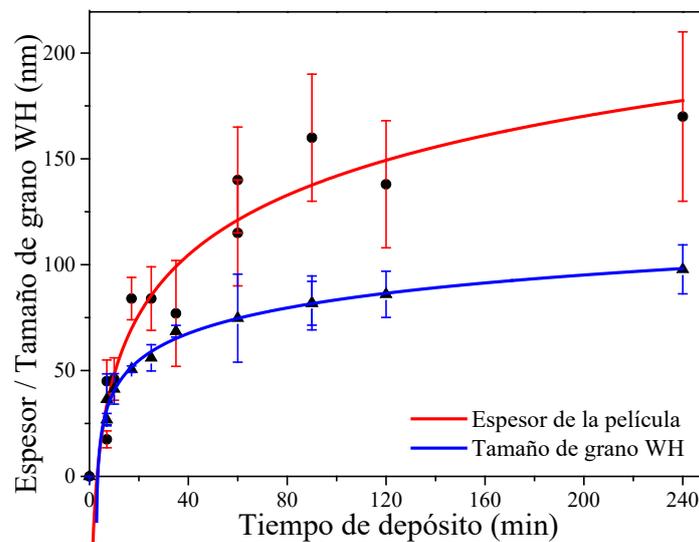


**Figura III.13** Imágenes de SEM de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre (a) Si (1 0 0) y (b) Si (1 1 1) durante 15, 30 y 60 min. Difractogramas de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre (c) Si (1 0 0) y (d)

Si (1 1 1) durante 30 y 60 min. (e) Imágenes de AFM de la superficie de películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre Si (1 0 0) durante 60 min que muestran la morfología de depósito en espiral característica de este material.

Los resultados anteriores indican que, como es de esperarse, con el tiempo de depósito aumenta el espesor de la película. La **Figura III.14** muestra el espesor del material obtenido, determinado por perfilometría, en función del tiempo de depósito. Debido a que las películas presentan mucha rugosidad (a partir de las medidas del perfilómetro), fue difícil obtener una medición precisa por lo que en la figura se ilustra una gran incertidumbre en los valores medidos. Sin embargo, es posible apreciar una tendencia a disminuir la tasa de depósito hasta saturarse con el tiempo. Lee y col. [15] asumen una dependencia lineal de la tasa de depósito en función del tiempo, pero, en su trabajo el intercepto de la extrapolación del espesor no es cero, por lo que se debe asumir una tasa de depósito inicial mayor. En el **Anexo A.2** pueden encontrarse algunos de los resultados obtenidos en las mediciones por perfilometría.

El origen de la reducción de la tasa de depósito puede deberse a varios factores. Para descartar una posible degradación de las fuentes durante el proceso de depósito como uno de estos factores, se crecieron dos muestras sucesivas en las mismas condiciones, sin renovar las fuentes de Bi y Te entre una y otra. En ambas muestras el comportamiento de la tasa de depósito resultó idéntico por lo que se descartó cualquier efecto relacionado con la degradación de las fuentes.



**Figura III.14** Espesor de las películas y tamaño de grano Williamson-Hall, en función del tiempo de depósito.

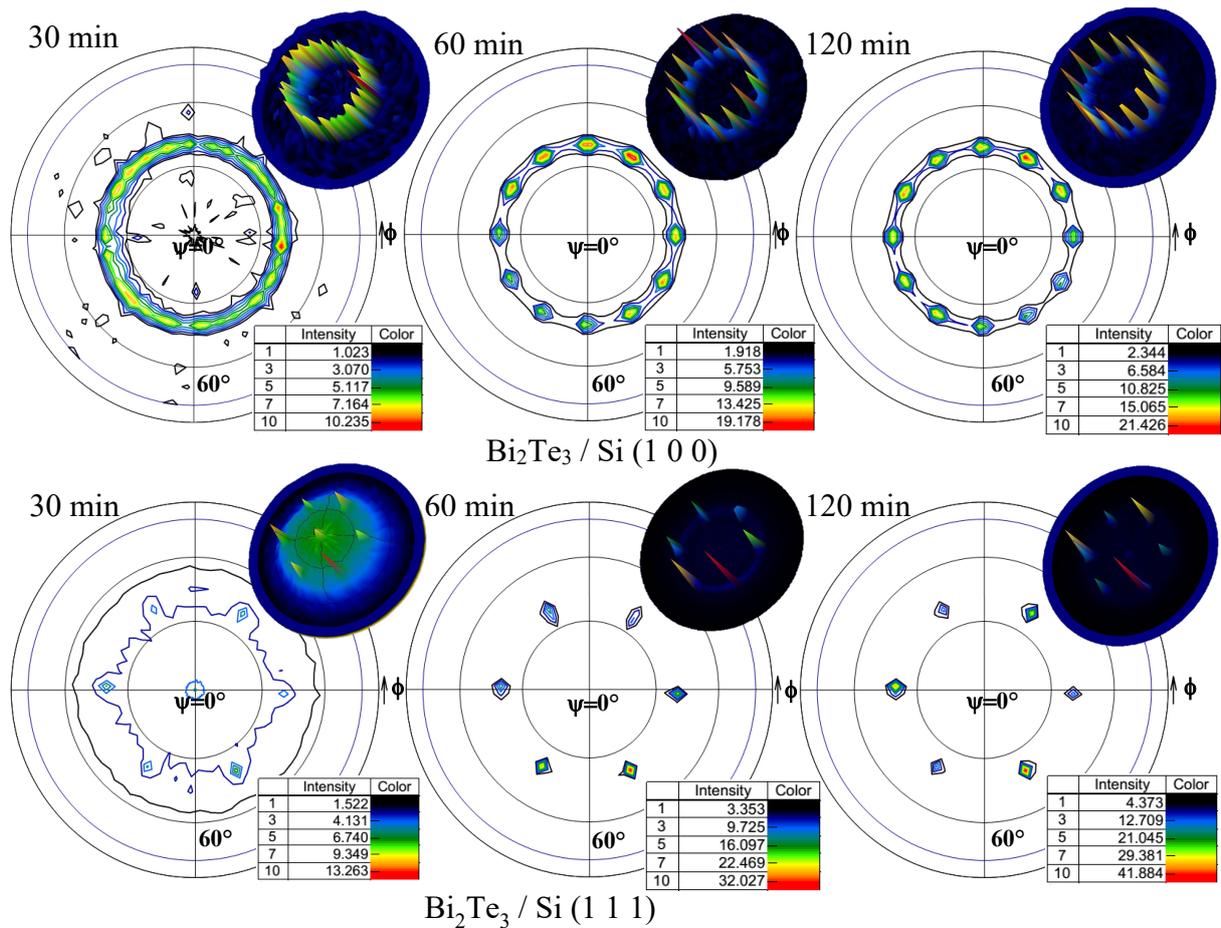
La dependencia del tamaño de grano con el tiempo de depósito es otra indicación de la variación de la tasa de depósito. Los valores fueron determinados por el análisis de Williamson-Hall (WH) a partir de los datos de XRD. En la **Figura III.14** puede observarse que a pesar de que los tamaños WH son menores que el espesor total de las películas, ambos siguen el mismo comportamiento. La diferencia puede atribuirse a las limitaciones del método de WH mencionadas en el **Capítulo I**, la incertidumbre en la medición del tamaño de grano y a posibles

apilamientos de los cristales. A pesar de esto, el propósito de este análisis está más bien más bien dirigido a analizar el comportamiento en función del tiempo, aun cuando los valores exactos puedan ser cuestionables. En el **Anexo A.3** pueden encontrarse algunos de los resultados obtenidos en las mediciones por WH.

En este trabajo se considera que este comportamiento de la tasa de depósito es consecuente con el régimen de depósito en espiral presente en las muestras (**Figura III.13e**). Se propone que el depósito tiene lugar a lo largo de los escalones de las pirámides, exhibiendo así una alta tasa de depósito inicial. Con el tiempo, las espirales continúan creciendo hasta que prácticamente cubren toda la superficie y comienzan a coalescer entre ellas, reduciendo la disponibilidad de densidad de escalones, lo que da lugar a una menor tasa de depósito.

Anteriormente se observó que los difractogramas (**Figura III.13c**) muestran las reflexiones correspondientes a la familia de planos cristalinos  $\{0\ 0\ L\}$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , lo que significa que el eje  $c$  de los cristales está preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato, tal como puede observarse en las imágenes de SEM de la **Figura III.13 (a, b)**. Esto también puede verificarse en los diagramas de polos a un ángulo de  $2\theta = 17.5^\circ$ , que corresponde con el ángulo de Bragg del plano  $(0\ 0\ 6)$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Aquí solo se observó un punto intenso en el centro del diagrama (no se muestra).

Con el objetivo de determinar la orientación del eje  $a$  de los cristales, se analizó la textura en reflexiones asimétricas. La **Figura III.15** muestra los diagramas de polos a  $2\theta = 37.8^\circ$  que corresponde con el ángulo de Bragg del plano cristalino  $(1\ 0\ 10)$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para muestras depositadas sobre  $\text{Si}(1\ 0\ 0)$  y  $\text{Si}(1\ 1\ 1)$ , en función del tiempo de depósito. También se muestra en la figura las respectivas proyecciones 2.5D.



**Figura III.15** Diagramas de polos a  $2\theta = 37.8^\circ$  que corresponde con el ángulo de Bragg del plano (1 0 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre Si (1 0 0) y Si (1 1 1) en función del tiempo de depósito.

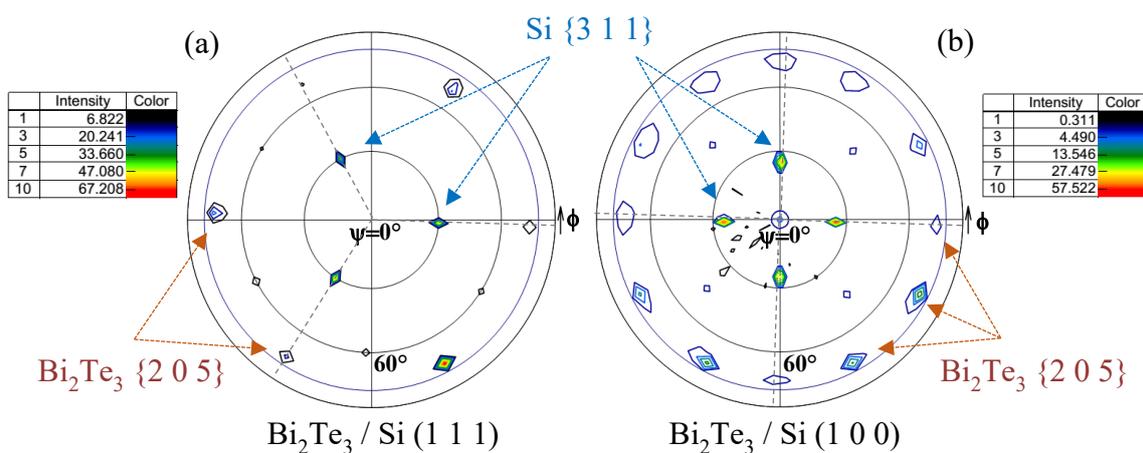
Los diagramas de polos de las películas depositadas sobre Si (1 0 0) durante 30 min muestran un anillo alrededor del ángulo polar de  $40^\circ$  que es el ángulo que hay entre los planos cristalinos (0 0 1) y (1 0 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Este resultado es consistente con las observaciones anteriores de que el eje  $c$  de los cristales está preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato, mientras que el eje  $a$  se muestra más bien aleatorio (algunos dominios preferidos pueden identificarse por la oscilación de intensidad a lo largo del anillo). Con el aumento del tiempo de depósito, puede observarse que el anillo se convierte en una corona de 12 puntos. Esto constituye evidencia de que los cristales tienden a organizarse a lo largo de sus ejes  $a$  con el transcurso del tiempo de depósito. Los diagramas de polos de las películas depositadas sobre Si (1 1 1) muestran seis puntos independientemente del tiempo de depósito, excepto para la película crecida durante 30 min en la que la intensidad es débil y puede visualizarse cierta contribución de los cristales no alineados, fundamentalmente en el centro del diagrama.

El mayor ordenamiento del eje  $a$  de los cristales con respecto al tiempo, puede explicarse considerando el mecanismo de depósito en espiral propuesto anteriormente. Durante la primera

etapa del proceso, los ejes  $a$  de los cristales tienen una orientación prácticamente aleatoria sobre la superficie del sustrato, lo cual puede observarse con la presencia del anillo en los diagramas de polos de la **Figura III.15**. Con el incremento del tiempo de depósito, las espirales comienzan a coalescer unas con otras y aquellos favorecidos por la orientación del sustrato "absorberán" a aquellos que no lo están. Como resultado, en las películas depositadas durante 120 min los cristales están prácticamente orientados, lo cual puede verificarse con la presencia de puntos o "corona", bien definidos.

Una explicación diferente podría ser el considerar que la orientación es simplemente el resultado del recocido de las películas como resultado de haber estado expuestas a alta temperatura por más tiempo. Para discriminar entre las dos suposiciones, una muestra crecida durante 60 min se recoció durante otros 60 min sin la presencia de las fuentes Bi y Te. El difractograma para esta muestra fue prácticamente idéntico al de la muestra no recocida (no se muestra). Por lo tanto, podemos concluir que el incremento de la orientación del cristal con el tiempo de depósito es más probable debido al primer mecanismo descrito anteriormente.

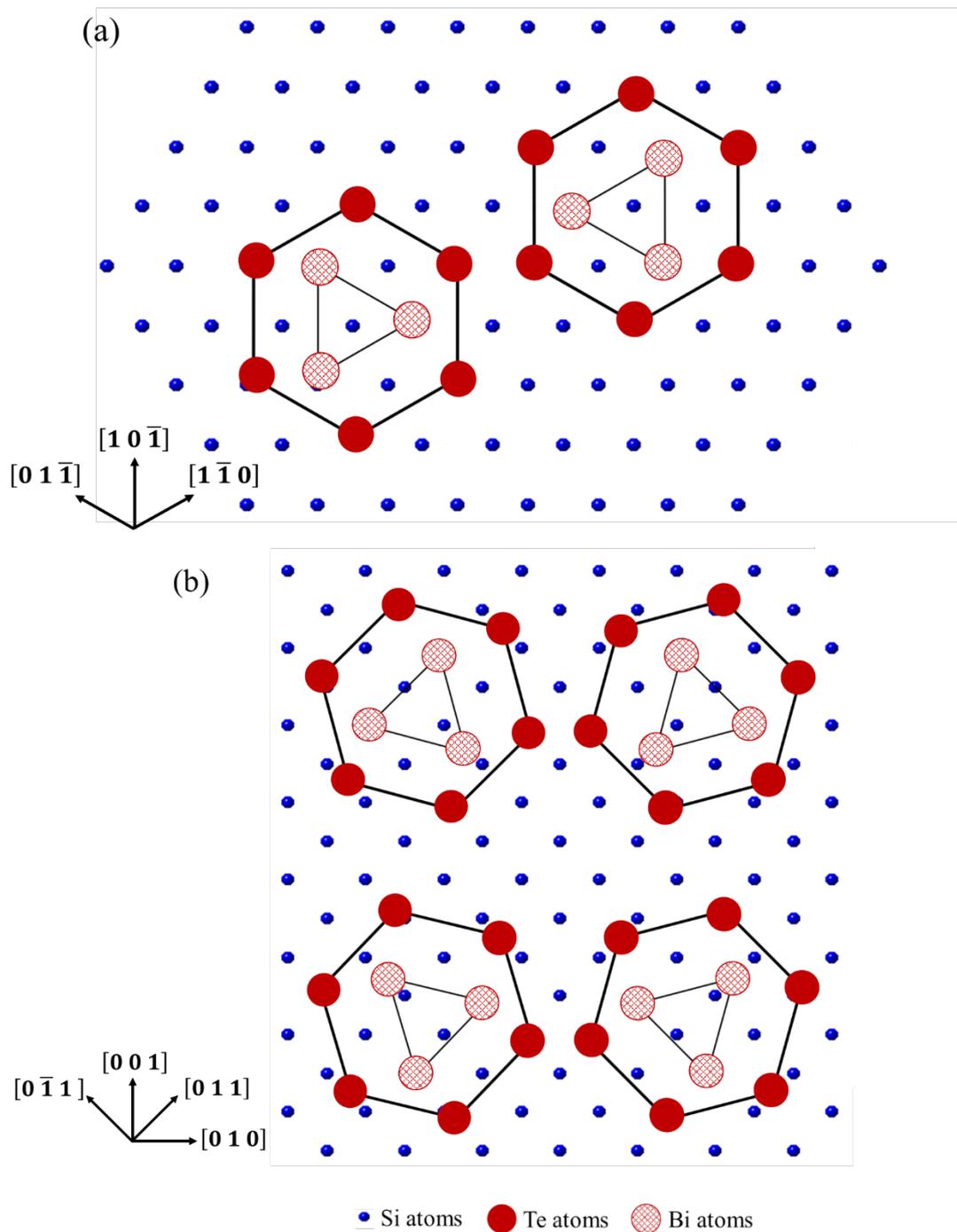
Para establecer la relación epitaxial entre la película y el sustrato, se utilizó el siguiente procedimiento. Como el ángulo de Bragg de la familia de planos cristalinos  $\{2\ 0\ 5\}$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para la longitud de onda de  $\text{Cu } k_\alpha$  (0.154 nm) coincide aproximadamente con el plano  $(3\ 1\ 1)$  del Si para el  $\text{Cu } k_\beta$  (0.139 nm), se tomaron diagramas de polos a  $2\theta = 50.3^\circ$ , sin eliminar la emisión de  $k_\beta$ , favoreciendo que ambos patrones se solapen como se muestra en la **Figura III.16**.



**Figura III.16** Diagramas de polos a  $2\theta = 50.3^\circ$  que muestran el solapamiento entre la familia de planos cristalinos  $\{2\ 0\ 5\}$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y  $\{3\ 1\ 1\}$  del silicio (a)  $(1\ 1\ 1)$  y (b)  $(1\ 0\ 0)$ .

En la muestra depositada sobre Si (1 1 1), pueden observarse tres puntos alrededor del ángulo polar de  $30^\circ$ , que corresponden a la familia de planos cristalinos  $\{3\ 1\ 1\}$  del silicio y seis puntos alrededor del ángulo polar de  $73^\circ$ , que corresponden a la familia de planos cristalinos  $\{2\ 0\ 5\}$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En el caso de la película crecida sobre Si (1 0 0), los cuatro puntos a  $27^\circ$  corresponden a la familia de planos cristalinos  $\{3\ 1\ 1\}$  del silicio que coinciden con algunas de las reflexiones de los doce puntos que corresponden al plano (2 0 5) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . En todos los casos, el ángulo de inclinación  $\psi$  coincide con el valor esperado mientras que las coincidencias de los ángulos polares en ambos materiales demuestran una coordinación cristalina cercana, es decir, películas epitaxiales.

En la **Figura III.16a** pueden identificarse las reflexiones correspondientes a los planos (1 1 3), (1 3 1) y (3 1 1) del Si (1 1 1). Los ángulos polares de estos planos coinciden con los de los planos  $(\bar{1}\ \bar{1}\ 2)$ ,  $(\bar{1}\ 2\ \bar{1})$  y  $(2\ \bar{1}\ \bar{1})$  que son perpendiculares al plano (1 1 1) paralelo a la superficie y que corren a lo largo de las direcciones  $[1\ \bar{1}\ 0]$ ,  $[1\ 0\ \bar{1}]$  y  $[0\ \bar{1}\ 1]$ , respectivamente. Estos coinciden con tres de los seis puntos del plano (2 0 5) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a  $0$ ,  $120$  y  $240^\circ$ . Considerando una red hexagonal para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y una notación de tres índices, es fácil encontrar que los planos  $(\bar{2}\ \bar{2}\ 5)$ , (2 0 5) y  $(0\ \bar{2}\ 5)$  comparten el mismo ángulo polar con los planos  $(\bar{1}\ 1\ 0)$ , (1 0 0) y  $(0\ \bar{1}\ 0)$ , que son perpendiculares al plano de la superficie y que corren a lo largo de las direcciones de tipo  $a$ . Entonces, puede concluirse que los eje  $a$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  están orientados a lo largo de las direcciones  $[1\ \bar{1}\ 0]$ ,  $[1\ 0\ \bar{1}]$  y  $[0\ 1\ \bar{1}]$  del silicio. En esta figura se observan, además, puntos extra para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a  $60$ ,  $180$  y  $300^\circ$ . Estos corresponden con la presencia de dos dominios gemelos del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , que se mencionaron anteriormente. Esta configuración se muestra esquemáticamente en la **Figura III.17a**.



**Figura III.17** Ordenamiento de la celda del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (0 0 1) sobre la superficie del Si. **(a)** Son posibles dos dominios para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sobre Si (1 1 1). **(b)** Se muestran las cuatro posibles configuraciones en las cuales los bordes del hexágono pueden orientarse a lo largo de las direcciones  $[0 1 1]$  or  $[0 \bar{1} 1]$  de la superficie del Si (1 0 0). Las flechas indican las direcciones de la red del silicio.

De manera similar, los ángulos polares de los planos (2 0 5) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y los planos (3 1 1) del Si a 0, 90, 180 y 270° de la película depositada sobre el sustrato (1 0 0) son coincidentes, como puede observarse en la **Figura III.16b**. En este caso, los índices  $(3 \bar{1} 1)$ ,  $(3 \bar{1} \bar{1})$ ,  $(3 1 \bar{1})$  y  $(3 1 1)$  pueden asignarse a los puntos observados. Estos comparten el mismo ángulo polar con

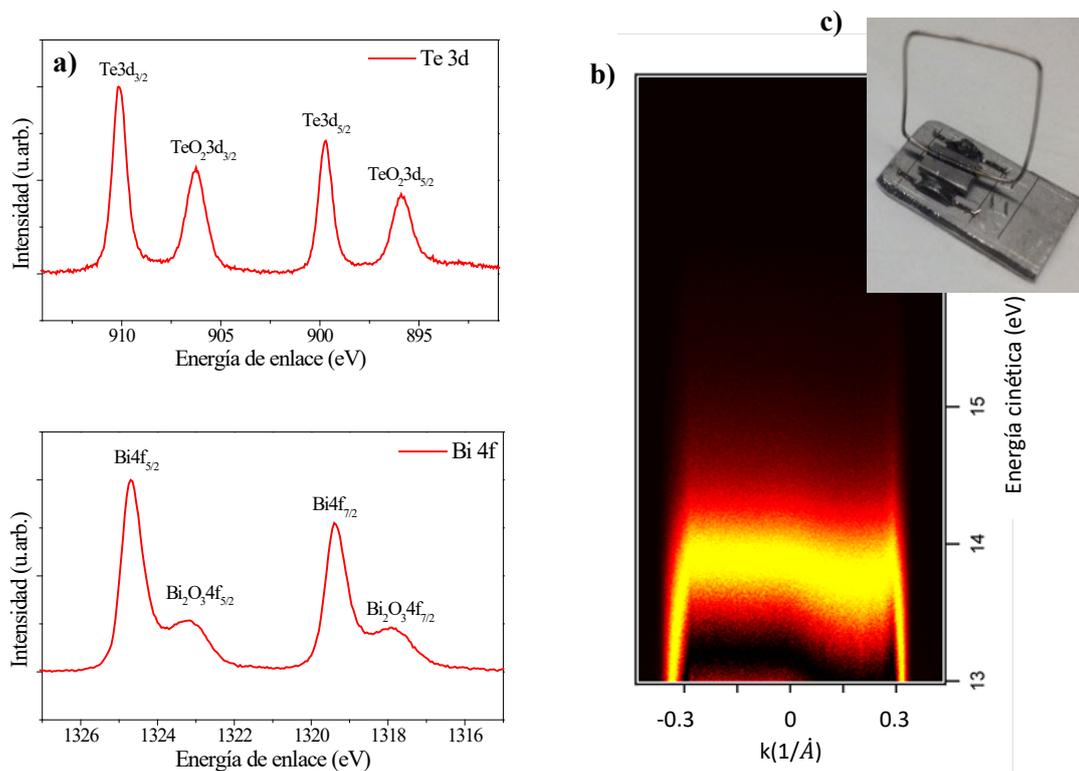
los planos  $(0 \bar{1} 1)$ ,  $(0 \bar{1} \bar{1})$ ,  $(0 1 \bar{1})$  y  $(0 1 1)$  que corren a lo largo de las direcciones  $\langle 1 1 0 \rangle$  y que son paralelos a la superficie. Esto indica que la relación epitaxial para la estructura  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Si}$   $(1 0 0)$  es tal que los ejes  $a$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  tienden a estar orientados a lo largo de las direcciones  $\langle 1 1 0 \rangle$  de la superficie del Si, al igual que en el caso del sustrato de Si  $(1 1 1)$ . Sin embargo, a causa de las diferentes simetrías en las dos redes, el plano  $(1 0 0)$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  puede orientarse tanto a lo largo de la dirección  $[0 1 1]$  como  $[0 \bar{1} 1]$  del silicio. Esto conduce a dos modos diferentes para la disposición de los dos cristales de dominios gemelos en la simetría cuadrada de la superficie de Si  $(1 0 0)$ : uno girado  $90^\circ$  con respecto al otro, como se muestra en la **Figura III.17b**. De ahí la simetría doce observada en los diagramas de polos.

De acuerdo con la descripción anterior, los lados de las bases hexagonales de la red  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se orientan a lo largo de direcciones  $\langle 1 1 0 \rangle$  en ambos tipos de sustrato. Este resultado evidencia el carácter epitaxial de las películas obtenidas.

#### **III.2.4 Propiedades de aislante topológico de las películas depositadas por PVT-AP**

Para analizar las propiedades de TI de las muestras obtenidas por PVT, como consecuencia de su exposición a la atmósfera, no es posible la observación de los estados superficiales que caracterizan a los TIs.

La **Figura III.18a** muestra la emisión de niveles profundos correspondientes al Te 3d y Bi 4f determinados por XPS. Además de la presencia de los picos del Te y el Bi, se detectó una alta concentración de sus respectivos óxidos a nivel superficial. Los resultados de ARPES corroboraron este resultado, mostrando un alto grado de contaminación superficial (**Figura III.18b**).

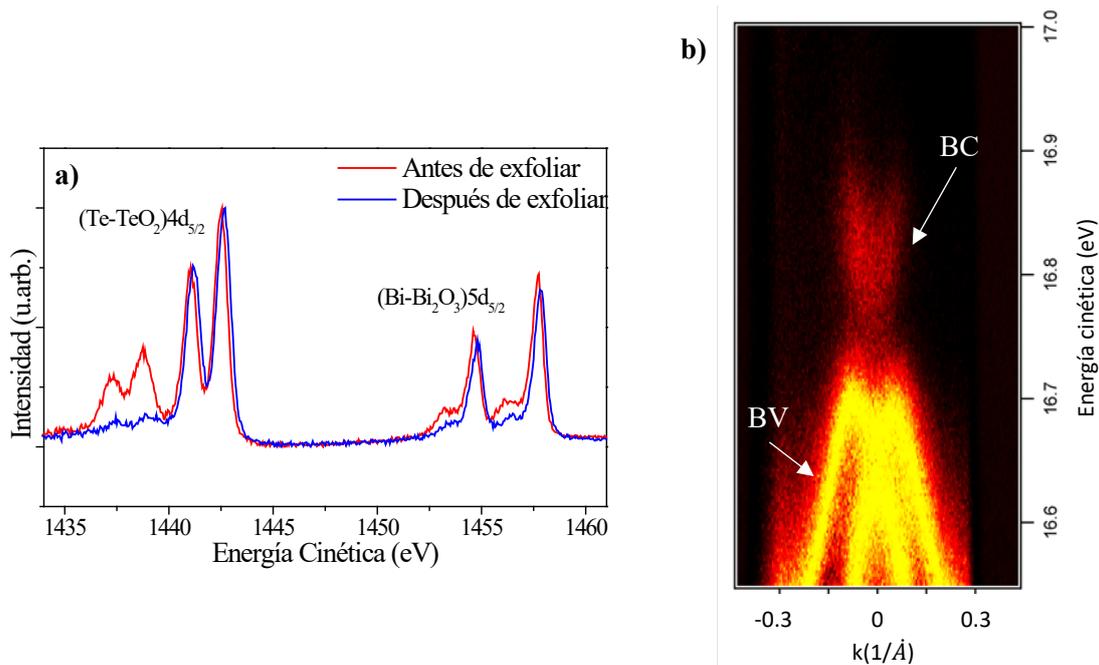


**Figura III.18** (a) Emisión de niveles profundos correspondientes al Te 3d y Bi 4f y (b) estructura de bandas observada por ARPES de una muestra depositadas por PVT. (c) Fotografía del conjunto diseñado para exfoliar la muestra dentro de la cámara de medición de ARPES.

Para lograr una superficie limpia, puede depositarse sobre la película una capa protectora antes de exponer la muestra a la atmósfera [123,124] o bombardear la superficie dentro del sistema de medición [125,126]. Harrison y col. [46] demostraron que ambos métodos provocan daños superficiales y proponen exfoliar *in situ* el material como el método más adecuado para la preparación de superficies libres de contaminantes.

La muestra se exfolió *in situ*. Para ello se construyó una pieza como la que se muestra en la **Figura III.18c**. Con alambre de acero se formó un lazo de  $20 \text{ mm}^2$  y se unió a una pieza metálica rectangular de  $15 \times 7 \text{ mm}$ . Luego, esta superficie se cubrió totalmente con *silver epoxy* y se colocó lentamente sobre la superficie de la muestra. Para solidificar el *silver epoxy*, el conjunto se calentó dentro de un horno a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Este arreglo permitió exfoliar la muestra con manipuladores mecánicos dentro de la cámara del sistema MBE.

La emisión de niveles profundos del Te 4d y el Bi 5d de la muestra antes y después del proceso de exfoliación puede observarse en la **Figura III.19a**. La capa de óxido se eliminó con éxito, aunque todavía se observan picos de baja intensidad correspondientes a los óxidos de Bi y Te.



**Figura III.19 (a)** Niveles profundos de Te 4d y Bi 5d de la muestra crecida por PVT antes y después de exfoliar *in situ*. **(b)** Estructura de bandas observada por ARPES de la muestra después de exfoliada.

Los resultados de las mediciones de ARPES de la **Figura III.19b** muestran que la banda de valencia (BV) toca la banda de conducción (BC) que tiene forma de “V”. Esta forma de la relación de dispersión (cono de Dirac) se caracteriza porque los electrones tienen en el vértice del cono una masa efectiva cercana a cero, lo que indica que la superficie es conductora. Con esta medición, se observaron los estados superficiales que demuestran que el material tiene propiedades de TI. Hay que considerar que si bien ARPES no brinda información sobre la estructura de bandas del interior del material, dado que los fotones de excitación no pueden penetrar, se conoce que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  es un semiconductor con un ancho de banda de 0.15 eV [71].

En resumen, se demostró la factibilidad de obtener películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  por PVT cuando se opera a presión atmosférica. Además, en estas condiciones el sustrato utilizado no tiene influencia significativa sobre las características del material obtenido. A partir del estudio de la influencia del tiempo de depósito, se propuso un posible mecanismo de depósito basado en el depósito en espiral y la cinética de la reacción y con los análisis de textura se identificó la relación epitaxial del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con respecto al sustrato. Finalmente se comprobaron las propiedades de TI del material obtenido por esta técnica.

### III.3 Películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ obtenidas por MBE

En las secciones anteriores se demostró que con la técnica PVT, tanto en alto vacío como a presión atmosférica, es posible obtener películas delgadas epitaxiales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Para comparar

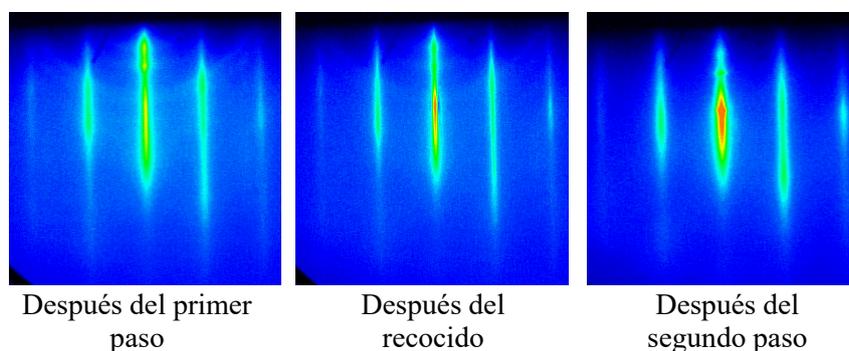
las películas obtenidas por las técnicas PVT y MBE, en la presente sección se describen los resultados obtenidos por la MBE.

Siguiendo el método de depósito de dos pasos descrito en la **Sección II.3**, se obtuvieron los resultados que se describen a continuación. En la **Tabla III.3** se resumen las condiciones experimentales.

**Tabla III.3** Condiciones experimentales del sistema MBE

Temperatura del Bi	447 °C
Temperatura del Te	240 °C
Velocidad de depósito de Bi	0.5 Å/min
Velocidad de depósito de Te	1.5 Å/min
Temperatura del sustrato	160 °C (Primer paso)
	240 °C (Recocido)
	220 °C (Segundo paso)
Presión del sistema	10 <sup>-7</sup> Pa
Espesor	10 nm (4 nm en el primer paso y 6 nm en el segundo paso)
Tipo de sustrato	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0 0 1)

La **Figura III.20** muestra los resultados *in situ* y en tiempo real de los patrones de RHEED después del primer paso, de la etapa de recocido y del segundo paso.

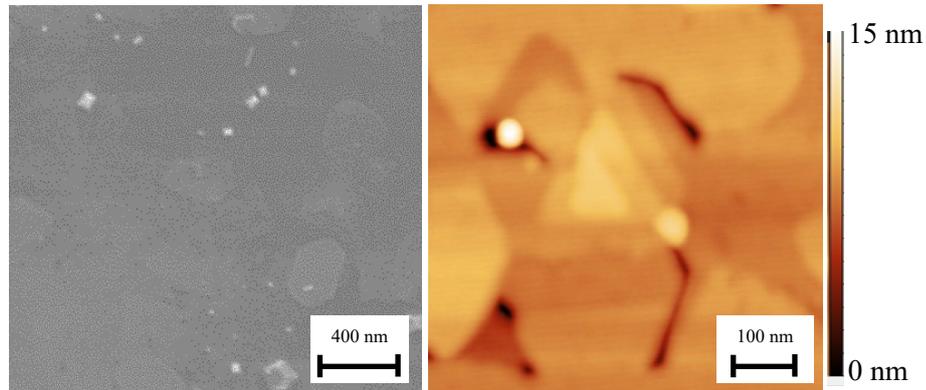


**Figura III.20** Patrones en tiempo real de RHEED de una muestra crecida por la MBE.

Las estructuras de anillo concéntricas, que pueden observarse después del primer paso indican orientaciones cristalográficas desordenadas, aunque ya son visibles las franjas que indican cierto grado de cristalinidad. El aumento de la temperatura en la etapa del recocido aumenta la movilidad de la superficie y provoca la ordenación de los cristales. Finalmente, después del segundo paso, las franjas son más intensas, lo que indica alta orientación cristalina y ya no se observan diferencias significativas entre las muestras.

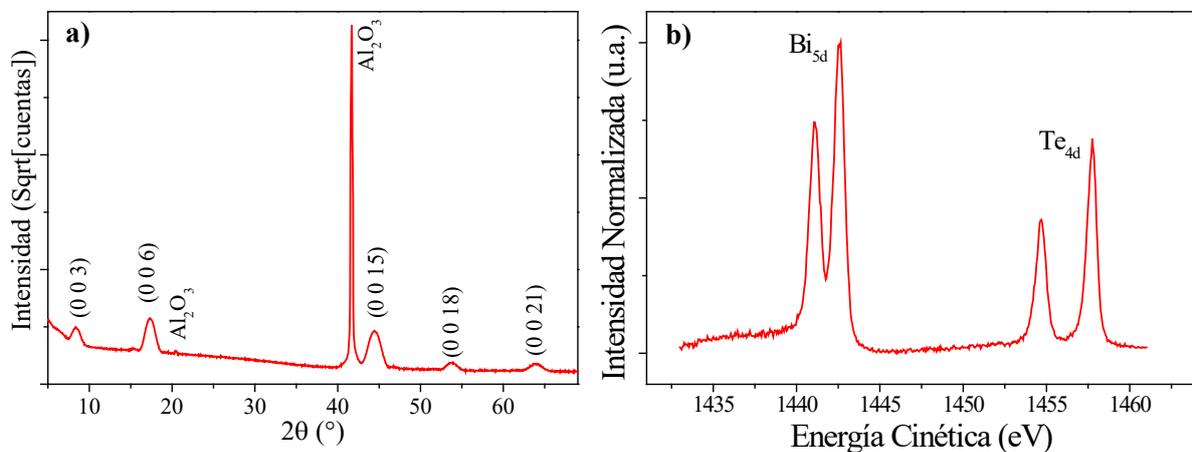
La morfología superficial del material obtenido se estudió a través de las imágenes de SEM y de AFM que se muestran en la **Figura III.21**. En la **Figura III.21a** puede observarse una

superficie muy suave mientras que en la **Figura III.21b** se definen las espirales típicas del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



**Figura III.21** Imágenes de SEM (a) y de AFM (b) de una muestra crecida por la MBE.

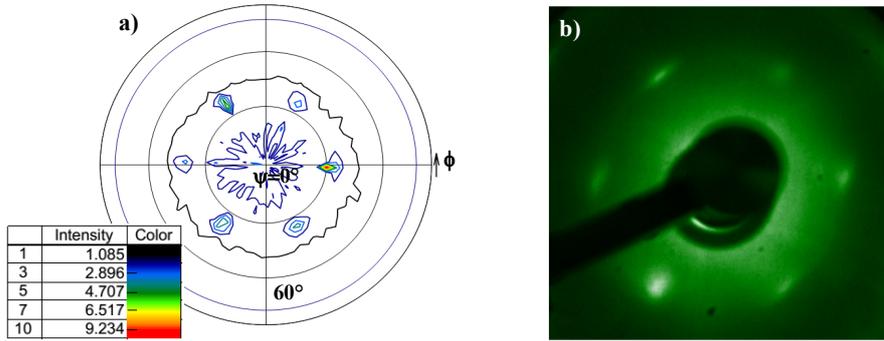
El material obtenido fue identificado por XRD como  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en la **Figura III.22a**. Solo aparecen las reflexiones correspondientes a la familia de planos cristalinos  $\{0\ 0\ L\}$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  lo que indica que el eje  $c$  de los cristales está preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato. La composición del material depositado fue identificada por XPS en la **Figura III.22b**. La emisión de los niveles profundos del Bi 5d y Te 4d arrojó una relación Bi:Te de 1:1.4 que está muy cerca de la relación 1:1.5 correspondiente al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



**Figura III.22** (a) Difractogramas en la configuración  $\theta$ - $2\theta$  y (b) emisión de niveles profundos XPS del Bi 5d y Te 4d de una muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crecida por la MBE.

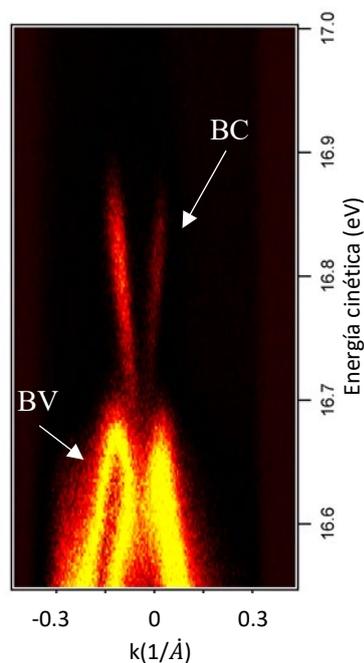
La orientación de los cristales en el plano fue determinada a partir de los diagramas de polos, al igual que en secciones anteriores. La **Figura III.23a** muestra el diagrama de polos tomado a  $2\theta = 37.8^\circ$ , que corresponde al ángulo de Bragg del plano cristalino  $(1\ 0\ 10)$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de la muestra analizada. A partir de la figura puede concluirse que el material obtenido es epitaxial,

ya que sólo se observan seis puntos alrededor del ángulo polar  $40^\circ$ . Resultado similar puede observarse en el patrón de LEED de la **Figura III.23b**.



**Figura III.23 (a)** Diagrama de polos tomado a  $2\theta = 37.8^\circ$  que corresponde al ángulo de Bragg del plano cristalino (1 0 10) de una muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crecida por la MBE **(b)** Patrón de LEED de la misma muestra.

Finalmente, para confirmar las propiedades de TI de la muestra, la **Figura III.24** muestra la estructura de bandas observada por ARPES donde puede observarse un comportamiento similar al descrito en la sección anterior. En este caso, la figura está ligeramente corrida hacia valores negativos del eje  $x$ , pero es debido a que experimentalmente la muestra no se colocó normal al haz incidente.



**Figura III.24** Estructura de bandas observada por ARPES de una muestra de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crecida por la MBE.

En resumen, utilizando la técnica MBE se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con propiedades de TI, que serán utilizadas para comparar con la técnica PVT. En el **Anexo A.4**

pueden consultarse otros resultados obtenidos por esta técnica como la influencia del tipo de sustrato utilizado y el proceso de optimización de la capa colchón. No se muestran en esta sección pues no forman parte de los objetivos de esta tesis.

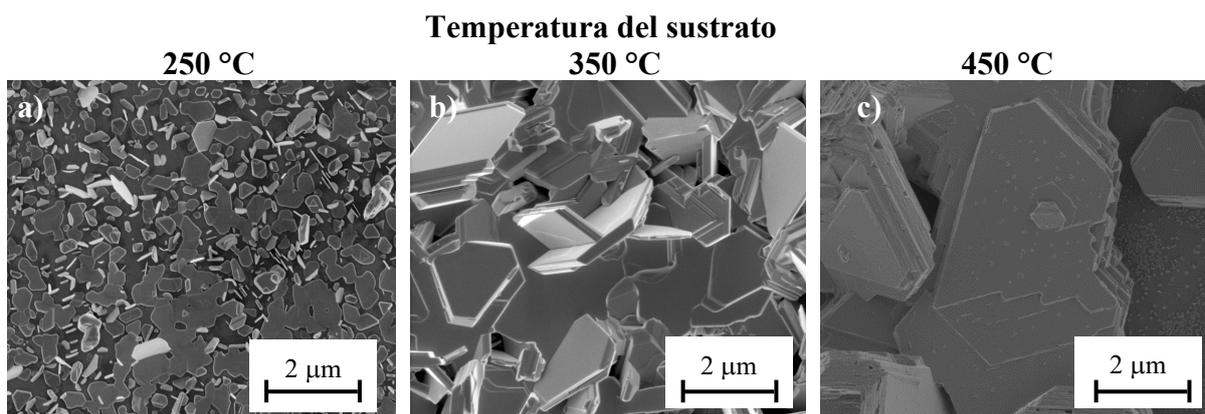
### III.4 Comparación entre las diferentes técnicas de depósito

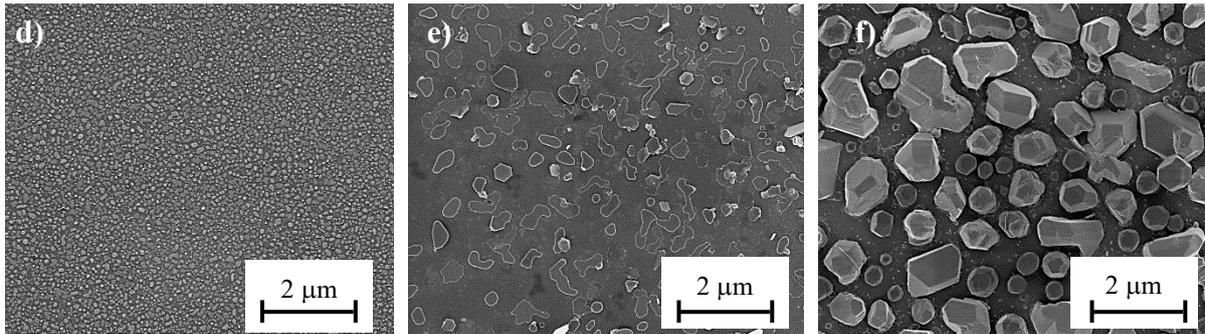
Hasta aquí se han descrito los resultados obtenidos con las diferentes técnicas con las que se trabajó: PVT-HV, PVT-AP y MBE. Además, se estudió la influencia de algunos parámetros experimentales sobre las propiedades estructurales y morfológicas del material, con el fin de optimizar el proceso de depósito.

En esta sección se comparan los resultados obtenidos por la técnica de PVT en alto vacío y a presión atmosférica, discutiendo la influencia del régimen de transporte en las características del material. Además, se comparan las muestras obtenidas por esta técnica con las obtenidas por la MBE y se analizan las propiedades de TI de las mismas.

#### III.4.1 Comparación entre las técnicas PVT-HV y PVT-AP

Como se discutió en secciones anteriores, al utilizar ambas técnicas se obtienen cristales con geometrías de plaquetas. En las mismas el eje  $c$  está orientado preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato como muestran las imágenes de SEM de la **Figura III.25**. Además, se puede observar que el tamaño de grano aumenta a medida que se incrementa la temperatura del sustrato. Por otra parte, para la misma temperatura, el tamaño de grano de las muestras depositadas a alto vacío es mayor que las depositadas a presión atmosférica.

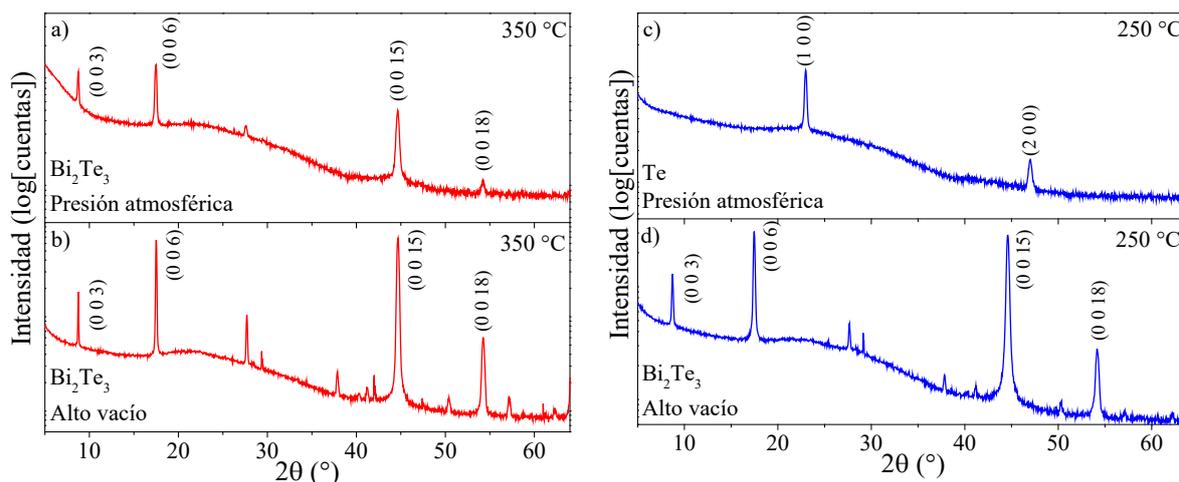




**Figura III.25** Imágenes de SEM de muestras depositadas por la técnica PVT-HV (a-c) y PVT-AP (d-f) a 250°, 350° y 450 °C.

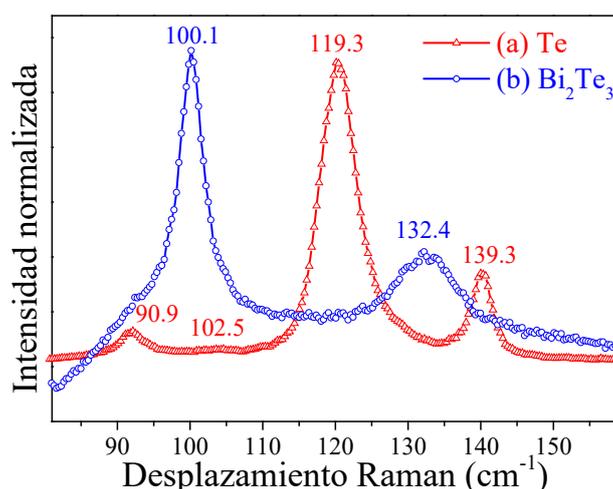
Los difractogramas de la **Figura III.26** fueron utilizados en la identificación del material obtenido. Estos resultados ya se han discutido anteriormente, y solo lo repetiremos brevemente con el fin de que sea más clara la comparación.

A 450 °C, las películas obtenidas en ambos casos son similares y se componen de una mezcla de diferentes fases de Bi-Te que será objeto de discusión en la siguiente sección. Las muestras depositadas a 350 °C y a presión atmosférica (**Figura III.26a**) muestran las reflexiones de la familia de planos cristalinos  $\{0\ 0\ L\}$ . Además, se identificó un pico de baja intensidad a  $27.5^\circ$  que corresponde al plano  $(0\ 1\ 5)$  del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  que es su reflexión más intensa y que está relacionado con la contribución de una pequeña porción de cristales que no tienen la orientación preferencial. Por el contrario, en los espectros de la muestra crecida en alto vacío y a la misma temperatura (**Figura III.26b**), mientras que el eje  $c$  de los cristales está orientado preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato, también se identificaron reflexiones del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  correspondientes a otras orientaciones cristalográficas. Las reflexiones identificadas en el difractograma de la **Figura III.26c**, correspondiente a películas depositadas a 250 °C y a presión atmosférica, coinciden con la estructura hexagonal del Te según la hoja PDF 00-036-1452 [122]. En este caso, solo se identificaron las reflexiones relacionadas con la familia de planos cristalinos  $\{1\ 0\ 0\}$  lo que significa que los cristales de Te están orientados con el eje  $c$  preferentemente paralelo a la superficie del sustrato. Por el contrario, las películas depositadas en alto vacío (**Figura III.26d**) son siempre de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  incluso a una temperatura tan baja como 100 °C.



**Figura III.26** Difractogramas en la configuración  $\theta$ - $2\theta$  de muestras depositadas a presión atmosférica (**a, c**) y en alto vacío (**b, d**) a diferentes temperaturas del sustrato. Se indican los índices de Miller de las reflexiones correspondientes al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

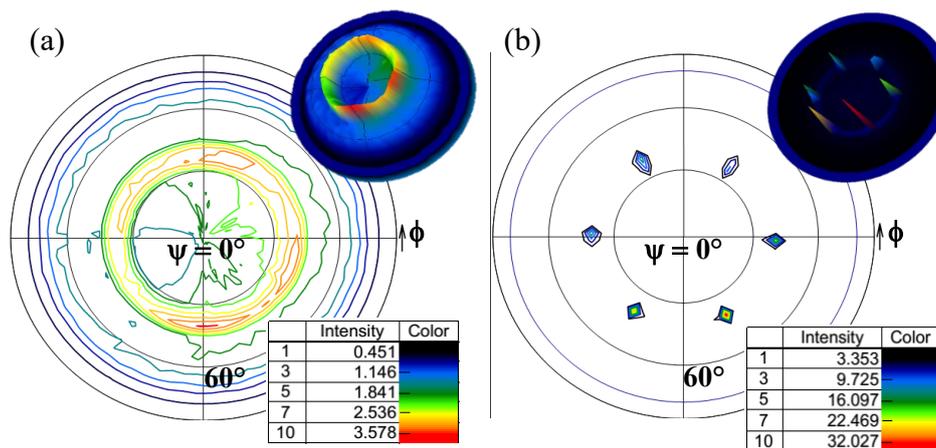
Dado que las reflexiones de los planos cristalinos del Te pueden coincidir con reflexiones de algunos compuestos de Bi-Te, la presencia de Te fue verificada por espectroscopía Raman. La **Figura III.27** muestra los espectros Raman de dos muestras depositadas a 250 °C. Puede identificarse fácilmente la presencia de diferentes materiales: mientras que la muestra crecida a presión atmosférica presenta picos correspondientes al Te a  $90.9\text{ cm}^{-1}$ ,  $102.5\text{ cm}^{-1}$ ,  $119.3\text{ cm}^{-1}$  y  $139.3\text{ cm}^{-1}$ , en la muestra crecida en alto vacío, el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  fue identificado por los picos a  $100.1\text{ cm}^{-1}$  y  $132.4\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura III.27** Espectros Raman de muestras depositadas a 250 °C: (**a**) a presión atmosférica y (**b**) en alto vacío.

El análisis de los difractogramas presentados anteriormente indican que los cristales están orientados preferentemente con el eje  $c$  perpendicular a la superficie del sustrato, pero no proporcionan información con respecto a la orientación en el plano (eje  $a$ ). Los diagramas de

polos de la **Figura III.28** corresponden muestras depositadas a 350 °C. Estos fueron tomados a  $2\theta = 37.8^\circ$ , que es el ángulo de Bragg del plano cristalino (1 0 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . La película depositada en alto vacío, muestra un anillo alrededor de  $38^\circ$  (**Figura III.28a**) que corresponde con el ángulo entre los planos (0 0 1) y (1 0 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Esto significa que el eje  $c$  está preferentemente perpendicular a la superficie mientras que la orientación en el plano es aleatoria. La señal de fondo aleatoria observada es la contribución de los granos del cristal cuyo plano  $c$  tampoco es paralelo a la superficie y provoca la menor intensidad de la señal. La muestra crecida a presión atmosférica muestra seis puntos intensos alrededor del mismo ángulo de inclinación (**Figura III.28b**). A diferencia de las muestras depositadas en alto vacío, la orientación en el plano de los cristales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  obtenidos a presión atmosférica es la misma en todos los cristales. Estos resultados son consistentes con las imágenes de SEM mostradas en la **Figura III.25 (b, e)**: las plaquetas de las muestras depositadas en alto vacío están orientadas al azar, mientras que los granos de las depositadas a presión atmosférica presentan una simetría seis alineada con el sustrato.



**Figura III.28** Diagramas de polo tomados a  $2\theta = 37,8^\circ$  correspondientes al ángulo de Bragg del plano cristalino (1 0 10) del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  para muestras depositadas a 350 °C por PVT-HV **(a)** y PVT-AP **(b)**.

Las diferencias encontradas entre las muestras obtenidas por ambas técnicas pueden entenderse considerando los diferentes regímenes de transporte. En la técnica PVT-HV, el camino libre medio de las especies de vapor es del orden de algunos metros, por lo que, las moléculas se evaporan y se reflejan en las paredes del reactor, sin colisionar con otras moléculas, encontrando un camino adecuado hacia la superficie del sustrato. Por otro lado, en la técnica PVT-AP, el camino medio es de solo unos pocos nanómetros y las especies evaporadas tienen que difundirse a través de las capas frontera, desde la fuente hacia la corriente principal y desde la corriente principal hacia el sustrato; este comportamiento da como resultado un suministro de material menor y exige una mayor temperatura de la fuente de Bi. Estas diferencias sugieren que en el

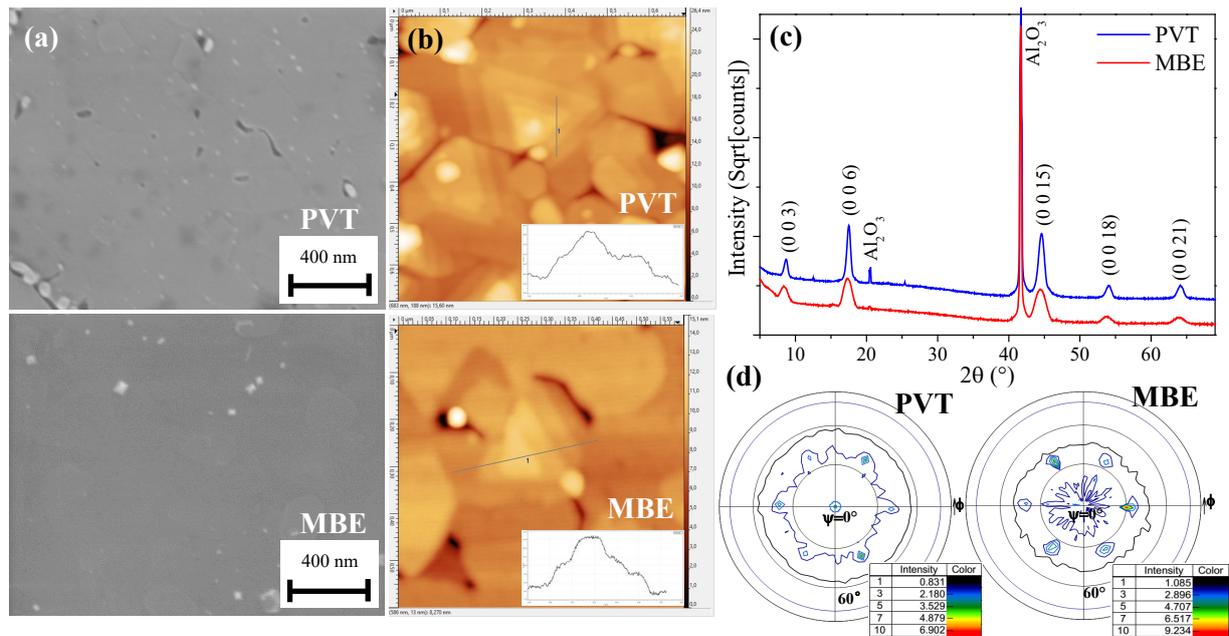
primer caso el depósito es controlado por la reacción en la superficie, mientras que en el segundo el transporte de difusión determina el proceso lo cual conduce a una mejor orientación del cristal, y también a un tamaño de grano más pequeño. En la técnica PVT-AP y a baja temperatura del sustrato, el Bi se condensa antes de llegar al sustrato debido a su menor presión de vapor, lo que da como resultado, un depósito de puro Te.

En resumen, las dos técnicas presentan diferentes regímenes de depósito: mientras que el depósito de películas en alto vacío parece estar controlado por las reacciones en la superficie del sustrato, el proceso de depósito a presión atmosférica es controlado por el transporte del vapor, es decir, por difusión de los reactivos a través de las capas frontera. Estos regímenes dan como resultado importantes diferencias estructurales y morfológicas: se obtienen cristales más grandes operando al vacío y ambas técnicas producen plaquetas orientadas principalmente en la dirección  $[0\ 0\ 1]$ , pero las películas depositadas a presión atmosférica exhiben una mejor textura. En conclusión, el depósito a presión atmosférica, usando un procedimiento más simple y sin la necesidad de una configuración de vacío permite una mejor orientación cristalina de las películas.

#### III.4.2 Comparación entre las técnicas PVT y MBE

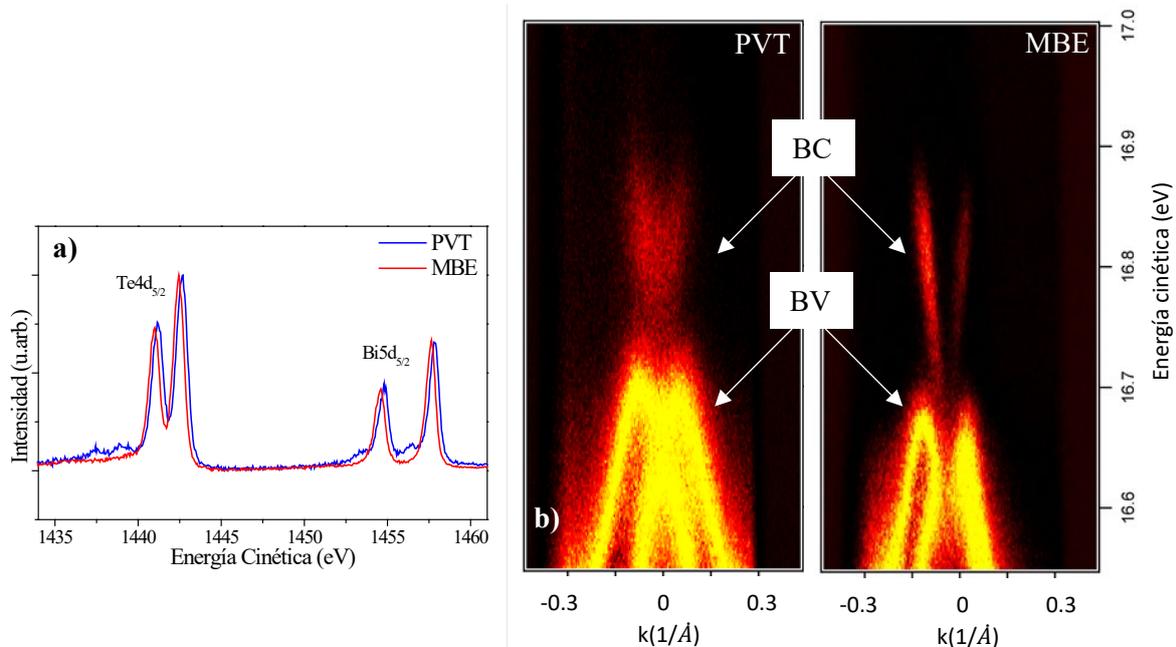
Como se acaba de discutir, entre los sistemas experimentales de PVT, los mejores resultados se obtienen cuando se opera a presión atmosférica. Por tal motivo, se seleccionaron estas muestras para compararlas con las obtenidas por la MBE.

Algunos resultados comparativos de muestras depositadas por PVT y MBE se muestran en la **Figura III.29**. En ambos casos puede observarse una superficie muy suave y plana (**Figura III.29a**). Los espirales característicos del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , que se definen en las imágenes de AFM de la **Figura III.29b** para las muestras obtenidas por ambas técnicas, poseen escalones de  $\sim 1$  nm y terrazas de  $\sim 100$  nm. Los difractogramas de la **Figura III.29c** muestran que el eje  $c$  de los cristales está orientado preferentemente perpendicular a la superficie del sustrato y en los diagramas de polos de la **Figura III.29d** puede observarse además que las muestras obtenidas tanto por el PVT como por la MBE muestran orientación en el plano, es decir, el eje  $a$  de los cristales. Desde el punto de vista estructural y morfológico, no hay diferencias significativas entre las muestras obtenidas por ambas técnicas.



**Figura III.29** Imágenes de SEM (a) y de AFM (b), difractogramas (c) y diagramas de polos tomados a  $2\theta = 37.8^\circ$  (d) para muestras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas por PVT y MBE.

En la **Figura III.30a** puede observarse la emisión de niveles profundos del Te 4d y el Bi 5d de la muestra obtenida por PVT y por la MBE. Como puede observarse, no hay diferencias significativas. Los resultados de las mediciones de ARPES de la **Figura III.30b** muestran para ambas películas la estructura de bandas donde puede observarse la dispersión lineal característica de los estados superficiales de los materiales con propiedades de TI.



**Figura III.30** (a) Niveles profundos de Te 4d y Bi 5d y (b) estructura de bandas observada por ARPES de muestras depositadas por PVT y MBE.

En resumen, estructural y morfológicamente no hay diferencias significativas entre las muestras obtenidas por PVT y MBE. Además, se demostraron las propiedades de TI de las muestras obtenidas por ambas técnicas. Puede concluirse que, con una técnica sencilla y rentable (PVT) es posible obtener películas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con propiedades de TI, similares a las muestras que pueden obtenerse por técnicas más costosas como la MBE.

### III.5 Obtención de diferentes fases de Bi-Te en el sistema PVT-AP

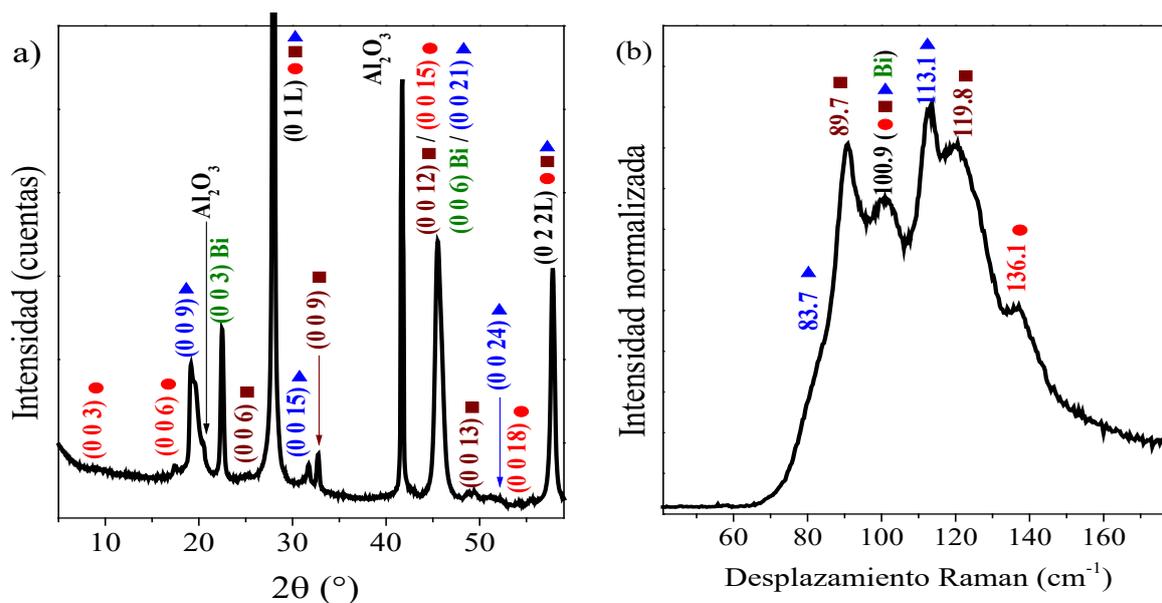
Como se mencionó en la introducción, además del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , existen otras fases en el sistema Bi-Te. Durante los experimentos que condujeron a los diferentes estudios reportados en esta tesis se encontró que, con un control adecuado de los parámetros experimentales es posible seleccionar la obtención de estas fases o mezclas de ellas.

Con el objetivo de explorar las condiciones óptimas para obtener las diferentes fases puras de Bi-Te mediante la técnica PVT-AP se estudiaron las propiedades de las películas obtenidas en un amplio rango de condiciones de depósito. Los experimentos realizados demostraron que las fases obtenidas no son influenciadas por cambios en la temperatura de las fuentes (en el rango entre 760 - 840 °C para el Bi y 420 - 500 °C para el Te), el tiempo de depósito (en el rango entre 7 - 240 min), o el tipo de sustrato (Si (1 0 0), Si (1 1 1) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Se encontró, al contrario, que los parámetros que influyen en la obtención de una determinada fase fueron el flujo del gas portador y la temperatura del sustrato.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la determinación de diferentes fases de Bi-Te. Se analiza la influencia de la temperatura del sustrato y del flujo del gas portador. Además, se estudian las propiedades de las fases puras obtenidas:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ .

#### III.5.1 Influencia de la temperatura del sustrato

Como se mencionó en secciones anteriores, tanto mediante la técnica PVT-HV como PVT-AP, el depósito a 450 °C siempre presentó una mezcla de diferentes fases de Bi-Te. Como ejemplo, la **Figura III.31a** muestra el difractograma de una película crecida a 450 °C sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0 0 1) durante 60 min con un flujo del gas portador de 3 L/min. Se identifican las reflexiones correspondientes a la familia de planos {0 0 1} del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  y Bi de acuerdo con las hojas de datos [111,127–129]. Los picos a  $2\theta \sim 27$  and  $56^\circ$  no están indexados ya que corresponden con la reflexión más intensa de todas las fases: (0 1 L) y (0 2 2L), respectivamente (con  $L = 2, 4, 5$  y  $7$  para el Bi, BiTe,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ , respectivamente).



**Figura III.31 (a)** Difractograma en la configuración  $\theta$ - $2\theta$  y **(b)** espectro Raman de una muestra típica crecida sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $450^\circ\text{C}$ . Se indican los índices de Miller ( $hkl$ ) de los diferentes planos cristalinos. Las diferentes fases Bi-Te son identificadas con los símbolos: ●  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; ■  $\text{BiTe}$ ; ▲  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ .

Debido a que hay muchas fases de Bi-Te reportadas en la literatura, la identificación entre ellas se dificulta si se tienen en cuenta sólo la información de los difractogramas. La espectroscopía Raman es una herramienta complementaria útil para resolver este problema. En la literatura pueden encontrarse numerosos reportes sobre mediciones de espectroscopía Raman del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , mientras que solo existen unos pocos estudios sobre el resto de las fases. Por ejemplo, Russo y col. [34] calcularon que el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , el  $\text{BiTe}$  y el  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  tienen 4, 12 y 6 modos Raman, respectivamente. En la **Tabla III.4** se resumen las posiciones de los desplazamientos Raman, experimentales o teóricos, encontradas en la literatura para las diferentes fases de Bi-Te.

Hay una discrepancia en relación con el desplazamiento Raman de los picos del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Russo y col. [34] y Kuznetsov y col. [41] reportan que un pico del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  se encuentra alrededor de  $83\text{ cm}^{-1}$ , mientras que Xu y col. [70] lo sitúan alrededor de  $87\text{ cm}^{-1}$ . Nuestros resultados, también incluidos en la **Tabla III.4**, están en concordancia con [34,41] y fueron confirmados por XRD.

El espectro Raman de la misma muestra depositada sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $450^\circ\text{C}$  se ilustra en la **Figura III.31b**. Los picos a  $83.7$  y  $113.1\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de vibración del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ; los de  $89.7$  y  $119.8\text{ cm}^{-1}$  corresponden al  $\text{BiTe}$ ; el pico a  $136.1\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  y el pico a  $100.9\text{ cm}^{-1}$  es la convolución de los modos de vibración del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$  y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Los modos del Bi pueden identificarse como una superposición de los picos a  $83.7$ ,  $89.7$  y  $113.1\text{ cm}^{-1}$  entre el Bi y las fases correspondientes (Ver **Tabla III.4**). El Bi no puede identificarse fácilmente

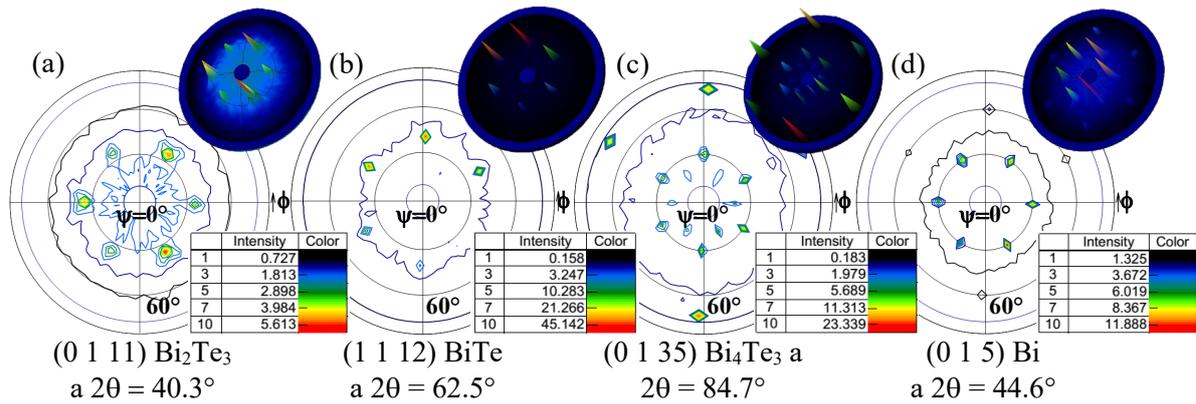
por espectroscopía Raman, debido a la superposición con las señales de otros compuestos, pero su presencia se confirmó por XRD.

**Tabla III.4** Desplazamientos Raman para las diferentes fases de Bi-Te, incluyendo los elementos puros Bi y Te.

Fase	Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> )										Ref.
<b>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	36.5		62.0		102.3				134		[34]
			58.4		99.3				131		[41]
	38		59.7		101.1				132.7		[70]
					101.2				132.9		*
<b>BiTe</b>		56			88	100		117			[34]
		56.5			89.6	100.1		119.6			[41]
		60		82	92	102		120	127		[110]
					89.1	101.8		117.1			*
<b>Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub></b>				83		98					[34]
		51.1		82.5		99.8	109.8				[41]
		37.2	57.1		87.7	100	114.9			132.2	[70]
				83.9		100.1	109.5				*
<b>Bi<sub>4</sub>Te<sub>5</sub></b>		56.5			88.3	98			125.9		[41]
<b>Bi<sub>3</sub>Te<sub>2</sub></b>				77.6		96.9					[41]
<b>Bi<sub>10</sub>Te<sub>9</sub></b>		56.7			87.7	100.4	115.8				[41]
<b>Bi</b>			65	80	91						[34]
					92		115.3				[70]
<b>Te</b>					92	105		121		142	[130]
					91.3	102.2	119.7			139.5	[131]

\* Resultados obtenidos en este trabajo a una temperatura del sustrato de 350 °C.

Dado que en el difractograma de la **Figura III.31a**, se encontró que el eje *c* de las diferentes fases está orientado preferentemente en dirección perpendicular a la superficie del sustrato, se verificó la orientación en el plano (eje *a*) con los diagramas de polos. Después de un estudio cuidadoso de las intensidades de las reflexiones y los ángulos de inclinación de las diferentes fases, se seleccionaron los siguientes planos cristalinos para el análisis: (0 1 11) del Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, (1 1 12) del BiTe, (0 1 35) del Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> y (0 1 5) del Bi. La **Figura III.32** muestra los diagramas de polos de la muestra de la **Figura III.31** tomados a diferentes 2θ que corresponden a los ángulos de Bragg de los planos cristalinos antes mencionados. Puesto que en cada diagrama de polos solo se identificaron puntos, se puede concluir que los ejes *a* de los cristales también están orientados.



**Figura III.32** Diagramas de polos de la muestra crecida a 450 °C sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tomados a diferentes 2θ que corresponden a los ángulos de Bragg de los planos (h k l) de las fases indicadas.

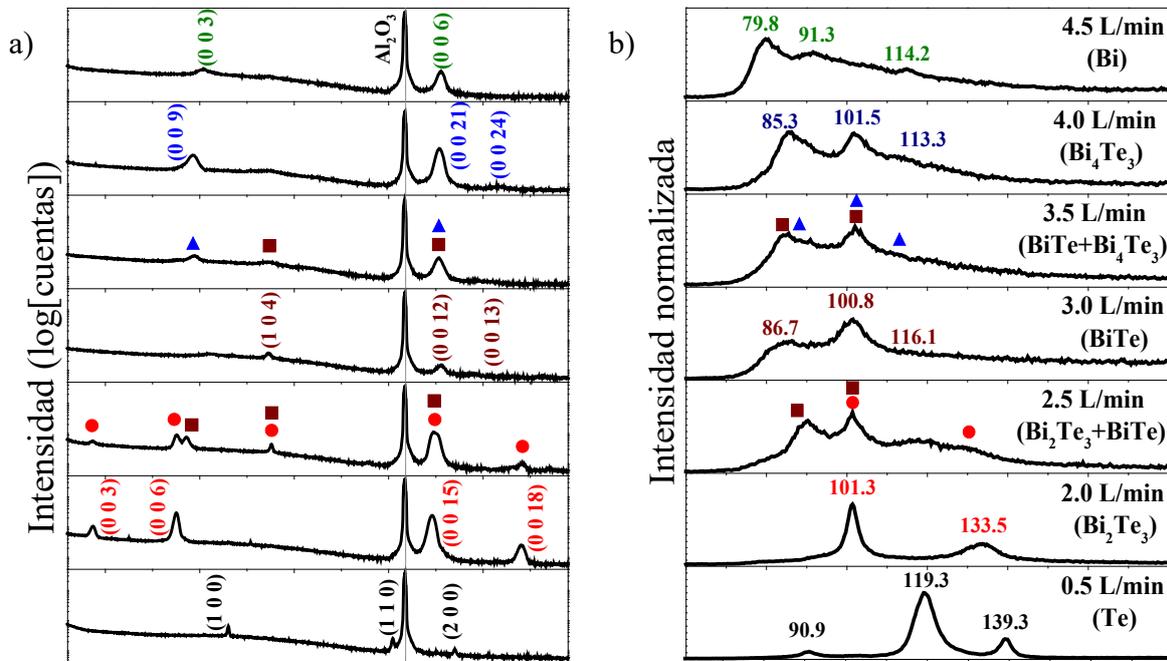
Como se ha mencionado en este capítulo, la presencia de una fase dada puede verificarse por los diagramas de polos si el ángulo de inclinación ( $\psi$ ) de una reflexión seleccionada es igual al ángulo calculado entre la orientación de la superficie y el plano cristalino correspondiente. La presencia de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> y BiTe pueden confirmarse con los puntos que se muestran en las **Figuras III.32a** y **III.32b**, respectivamente. Los seis puntos que aparecen en un ángulo de inclinación de 35° confirman la reflexión (0 1 11) del Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (**Figura III.32a**) mientras que los seis puntos a 40° confirman la reflexión (1 1 12) del BiTe (**Figura III.32b**). Las reflexiones correspondientes a este último plano están rotadas 30° con respecto a los puntos (0 1 L) de las otras fases en los otros diagramas, como es de esperarse. La **Figura III.32c**, se midió a 2θ = 84.7°. Los seis puntos que aparecen con un ángulo de inclinación de 17° confirman la reflexión (0 1 35) del Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>. En esta figura, también se identificaron, rotados 30°, puntos provenientes de los planos cristalinos (1 1 9) del Bi y (2 2 3) del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los ángulos de inclinación de 30 y 75°, respectivamente. Este resultado confirma que los ejes *a* de los cristallitos están alineados con los ejes *a* del sustrato. Por lo tanto, se tiene una estructura epitaxial de acuerdo a los criterios establecidos en el **Capítulo I**. La **Figura III.32d**, tomada a 2θ = 44.6° muestra un comportamiento similar: seis puntos en un ángulo de inclinación de 30° que corresponden a la reflexión (0 1 5) del Bi, mientras que los puntos a un ángulo de inclinación de 60° corresponden al plano cristalino (1 1 3) del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un valor cercano de 2θ = 43.4°. Los diagramas de polos en las **Figuras III.32c** y **III.32d** permiten ver la contribución de las diferentes fases, Bi, Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para orientaciones cristalográficas que comparten el mismo valor de Bragg, pero a un ángulo de inclinación diferente.

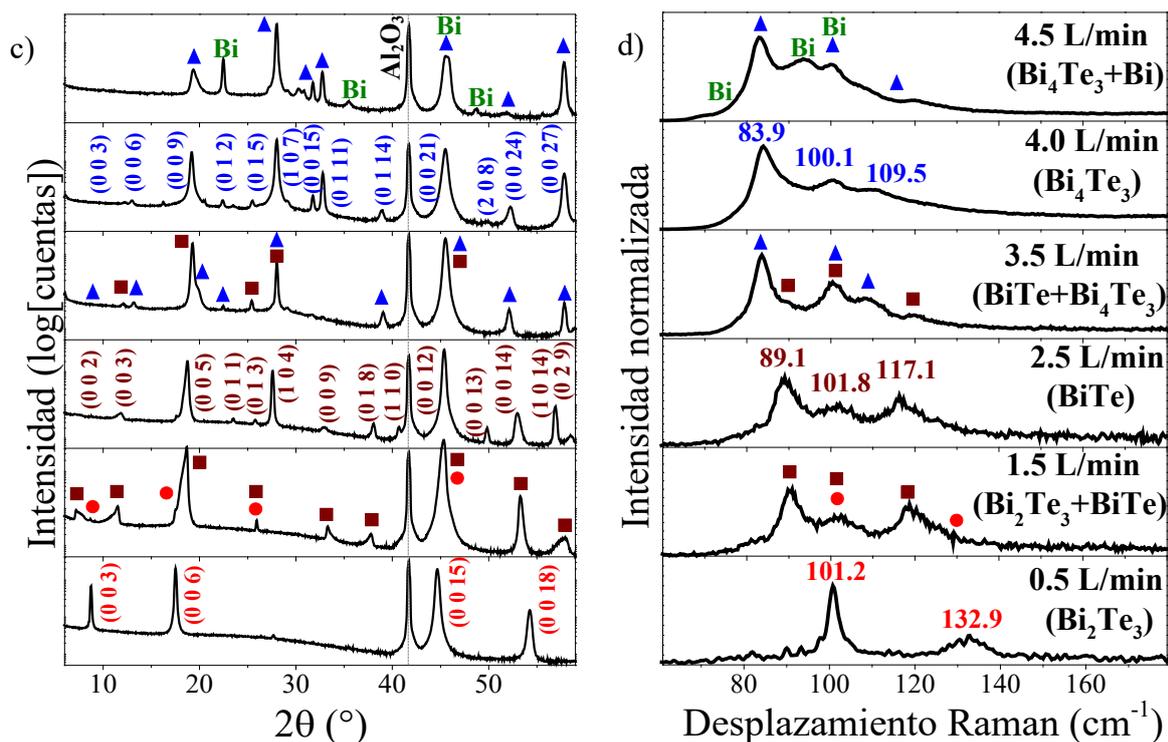
Las mediciones de EDS (ver **Anexo A.5**) muestran diferentes relaciones de Bi/Te para diferentes energías del haz de electrones en la misma región de la muestra. Sin embargo, se encontró la misma relación de Bi/Te en diferentes regiones de la superficie cuando se usó la

misma energía del haz de electrones. Este resultado podría indicar una dependencia de la composición con la profundidad donde las diferentes fases no están distribuidas sobre la superficie del sustrato, sino que están apiladas, una encima de la otra, como consecuencia de la inserción de los bloques de Bi entre los QLs (ver **Figura I.1**).

### III.5.2 Influencia del flujo del gas portador

A menor temperatura se observó un comportamiento muy diferente cuando se varió el flujo del gas portador entre 0.5 y 5.0 L/min. La **Figura III.33** muestra los difractogramas y los espectros Raman de películas obtenidas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 250 y 350 °C en función del flujo del gas portador. Puede observarse que ambas técnicas permiten identificar los mismos resultados, y que las fases obtenidas dependen directamente del flujo: en el rango de 0.5 a 4.5 L/min, al aumentar el flujo, las regiones donde coexisten dos fases se alternan con las de una fase pura.





**Figura III.33** Difractogramas y espectros Raman de muestras depositadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $250^\circ$  (a, b) y  $350^\circ\text{C}$  (c, d) para diferentes flujos. Los índices de Miller y los desplazamientos Raman se muestran solo para las fases puras. Se usó el mismo código de símbolos que en la **Figura III.31**.

En la **Tabla III.5** se resumen las fases identificadas a las diferentes temperaturas del sustrato. Puede observarse que, a temperaturas más bajas, se encontraron regiones bien definidas en las que se estabilizan las fases puras  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$  y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Por el contrario, como se demostró en la sección anterior, a  $450^\circ\text{C}$  se identificó una mezcla de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  y  $\text{Bi}$  para todos los valores del flujo.

**Tabla III.5** Fases identificadas para muestras depositadas a diferentes temperaturas del sustrato y flujos del gas portador.

Flujo (L/min)	Temperatura del sustrato ( $^\circ\text{C}$ )		
	250	350	450
0.5	Te	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	---
1.0	Te	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{BiTe} + \text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
1.5	Te	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{BiTe}$	---
2.0	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{BiTe}$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{BiTe} + \text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
2.5	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{BiTe}$	$\text{BiTe}$	---
3.0	$\text{BiTe}$	$\text{BiTe} + \text{Bi}_4\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{BiTe} + \text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
3.5	$\text{BiTe} + \text{Bi}_4\text{Te}_3$	$\text{BiTe} + \text{Bi}_4\text{Te}_3$	---
4.0	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{BiTe} + \text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$
4.5	Bi	$\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$	---
5.0	Bi	$\text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{BiTe} + \text{Bi}_4\text{Te}_3 + \text{Bi}$

Los diagramas de fase reportados del Bi-Te predicen otras fases además de las que se encontraron en este trabajo. En los numerosos experimentos realizados, no se detectó  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ ,  $\text{Bi}_6\text{Te}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}$  o  $\text{Bi}_7\text{Te}_3$  para ninguna condición de depósito. Russo y col. [34] obtuvieron las mismas fases que en el presente trabajo mediante PLD mientras que Flup y col. [66] obtuvieron  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  y una mezcla de ambos en diferentes condiciones de depósito usando MBE. Russo y col. [34] concluyeron que, a excepción del más estable, el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , las fases ricas en Te no se forman porque los átomos de Te, siendo más ligeros y más volátiles que los Bi, pueden dispersarse después del depósito, por partículas energéticas entrantes y volver a evaporarse fácilmente. Bassi y col. [68] concluyeron que las fases con altos niveles de Bi, superiores al 57% ( $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ), no son energéticamente favorables o tienen baja estabilidad, al menos cuando se depositan por PLD.

Una hipótesis razonable del comportamiento observado en la **Tabla III.5** está determinado por la relación de Bi/Te sobre la superficie del sustrato. Para entender la influencia del flujo del gas portador y la temperatura del sustrato en la obtención de una u otra fase de Bi-Te, se deben considerar las propiedades del Bi y Te. Los vapores de Bi están compuestos por átomos de Bi y moléculas de  $\text{Bi}_2$  en proporciones casi iguales [132], mientras que la mayor parte del vapor de Te está compuesto por moléculas de  $\text{Te}_2$  [133]. Estas últimas son relativamente estables y tienen que disociarse en la superficie del sustrato durante los procesos de deposición o pueden re-evaporarse. La descomposición de las moléculas de  $\text{Te}_2$  puede mejorarse al aumentar la temperatura o el tiempo de permanencia. Es importante además, mencionar que el Bi tiene una presión de vapor en equilibrio que es aproximadamente tres órdenes de magnitud menor que la del Te [134], por lo que los átomos de Bi pueden condensarse antes de alcanzar el sustrato, provocando una menor concentración de este elemento sobre la superficie del sustrato.

A 250 °C y flujos bajos del gas portador (esquina superior izquierda de la **Tabla III.5**), es razonable aceptar que las especies de vapor de Bi se consumen por su condensación en las paredes del reactor antes de alcanzar el sustrato, en el recorrido en el cuál la temperatura del reactor disminuye desde 800 °C (temperatura de la fuente de Bi) hasta 250 °C (temperatura del sustrato). Por su parte, las moléculas de  $\text{Te}_2$  si alcanzan el sustrato y tienen tiempo suficiente para descomponerse. Estas condiciones resultan en una deposición de puro Te sobre la superficie del sustrato. Al aumentar el flujo del gas portador, las especies de vapor de Bi serán arrastradas más rápido de la región cercana a la fuente, permitiéndoles alcanzar el sustrato antes de su condensación. A medida que aumenta la relación Bi/Te, se formarán diferentes compuestos:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a 2.0 L/min,  $\text{BiTe}$  a 3.0 L/min y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  a 4.0 L/min. Para valores

intermedios del flujo, pueden coexistir dos fases adyacentes. Un incremento adicional del flujo del gas portador provocará un menor tiempo de permanencia de las moléculas de  $\text{Te}_2$  y eventualmente, serán barridas antes de que puedan disociarse. Como resultado, a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  y altos flujos del gas portador, se tiene depósito de puro Bi en la superficie del sustrato (esquina inferior izquierda de la **Tabla III.5**).

Al aumentar la temperatura del sustrato a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , se observa la misma dependencia de la composición de las películas con el flujo del gas portador, sólo que la condensación del Bi se redujo y la descomposición del  $\text{Te}_2$  aumentó. Como resultado, a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  no se tienen fases puras de Bi y Te sino los diferentes compuestos de Bi-Te.

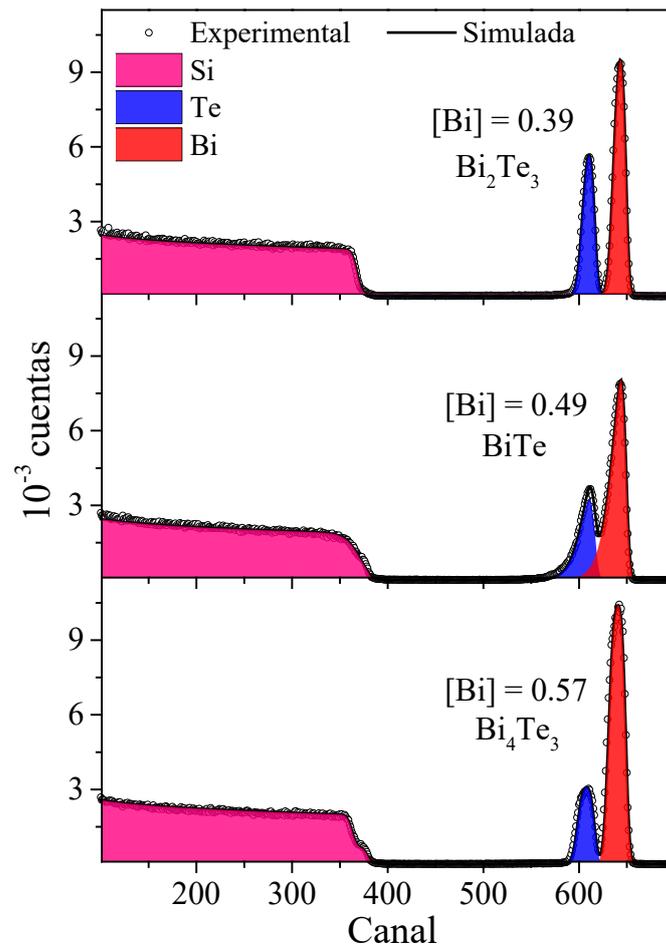
A  $450\text{ }^\circ\text{C}$  la condensación del Bi es despreciable y el nivel de disociación de las moléculas de  $\text{Te}_2$  se incrementa, por lo que no se observa una dependencia de la composición con el flujo del gas portador. La mezcla de fases observadas puede entenderse al considerar la inserción de los bloques de Bi entre las capas quintuples favorecida por la alta temperatura durante el proceso de depósito, como se mencionó en la sección anterior.

En resumen, puede concluirse que un control preciso de los parámetros experimentales permite seleccionar la fase deseada de Bi-Te.

### III.5.3 Estudio de las fases puras de Bi-Te

Todo el trabajo se ha realizado alrededor del estudio del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Sin embargo, en la sección anterior se encontraron las condiciones para obtener otras fases de Bi-Te. Considerando además, que en la **Sección III.2** se demostró que el sustrato no modifica las propiedades del material depositado, a continuación, se hace un estudio de las fases puras obtenidas sobre silicio.

Los espectros RBS medidos y simulados para películas depositadas sobre Si (1 1 1) que se identificaron previamente como  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  se muestran en la **Figura III.34**. También se muestra la contribución de los diferentes elementos dispersados. Puede observarse que los valores de composición de Bi determinados a partir de estos espectros están en excelente acuerdo con la estequiometría de los tres compuestos: 0.39 en lugar de 0.40 para el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; 0.49 en lugar de 0.50 para el BiTe y 0.57 para el  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Esto confirma los resultados de XRD y espectroscopía Raman para estas películas (no se muestran).

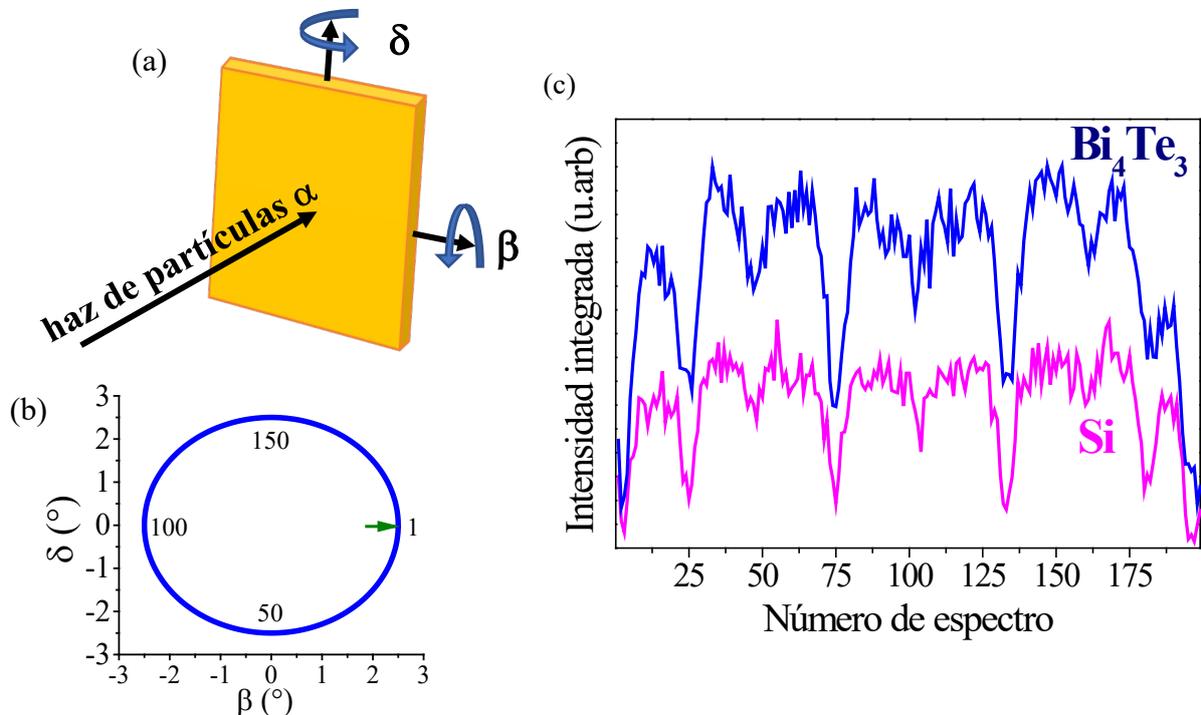


**Figura III.34** Espectros RBS para tres muestras depositadas sobre Si (1 1 1) con diferentes fases puras:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Los puntos y las líneas continuas representan los espectros experimentales y simulados. También se representa la composición resultante de Bi a partir de las simulaciones. Las regiones correspondientes a los diferentes elementos están resaltadas.

Para determinar la relación cristalográfica entre el sustrato y la película, se llevaron a cabo experimentos de canalización, como una alternativa al análisis de textura a través de diagramas de polos. Para estudiar el comportamiento de canalización planar, la muestra se ubicó en el goniómetro del soporte del sustrato con la dirección normal a la superficie apuntando en el sentido opuesto del haz de partículas  $\alpha$ . Se midieron un total de 200 espectros RBS mientras que los ángulos  $\delta$  y  $\beta$  (ver **Figura III. 35a, b**) se variaron de forma coordinada con pasos de  $0.025$  entre  $2.5$  y  $-2.5^\circ$ . Con este movimiento, la normal a la superficie de la muestra describe un cono con un ángulo de apertura de  $50^\circ$ .

Se espera que la canalización planar de muestras monocristalinas ocurra para ciertos valores de  $\delta$ - $\beta$  cuando un plano del cristal es paralelo a la dirección del haz y las partículas  $\alpha$  se propagan a través de los intersticios reticulares sin dispersarse. Si la película depositada fuese policristalina, el haz se dispersaría y el efecto no se observaría. La **Figura III.35c** muestra la

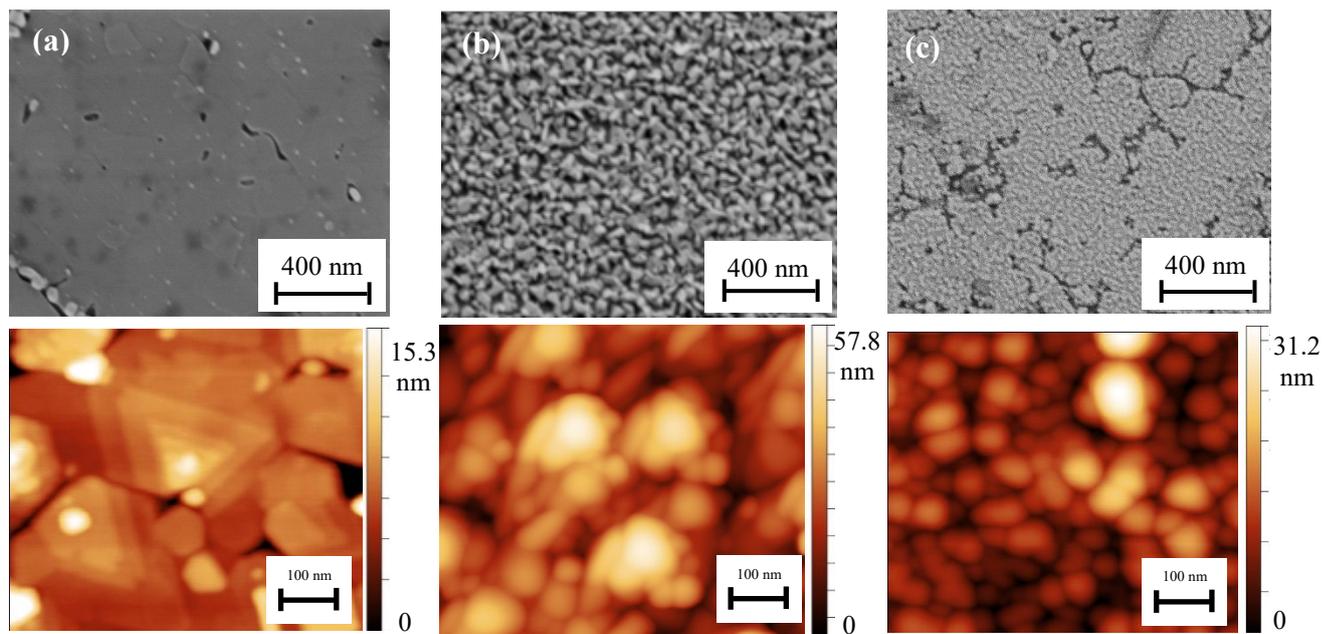
intensidad integrada de los espectros en las regiones del Si y del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  en función del número de espectros. Los espectros se contaron desde la posición indicada por la flecha en la **Figura III.35b**, siguiendo, en sentido anti-horario, la trayectoria en el espacio  $\delta$ - $\beta$ .



**Figura III.35** (a) Disposición geométrica para el estudio de canalización planar; (b) los ángulos  $\delta$  y  $\beta$  se variaron de forma coordinada entre 2.5 y  $-2.5^\circ$  con un paso de 0.025. La flecha indica el punto de inicio del movimiento; (c) intensidad integrada de los espectros en las regiones del Si y del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  en función del número de espectro.

En la **Figura III.35c** se observan seis mínimos profundos correspondientes a la familia de planos cristalinos  $\{1\ 1\ 0\}$  para la intensidad integrada de la región del espectro del Si, en particular con los planos  $(\bar{1}\ 1\ 0)$ ,  $(1\ \bar{1}\ 0)$  y  $(0\ \bar{1}\ 1)$ , cada plano expuesto dos veces durante el giro completo. En el caso de los espectros del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ , los mínimos que se observan están en los mismos ángulos, ya que el eje  $c$  o la dirección  $[0\ 0\ 1]$  es normal a la superficie, el mínimo corresponderá con la canalización planar para los planos cristalinos  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(1\ \bar{1}\ 0)$  y  $(0\ \bar{1}\ 0)$  y sus equivalentes  $(\bar{1}\ 0\ 0)$ ,  $(\bar{1}\ 1\ 0)$  y  $(0\ 1\ 0)$ , es decir, los seis bordes de la base hexagonal. Esta observación indica una relación epitaxial entre la película y el sustrato con los bordes de la red hexagonal del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  orientada a lo largo de la familia de planos cristalinos  $\{1\ 1\ 0\}$  del silicio. Para la muestra con la fase  $\text{BiTe}$  se obtuvieron resultados similares por canalización planar y diagramas de polos (ver **Anexo A.6**). Dado que la obtención de películas delgadas epitaxiales de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ya se ha establecido a lo largo de este trabajo, no se realizaron estudios de canalización para este material.

En los resultados de SEM y de AFM correspondientes a las muestras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$  y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  de la **Figura III.36** se observa que los tres compuestos tienen una morfología muy diferente. La **Figura III.36a** muestra el depósito en espiral típico del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , formando pirámides triangulares con altura de los escalones de 1 nm y terrazas de aproximadamente 100 nm. En contraste, las películas de  $\text{BiTe}$  y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  están compuestas de conglomerados de granos redondeados y no pueden distinguirse facetas definidas (**Figura III.36b** y **III.36c**). Sin embargo, como ya se demostró por los diagramas de polos y las mediciones de canalización, estas películas están orientadas epitaxialmente con el sustrato, por lo que, la morfología redondeada que se observa puede relacionarse con un menor valor del parámetro conocido como temperatura de rugosidad [135]. Esta es la temperatura a partir de la cual la condensación de los cristales es isotrópica y no presenta facetas. Dado que los puntos de fusión del  $\text{BiTe}$  (500 °C) y del  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (420 °C) son inferiores al del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (588 °C), es de esperar que también sus temperaturas de rugosidad lo sean.



**Figura III.36** Imágenes de SEM y de AFM para tres muestras con diferentes fases puras (a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , (b)  $\text{BiTe}$  y (c)  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ .

Las mediciones de efecto Hall de las muestras de fases puras mostraron que la movilidad a temperatura ambiente disminuye al aumentar la concentración de Bi:  $6.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) a  $2.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $\text{BiTe}$ ) y a  $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ( $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ). Todas las muestras fueron de tipo *n* con resistividad del orden de  $0.01 \text{ } \Omega \text{ cm}$  y una concentración de portadores entre  $10^{19}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

En resumen, para temperaturas del sustrato superiores a los 400 °C, se obtuvo una mezcla de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  y Bi igualmente orientadas con respecto al sustrato, independientemente

del flujo de gas portador. Además, se demostró la capacidad de la técnica PVT para controlar la estabilidad de diferentes fases de Bi-Te mediante la optimización del flujo del gas portador y la temperatura del sustrato: flujos más bajos favorecen las fases ricas en Te, mientras que, a flujos más altos, se obtienen fases ricas en Bi. Finalmente, por diferentes técnicas, se demostró la obtención de películas delgadas epitaxiales de tres fases diferentes:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , BiTe y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ .

## CONCLUSIONES

Por primera vez se demostró la obtención de películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  a partir de la técnica PVT, mediante la evaporación directa de sus fuentes elementales.

La caracterización estructural y morfológica del material obtenido permitió optimizar las condiciones de crecimiento de las películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , mediante el análisis de la influencia de los posibles parámetros, hasta obtener muestras epitaxiales:

- el tipo de sustrato utilizado, en dependencia del régimen de transporte presente, influye o no en la orientación cristalina del material depositado: en condiciones de alto vacío influye mientras que a presión atmosférica no.
- cuando la temperatura del sustrato es superior a los  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , se tiene una mezcla de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{T}_3$  y  $\text{Bi}$ .
- el incremento del tiempo de depósito favorece la orientación cristalina y provoca una disminución en la tasa de depósito hasta saturarse.
- cuando se logran obtener películas delgadas epitaxiales, los lados de la base hexagonal de la red del  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  se acomodan a lo largo de las direcciones  $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$  del sustrato de  $\text{Si}$ .

La comparación entre las diferentes técnicas utilizadas demostró:

- que el depósito por la técnica de PVT a presión atmosférica, usando un procedimiento más simple y sin la necesidad de una configuración de vacío permite una mejor orientación cristalina de las películas.
- la factibilidad de obtener películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con propiedades de aislante topológico a partir de una técnica (PVT) relativamente simple y económica, con respecto a técnicas más complejas y costosas como la MBE.

Se demostró la capacidad de la técnica PVT para controlar la estabilidad de diferentes fases en el sistema Bi-Te mediante la optimización del flujo de gas portador y la temperatura del sustrato:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$  y  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] I. Vobornik, U. Manju, J. Fujii, F. Borgatti, P. Torelli, D. Krizmancic, Y. S. Hor, R. J. Cava, and G. Panaccione, *Nano Lett.* **11**, 4079 (2011).
- [2] C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern, M. Freedman, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1083 (2008).
- [3] (n.d.).
- [4] C. L. Kane and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [5] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).
- [6] J. Nayak, N. Kumar, S.-C. Wu, C. Shekhar, J. Fink, E. D. L. Rienks, G. H. Fecher, Y. Sun, and C. Felser, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 045501 (2018).
- [7] A. Sterzi, G. Manzoni, A. Crepaldi, F. Cilento, M. Zacchigna, M. Leclerc, P. Bugnon, A. Magrez, H. Berger, L. Petaccia, and F. Parmigiani, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **225**, 23 (2018).
- [8] E. Annese, T. Okuda, E. F. Schwier, H. Iwasawa, K. Shimada, M. Natamane, M. Taniguchi, I. P. Rusinov, S. V. Eremeev, K. A. Kokh, V. A. Golyashov, O. E. Tereshchenko, E. V. Chulkov, and A. Kimura, *Phys. Rev. B* **97**, 205113 (2018).
- [9] O. J. Clark, M. J. Neat, K. Okawa, L. Bawden, I. Marković, F. Mazzola, J. Feng, V. Sunko, J. M. Riley, W. Meevasana, J. Fujii, I. Vobornik, T. K. Kim, M. Hoesch, T. Sasagawa, P. Wahl, M. S. Bahramy, and P. D. C. King, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 156401 (2018).
- [10] W. Zhang, M. Chen, J. Dai, X. Wang, Z. Zhong, S.-W. Cheong, and W. Wu, *Nano Letters* (2018).
- [11] P. Chen, W. W. Pai, Y.-H. Chan, W.-L. Sun, C.-Z. Xu, D.-S. Lin, M. Y. Chou, A.-V. Fedorov, and T.-C. Chiang, *Nature Communications* **9**, 2003 (2018).
- [12] V. A. Kulbachinskii, S. G. Buga, N. R. Serebryanaya, N. S. Perov, V. G. Kytin, S. A. Tarelkin, R.H. Bagramov, N. N. Eliseev, and V. D. Blank, *J. Phys.: Conf. Ser.* **969**, 012152 (2018).
- [13] R. Singh, V. K. Gangwar, D. D. Daga, A. Singh, A. K. Ghosh, M. Kumar, A. Lakhani, R. Singh, and S. Chatterjee, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 102401 (2018).
- [14] W. Hu, J.-B. Hong, and F. Zhai, *Phys. Rev. B* **97**, 235405 (2018).
- [15] H.-Y. Lee, Y.-S. Chen, Y.-C. Lin, J.-K. Wu, Y.-C. Lee, B.-K. Wu, M.-Y. Chern, C.-T. Liang, and Y. H. Chang, *Journal of Alloys and Compounds* **686**, 989 (2016).
- [16] K. Seungyeon, L. Sangsoo, W. Jeongseok, and L. Geunseop, *Applied Surface Science* **432**, 155 (2018).
- [17] I. Levy, T. A. Garcia, S. Shafique, and M. C. Tamargo, *Journal of Vacuum Science & Technology B* **36**, 02D107 (2018).
- [18] L. D. Alegria, N. Yao, and J. R. Petta, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **8**, 991 (n.d.).
- [19] S. Singh, R. K. Gopal, J. Sarkar, S. Roy, and C. Mitra, *AIP Conference Proceedings* **1953**, 050040 (2018).
- [20] J. Zhang, R. Jin, Q. Y. Liu, T. Zhao, K. Zhao, X. S. Yang, and Y. Zhao, *Int. J. Mod. Phys. B* **1850195** (2018).
- [21] F. Cruz-Gandarilla, O. Vigil-Galán, J. G. Cabañas-Moreno, J. Sastré-Hernández, and F. Roy, *Thin Solid Films* **520**, 3865 (2012).
- [22] Z. H. Wang, L. Yang, X. J. Li, X. T. Zhao, H. L. Wang, Z. D. Zhang, and X. P. A. Gao, *Nano Lett.* **14**, 6510 (2014).
- [23] O. V. Misochko, J. Flock, and T. Dekorsy, *Phys. Rev. B* **91**, 174303 (2015).
- [24] R. Luo, B. Liu, X. Yang, Z. Bao, B. Li, J. Zhang, W. Li, L. Wu, and L. Feng, *Applied Surface Science* **360**, 744 (2016).
- [25] A. Chaturvedi, V. Aravindan, P. Hu, R. R. Prabhakar, L. H. Wong, C. Kloc, and S. Madhavi, *Applied Materials Today* **5**, 68 (2016).
- [26] Z. Tian, C. Guo, M. Zhao, R. Li, and J. Xue, *ACS Nano* **11**, 2219 (2017).
- [27] G. Thankamma and A. G. Kunjomana, *Crystal Research and Technology* **49**, 212 (2014).
- [28] G. Hao, X. Qi, L. Yang, Y. Liu, J. Li, L. Ren, F. Sun, and J. Zhong, *AIP Advances* **2**, 012114 (2012).
- [29] F. Song-Ke, L. Shuang-Ming, and F. Heng-Zhi, *Chinese Phys. B* **23**, 117202 (2014).
- [30] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, and P. Gogna, *Advanced Materials* **19**, 1043 (2007).

- [31] E. I. Rogacheva, A. V. Budnik, A. Y. Sipatov, O. N. Nashchekina, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 053103 (2015).
- [32] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J. H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Science* (2009).
- [33] K. Hofer, C. Becker, D. Rata, J. Swanson, P. Thalmeier, and L. H. Tjeng, *PNAS* **111**, 14979 (2014).
- [34] V. Russo, A. Bailini, M. Zamboni, M. Passoni, C. Conti, C. S. Casari, A. Li Bassi, and C. E. Bottani, *Journal of Raman Spectroscopy* **39**, 205 (2008).
- [35] J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, M.-H. Lee, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* **75**, 195203 (2007).
- [36] Z. Huang, F. Zu, J. Chen, and G. Ding, *Intermetallics* **18**, 749 (2010).
- [37] F. Yang, L. Miao, Z. F. Wang, M.-Y. Yao, F. Zhu, Y. R. Song, M.-X. Wang, J.-P. Xu, A. V. Fedorov, Z. Sun, G. B. Zhang, C. Liu, F. Liu, D. Qian, C. L. Gao, and J.-F. Jia, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 016801 (2012).
- [38] M. Eschbach, M. Lanius, C. Niu, E. Młyńczak, P. Gospodarič, J. Kellner, P. Schüffelgen, M. Gehlmann, S. Döring, E. Neumann, M. Luysberg, G. Mussler, L. Plucinski, M. Morgenstern, D. Grützmacher, G. Bihlmayer, S. Blügel, and C. M. Schneider, *Nature Communications* **8**, 14976 (2017).
- [39] Y. Saito, P. Fons, K. Makino, K. V. Mitrofanov, F. Uesugi, M. Takeguchi, A. V. Kolobov, and J. Tominaga, *Nanoscale* **9**, 15115 (2017).
- [40] Y. Zhao, M. de la Mata, R. L. J. Qiu, J. Zhang, X. Wen, C. Magen, X. P. A. Gao, J. Arbiol, and Q. Xiong, *Nano Res.* **7**, 1243 (2014).
- [41] P. I. Kuznetsov, V. O. Yapaskurt, B. S. Shchamkhalova, V. D. Shcherbakov, G. G. Yakushcheva, V. A. Luzanov, and V. A. Jitov, *Journal of Crystal Growth* **455**, 122 (2016).
- [42] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
- [43] J. E. Moore, *Nature* (2010).
- [44] D. Carpentier and L. Lévy, *Investigación y ciencia* **75** (2015).
- [45] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Physics Today* **63**, 33 (2009).
- [46] S. E. Harrison, B. Zhou, Y. Huo, A. Pushp, A. J. Kellock, S. S. P. Parkin, J. S. Harris, Y. Chen, and T. Hesjedal, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 121608 (2014).
- [47] L. Ren, X. Qi, Y. Liu, G. Hao, Z. Huang, X. Zou, L. Yang, J. Li, and J. Zhong, *J. Mater. Chem.* **22**, 4921 (2012).
- [48] X. Gao, M. Zhou, Y. Cheng, and G. Ji, *Philosophical Magazine* **96**, 208 (2016).
- [49] C. Felser and X.-L. Qi, *MRS Bulletin* **39**, 843 (2014).
- [50] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
- [51] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature Physics* **5**, 398 (2009).
- [52] C. Liu, T. L. Hughes, X.-L. Qi, K. Wang, and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 236601 (2008).
- [53] I. Knez, R.-R. Du, and G. Sullivan, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 136603 (2011).
- [54] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **452**, 970 (2008).
- [55] H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Nature Physics* **5**, 438 (2009).
- [56] Y. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 102001 (2013).
- [57] Z. Chen, T. A. Garcia, L. C. Hernandez-Mainet, L. Zhao, H. Deng, L. Krusin-Elbaum, and M. C. Tamargo, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 242105 (2014).
- [58] B. A. Bernevig and T. L. Hughes, *Topological Insulators and Topological Superconductors* (Princeton University Press, 2013).
- [59] S. S. Hong and Y. Cui, in *Topological Insulators* (Wiley-Blackwell, 2015), pp. 265–293.
- [60] C. B. Satterthwaite and R. W. Ure, *Phys. Rev.* **108**, 1164 (1957).
- [61] A. Brown and B. Lewis, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **23**, 1597 (1962).
- [62] N. K. A. V. F. Bankina, *Zh. Neorg. Khim.* **3**, 659 (1958).
- [63] H. Baker, *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams* (ASM International, 1992).
- [64] H. O. L. E. Tanner, *Binary Alloy Phase Diagrams* (ASM International, 1990).
- [65] M. M. Stasova and O. G. Karpinskii, *J Struct Chem* **8**, 69 (1967).
- [66] A. Fülöp, Y. Song, S. Charpentier, P. Shi, M. Ekström, L. Galletti, R. Arpaia, T. Bauch, F. Lombardi, and S. Wang, *Appl. Phys. Express* **7**, 045503 (2014).

- [67] J.-W. G. Bos, F. Faucheux, R. A. Downie, and A. Marcinkova, *Journal of Solid State Chemistry* **193**, 13 (2012).
- [68] A. Li Bassi, A. Bailini, C. S. Casari, F. Donati, A. Mantegazza, M. Passoni, V. Russo, and C. E. Bottani, *Journal of Applied Physics* **105**, 124307 (2009).
- [69] Y. Kim, S. Cho, A. DiVenere, G. K. L. Wong, and J. B. Ketterson, *Phys. Rev. B* **63**, 155306 (2001).
- [70] H. Xu, Y. Song, W. Pan, Q. Chen, X. Wu, P. Lu, Q. Gong, and S. Wang, *AIP Advances* **5**, 087103 (2015).
- [71] F. S. Bahabri, *Life Science Journal* **9**, 920 (2012).
- [72] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, and V. Agafonov, *Materials Research Bulletin* **28**, 591 (1993).
- [73] H. S. T. Ozawa, *American Mineralogist* **63**, 1162 (1978).
- [74] S. Katsuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **26**, 58 (1969).
- [75] C. A. Kagarakis, *J Mater Sci* **13**, 1594 (1978).
- [76] K. Yamana, K. Kihara, and T. Matsumoto, *Acta Cryst B, Acta Cryst Sect B, Acta Crystallogr B, Acta Crystallogr Sect B, Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem, Acta Crystallogr Sect B Struct Crystallogr Cryst Chem* **35**, 147 (1979).
- [77] J. Singh and K. Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors* (Taylor & Francis, 2003).
- [78] H. M. Pathan and C. D. Lokhande, *Bull Mater Sci* **27**, 85 (2004).
- [79] A. Korkin, E. Gusev, J. K. Labanowski, and S. Luryi, editors, *Nanotechnology for Electronic Materials and Devices* (Springer US, 2007).
- [80] M. A. Herman, W. Richter, and H. Sitter, *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation* (Springer Science & Business Media, 2004).
- [81] A. Y. Cho, *Journal of Vacuum Science and Technology* **8**, S31 (1971).
- [82] M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy: From Research to Mass Production* (Elsevier, 2018).
- [83] M. von Ardenne, *Z. Physik* **109**, 553 (1938).
- [84] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM* (Springer, 2016).
- [85] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [86] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metallurgica* **1**, 22 (1953).
- [87] C. Aguilar, J. Marín, S. Ordóñez, D. Celentano, F. Castro, and V. Martínez, *Revista de Metalurgia* **42**, 334 (2006).
- [88] V. D. Mote, Y. Purushotham, and B. N. Dole, *J Theor Appl Phys* **6**, 6 (2012).
- [89] D. Sharma and R. Jha, *Journal of Alloys and Compounds* **698**, 532 (2017).
- [90] M. Lee, *X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications* (CRC Press, 2017).
- [91] C. Detavernier, A. S. Özcan, J. Jordan-Sweet, E. A. Stach, J. Tersoff, F. M. Ross, and C. Lavoie, *Nature* **426**, 641 (2003).
- [92] J. M. E. Harper, K. P. Rodbell, E. G. Colgan, and R. H. Hammond, *Journal of Applied Physics* **82**, 4319 (1997).
- [93] F. P. F., *X-Ray Scattering From Semiconductors (2nd Edition)* (World Scientific, 2003).
- [94] F. C. Gandarilla, F. C. Cerejio, L. E. F. Cobas, and J. P. Gómez, *Revista Mexicana de Física* **44**, 222 (1998).
- [95] O. Engler and V. Randle, *Introduction to Texture Analysis: Macrotecture, Microtexture, and Orientation Mapping, Second Edition* (CRC Press, 2009).
- [96] C. V. Raman, *Nature* **121**, 619 (1928).
- [97] S. Rubin, T. O. Passell, and L. E. Bailey, *Anal. Chem.* **29**, 736 (1957).
- [98] Y. Wang and M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis 2 Volume Set* (Materials Research Society, 2010).
- [99] H. Hertz, *Annalen Der Physik* **267**, 983 (1887).
- [100] A. Einstein, *Annalen Der Physik* **322**, 132 (1905).
- [101] F. Hadjarab and J. L. Erskine, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **36**, 227 (1985).
- [102] H. Ebel, M. F. Ebel, M. Mantler, G. Barnegg-Golwig, R. Svagera, and N. Gurker, *Surface Science* **231**, 233 (1990).
- [103] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer Science & Business Media, 2013).

- [104] O. Vigil-Galán, F. Cruz-Gandarilla, J. Fandiño, F. Roy, J. Sastré-Hernández, and G. Contreras-Puente, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 025025 (2009).
- [105] S. E. Harrison, S. Li, Y. Huo, B. Zhou, Y. L. Chen, and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 171906 (2013).
- [106] Katharina Höfer, *All in Situ Ultra-High Vacuum Study of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Topological Insulator Thin Films*, Max Planck Institute, 2016.
- [107] C. Wang, X. Zhu, L. Nilsson, J. Wen, G. Wang, X. Shan, Q. Zhang, S. Zhang, J. Jia, and Q. Xue, *Nano Res.* **6**, 688 (2013).
- [108] I. Childres, J. Tian, I. Miotkowski, and Y. Chen, *Philosophical Magazine* **93**, 681 (2013).
- [109] V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, K. A. Kokh, N. V. Kuratieva, N. V. Pervukhina, and N. V. Surovtsev, *Solid State Communications* **152**, 1119 (2012).
- [110] O. Caha, A. Dubroka, J. Humlíček, V. Holý, H. Steiner, M. Ul-Hassan, J. Sánchez-Barriga, O. Rader, T. N. Stanislavchuk, A. A. Sirenko, G. Bauer, and G. Springholz, *Crystal Growth & Design* **13**, 3365 (2013).
- [111] ICCD, **PDF 00-015-0863**, (2008).
- [112] J. Kampmeier, S. Borisova, L. Plucinski, M. Luysberg, G. Mussler, and D. Grützmacher, *Crystal Growth & Design* **15**, 390 (2015).
- [113] F. Bonell, M. G. Cuxart, K. Song, R. Robles, P. Ordejón, S. Roche, A. Mugarza, and S. O. Valenzuela, *Crystal Growth & Design* **17**, 4655 (2017).
- [114] D. Kriegner, P. Harcuba, J. Veselý, A. Lesnik, G. Bauer, G. Springholz, and V. Holý, *J Appl Crystallogr* **50**, 369 (2017).
- [115] C. I. Fornari, P. H. O. Rappl, S. L. Morelhão, and E. Abramof, *Journal of Applied Physics* **119**, 165303 (2016).
- [116] A. Richardella, A. Kandala, J. S. Lee, and N. Samarth, *APL Materials* **3**, 083303 (2015).
- [117] M. Ferhat M. Averous and G. Brun, B. Liautard, S. Charar, C. Fau, in (Cardi, UK, 1996), p. 8.
- [118] Y. A. Boikov, V. A. Danilov, T. Claeson, D. Ertz, in (Dresden, Germany, 1997), p. 89.
- [119] W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **243**, 299 (1951).
- [120] Y. Liu, M. Weinert, and L. Li, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 115501 (2012).
- [121] O. Concepción Díaz, O. de Melo Pereira, and A. Escobosa Echavarría, *Materials Chemistry and Physics* **198**, 341 (2017).
- [122] ICCD, **PDF 00-036-1452**, (2008).
- [123] K. Hofer, C. Becker, S. Wirth, and L. Hao Tjeng, *AIP Advances* **5**, 097139 (2015).
- [124] C. I. Fornari, P. H. O. Rappl, S. L. Morelhão, T. R. F. Peixoto, H. Bentmann, F. Reinert, and E. Abramof, *APL Materials* **4**, 106107 (2016).
- [125] S. H. Yao, B. Zhou, M. H. Lu, Z. K. Liu, Y. B. Chen, J. G. Analytis, C. Brüne, W. H. Dang, S.-K. Mo, Z.-X. Shen, I. R. Fisher, L. W. Molenkamp, H. L. Peng, Z. Hussain, and Y. L. Chen, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters* **7**, 130 (2013).
- [126] L. Plucinski, G. Mussler, J. Krumrain, A. Herdt, S. Suga, D. Grützmacher, and C. M. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 222503 (2011).
- [127] ICCD, **PDF 01-083-1749**, (2008).
- [128] ICCD, **PDF 01-075-1096**, (2008).
- [129] ICCD, **PDF 00-005-0519**, (2008).
- [130] R. N. Zitter, *Surface Science* **28**, 335 (1971).
- [131] B. H. Torrie, *Solid State Communications* **8**, 1899 (1970).
- [132] A. K. Fischer, *The Journal of Chemical Physics* **45**, 375 (1966).
- [133] R. Viswanathan, R. Balasubramanian, D. Darwin Albert Raj, M. Sai Baba, and T. S. Lakshmi Narasimhan, *Journal of Alloys and Compounds* **603**, 75 (2014).
- [134] Edited by David R. Lide, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1586 (2004).
- [135] R. Vanselow and R. F. Howe, editors, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988).

## ANEXOS

### A.1 Limpieza de los sustratos utilizados en las diferentes técnicas

Para la limpieza de los sustratos de silicio que se utilizaron en la técnica PVT, ya fuera con orientaciones (1 0 0) o (1 1 1), se utilizó ataque químico conocido como RCA que consta de los siguientes pasos:

Paso	Reactivo	Temperatura	Tiempo
1	Tricloroetileno (Xileno)	60 °C	5 min en ultrasonido
2	Acetona	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
3	Metanol	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
4	Agua desionizada	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
5	Ácido fluorhídrico (HF) diluido en agua desionizada (1:5)	Temperatura ambiente	2 min
6	Agua desionizada	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
7	Ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> )	110 °C	10 min
8	Agua desionizada	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
9	Ácido fluorhídrico (HF) diluido en agua desionizada (1:5)	Temperatura ambiente	2 min
10	Agua desionizada	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
11	Ácido clorhídrico (HCl) diluido en agua desionizada e hidróxido (3:1:1)	Temperatura ambiente	10 min
12	Agua desionizada	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
13	Ácido fluorhídrico (HF) diluido en agua desionizada (1:5)	Temperatura ambiente	2 min
14	Agua desionizada	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido

Para la limpieza del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado en la misma técnica, se siguieron los siguientes pasos:

Paso	Reactivo	Temperatura	Tiempo
1	Tricloroetileno (Xileno)	60 °C	5 min en ultrasonido
2	Acetona	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
3	Metanol	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
4	Agua desionizada	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido
5	Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) mezclado con ácido fosfórico (H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) (3:1)	80 °C	10 min
6	Agua desionizada	Temperatura ambiente	5 min en ultrasonido

Una vez que se limpió adecuadamente el sustrato seleccionado, se secó con flujo de argón e inmediatamente se introdujo en el reactor.

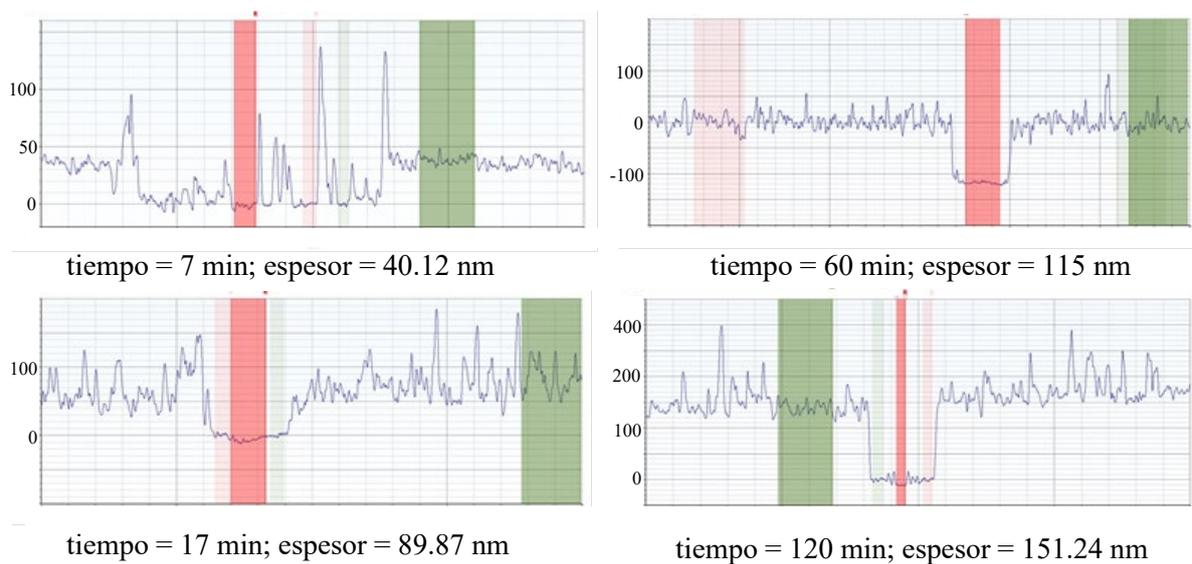
Los sustratos utilizados en el sistema MBE fueron de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>. Ambos se limpiaron siguiendo la misma metodología:

Paso	Reactivo	Temperatura	Tiempo
1	Acetona de alta pureza	Temperatura ambiente	10 min en ultrasonido
2	Metanol de alta pureza	Temperatura ambiente	10 min en ultrasonido

A continuación, se secó la muestra con un flujo de nitrógeno y se montó adecuadamente en el soporte. Luego se introdujo en la cámara MBE y una vez que se alcanzó el nivel de vacío adecuado, se calentó el sustrato a 600 °C durante 240 min para prevenir reacciones en la superficie. Este procedimiento se hizo en una atmósfera rica en O<sub>2</sub> pues al calentar ambos sustratos, se producen vacancias de oxígeno.

## A.2 Perfilometría

En la **Figura A2.1** se muestran algunos de los resultados obtenidos por perfilometría. En todos los casos puede observarse el alto grado de rugosidad presente en las muestras. En la figura se indica el tiempo de depósito y el valor del espesor obtenido. Cada uno de estos resultados se repitió varias veces y se calculó el promedio del espesor, el cuál fue utilizado en los análisis de este trabajo.



**Figura A2.1.** Mediciones de perfilometría de películas delgadas de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> depositadas sobre Si a diferentes tiempos de depósitos. Se indica el espesor calculado para cada película.

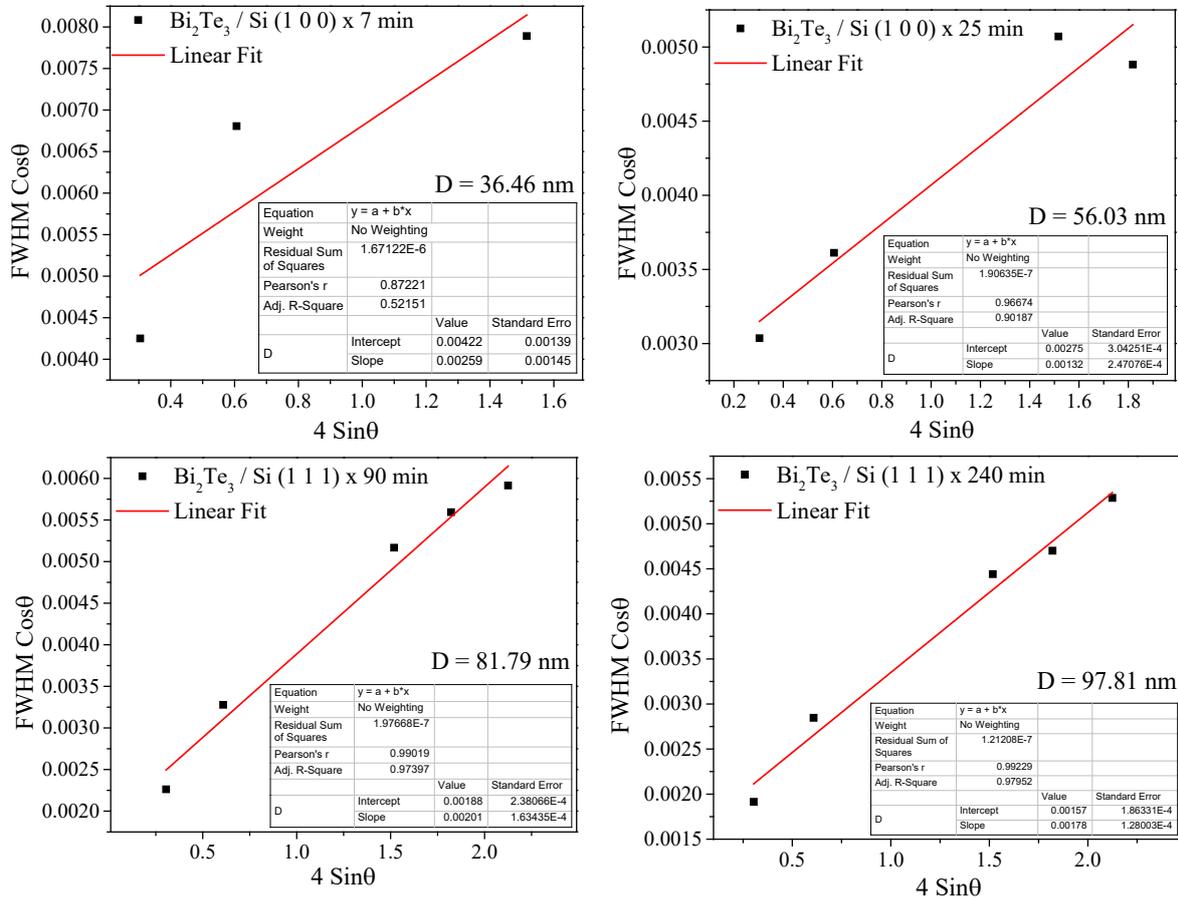
## A.3 Método de Williamson-Hall

El método de WH supone que el ancho del pico de difracción es una contribución del tamaño de grano ( $D$ ) y de las microtensiones ( $\epsilon$ ), de la siguiente forma:

$$\beta \cos \theta = D/\lambda + 4\epsilon \sin \theta$$

donde  $\beta$  es el ancho del pico de difracción a la mitad de la altura (*FWHM del inglés Full width at half maximum*),  $\theta$  es el ángulo de difracción y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos-x (Cu- $\alpha$  en este trabajo) [86]. Si se grafica  $\beta \cos \theta$  en función de  $4\epsilon \sin \theta$  el tamaño de

grano se puede determinar a partir del intercepto mientras que las microtensiones son la pendiente del ajuste lineal. Normalmente  $\beta$  incluye la corrección instrumental. La **Figura A3.a** muestra algunos de los gráficos de WH que se obtuvieron a partir de los difractogramas medidos para películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre silicio durante diferentes tiempos.

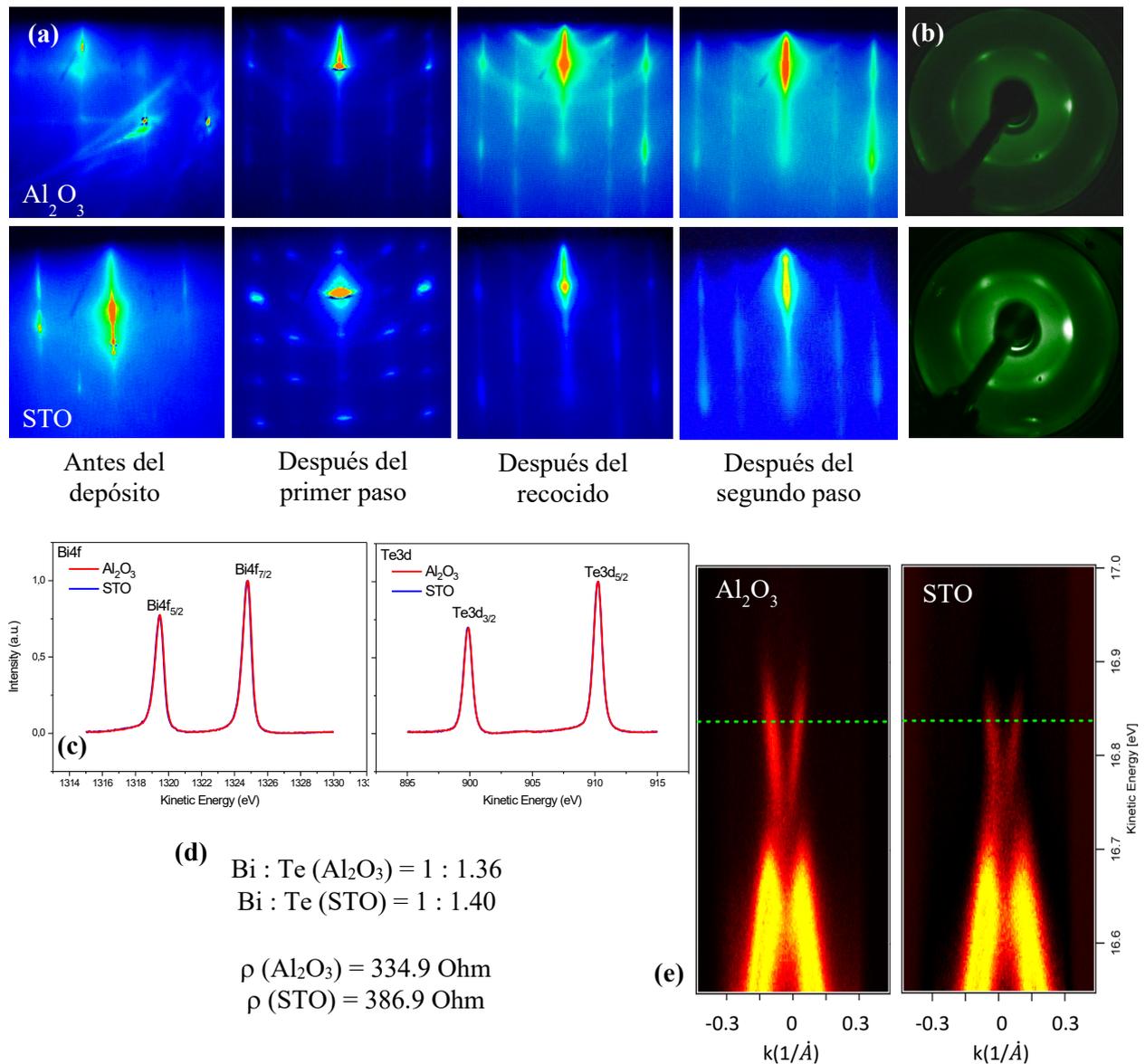


**Figura A3.1** Gráficos de WH de muestras de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  depositadas sobre silicio durante diferentes tiempos. Se indica el tamaño de grano calculado a partir del intercepto del ajuste lineal.

#### A.4 Películas de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ depositadas por epitaxia de haces moleculares

A diferencia de los análisis realizados en los sistemas PVT, en MBE no se utilizó silicio como sustrato puesto que hay que limpiarlo adecuadamente y en el laboratorio del MPI no estaban creadas las condiciones. El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SrTiO}_3$  no poseen los inconvenientes antes mencionados y se seleccionaron con el objetivo de analizar la posible influencia del desacople reticular sobre el depósito, ya que sus constantes de red son muy diferentes.

La **Figura A4.1** muestra una comparación entre las películas depositadas sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3 (0\ 0\ 1)$  y  $\text{SrTiO}_3 (1\ 1\ 1)$ . El espesor total de la película fue de  $10\ \text{nm}$ ,  $3\ \text{nm}$  en el primer paso y  $7\ \text{nm}$  en el segundo.



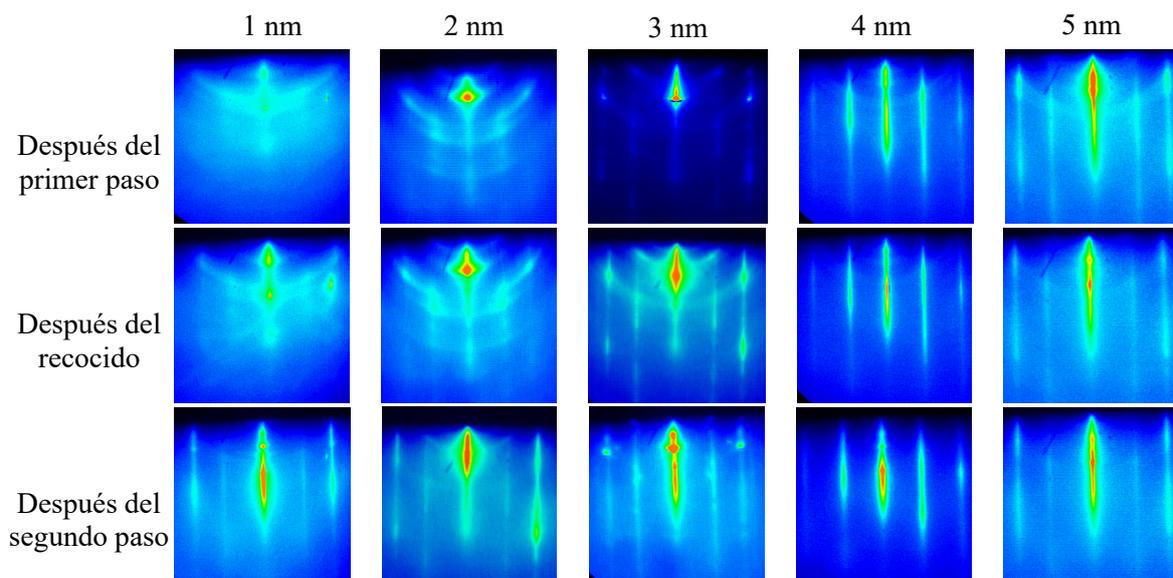
**Figura A4.1** Comparación entre películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ : (a) patrones de RHEED en tiempo real; (b) patrones de LEED; (c) emisión de niveles profundos correspondientes al Bi 4f y Te 3d; (d) relación estequiometría Bi:Te y resistividad eléctrica (e) estructura de la banda de valencia observada por ARPES, la línea discontinua indica la posición del nivel de Fermi.

En los patrones de RHEED en tiempo real (**Figura A4.1a**) puede observarse la evolución del depósito hasta formar películas de alta orientación cristalina, verificado por los patrones de LEED (**Figura A4.1b**). El material fue identificado por XPS (**Figura A4.1c**) como  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  en ambos sustratos y el nivel de Fermi indicado por una línea discontinua en la estructura de la banda de valencia observada por ARPES (**Figura A4.1e**) interseca solo a los estados superficiales en ambas estructuras, mostrando una relación de dispersión lineal.

Como puede observarse, a pesar de la gran diferencia en el desajuste reticular que existe entre el  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con respecto al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y al  $\text{SrTiO}_3$ , los resultados son similares. Esto parece indicar

que el depósito inicial de van der Waals es suficiente para compensar estas diferencias. En ambos casos se observó la presencia de dos dominios, la concentración de Bi y Te, la estructura de bandas y las resistividades fueron similares.

Como no se encontró diferencia significativa en el uso del SrTiO<sub>3</sub>, se decidió trabajar solo sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la optimización del espesor de la capa del primer paso (capa colchón): 1, 2, 3, 4 y 5 nm. La **Figura A4.2** muestra los resultados *in situ* y en tiempo real de los patrones de RHEED después del primer paso, de la etapa de recocido y del segundo paso.

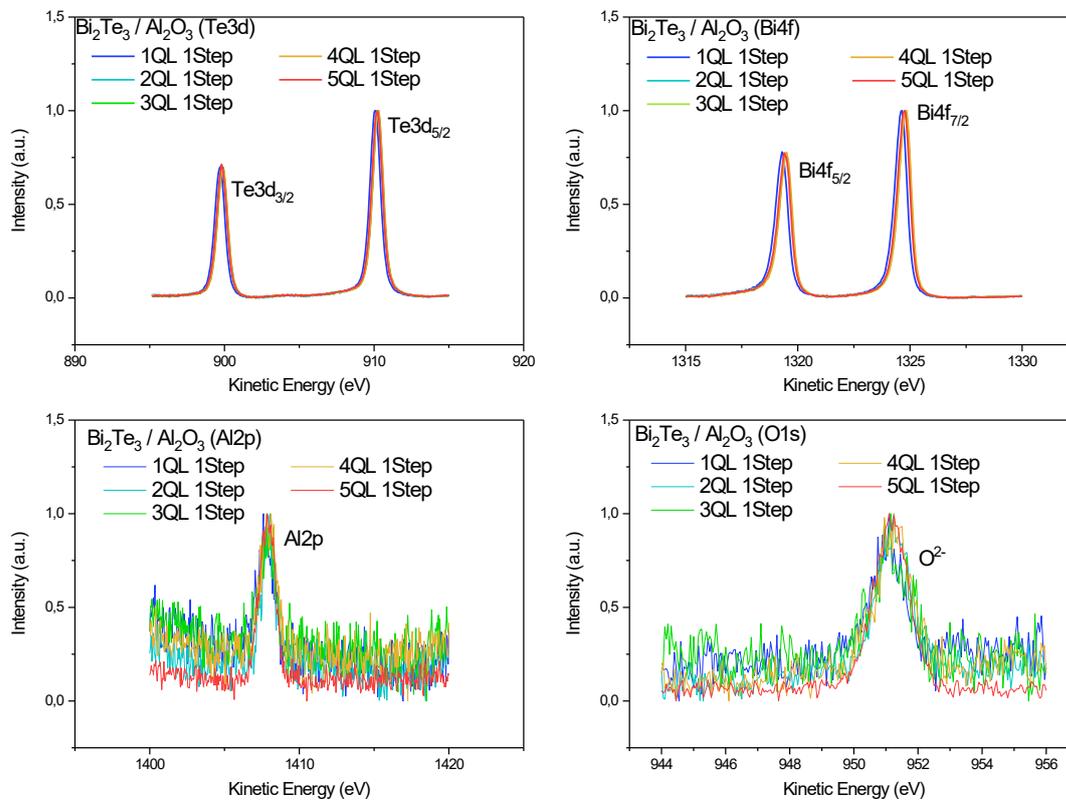


**Figura A4.2** Patrones de RHEED en función del espesor de la capa del primer paso.

Como puede observarse, hay diferencias después del primer paso, dependiendo del espesor de la capa. Las estructuras de anillo concéntricas, presentes en todos los casos, indican orientaciones cristalográficas desordenadas. Sin embargo, las franjas son visibles y más intensas cuanto más gruesa es la capa del primer paso. El aumento de la temperatura en el paso del recocido aumenta la movilidad de la superficie y provoca la ordenación de los cristales. Finalmente, después del segundo paso, los anillos desaparecen y las franjas son más intensas, lo que indica alta orientación cristalina y ya no se observan diferencias significativas entre las muestras.

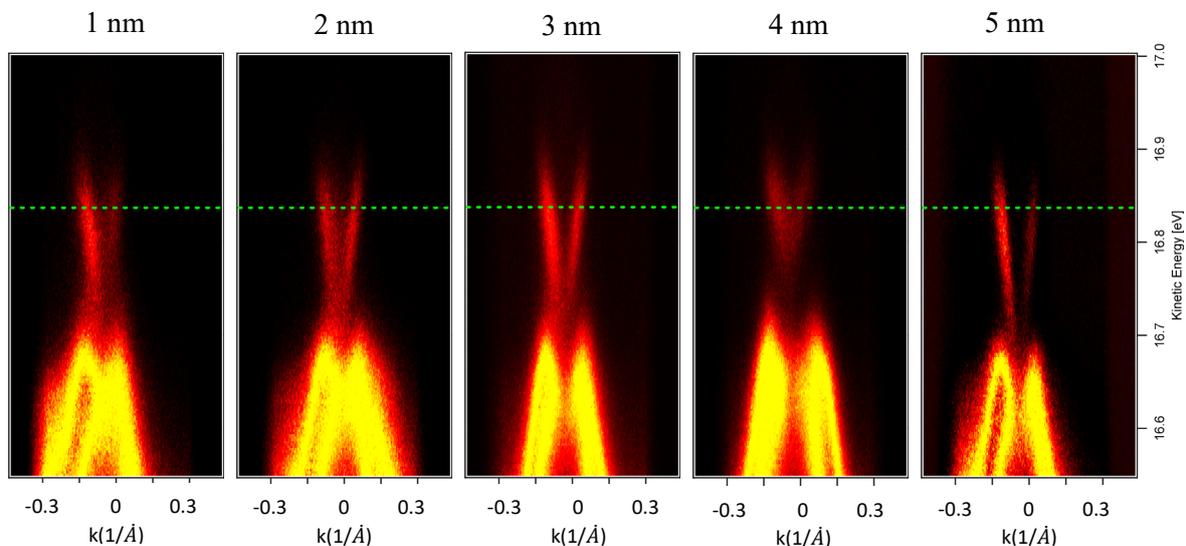
La composición del material depositado fue identificada usando XPS. En el espectro ampliado, se identificaron picos correspondientes a los diferentes niveles electrónicos del Bi y Te, además de señales débiles correspondientes al Al y O. La **Figura A4.3** muestra la emisión de los niveles profundos de los elementos antes mencionados en función del espesor de la capa del primer paso. Como puede observarse, no hay diferencias significativas y la relación Bi:Te se calculó

para cada muestra en torno a 1:1.4 que está muy cerca de la relación 1:1.5 correspondiente al  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .



**Figura A4.3** Emisión de niveles profundos XPS de diferentes elementos en función del espesor de la capa del primer paso.

Para confirmar las propiedades de TI de las muestras, la **Figura A4.4** muestra la estructura de la banda de valencia observada por ARPES cerca del nivel de Fermi (línea discontinua).



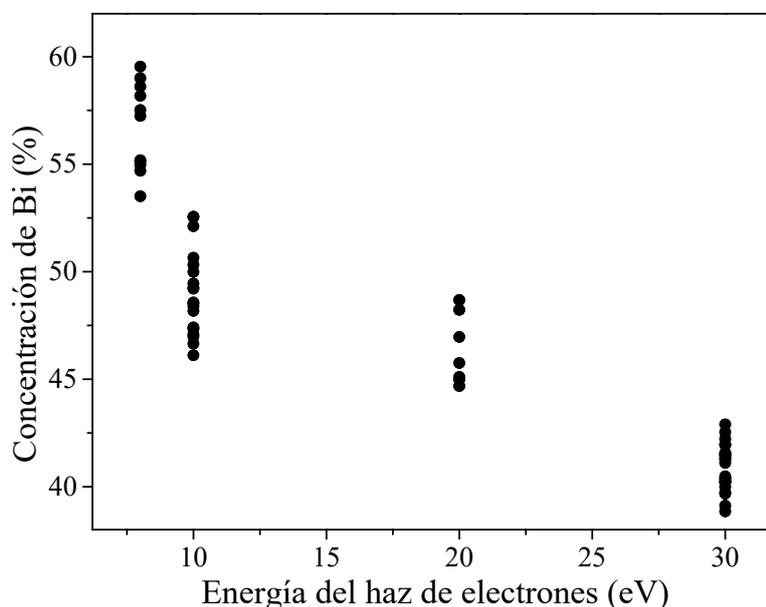
**Figura A4.4** Estructura de la banda de valencia observada por ARPES como función del espesor de la capa del primer paso. La línea discontinua indica la posición del nivel de Fermi.

En todos los casos, pueden observarse los estados superficiales en forma de cono (dispersión lineal), lo que confirma la presencia de los fermiones de Dirac sin masa (conos de Dirac), es decir, las propiedades de TI de las muestras. El nivel de Fermi se encuentra dentro del gap del material, intersectando solo a los estados superficiales, por lo que la conductancia puede atribuirse solo a los estados superficiales.

En resumen, utilizando la técnica de MBE se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  con propiedades de TI, que serán utilizadas para comparar esta técnica con PVT. Además, se demostró que el depósito inicial de van der Waals es suficiente para despreciar el desacople reticular entre la película y el sustrato y que el espesor de la capa colchón no tiene influencia sobre las características y propiedades del material obtenido.

### A.5 Distribución superficial de las diferentes fases

En la **Sección III.5.1** se demostró que cuando se realiza un proceso de depósito a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , se obtiene una mezcla de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  y  $\text{Bi}$ , igualmente orientadas con el sustrato. Para obtener un indicio de la distribución de las mismas sobre la superficie del sustrato, se realizaron mediciones de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (*EDS, del inglés Energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

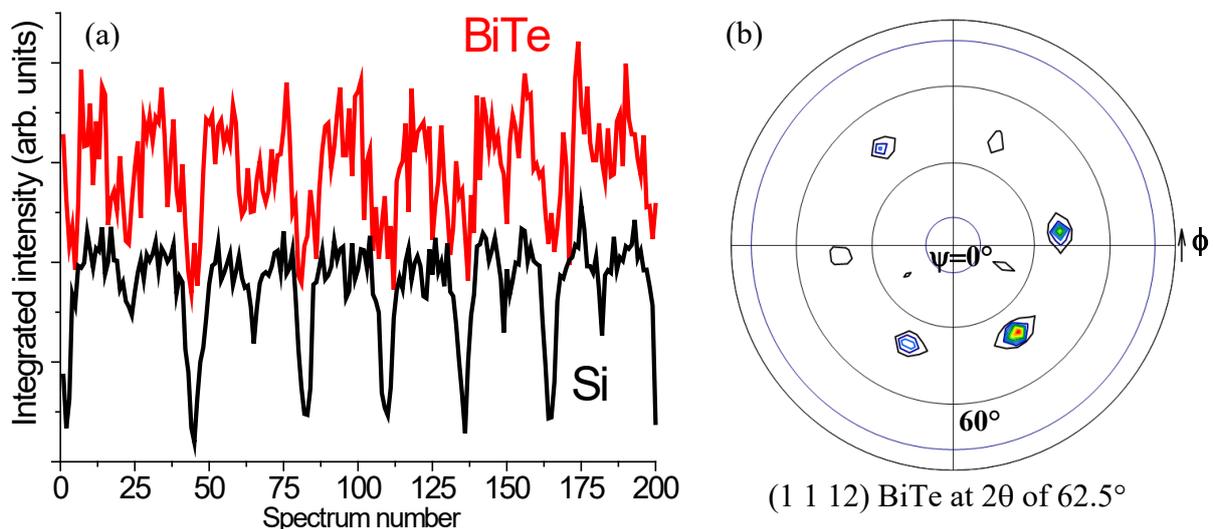


**Figura A5.1** Concentración de Bi obtenida por EDS para diferentes energías del haz de electrones en la muestra depositada a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los círculos representan las mediciones realizadas en diferentes puntos de la superficie. Puede observarse que la distribución superficial es bastante homogénea.

La **Figura A5.1** representa la concentración de Bi obtenida por EDS para diferentes energías del haz de electrones en la muestra depositada a 450 °C sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Puede observarse que la concentración de Bi a 8 keV corresponde en promedio con el Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>, mientras que a 30 keV con el Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Como la profundidad de penetración del haz es función de la energía incidente, puede concluirse que los compuestos de Bi-Te están apilados uno encima del otro.

#### A.6 Relación epitaxial entre el BiTe y el Si

La **Figura III.35** mostró el comportamiento de canalización planar a partir de la intensidad integrada de los espectros en las regiones del Si y del Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> en función del número de espectros. Este estudio se hizo con el equipo de RBS. El mismo análisis se realizó para la muestra donde se identificó BiTe por XRD, Raman y RBS. El resultado se muestra en la **Figura A6.1a**.



**Figura A6.1 (a)** Intensidad integrada de los espectros en las regiones del Si y del BiTe en función del número de espectro **(b)** Diagrama de polos tomado a  $2\theta = 62.5^\circ$  que corresponde al ángulo de Bragg del plano cristalino (1 1 12) del BiTe.

En la **Figura A6.1a** se observa el mismo comportamiento que en el caso de la película de Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>, es decir, los bordes de la red hexagonal del BiTe está orientada a lo largo de la familia de planos cristalinos {1 1 0} del Si. Este resultado fue corroborado con el diagrama de polos de la **Figura A6.1b** tomado a  $2\theta = 62.5^\circ$  que corresponde al ángulo de Bragg del plano cristalino (1 1 12) del BiTe. En esta figura pueden observarse seis puntos alrededor de  $\psi = 35^\circ$  que corresponde con el ángulo entre los planos (0 0 1) y (1 1 12) del BiTe.

## PUBLICACIONES

1. **O. Concepción**, O. Vázquez, O. de Melo and A. Escobosa, *Physical vapor transport of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  using elemental Bi and Te sources*, ROPEC - Advanced Materials and Devices, (2015) (DOI: 978-1-4673-7121-6/15, 2015 IEEE).
2. **O. Concepción**, O. de Melo and A. Escobosa, *Substrate influence on preferential orientation of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  layers grown by physical vapor transport using elemental Bi and Te sources*, Materials Chemistry and Physics, 198 (2017) 341.
3. **O. Concepción**, A. Tavira, J. Roque, O. de Melod and A. Escobosa, *Texture analysis and epitaxial relationships in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thin film grown by physical vapor transport on silicon substrates*, Publication process in Applied Surface Science.
4. **O. Concepción**, A. Escobosa and O. de Melo, *Vapor phase growth of high quality Bi-Te compounds using elemental Bi and Te sources: a comparison between high vacuum and atmospheric pressure*, Journal of Electronic Materials, 47 (2018) 4277.
5. **O. Concepción**, M. Galván, V. Torres- Costa, A. Climent- Font, D. Bahena, M. Manso, A. Escobosa and O. de Melo, *Controlling the epitaxial growth of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$  and  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  pure phases by physical vapor transport*, Inorganic Chemistry, (2018) DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01235.

## CONGRESOS

1. XVII International Autumn Meeting on Power, Electronics and Computing (ROPEC), November 4-6, 2015, México City, México, “*Physical vapor transport of  $Bi_2Te_3$  using elemental Bi and Te sources*”, **O. Concepción**, O. Vázquez, O. de Melo and A. Escobosa.
2. First Interdisciplinary Material Symposium, March 10, 2017, México City, México, “ *$Bi_2Te_3$  by physical vapor transport technique: structural and morphological characterization*”, **O. Concepción**, O. de Melo and A. Escobosa.
3. XIV Symposium Cuban Physical Society, March 27-31, 2017, Havana, Cuba. “*Influence of the growth conditions in the morphology and structure of  $Bi_2Te_3$  by physical vapor transport*”, **O. Concepción**, A. Escobosa and O. de Melo.
4. II Simposio Nano-Cinvestav, June 22-23, 2017, México City, México. “*Crystalline orientation of  $Bi_2Te_3$  deposited on (100) and (111) Silicon*”, **O. Concepción**, A. Tavira, A. Escobosa and O. de Melo.
5. XXVI International Materials Research Congress, August 20-25, 2017, Cancún, México. “*Study of Bi-Te phases in thin film by SEM technique*”, J. Roque, **O. Concepción**, A. Escobosa and O. de Melo.
6. XXVI International Materials Research Congress, August 20-25, 2017, Cancún, México. “*Crystalline orientation of  $Bi_2Te_3$  deposited on (100) and (111) Silicon*”, **O. Concepción**, A. Tavira, O. de Melo and A. Escobosa.
7. XIV Congress of the Inter-American Committee of Microscopy Societies, September 25-29, 2017, Varadero, Cuba. “*A new path for the growth of the topological insulators  $Bi_2Te_3$  –  $Sb_2Te_3$ : Epitaxial growth and surface morphology*”, N. Sirgado, **O. Concepción**, A. Escobosa and O. de Melo.
8. XIII Innovations in Thin Films Processing and Characterization, October 23-27, 2017, Nancy, France, “*Phase stability and morphology in the vapor transport growth of  $Bi_2Te_3$  using elemental Bi and Te sources*”, **O. Concepción**, A. Escobosa, J. Roque, V. Torres-Costa, A. Climent-Font, M. Manso-Silván, O. de Melo.
9. II Interdisciplinary Material Symposium, March 22, 2018, México City, México, “*Bi-Te based topological insulators compounds by physical vapor transport*”, **O. Concepción**, O. de Melo and A. Escobosa.

10. II Interdisciplinary Material Symposium, March 22, 2018, México City, México, “*Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator: physical vapor transport vs molecular beam epitaxy*”, **O. Concepción**, A. Escobosa and O. de Melo.
11. ICTITS 2018: 20th International Conference on Topological Insulators and Topological Superconductors, April, 12-13, 2018, Venice, Italy, “*Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator: physical vapor transport vs molecular beam epitaxy*”, **O. Concepción**, O. de Melo and A. Escobosa.
12. XXVII International Materials Research Congress, August 19-24, 2018, Cancún, México, “*Bi-Te based topological insulators compounds by physical vapor transport*”, **O. Concepción**, O. de Melo and A. Escobosa.
13. XXVII International Materials Research Congress, August 19-24, 2018, Cancún, México, “*Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator: physical vapor transport vs molecular beam epitaxy*”, **O. Concepción**, A. Escobosa and O. de Melo.
14. XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, September 24-28, 2018, Playa del Carmen, México, “*Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator: high vacuum vs atmospheric pressure*”, **O. Concepción**, A. Escobosa and O. de Melo.

## DISTINCIONES

1. Scientific Photography Contest CienciArte, February 2, 2015, Havana, Cuba. First Place, “*El arte de los colibríes*”, O. Concepción and O. Vázquez.
2. Best Oral Presentation in the II Interdisciplinary Material Symposium, March 22, 2018, México City, México, “*Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulator: physical vapor transport vs molecular beam epitaxy*”, O. Concepción, A. Escobosa y O. de Melo.

## ESTANCIAS DE INVESTIGACIÓN

1. Facultad de Física de la Universidad de La Habana, Febrero 2016 – Marzo 2016, La Habana, Cuba.
2. Facultad de Física de la Universidad de La Habana, Junio 2016 – Julio 2016, La Habana, Cuba.
3. Facultad de Física de la Universidad de La Habana, Marzo 2017, La Habana, Cuba.
4. Instituto Max Planck de Física-Química de los Sólidos, Septiembre 2017 – Noviembre 2017, Dresden, Alemania.
5. Universidad Autónoma de Madrid, Diciembre 2017, Madrid, España.