

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
VALPARAÍSO – CHILE



“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
AISLANTES TOPOLÓGICOS NANO
ESTRUCTURADOS”

VALENTINA GALLARDO MÖDINGER

TRABAJO DE TESIS PRESENTADO EN CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS
REQUISITOS PARA EL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS, MENCIÓN FÍSICA,
DE LA UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA.

PROFESOR GUÍA: CAROLINA PARRA GONZÁLEZ.

ABRIL – 2023

A mis padres, Germán y Maritza.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Carolina Parra por ser una excelente profesora guía y a todos mis compañeros del laboratorio de nanobiomateriales por su ayuda y compañía.

También agradezco a mis padres, familia y mascotas por su cariño y apoyo incondicional y a mis amigos por distraerme cada vez que lo necesitaba.

Finalmente, agradezco a los proyectos ANILLO ACT 192023, FONDECYT regular 1180702, FONDECYT regular 1220715, FONDEQUIP EQM190177, FONDEQUIP EQM190179 y las becas de arancel y manutención de la UTFSM y beca ANID de Magíster Nacional folio 22201487.

RESUMEN

Un aislante topológico (TI) es un material que se comporta como aislante en el bulto, pero tiene estados electrónicos en su superficie. Una problemática en el estudio de estos materiales es la aparición de defectos en la síntesis que provoca estados electrónicos de bulto que interfieren en los estados superficiales. Una forma de favorecer la presencia de estos estados superficiales es a través de nanoestructuras de TIs, gracias a su alta razón superficie-bulto que reduce las posibles contribuciones del bulto.

Debido a esto, en este trabajo se presenta el desarrollo de una metodología de síntesis CVD por método Vapor-Sólido de heteroestructuras de TI/Grafeno compuestas de nanoplatos (NPs) de los aislantes topológicos Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 sobre grafeno monocapa, para su uso en estudios de sus estados electrónicos locales, dependientes del espesor.

Para la optimización de esta metodología de crecimiento, se estudió el efecto de los parámetros de crecimiento en la síntesis de estos materiales. Estos parámetros estudiados fueron la temperatura en la zona de los polvos precursores, la temperatura del sustrato, el flujo de argón y el tiempo de crecimiento.

Para la caracterización de estas heteroestructuras, en términos de morfología, espesor, composición y calidad cristalina, se utilizó espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X por energía dispersiva, microscopía de fuerza atómica y microscopía de efecto túnel. Finalmente se presentan estudios preliminares de sus estados electrónicos locales realizados por espectroscopia de efecto túnel de baja temperatura.

Se obtuvo que en estas heteroestructuras los NPs obtenidos presentan una variedad de espesores, principalmente en el rango de 5-30 [nm] y dimensiones laterales en el rango de 0,2-5 [μm], con una alta densidad de crecimiento y separados uno del otro. Se observó que los NPs tienen una composición homogénea y se observó la presencia de defectos intrínsecos que afectan los estados electrónicos locales.

ABSTRACT

A topological insulator (TI) is a material that has insulating states in the bulk but has surface electronic. A problem in the study of these materials is the appearance of defects in the synthesis that can cause bulk electronic states that interfere with the surface states. One way to favor the presence of these surface states is through TIs nanostructures, thanks to their high surface-bulk ratio that reduces the possible contributions of the bulk.

Due to this, this work presents the development of a CVD synthesis methodology by Vapor-Solid method of TI/Graphene heterostructures composed of nanoplates (NPs) of the topological insulators Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 grown on monolayer graphene, for its use in studies of their local electronic states, dependent on the thickness.

For the optimization of this methodology, the effect of growth parameters on the synthesis of these materials is observed. The parameters studied were the temperature in the area of the precursor powders, the temperature of the substrate, the argon flow and the time of synthesis.

For the characterization of these heterostructures, in terms of morphology, thickness, composition and crystalline quality, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray fluorescence, atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy were used. Finally, preliminary studies of their local electronic states performed by low-temperature scanning tunneling spectroscopy are presented.

It was found that in these heterostructures, the NPs obtained presented a variety of thicknesses, mainly in the range of 5-30 [nm] and lateral dimensions in the range of 0,2-5 [μm], with a high growth density and separated from one another. It is observed that the NPs have a homogeneous composition and the presence of intrinsic defects that affect the local electronic states were obtained.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
Motivación.....	1
1.1. Materiales cuánticos	2
1.2.1. Aislantes topológicos (TI)	2
1.2.1.1. Del efecto Hall al efecto Hall cuántico de espín	2
1.2.1.2. Bi₂Te₃ y Sb₂Te₃.....	7
1.2.1.3. Síntesis de TIs	10
1.2.1.3.1. Métodos de exfoliación.....	12
1.2.1.3.2. Solvotermales.....	13
1.2.1.3.3. Epitaxia por haces moleculares (MBE)	14
1.2.1.3.4. Deposición química de vapor (CVD) y epitaxia de van der Waals	14
1.2.2. Grafeno.....	17
1.2.2.1. Síntesis de grafeno	19
1.3. Heteroestructuras.....	20
1.3.1. Heteroestructuras de TI/grafeno	22
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	25
2.1. Técnicas experimentales	25
2.1.1. Microscopía óptica y espectroscopia Raman	25
2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)	26
2.1.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	27
2.1.4. Microscopía de efecto túnel (STM) y espectroscopia de efecto túnel (STS)...	29
2.2. Métodos.....	32
2.2.1. Síntesis sobre SiO₂.....	32
2.2.2. Síntesis sobre grafeno monocapa	35
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	39
3.1 Síntesis de NPs de Bi₂Te₃ y Sb₂Te₃ sobre SiO₂.....	39
3.1.1 Efectos de la temperatura de los polvos en los NPs.....	39
3.1.2 Efectos de la temperatura de los sustratos	43
3.1.3 Efectos del tiempo de síntesis en los NPs.....	46
3.1.4 Caracterización de la muestra optimizada.....	47
3.2 Síntesis de NPs de Bi₂Te₃ sobre grafeno.....	53
3.2.1 Transferencia de grafeno.....	53
3.2.2 Determinación de los parámetros de crecimiento finales	55

3.2.3	Caracterización de muestras	57
3.2.4	Síntesis en FLG.....	63
3.2.5	Resultados preliminares de STS	65
4	CONCLUSIONES.....	71
5	REFERENCIAS	73

1. INTRODUCCIÓN

Motivación

Los aislantes topológicos (TIs) son materiales cuánticos que presentan estados electrónicos aislantes en el bulto pero que tienen estados electrónicos con polarización de espín en la superficie. Estos estados electrónicos superficiales, producidos por el fuerte acoplamiento espín-órbita en el material, son topológicamente protegidos y robustos ante impurezas o defectos de la superficie. [1]

Desde su predicción [2] y posterior observación experimental [3], los aislantes topológicos han atraído un fuerte interés en la comunidad científica por su posibilidad de estudiar fenómenos físicos como fermiones de Majorana [4], superconductividad por proximidad [5] o el efecto Hall cuántico anómalo [6] y sus posibles aplicaciones en nuevas tecnologías como espintrónica [7] y computación cuántica [8] o dispositivos electrónicos con baja disipación [9].

Sin embargo, al sintetizar estos materiales puede haber defectos en su estructura [8], resultando en posibles contribuciones electrónicas del bulto, siendo este uno de los problemas más importantes a superar en la fabricación de aislantes topológicos. Existen varios métodos utilizados para intentar disminuir la contribución del bulto, entre estos está el introducir dopaje que controle los portadores de carga en el bulto [10]–[14], aplicar un campo eléctrico externo [15], [16] o crear tensión en el material [17], [18].

Otro método es la utilización de aislantes topológicos nanoestructurados, donde alguna de sus dimensiones, como su espesor o ancho, alcanzan la escala nanométrica. En estos materiales, los estados aislantes topológicos son más accesibles gracias a su mayor relación superficie-bulto [19], [20]. Adicionalmente, se ha reportado que en el rango de 5-30 [nm], es posible observar efectos de confinamiento electrónico que modifiquen los estados superficiales en estos materiales [21], [22]. Asimismo, la síntesis de estos nanomateriales se puede realizar en una gran variedad de otros materiales, dando la oportunidad de obtener heteroestructuras que posibiliten un manejo de la estructura de bandas de los estados electrónicos superficiales y la aparición de efectos emergentes en estas heteroestructuras [23].

En esta tesis, presentamos el desarrollo de una metodología de síntesis por método Vapor-Sólido (VS) de nanoplatos (NPs) del aislante topológico Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 de 5-30 [nm] de espesor crecidos sobre grafeno monocapa, para su uso en investigaciones de los estados electrónicos de superficie, dependientes del espesor, junto con los efectos de proximidad que se producen entre estos dos

materiales de baja dimensionalidad. En el presente trabajo se realizará primero una revisión a la temática de aislantes topológicos, grafeno y heteroestructuras de ambos. Luego se presentarán las técnicas experimentales usadas para esta tesis junto con la metodología de trabajo, para finalizar con los resultados obtenidos y la discusión de estos.

1.1. Materiales cuánticos

Este tipo de materiales son todos los materiales que presenten propiedades exóticas debido a efectos de la mecánica cuántica, de tal forma que no pueden ser explicadas con aproximaciones semi-clásicas a un nivel macroscópico. En esta tesis, nos enfocaremos en dos de estos materiales, aislantes topológicos y grafeno, y la interacción entre ellos.

1.2.1. Aislantes topológicos (TI)

1.2.1.1. Del efecto Hall al efecto Hall cuántico de espín

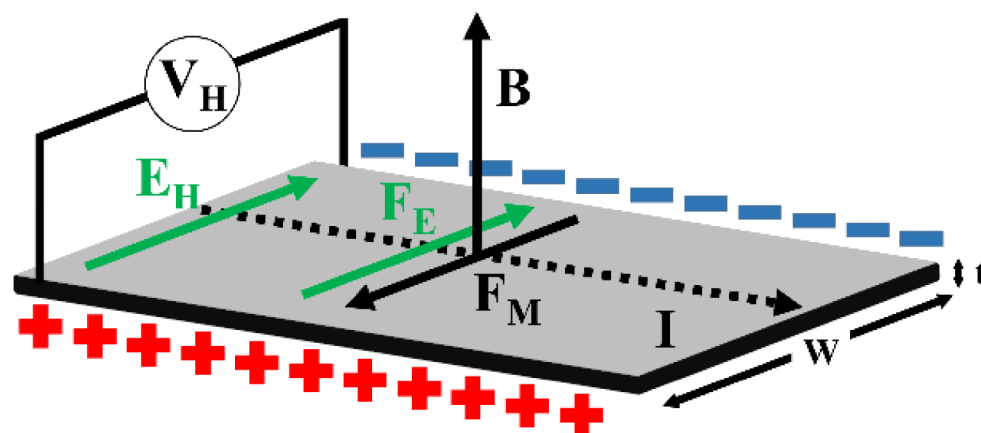


Figura 1: Diagrama del efecto Hall.

El efecto Hall fue descubierto por Edwin Hall en 1879 [24]. Consiste en la acumulación de cargas y, por lo tanto, aparición de una diferencia de voltaje (V_H) a través de un conductor por el cual pasa una corriente eléctrica (I) y a la vez se le aplica un campo magnético externo (B_{ext}) de forma perpendicular a la corriente eléctrica como se ilustra en Fig. 1. Esta acumulación de cargas se debe al efecto del campo magnético externo en los portadores de carga, es decir, la fuerza de Lorentz provocada por este (F_M).

Puesto que aparece una diferencia de potencial, también aparece un campo eléctrico (E_H) en la misma dirección y de esta forma, una fuerza eléctrica (F_E) en esta dirección y opuesta a la fuerza provocada por el campo magnético externo. Cuando este sistema se encuentra en equilibrio se determina el voltaje de Hall. Es decir,

$$F_M + F_E = 0$$

$$\Rightarrow qE_H = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

$$\frac{V_H}{W} = \frac{IB}{neWt}$$

$$\Rightarrow V_H = \frac{IB}{net}$$

Finalmente, se define el coeficiente de Hall (R_H) como la relación entre el campo eléctrico inducido y el campo magnético externo,

$$R_H = \frac{E}{jB}$$

$$\Rightarrow R_H = \frac{V_H t}{IB} = \frac{1}{ne}$$

Obteniendo así, un coeficiente característico del material y por lo tanto útil para realizar medidas de transporte eléctrico en distintos materiales. Hall reportó que este efecto era diez veces más intenso en hierro ferromagnético [25], siendo este el efecto Hall anómalo que ocurre en materiales ferromagnéticos. Este efecto no tiene una teoría definida, habiendo dos posibles explicaciones, una de origen extrínseco y otra de origen intrínseco.

Los dos efectos anteriores, requieren de la existencia de un campo magnético externo para su aparición. En ausencia de este campo magnético externo, pero manteniendo la corriente eléctrica que pasa por la muestra se sigue observando una deflexión de los electrones, pero dependiente ahora del espín. El campo eléctrico generado por la corriente que pasa por la muestra genera una fuerza transversal, de manera que los electrones de espín up se deflactarán en una dirección y los de espín down lo harán en la dirección opuesta. Esto se conoce como el efecto Hall de espín. En 1971 se teorizó la acumulación de cargas con espín opuesto en los lados de un semiconductor por el cual pasa una corriente, además, cuando esta corriente es invertida, la dirección de la orientación de los espines también es invertida [26]. Debido al origen extrínseco de esta teoría, se le llama efecto Hall de espín extrínseco. Luego, en 2003, se demostró la existencia de este efecto debido al acoplamiento espín-

orbita de la estructura de bandas de los electrones, llamándose así, efecto Hall de espín intrínseco [27].

Luego, es con el efecto Hall cuántico (QHE) con el cual se introducen las nociones de topología. En 1980 von Klitzing descubrió el QHE midiendo el voltaje de Hall de un gas de electrones 2D (2DEG) con un transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor de silicio [28]. Este efecto se observa en 2DEG a muy bajas temperaturas en la presencia de un campo magnético fuerte y resulta en una conductancia de Hall cuantificada.

Para explicar esta cuantificación de la conductancia de Hall, es necesario estudiar el comportamiento de los electrones confinados a un espacio bidimensional en presencia de un campo magnético externo. Si se considera un electrón confinado a un espacio bidimensional en x - y , con un campo magnético externo en z , su Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2$$

Donde $\mathbf{p}$ es el momentum del electrón, m su masa y $\mathbf{A}$ el vector potencial magnético, de tal forma que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. Como el campo magnético es $\mathbf{B} = (0, 0, B)$, se puede usar el gauge de Landau y así tener $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$ y de esta forma, el hamiltoniano será,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + (p_y - eBx)^2 + p_z^2)$$

Asumiendo condiciones de borde periódicas en y junto con el confinamiento del electrón en el plano x - y , los autoestados del sistema pueden ser separados en sus diferentes componentes y definir como,

$$\psi(x, y, z) = e^{ik_y y + ik_z z} \chi(x)$$

$$\Rightarrow \hat{H}\psi = \frac{1}{2m} [p_x^2 + (\hbar k_y - eBx)^2 + \hbar^2 k_z^2] \psi$$

De esta forma sólo el componente en x de la función de onda queda indeterminado, mientras que para y y z , se obtienen ondas planas. Dejando solo el componente en x ,

$$\frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + (\hbar k_y - eBx)^2 \right] \chi(x) = E \chi(x)$$

Esta expresión corresponde a la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico con el origen desplazado en $x_0 = -\hbar k_y / eB$, por lo tanto, se obtienen los niveles de energía,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$$

Donde n es un entero y ω es la frecuencia de ciclotrón $\omega = \sqrt{eB/m}$. Estos niveles de energía son llamados niveles de Landau y sus autovalores son altamente degenerados.

Aplicando condiciones de borde para el plano definido con L_x y L_y , se obtiene que la degeneración de estos niveles de Landau está definida por el flujo generado por el campo magnético ($\Phi = BL_xL_y$) y el flujo fundamental ($\Phi_0 = h/e$), es decir, $D = \Phi/\Phi_0$. Finalmente, se define el factor de relleno (ν) como el número de niveles de Landau ocupados, es decir, $\nu = N/D$, siendo N la cantidad de electrones fluyendo en el material. Este factor de relleno es el que cuantifica la conductividad, $\sigma = \nu e^2/h$. Dependiendo de si este factor es entero o un valor fraccional es que se diferencia el efecto Hall cuántico entero (IQHE) del efecto Hall cuántico fraccionario (FQHE).

Otra característica importante del QHE es la aparición de estados de borde. Estos pueden ser entendidos con una explicación semi-clásica. Consideremos el movimiento de ciclotrón de una partícula cargada bajo el efecto de un campo magnético externo, en el bulto de un sistema bidimensional las partículas se encontrarán localizadas en su respectiva órbita, sin embargo, las partículas del borde no pueden completar su órbita sin salir de la muestra y en cambio realizan media órbita. Se continúa realizando otra media órbita, pero entonces habrá avanzado en el borde de la muestra. De esta forma, se obtienen corrientes opuestas en los bordes de la muestra, tal que la corriente neta sigue siendo cero, como se observa en Fig. 2.

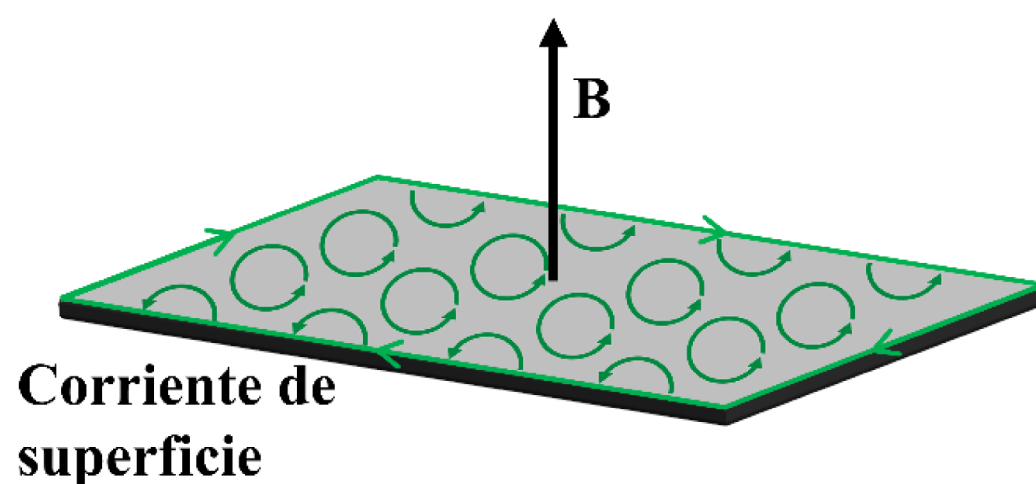


Figura 2: Diagrama del efecto Hall cuántico.

Estos estados de borde son frecuentemente conocidos como estados de borde quirales, debido a que la quiralidad de estos está definida por la orientación del campo magnético externo. Además, la aparición de estos estados de borde puede ser vista con nociones de topología.

En 1981, Laughlin [29] describió un experimento pensado con el cual se concluye que el factor de llenado ν es una invariante topológica, la cual, para el caso del QHE, es distinta de cero. Se sabe que entre dos aislantes topológicamente distintos que se encuentren en contacto debe desaparecer el gap entre ellos, es decir, aparecen estados de borde. Como se mencionó, el QHE está caracterizado por una invariante topológica distinta de cero, por lo que sí está en contacto con un aislante ordinario (por el ejemplo el vacío), los cuales tienen una invariante topológica igual a cero, deben aparecer estos estados de borde en el QHE.

Luego, Haldane [30] propuso una forma de obtener el QHE sin necesidad de tener un campo magnético externo, usando en cambio un sistema de electrones con un flujo magnético periódico, teorizando así el efecto Hall cuántico anómalo, el cual fue comprobado experimentalmente en 2013 [31]. Usando esta teoría de Haldane, Kane y Mele [32] introdujeron el acoplamiento espín-orbita en reemplazo del flujo magnético periódico, describiendo por primera vez el efecto Hall cuántico de espín (QSHE) en grafeno, sin embargo, esto no ha sido visto experimentalmente dado al bajo acoplamiento espín-orbita (SOC) que posee el grafeno [33]. Después, en 2006, Bernevig, Hughes y Zhang propusieron la detección experimental del QSHE en pozos cuánticos de HgTe-CdTe [2], lo cual pudo ser comprobado el año siguiente [3], convirtiéndose así en el primer aislante de efecto Hall de espín, también conocido como aislante topológico en 2D.

El QSHE puede ser visto como dos QHE, uno quiral para los electrones con espín “up” y uno antiquiral para los electrones con espín “down”, obteniéndose dos corrientes opuestas de distinto espín en los bordes del material (Fig. 3), presentando así una conductancia de Hall neta igual a cero, pero una conductancia de Hall de espín distinta de cero. Además, el QSHE se produce sin un campo magnético externo, por lo que la simetría de inversión temporal es preservada. Esto resulta en estados de borde robustos ante impurezas gracias a la prohibición de la retrodispersión de electrones provocada por esta simetría.

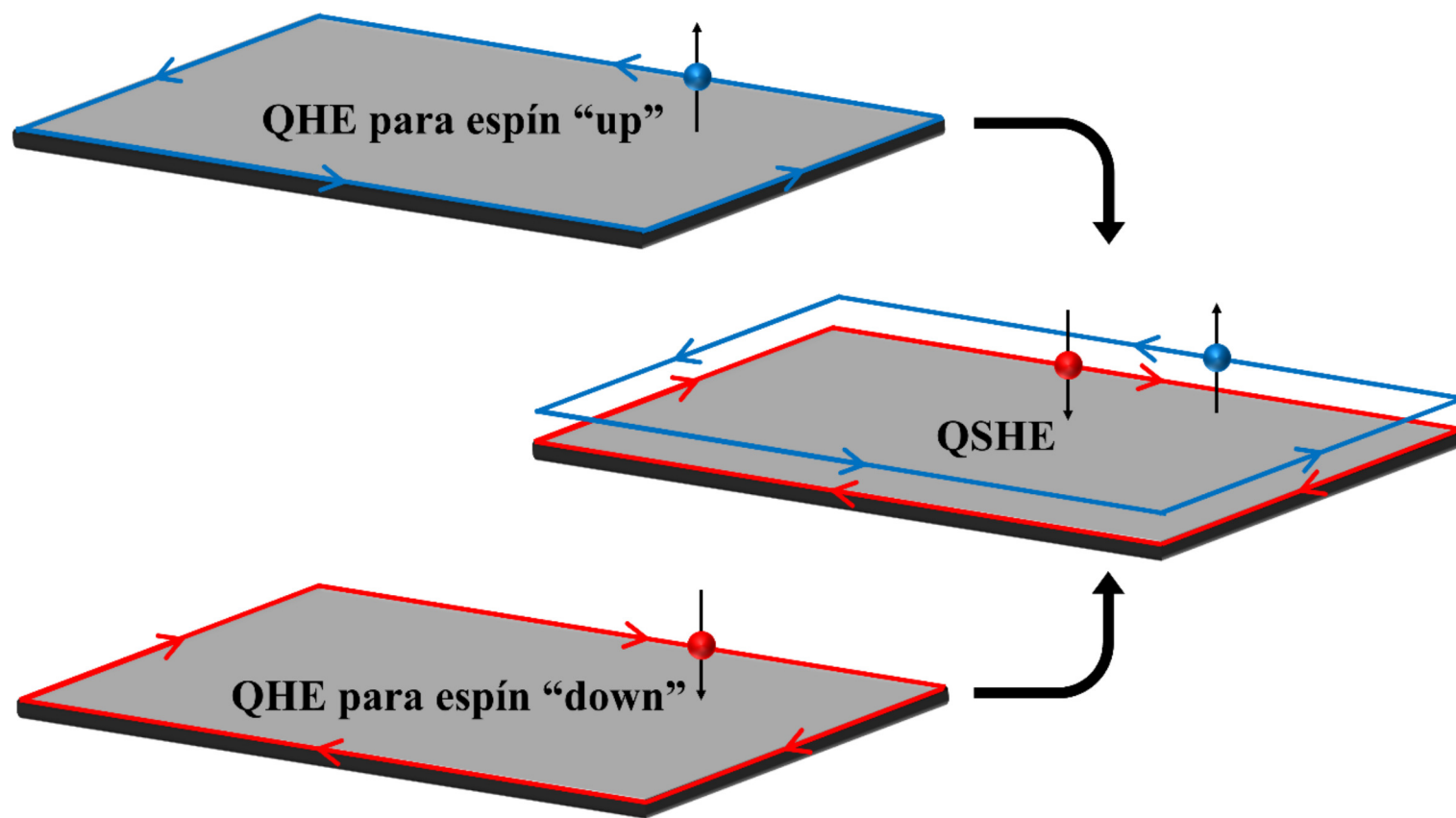


Figura 3: Diagrama del efecto Hall cuántico de espín.

Este descubrimiento motivó la investigación teórica, pero especialmente experimental, de este tipo de materiales. En 2007, se predijo que materiales 3D sólidos de compuestos binarios que contengan bismuto pertenecerían a la familia de los aislantes topológicos [34], siendo $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ el primer TI 3D en ser realizado experimentalmente [35]. Tiempo después se descubrieron estados de superficie de simetría protegida en Sb, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 , convirtiendo a los calcogenuros del grupo V en la familia de aislantes topológicos más prometedora.

Con respecto a los aislantes topológicos en 3D, es importante mencionar que el QSHE no existe en 3D, por lo que no es una simple generalización de transporte de carga en 2D a 3D, sino que es la evolución de los estados ligados en los bordes del sistema basada en la estructura de banda intrínseca, es decir, del cambio de estados de borde unidimensional de un aislante de QSHE en 2D a estados de superficie bidimensionales en un aislante topológico en 3D [36].

1.2.1.2. Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3

El telururo de bismuto (Bi_2Te_3) y telururo de antimonio (Sb_2Te_3) son calcogenuros de bismuto y antimonio, conocidos por sus propiedades como materiales termoeléctricos y como aislantes topológicos. En Fig. 4 se muestra la estructura cristalina de estos materiales, esta pertenece al grupo espacial $R\bar{3}m$ y su celda unitaria es hexagonal con cinco átomos en un patrón de Te(1)–Bi–Te(2)–

Bi–Te(1) con un patrón de red $a = 4,395$ [Å] [37] para Bi_2Te_3 y de Te(1)–Sb–Te(2)–Sb–Te(1) con un parámetro de red $a = 4,264$ [Å] [38] para Sb_2Te_3 . Estos átomos forman planos monoatómicos unidos con enlaces covalentes, la unión de estos cinco planos es llamada capa quintuple (QL). A diferencia de la unión dentro de cada QL, estas se unen entre sí con uniones de Van der Waals, resultando en una unión débil entre QL y QL lo que hace posible la exfoliación de este material a partir del cristal en bulto.

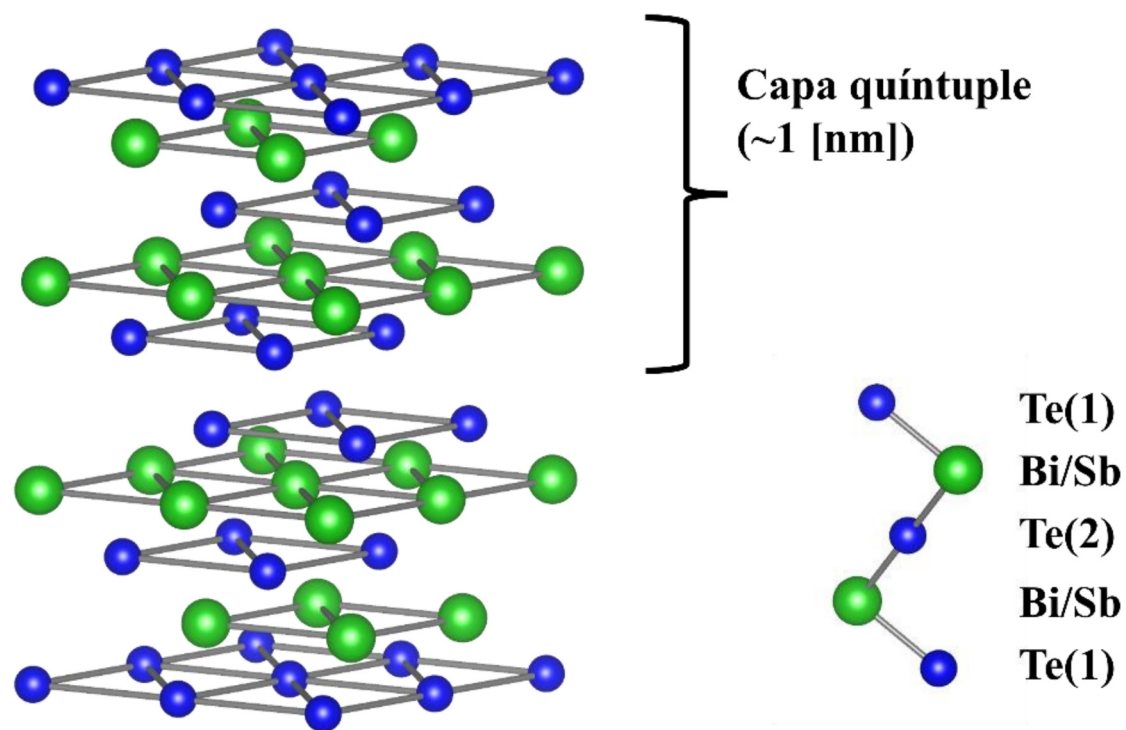


Figura 4: Estructura del Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 .

Estos sistemas pertenecen al grupo de materiales de “baja temperatura” (hasta 450 K), por lo que son altamente usados en refrigeración termoeléctrica y en este rango, que incluye la temperatura ambiente, no tienen competencia en su eficiencia [39].

Bi_2Te_3 tiene el factor de mérito (Z) más alto a temperatura ambiente de todos los materiales termoeléctricos, más específicamente, Bi_2Te_3 dopado n, puesto que el dopado p presenta una Z menor a este [40] Este factor ($Z = \sigma S^2 / \kappa$) es un cociente entre la conductividad eléctrica y la conductividad térmica del material multiplicado por el coeficiente de Seebeck y se utiliza para indicar la eficiencia termodinámica de los materiales. Sb_2Te_3 , en cambio, tiene un Z menor a ambas formas de Bi_2Te_3 debido a que la concentración de portadores de carga es muy alta, lo que hace necesaria la presencia de un dopante para maximizar su figura de mérito [41].

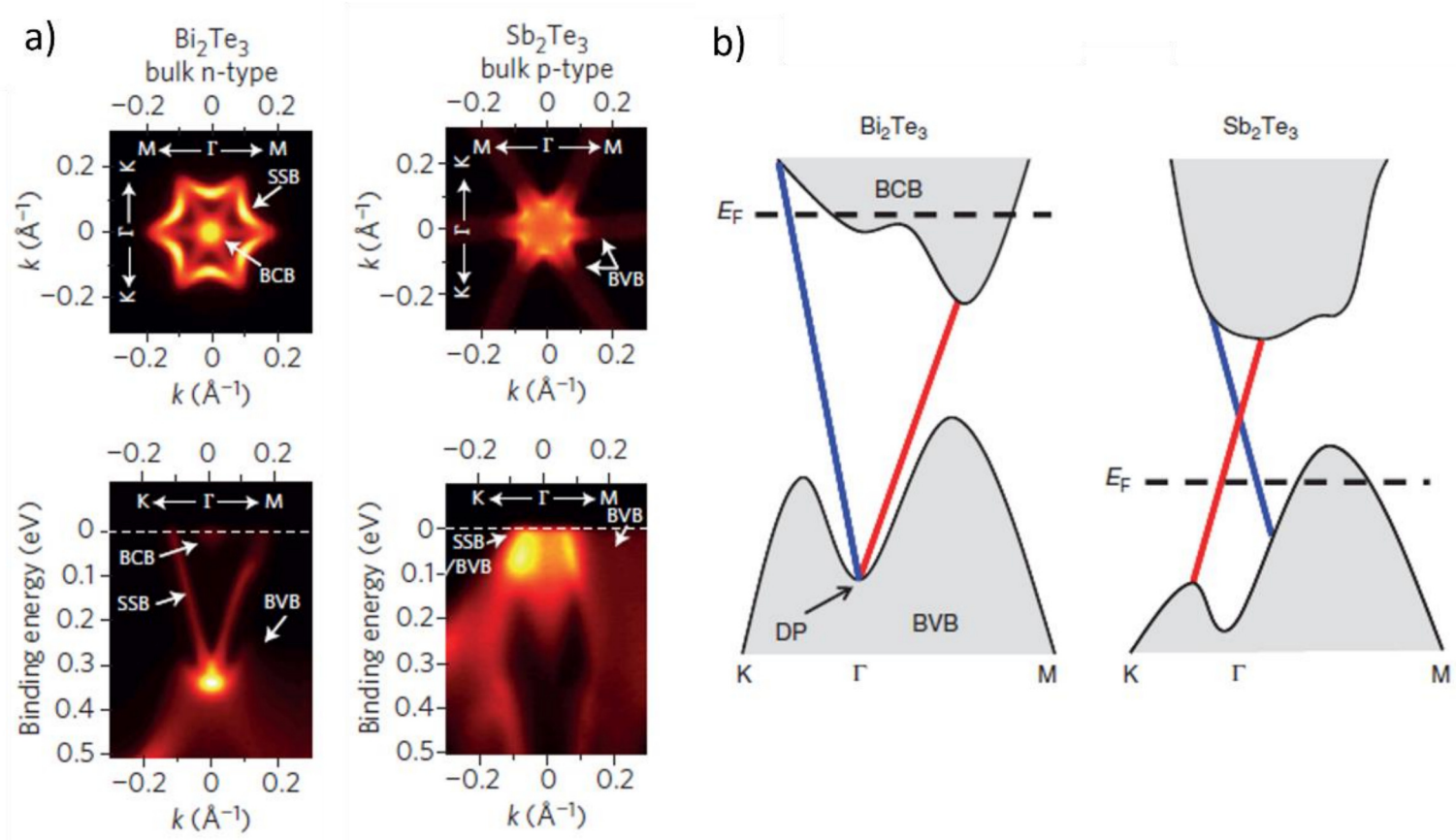


Figura 5: a) Mapa ARPES de la superficie de Fermi (línea superior) y dispersión de bandas (línea inferior) para cristales de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 . [42] b) Esquema de las bandas electrónicas de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 . [43]

Con respecto a sus propiedades electrónicas, la estructura de bandas de Bi_2Te_3 (Fig. 5) tanto en bulto como en películas delgadas (a partir de 2 QL de espesor, ya que ha sido reportado como el punto en que se manifiestan las propiedades de TI ([44])) generalmente presenta un dopaje n, con el punto de Dirac (DP) de los estados superficiales (SS) enterrado en la banda de valencia del bulto (BVB) y la energía de Fermi (E_F) ubicada dentro de la banda de conducción del bulto (BCB) [43], [42]. Este dopaje n viene de los defectos intrínsecos del material, es decir, defectos de átomo sustitucional de Te en Bi (Te_{Bi}) y defectos de átomo sustitucional de Bi en Te (Bi_{Te}), por lo que es posible sintetizar Bi_2Te_3 con dopaje p controlando estos defectos [45]. Por otra parte, Sb_2Te_3 siempre presenta un dopaje p, donde el DP de los SS se encuentra en el gap del bulto y la E_F en la BVB [43], [42] nuevamente debido a defectos intrínsecos del material, los cuales son defectos de átomo sustitucional de Sb en Te1 (Sb_{Te1}), vacancias de Sb (V_{Sb}) y defectos de átomo sustitucional de Te en Sb (Te_{Sb}).

Estos resultados experimentales de la estructura de bandas de estos materiales han sido obtenidos principalmente con espectroscopia de fotoemisión con resolución de ángulo (ARPES), una técnica basada en el efecto fotoeléctrico, en la cual se mide la energía cinética y ángulo de emisión de los fotoelectrones emitidos, con lo cual se puede reconstruir las bandas electrónicas de superficie del material en función del vector $\mathbf{k}$ del espacio recíproco. Debido al tamaño del haz de esta técnica, no

se pueden obtener medidas locales que permitan ver variaciones localizadas de los estados electrónicos, a diferencia de la técnica de microscopía de barrido túnel usada en este trabajo.

Para el caso de nanoestructuras de ambos materiales, la medición directa de su estructura de bandas ha sido menos estudiada que en su contraparte en bulto y en láminas delgadas debido a las limitaciones espaciales que posee la técnica usada mayoritariamente en este tipo de estudios; ARPES. De esta forma, se tiene una falta de estudios de los estados electrónicos de nanoestructuras que aprovechen su mayor acceso a los estados superficiales gracias a su relación superficie-bulto y se observen los efectos de confinamiento debido a su baja dimensionalidad. Para superar estas limitaciones se ha empleado nano-ARPES [46], [47], puesto que permite una mayor resolución espacial que ARPES y por lo tanto permite el estudio de nanoestructuras. Estos estudios reportan estructuras de bandas similares al material en bulto o en láminas delgadas. No obstante, de los estudios que se han realizado en nanoestructuras se ha reportado una clara dependencia de la estructura electrónica local con el espesor de las nanoestructuras en estudios de espectroscopia de efecto túnel [48], siendo esta una de las razones que motiva este trabajo de tesis.

1.2.1.3. Síntesis de TIs

Para el caso de los calcogenuros de bismuto y antimonio, al ser ampliamente estudiados como materiales termoeléctricos, sus métodos de síntesis *en bulto* se encuentran bien reportados y puede ser realizada sin la necesidad de tener equipamientos muy costosos.

Uno de los métodos principales de síntesis es el crecimiento de cristales por fusión, donde se sintetizan masas policristalinas como las mostradas en Fig. 6 a-c, de las cuales se puede obtener cristales de una orientación cristalina [49]. En este método, el material es calentado a una alta temperatura, a la cual se mantiene por una cantidad de tiempo determinado para después ser enfriado hasta llegar a temperatura ambiente, provocando así la fusión del material precursor y su posterior cristalización en el proceso de enfriamiento [50]. Otro de los métodos convencionales para la síntesis de cristales de TI es el método por fundente, este método sigue los mismos pasos que el crecimiento por fusión solo que el material se encuentra disuelto en un solvente mientras es sometido a los procesos de calentamiento y enfriamiento [51].

A pesar de ser métodos sencillos de realizar, la falta de control en la composición del cristal sintetizado no los hace ideal para la mayoría de las investigaciones realizadas, donde los defectos en

la estequiometria del material es uno de los principales problemas a evitar, debido a sus efectos en la estructura de bandas de estos materiales.

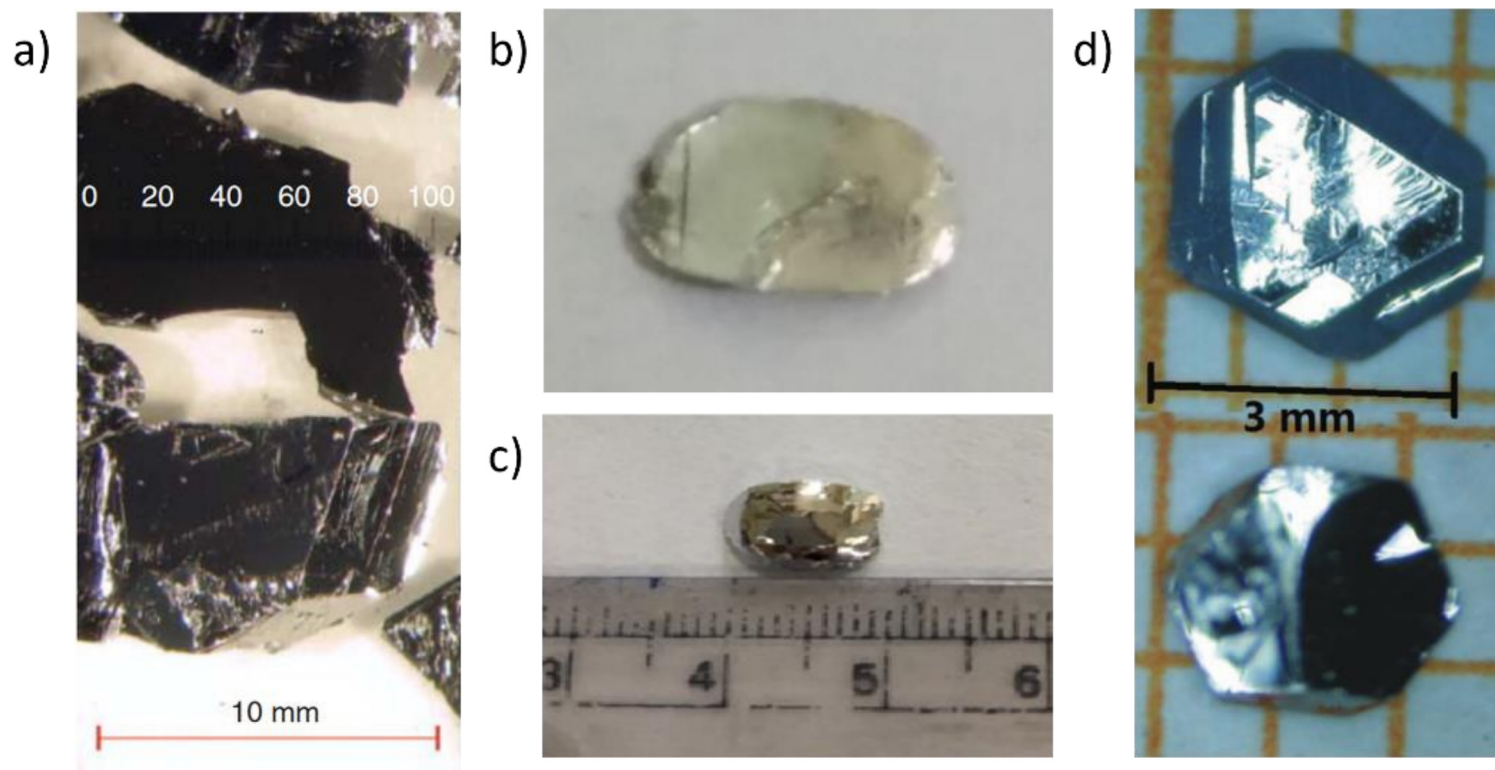


Figura 6: Cristales de a) Bi_2Se_3 sintetizados por fusión [49], b) Bi_2Te_3 sintetizados por fusión [50], c) Sb_2Te_3 sintetizados por fundente [51] y d) Bi_2Se_3 sintetizados por CVT [52].

Como se mencionaron antes, los principales defectos que se encuentran presentes en Bi_2Te_3 son: i) un defecto de átomo sustitucional de Te en Bi (Te_{Bi}) que al ser un donante produce el dopaje n presente mayoritariamente en estructuras de Bi_2Te_3 y ii) un defecto de átomo sustitucional de Bi en Te (Bi_{Te}) el cual es un aceptor, por lo que se puede sintetizar este material con dopaje p intrínseco, en condiciones ricas en Bi donde este defecto supera a Te_{Bi} [45].

Para el caso del Sb_2Te_3 los defectos son: i) un defecto de átomo sustitucional de Sb en Te1 (Sb_{Te1}), ii) las vacancias de Sb (V_{Sb}), los cuales son ambos aceptores y iii) un defecto de átomo sustitucional de Te en Sb (Te_{Sb}), el cual es un donante. De esta forma el dopaje p de este material se debe a los primeros dos defectos [53]. En este material no se pueden obtener muestras donde el defecto Te_{Sb} supere a los otros, resultando en Sb_2Te_3 con dopaje n, por lo que vías de dopaje externo deben ser utilizados para compensar este dopaje p.

Uno de los métodos utilizados para disminuir la presencia de estos defectos en la síntesis de cristales en bulto es el transporte químico de vapor (CVT). Aquí el material es sellado en una ampolla, generalmente con un reactivo que hace de agente de transporte y esta ampolla es puesta en un horno con dos zonas de temperatura, una fuente, donde se evaporan los materiales, y un sumidero, donde

crecen los cristales. Con este método se pueden obtener cristales (Fig. 6 d) con varios planos cristalográficos [52] así como de compuestos ternarios de calcógenos de bismuto [54].

Además de sintetizar cristales en bulto, otra de las técnicas más utilizadas para evitar la aparición de estos defectos es la epitaxia por haces moleculares (MBE). En esta técnica, un haz de átomos es disparado a un sustrato donde se condensa el material y se produce el crecimiento epitaxial. De esta forma, se obtienen láminas delgadas de alta pureza, sin embargo, este proceso debe realizarse en alto o ultra alto vacío y con una baja tasa de depósito, por lo que es un método lento y costoso [55].

Por otra parte, desde hace algunos años se ha propuesto la utilización de TIs nanoestructurados para disminuir los efectos de estos defectos intrínsecos de los materiales al aumentar la relación superficie-bulto. Existen varios métodos de síntesis de TIs nanoestructurados que presenten espesores menores a 100 [nm] y un tamaño lateral en el orden de los micrones. Al llegar a esta escala de confinamiento en el espesor se encuentran varios desafíos relacionados al control de crecimiento de los materiales como su estequiometría, geometría, pureza, entre otros, lo que podría afectar en la manifestación de los estados electrónicos característicos de los TIs. [56]

A continuación, se presentan brevemente los principales métodos de síntesis de TIs nanoestructurados junto con sus ventajas y desventajas.

1.2.1.3.1. Métodos de exfoliación

Aprovechando la débil fuerza de van der Waals entre las capas de los aislantes topológicos, estos pueden ser obtenidos a través de la técnica de la “cinta adhesiva” [57], es decir, son exfoliados del cristal en bulto capa a capa hasta llegar a espesores nanométricos.

Con este método se han obtenido nanoestructuras de Bi_2Te_3 (Fig. 7 a) [58], Bi_2Se_3 (Fig. 7 b) [59], Sb_2Te_3 [60], $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ (Fig. 7 c) [20], entre otros. Las nanoestructuras obtenidas con estos métodos son de alta calidad y pureza, sin embargo, debido a la falta de control en el tamaño, espesor y forma de las nanoestructuras, son generalmente usadas solo para investigación y no se prestan para su fabricación a gran escala.

Para obtener control usando este tipo de métodos pueden ser complementados con otras técnicas que “esculpan” las nanoestructuras, como microscopia de fuerza atómica [61], microscopia electrónica de transmisión [62] o fresado con haz de iones [63], pero estos métodos siguen teniendo una producción muy baja, al igual que la técnica de “cinta adhesiva”.

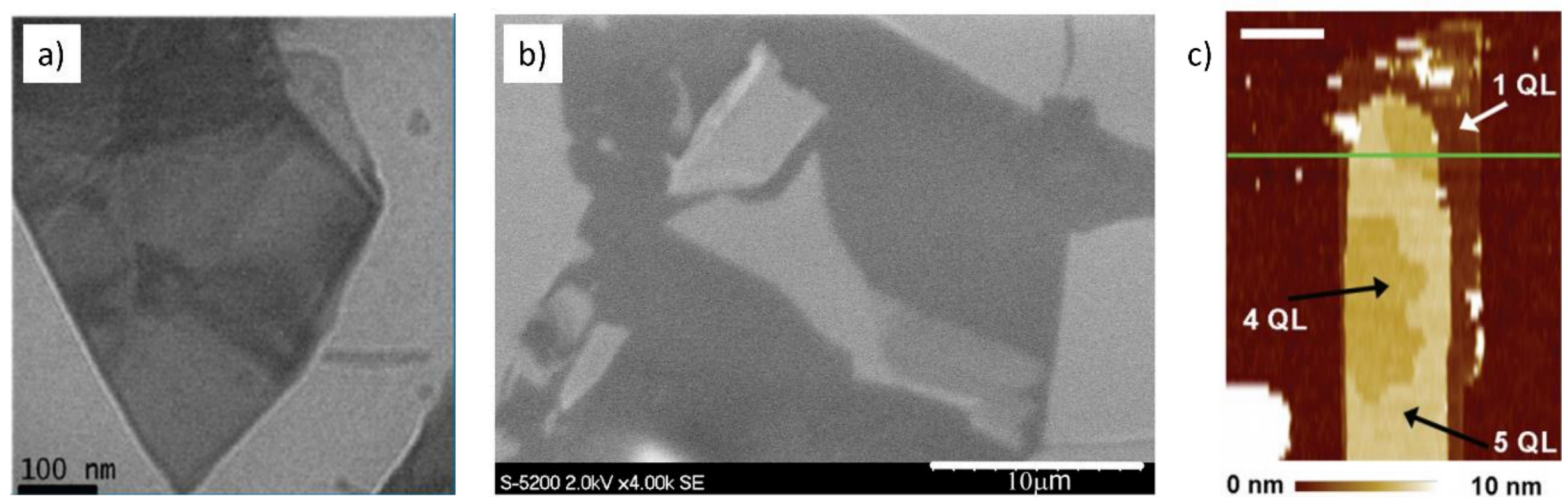


Figura 7: a) Lámina cuasi-2D de Bi_2Te_3 y [58] b) cristal de 4 QL de Bi_2Se_3 obtenidos por exfoliación mecánica del cristal en bulto. [59] c) Nanocinta de Bi_2Se_3 con tres zonas de espesores distintos exfoliada por microscopía de fuerza atómica. [61]

1.2.1.3.2. Solvotermales

En este tipo de síntesis, los materiales precursores se colocan en un solvente, usualmente dentro de una autoclave y son llevados a altas temperaturas para promover la reacción química que forma los cristales. Una vez que la síntesis de los TIs se ha realizado, las nanoestructuras se dejan enfriar para su posterior recolección, donde después deben ser lavadas y secadas [64].

Se pueden obtener nanoestructuras de variadas morfologías con este método como nanoplatos (Fig. 8 a) [65], nanohojas [66] y nanocintas (Fig. 8 b) [15], además es un proceso simple y que permite agregar distintos dopajes a las nanoestructuras como Mn [67] y Na [68] a Bi_2Te_3 , sin embargo, las estructuras obtenidas son de menor pureza a las obtenidas con otros métodos y al crecer libres en una solución es necesario transferirlas a otros materiales antes de su uso en investigaciones o dispositivos.

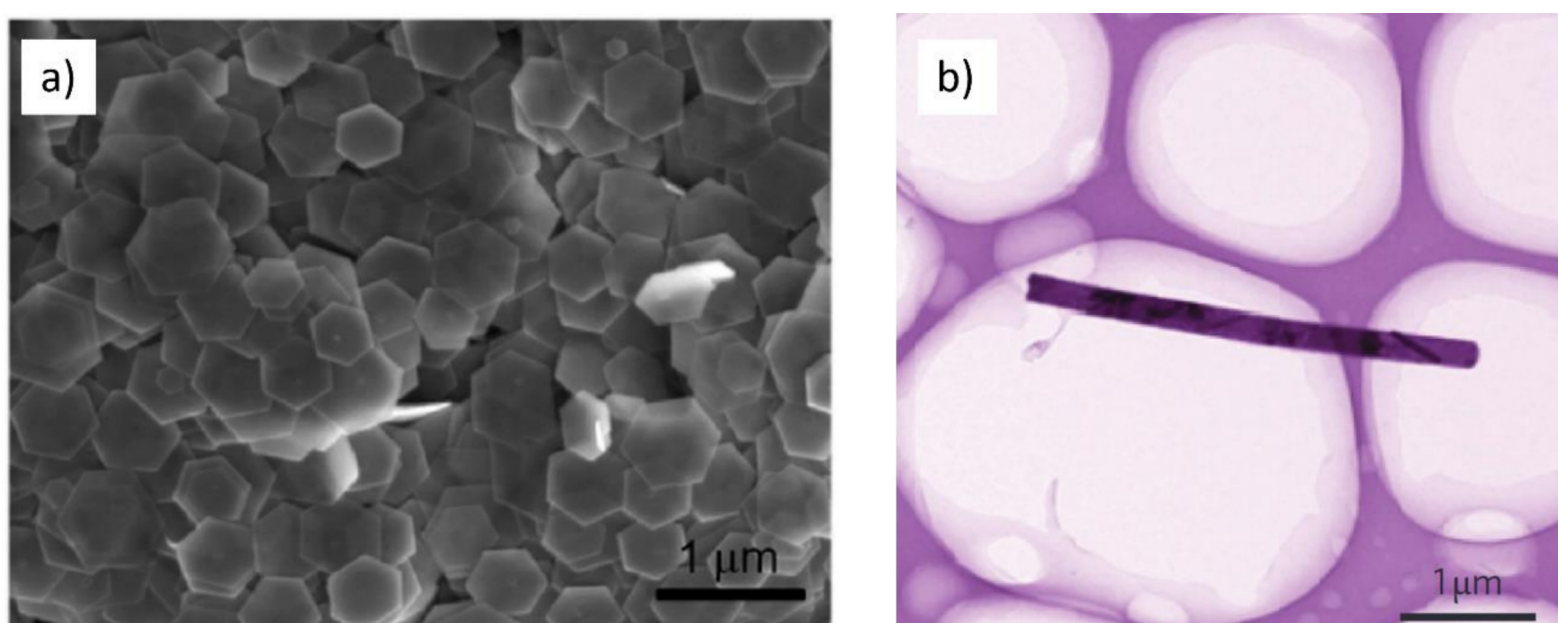


Figura 8: a) Nanocristales de Bi_2Te_3 y [65] b) nanocinta de Bi_2Te_3 sintetizados por métodos solvotermales. [15]

1.2.1.3.3. Epitaxia por haces moleculares (MBE)

Como se mencionó con anterioridad, en esta técnica, un haz de átomos es disparado a un sustrato donde se condensa el material y se produce el crecimiento epitaxial. Aunque este método generalmente es utilizado para el crecimiento de láminas delgadas (Fig. 9 a) [69], [70], también se pueden crecer nanoestructuras de TI (Fig. 9 b) [71].

Las estructuras obtenidas con este método son de alta pureza, uniformes y limpias, pero este bajo nivel de defectos está asociado a como se realiza este proceso, es decir, en alto o ultra alto vacío y con tasas de depósito lentas, por lo tanto, como se mencionó antes, es un método lento y costoso, lo cual no facilita la producción de TIs a gran escala.

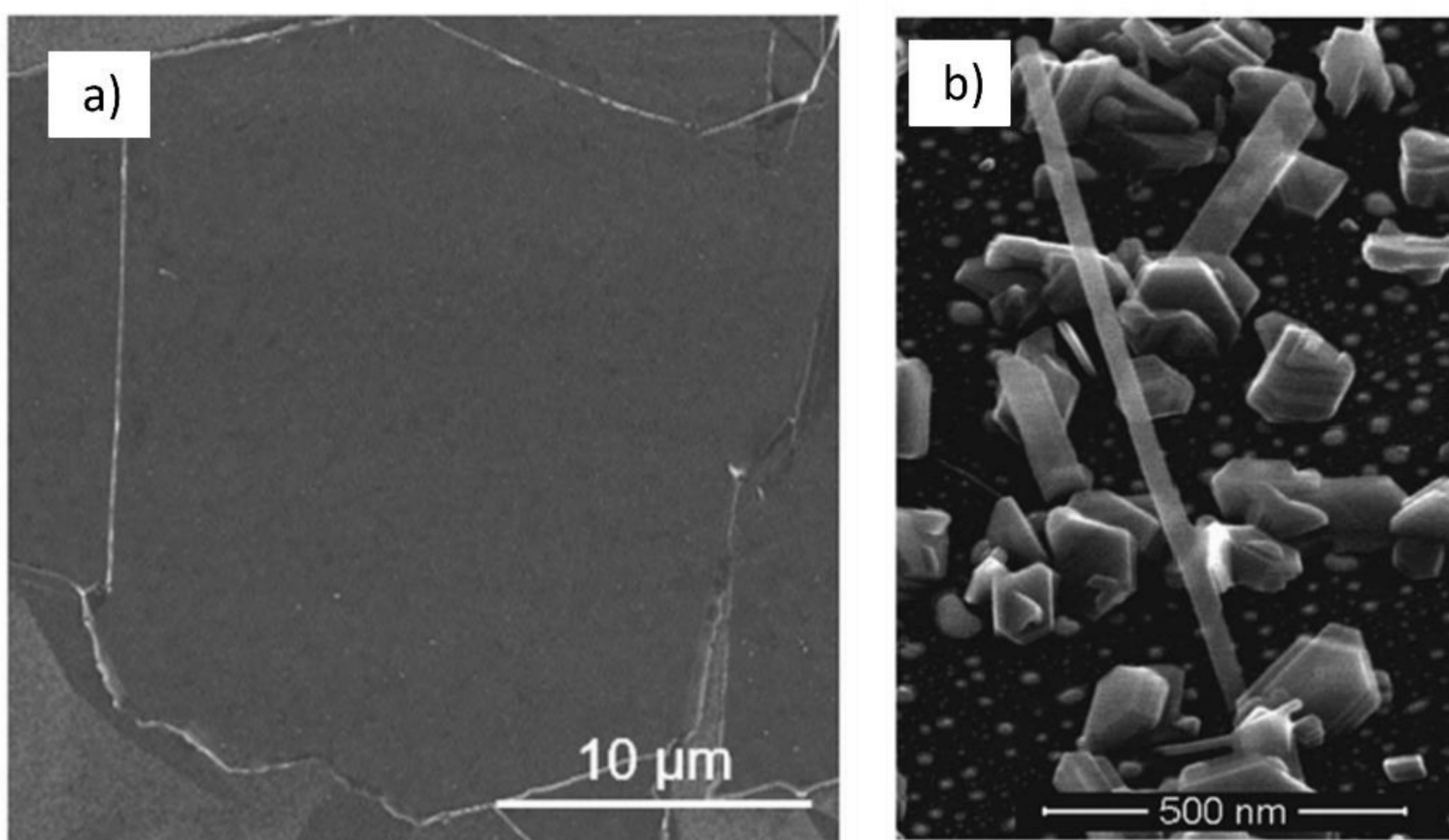


Figura 9: a) Lámina delgada (8 QL) de Bi_2Se_3 y [70] b) nanoalambre de Bi_2Se_3 sintetizados por MBE. [71]

1.2.1.3.4. Deposición química de vapor (CVD) y epitaxia de van der Waals

La deposición química de vapor es un método popular para sintetizar nanoestructuras de TI gracias a su versatilidad en materiales y sustratos en los que pueden crecer los TIs, además de producir nanoestructuras de alta calidad cristalina en síntesis de corta duración. Por estas ventajas, en comparación a las otras técnicas mencionadas anteriormente, se utiliza esta técnica para la síntesis de TIs en este trabajo.

En CVD el material precursor es colocado en el centro de un horno de tubo a una temperatura específica y los sustratos se colocan a una distancia tal que exista un gradiente de temperatura entre el material precursor y los sustratos. Con este gradiente de temperatura el material evaporado condensa en la zona de los sustratos y crecen las nanoestructuras. Para el transporte del material evaporado hasta la zona de deposición, se utiliza un gas transportador que fluye en la dirección que se encuentran los sustratos. En Fig 10 se representa esta configuración básica de este tipo de síntesis.

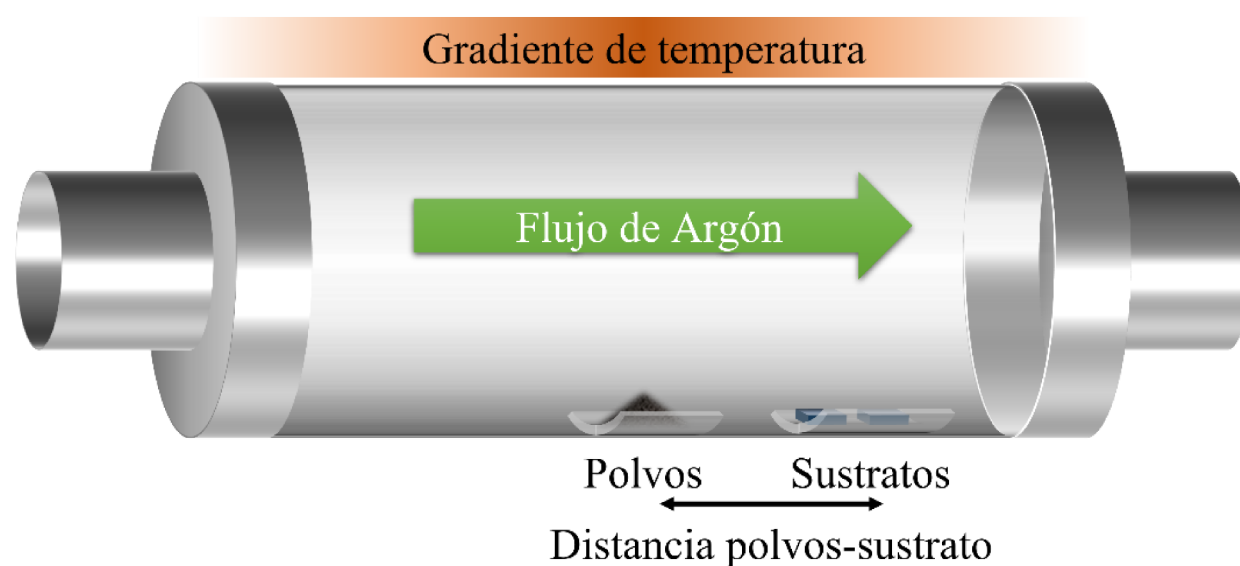


Figura 10: Diagrama de CVD.

Para la síntesis de TIs, hay dos formas principales de realizar CVD, por método Vapor-Líquido-Sólido (VLS) o por método Vapor-Sólido (VS). En el primero, VLS, se usa un catalizador para ayudar la síntesis de la nanoestructura. Aquí, el catalizador absorbe el material evaporado hasta su saturación promoviendo la nucleación y crecimiento unidireccional de la nanoestructura. Dada esta anisotropía en el proceso de crecimiento, este tipo de CVD produce nanocintas (Fig. 11 a y b) [72], [61] o nanoalambres [73], [74].

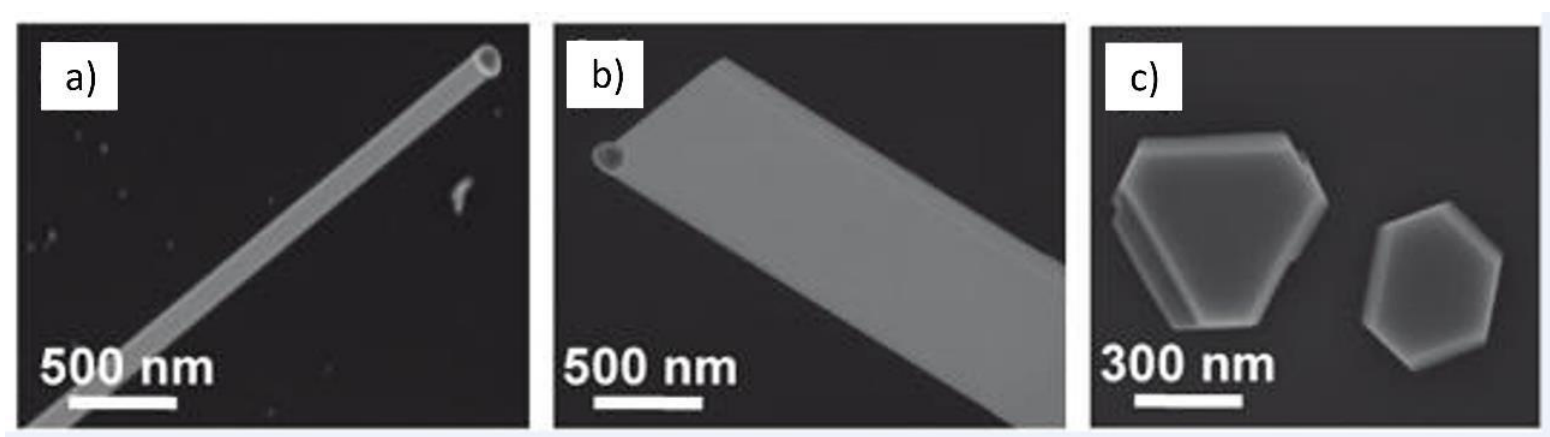


Figura 11: a) Nanocinta cuasi-1D, b) nanocinta ancha y c) nanoplatos de Bi_2Se_3 sintetizados por CVD con método VLS para las primeras dos estructuras y VS para la última. [72]

En el segundo, VS, la síntesis es libre de catalizador. Aquí el material evaporado se deposita directamente en la superficie de un sustrato, convirtiéndose en un sitio de nucleación. Debido a que la interacción entre los adátomos es mayor a la interacción entre los adátomos y el sustrato, la nanoestructura crece en forma de isla 3D [75] como se grafica en Fig. 12, permitiendo así la obtención de nanoestructuras como nanoplatos (Fig. 11 c) [72], [76] al igual que nanocintas [77].

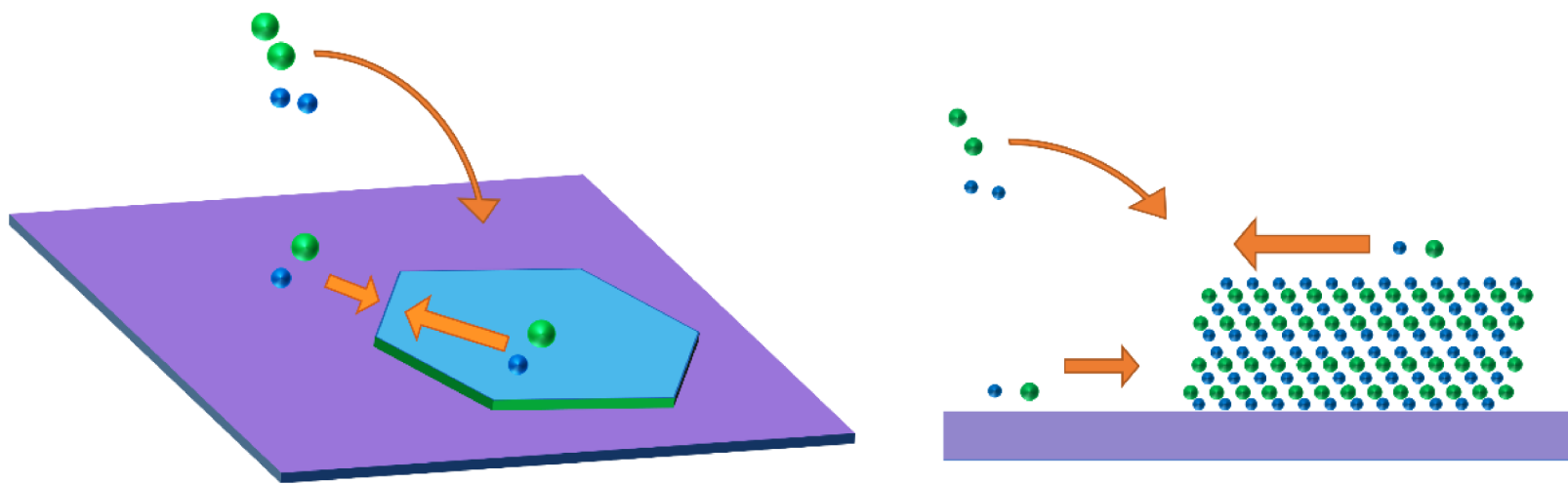


Figura 12: Diagrama de crecimiento isla-capas.

Un método derivado de CVD es la epitaxia de van de Waals, en general sigue la misma estructura que CVD solo que se produce con sustratos específicos que tengan superficies extremadamente lisas y limpias [78].

Cuando no existen ligaduras libres en la superficie, no se producen uniones covalentes entre el sustrato y el aislante topológico crecido, por lo que este se une sólo con interacciones de van der Waals, permitiendo que al crecer en un sustrato que tenga una constante de red distinta lo haga con una baja deformación de su constante de red. Una característica de este tipo de crecimiento es la orientación en la que crecen las nanoestructuras, es decir, los bordes de las nanoestructuras se orientan en múltiplos de 60° , este comportamiento ha sido reportado tanto en NPs (Fig. 13 a) [79], [80] como nanocintas (Fig. 13 b) [80]. Esto se verá reflejado en el trabajo presentado en esta tesis, donde los crecimientos realizados sobre grafeno tienen esta forma característica de crecimiento, a diferencia de los crecimientos realizados en dióxido de silicio.

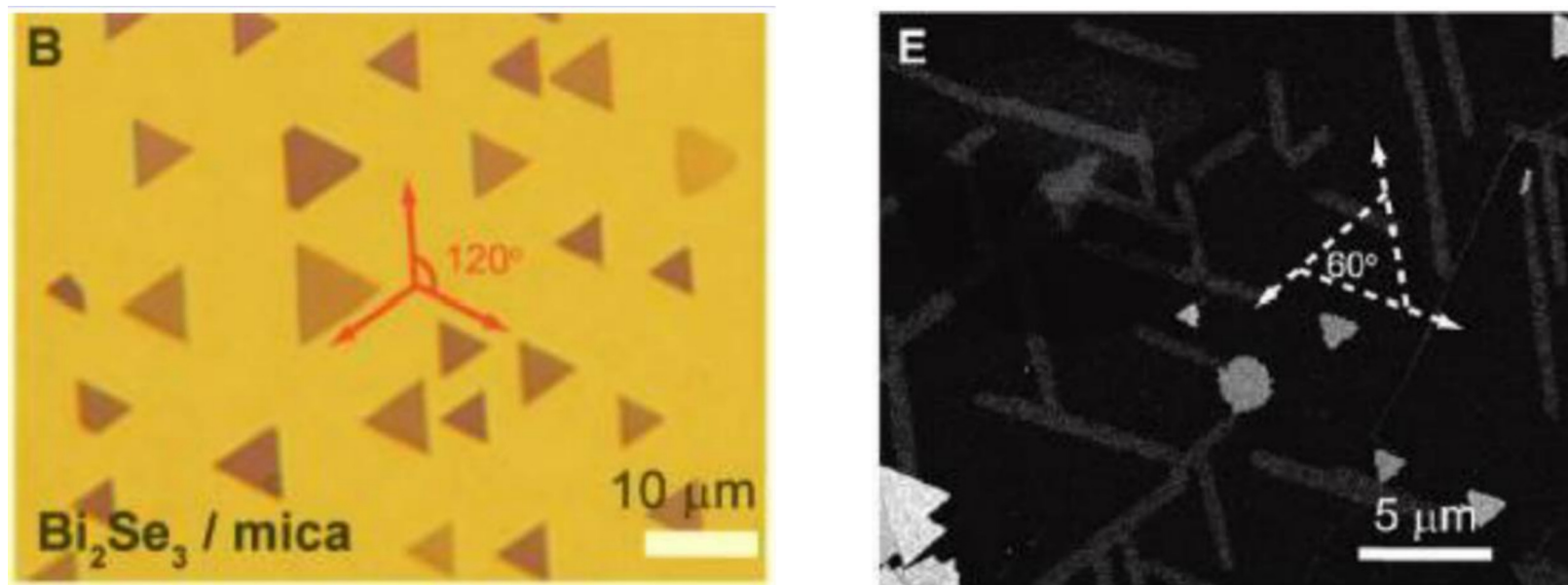


Figura 13: a) NPs de Bi_2Se_3 sintetizados sobre mica y [79] b) nanocintas ultradelgadas de Bi_2Se_3 sintetizados por CVD con epitaxia de van der Waals. [80]

1.2.2. Grafeno

El grafeno es un material bidimensional de carbono puro organizado en una red hexagonal (Fig. 14), también conocida como “panel de abeja”. Dependiendo de la cantidad de planos atómicos se puede clasificar en grafeno monocapa (SLG), bicapa (BLG) o de pocas capas (FLG) (de 3-10 capas) [81]. Para efectos de esta tesis, nos enfocaremos en el grafeno monocapa.

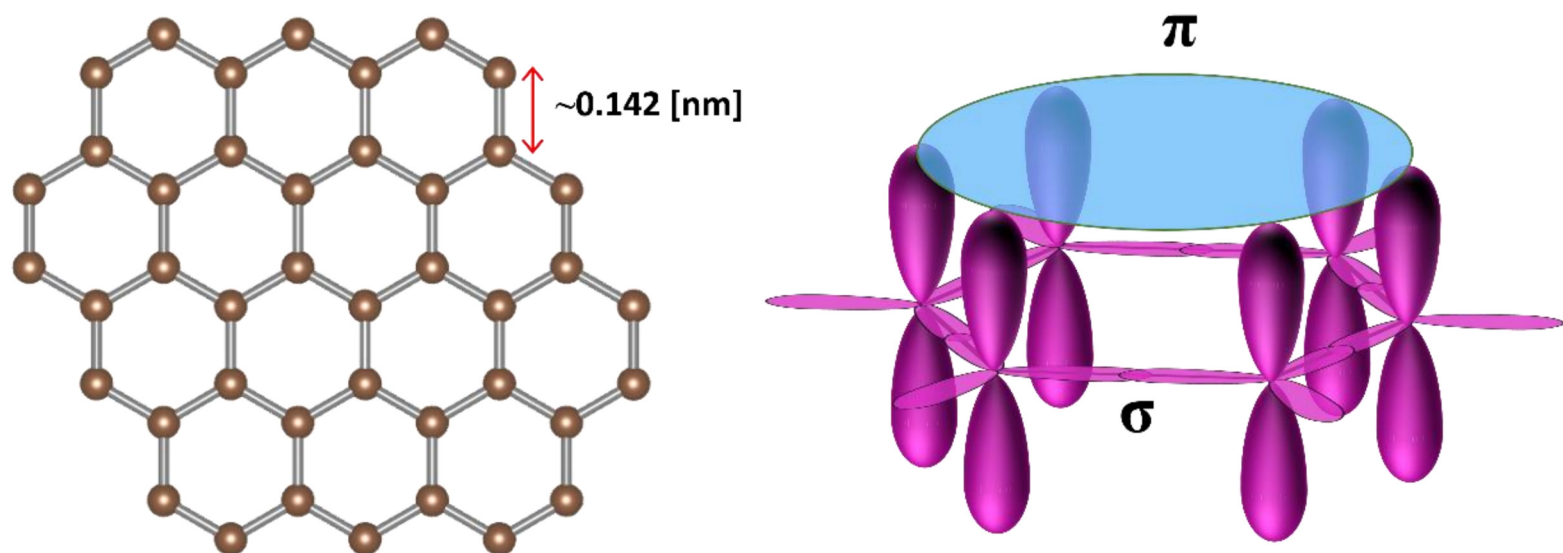


Figura 14: Estructura cristalina del grafeno y sus orbitales electrónicos

En su estructura cristalina cada átomo de carbono tiene 4 electrones de valencia, tres de estos se ubican en el plano de la capa formando orbitales híbridos sp^2 , los cuales forman enlaces σ (en rosado en Fig. 14) de $1.42 \text{ [\AA]}$ con los átomos vecinos resultando en su gran flexibilidad estructural y resistencia [82]. El electrón restante se ubica en un orbital p perpendicular al plano de la capa, esta

forma enlaces π con los átomos vecinos obteniendo bandas π semi-llenas (en azul en Fig. 14) las cuales son responsables de la mayoría de las propiedades electrónicas del grafeno [83].

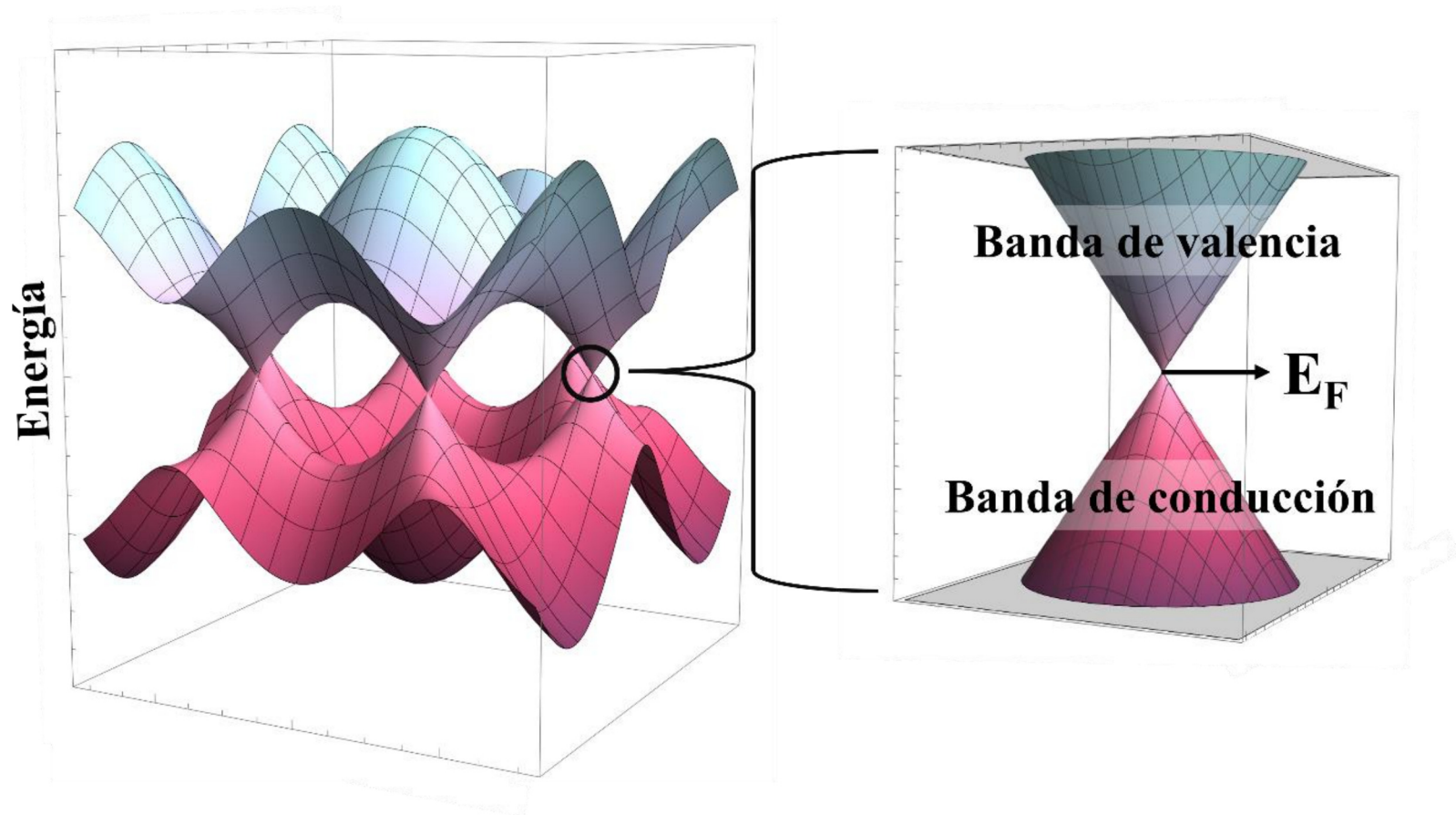


Figura 15: Estructura de bandas electrónicas y acercamiento del cono de Dirac que se obtiene en K o K' .

Su estructura de bandas puede ser calculada a partir de un Hamiltoniano de aproximación de enlace fuerte, considerando la estructura de panel de abeja como una estructura triangular con dos átomos por celda unitaria e interacciones entre los primeros y segundos átomos vecinos. Las bandas de energía derivadas de este Hamiltoniano son conocidas desde antes de la realización experimental del grafeno [84] y muestran que el grafeno es un semiconductor de gap cero ya que su banda de valencia (VB) y su banda de conducción (CB) se encuentran en el punto de Dirac (Fig. 15).

Otro resultado de esta estructura de bandas es la relación de dispersión lineal que se observa en las cercanías de los puntos de Dirac (Fig. 15). Estos conos de Dirac pueden ser modelados con una expansión del Hamiltoniano anterior en torno al punto K o K' del grafeno, obteniendo así un Hamiltoniano de Dirac y, por lo tanto, un comportamiento de cuasipartículas sin masa para los portadores de carga en el grafeno, es decir, estos portadores de carga (también llamados fermiones de Dirac) se mueven a una velocidad constante, la velocidad de Fermi (v_F), independientemente de su energía [83]. Esto ha sido observado experimentalmente usando técnicas como ARPES [85] y espectroscopia de efecto túnel (STS) [86].

Finalmente, otra de las principales propiedades por la que es conocido el grafeno es debido a su alta movilidad eléctrica [81], [87]. Esta movilidad tiene una débil dependencia en la temperatura por lo

que su principal limitación en términos de propiedades electrónicas son los defectos que pueda presentar el grafeno, cuya presencia depende fuertemente del método de síntesis utilizado [81].

1.2.2.1. Síntesis de grafeno

Al igual que con los TIs nanoestructurados, existen variados métodos para sintetizar grafeno. El desafío en este caso es la producción a gran escala de muestras con pocos defectos para su uso comercial o industrial.

La primera vez que el grafeno fue realizado experimentalmente fue usando la técnica de “cinta adhesiva” [57] a partir de grafito, aquí, se van separando lentamente las láminas de grafeno hasta que se llega a un grafeno monocapa. La gran desventaja de este método es el poco control en la morfología del grafeno obtenido y que solo se puede producir a pequeña escala por lo que no permite ser usado comercialmente.

Actualmente, la técnica más utilizada para sintetizar grafeno es la deposición química de vapor (CVD). Esta técnica es considerada una de las más prometedoras para sintetizar grafeno monocapa de alta calidad y a gran escala. La estructura general es la misma que para la síntesis CVD de TIs y se puede usar una gran variedad de precursores, tanto sólidos como líquidos y gaseosos, como fuente del carbono (Fig. 16). Debido a las altas temperaturas que se necesitan en este tipo de síntesis, esta puede ser asistida con el uso de plasma para poder ser realizada a menores temperaturas y así ser más eficiente [88].

Tanto el grafeno comercial [89] como el grafeno sintetizado en nuestro equipo [90] es sintetizado por CVD con precursor gaseoso. Ambas utilizan metano e hidrógeno como precursores y láminas de cobre como sustrato, llegando a temperaturas cercanas a los 1000 [°C] obteniendo así SLG.

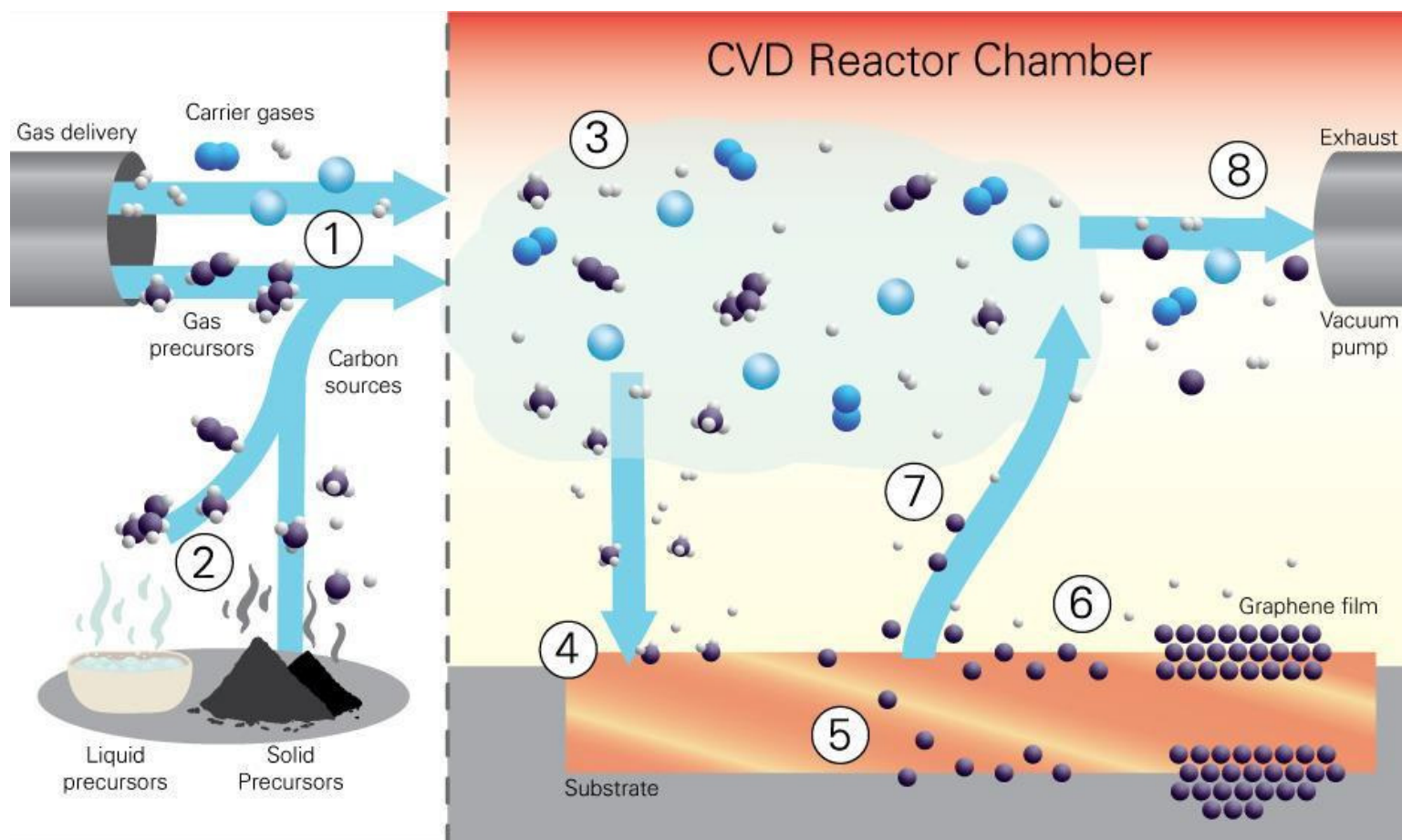


Figura 16: Diagrama de síntesis CVD de grafeno por distintos precursores en 8 pasos, (1) transporte de los reactivos por medio del gas transportador, (2) reacciones que evaporan el precursor (en caso de precursores no gaseosos), (3) difusión de las moléculas gaseosas, (4) absorción del precursor, (5) difusión del precursor en el sustrato, (6) nucleación y crecimiento del grafeno, (7) desorción de los productos y (8) remoción de los subproductos. Elaboración propia.

1.3. Heteroestructuras

Una heteroestructura es un sistema formado por la unión de dos o más materiales de estado sólido. La gran variedad de aplicaciones que presentan las han convertido en una de las bases de la tecnología moderna de semiconductores [56]. Por lo mismo, existe un gran interés en estudiar estos sistemas y observar los nuevos fenómenos emergentes que puedan presentar. Además, esta ingeniería de los materiales permite agregar un nuevo grado de libertad para controlar las propiedades ya presentes en cada uno de los materiales por separado.

Para el caso de los TIs, se han realizado varios estudios enfocados en las heteroestructuras de estos con distintos materiales. Una gran parte de los estudios se ha enfocado en la interfaz entre TIs y aislantes ferromagnéticos o superconductores [91]. Por ejemplo, se ha propuesto el uso de heteroestructuras de TIs con ferromagnetos en dispositivos magnéticos con control eléctrico [92] o fotodetectores de longitud de onda larga [93]. Las heteroestructuras de TIs con superconductores han sido propuestas como un sistema posible para observar fermiones de Majorana [94], [95], [96].

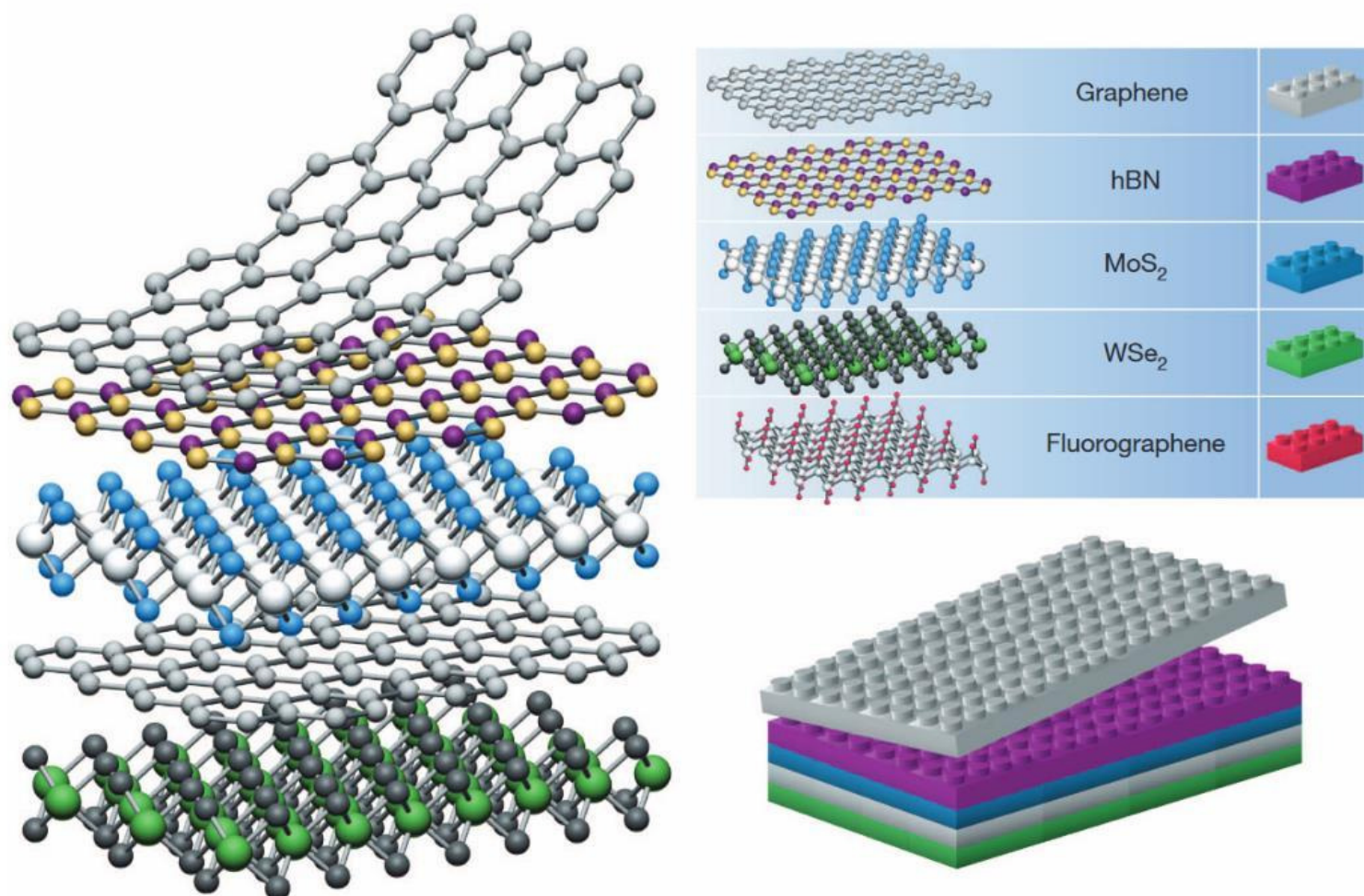


Figura 17: Diagrama de "bloques" de materiales de van der Waals para la construcción de heteroestructuras. [97]

También se ha estudiado la unión de TIs con materiales bidimensionales en la forma de heteroestructuras de van der Waals [98]–[100]. Estas heteroestructuras han aparecido recientemente con la popularidad que el grafeno trajo a los materiales bidimensionales. Realizar heteroestructuras de van der Waals experimentalmente tiene un principio básico simple, ilustrado en Fig. 17, combinar dos o más materiales 2D poniendo uno sobre el otro, de esta forma se obtiene un material artificial ensamblado como una pila de bloques con enlaces covalentes fuertes que mantienen la estabilidad de los cristales y enlaces de van der Waals, relativamente débiles, en las interfaces de los materiales para mantener la heteroestructura unida [97].

Diversos materiales 2D han sido combinados con TIs formando estas heteroestructuras de van der Waals. Entre estas se pueden destacar, las heteroestructuras de TI con grafeno (TI/grafeno), que han sido propuestas principalmente para aumentar el acoplamiento espín-orbita (SOC) en el grafeno [101] y las heteroestructuras de TIs con otros TIs, que buscan observar efectos debido a la deformación o tensión en la interfaz entre ambos materiales [102], [103]. Esta tensión es otro aspecto importante del interés por estudiar heteroestructuras, debido al desfase en los parámetros de red que exista entre los materiales se obtendrá deformación en la interfaz, la que eventualmente será liberada dentro del sistema [102]

1.3.1. Heteroestructuras de TI/grafeno

Como se mencionó con anterioridad, existe un gran interés en estudiar heteroestructuras debido a las nuevas propiedades que emergen en estos sistemas, específicamente para los TIs, una de las heteroestructuras más investigadas son las de TI/grafeno. Esto principalmente debido a que la primera descripción del QSHE fue realizada en grafeno, sin embargo, debido al bajo SOC en este material esto no ha podido ser observado experimentalmente. Ahora, el efecto de proximidad de un TI con grafeno ha predicho un aumento en el SOC de este último [101], creando así la posibilidad de tener un nuevo sistema 2D con texturas de espín no triviales y una alta movilidad eléctrica a temperatura ambiente.

Se han realizado varios estudios que pronostican las nuevas propiedades de estos sistemas, por ejemplo, utilizando teoría del funcional de la densidad (DFT) se ha confirmado este aumento del SOC, el cual puede ser sintonizado variando la rotación relativa entre la red del grafeno y la red del TI [101] o utilizando un voltaje de puerta [23], también se espera la observación experimental del QSHE en grafeno gracias a este aumento del SOC [104]. Además, se observa la inducción del efecto Rashba en los TIs [105], [100], la aparición de un gap de energía en el grafeno dependiente de la separación entre el grafeno y el TI [106], [107] y la aparición de bandas de fermiones “pesados” [98] y de modos plasmónicos [108] en estas heteroestructuras.

Con respecto a la tensión en la interfaz de los materiales, para nanoestructuras crecidas epitaxialmente sobre grafeno, existe un desajuste de red de 2.7% para Bi_2Te_3 [109] y 4% para Sb_2Te_3 [110] al crecer sobre este sustrato, lo que provoca una deformación en el plano de la interfaz. Se ha reportado que la introducción de tensión en los TIs puede inducir superconductividad [111] y singularidades de van Hove [112].

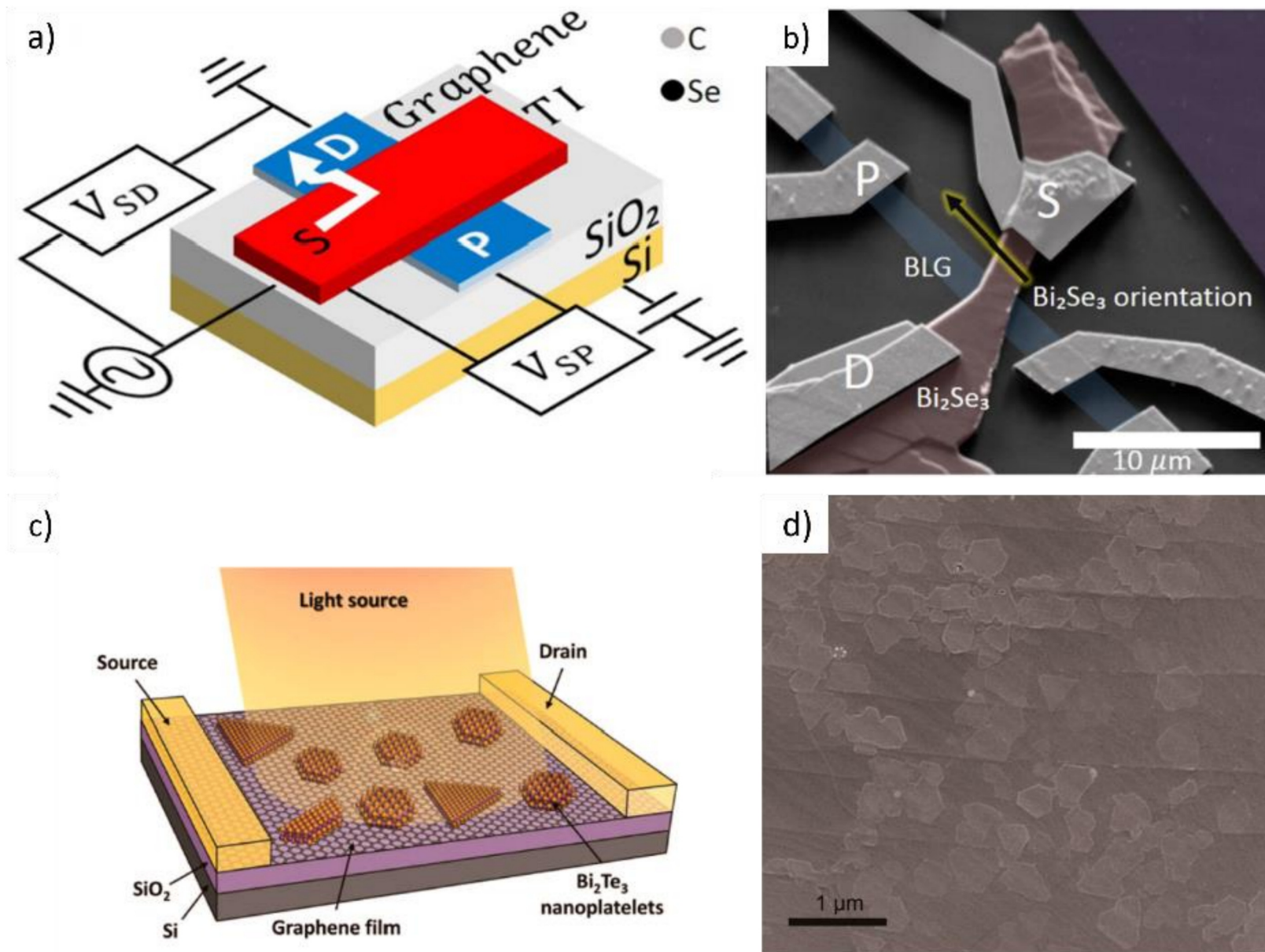


Figura 18: a) Esquema de la configuración de mediciones para b) una heteroestructura que consiste en una hojuela de Bi_2Se_3 y grafeno bicapa. [113] c) Esquema del dispositivo fototransistor formado por d) una heteroestructura de NPs de Bi_2Te_3 y grafeno. Nótese la percolación de las nanoestructuras. [109]

Experimentalmente se han fabricado heteroestructuras de grafeno con Bi_2Se_3 (Fig. 18 a y b)[80], [114], Bi_2Te_3 (Fig. 18 c y d)[109] y Sb_2Te_3 [53]. A pesar de esto y que los cálculos mencionados anteriormente se han realizado para la familia entera de calcogenuros de bismuto y antimonio, gran parte de los estudios experimentales se han enfocado en heteroestructuras de Bi_2Se_3 con grafeno. En estos sistemas se han realizado estudios de transporte eléctrico [115], [113], transporte magnético [116] y de la estructura de bandas utilizando ARPES [117], [118].

También se han realizado estudios de la estructura de bandas usando STS, sin embargo, estos se han realizado en láminas delgadas (Fig. 19 b) [53], [99] para el caso del Sb_2Te_3 . En estos estudios se observó la aparición de defectos en el material que provocan el dopaje p característico de este y se propusieron dopajes externos, como la síntesis sobre grafeno, para compensar este dopaje p. En el caso del Bi_2Te_3 , no se han realizado este tipo de estudios para esta configuración de nanoestructuras sobre grafeno, habiendo en cambio, estudios sobre cristales en bulto [119] o nanoestructuras sobre

HOPG (Fig. 19 a) [48]. De los estudios en cristales en bulto se pudieron reconocer los defectos que provocan el dopaje n característico de este material. Los estudios realizados sobre HOPG, muestran el dopaje n característico que presenta el Bi_2Te_3 , junto con una dependencia entre este dopaje n y el espesor de los NPs, motivando así este trabajo.

Esto nos confirma la falta de estudios experimentales para heteroestructuras de grafeno con nanoestructuras de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 y de estudios de la estructura de bandas con otras técnicas experimentales, como STS, que suplan las limitaciones de ARPES, es decir, que se pueda obtener información del material con resolución espacial a escala atómica y en el espacio real [120].

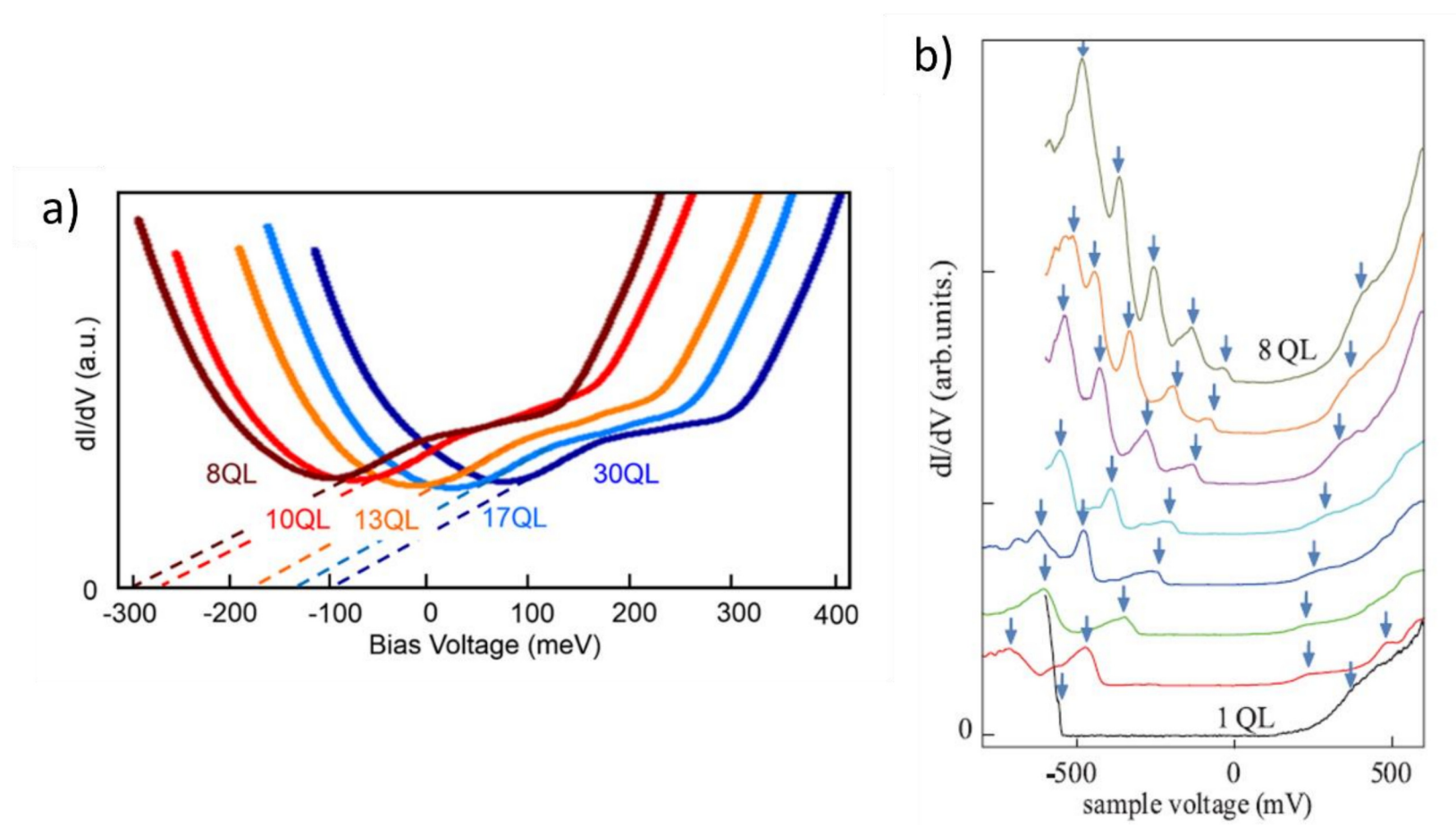


Figura 19: a) Espectros representativos para NPs de Bi_2Te_3 de diferentes espesores [48]. b) Espectros dI/dV de láminas delgadas de Sb_2Te_3 de 1 a 8 QL [53]

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de una metodología de síntesis por método VS de los aislantes topológicos nanoestructurados Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 sobre grafeno monocapa. Esto, con el fin de ser usados para investigaciones de los estados electrónicos de superficie, dependientes del espesor, junto con los efectos de proximidad que se producen entre estos dos materiales de baja dimensionalidad. En esta sección se presenta la metodología seguida para alcanzar estos objetivos junto con las técnicas experimentales usadas.

2.1. Técnicas experimentales

2.1.1. Microscopía óptica y espectroscopia Raman

Al ser nanoestructuras las requeridas para este estudio, no se puede determinar a simple vista si se obtienen NPs en las muestras, por lo que es necesario usar microscopia óptica o de campo claro para determinar si la síntesis fue exitosa. Mediante microscopía óptica además se puede usar el color de los NPs para estimar su espesor [121] y poder determinar rápidamente si los NPs obtenidos presentan una variedad de espesores que podrían encontrarse en el rango espesor y densidad deseada. Con esto nos referimos a un rango de espesor entre 5 y 30 [nm] que permita favorecer efectos superficiales asociados a la baja dimensionalidad del sistema, y que se encuentran separados el uno del otro, para ser estudiados como NPs individuales. De esta forma, no se realizaron caracterizaciones más extensivas a muestras no ideales. También se pueden obtener imágenes de microscopía de campo oscuro la cual ilumina los bordes mostrando con alto contraste la forma triangular o hexagonal característica de la orientación cristalina correspondiente al crecimiento epitaxial de los NPs deseados.

Junto con microscopía óptica se puede realizar espectroscopia Raman a los nanoplatos que presenten un color y morfología deseados. En esta técnica, basada en la dispersión inelástica de fonones, llamada dispersión Raman, la muestra es iluminada con un láser de luz monocromática y la luz reflejada a diferentes longitudes de onda es recolectada en el espectro Raman, lo que determina el modo vibracional de las moléculas que componen la muestra, permitiendo su identificación.

Cuando la luz incidente interactúa con las moléculas de la muestra se obtienen tres tipos de dispersión (Fig. 20), en la primera, la dispersión de Rayleigh, la molécula es excitada a un estado virtual, pero

vuelve a su nivel energético inicial por lo que la radiación que dispersa tiene la misma longitud de onda y frecuencia. En cambio, en la dispersión Stokes y Anti-Stokes las moléculas se relajan a un nivel de energía mayor o menor, respectivamente, al que se encontraban inicialmente, obteniéndose así una diferencia de energía y por lo tanto una diferencia en la longitud de onda de la onda incidente y la dispersada.

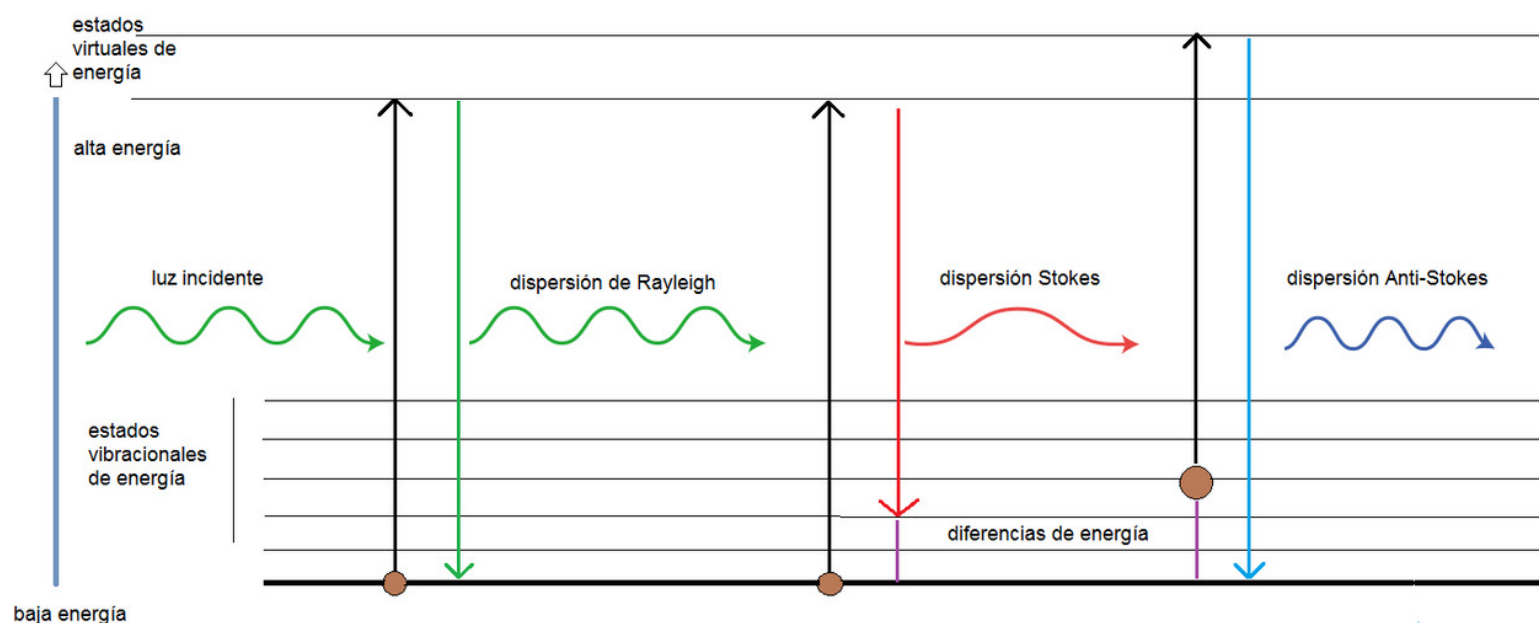


Figura 20: Dispersiones producto de un rayo de luz incidente [122].

Con esta técnica se puede obtener información de la estructura química, incluyendo dopantes [123] u oxidación en las nanoestructuras [124], de la calidad cristalina de los materiales sintetizados [125] o de otros efectos presentes, como, por ejemplo, tensión en los NPs generada por la interacción con el sustrato [80]. Las caracterizaciones realizadas con esta técnica en este trabajo fueron obtenidas mediante un equipo Raman de 532 [nm] InVia marca Renishaw con una resolución espacial de 1-2 [μm].

2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS)

Este tipo de microscopía usa electrones en vez de luz para formar la imagen, aquí se aplica un haz de electrones a la muestra, los cuales son acelerados por medio de una diferencia de potencial y enfocados a través de una combinación de lentes condensadores y aperturas, como se ilustra en Fig. 21. Una vez que el haz de electrones hace contacto con la muestra, esta emite electrones (retrodispersados y secundarios) y rayos X, debido a las interacciones resultantes entre el haz

incidente y los átomos de la muestra. Luego, varios detectores recogen estos electrones y rayos X para formar la imagen. La resolución máxima que esta técnica puede obtener es entre los 1-20 [nm].

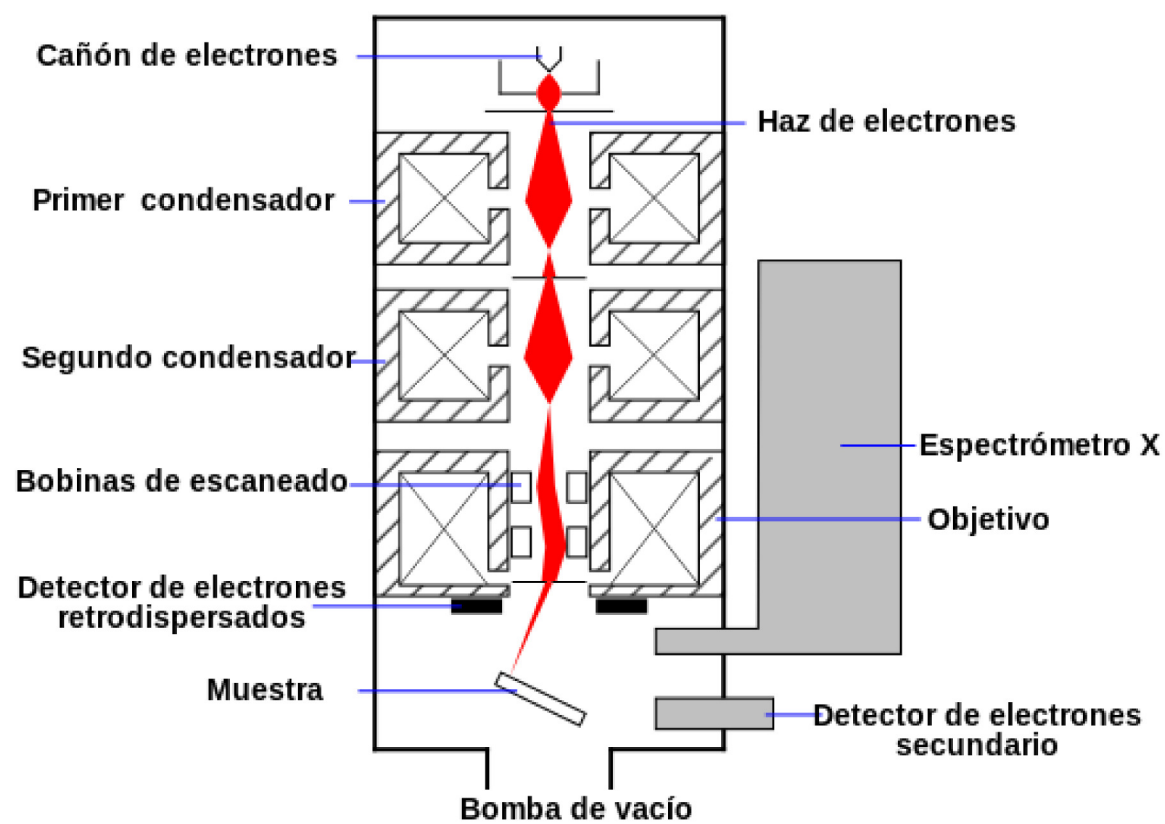


Figura 21: Diagrama esquemático de la técnica de microscopía de barrido electrónico (SEM) [126].

Junto con esta técnica se puede realizar EDS, donde un detector es usado para identificar los rayos X provenientes de la muestra y que son característicos de los elementos químicos que la componen. La intensidad de esta señal para determinar la concentración de cada elemento en la muestra, de manera que permite confirmar la composición química de los materiales que se están sintetizando. Cabe destacar que, para nuestras muestras, al usar esta técnica es difícil obtener resultados conclusivos debido a la baja sensibilidad de la técnica a señales débiles, como las de nuestras muestras que poseen espesores nanométricos. Para las imágenes SEM y EDS de este trabajo se utilizaron dos equipos, uno ESEM Thermo Scientific, Quattro S con una resolución de 0,8-3 [nm] y otro Zeiss EVO MA10 con una resolución de 3-4,5 [nm].

2.1.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

A diferencia de las técnicas de microscopía mencionadas anteriormente, AFM permite medir el espesor de las muestras junto con la visión en el plano X-Y, por lo que en esta tesis se utiliza principalmente para confirmar el espesor nanométrico de los NPs obtenidos. En AFM, se obtiene la topografía de la muestra a través de un cantiléver flexible unido a una punta muy fina (Fig. 22) que escanea la muestra línea por línea, detectando la fuerza entre la muestra y la punta, y usando esta señal para formar una imagen que contiene información topográfica de la muestra.

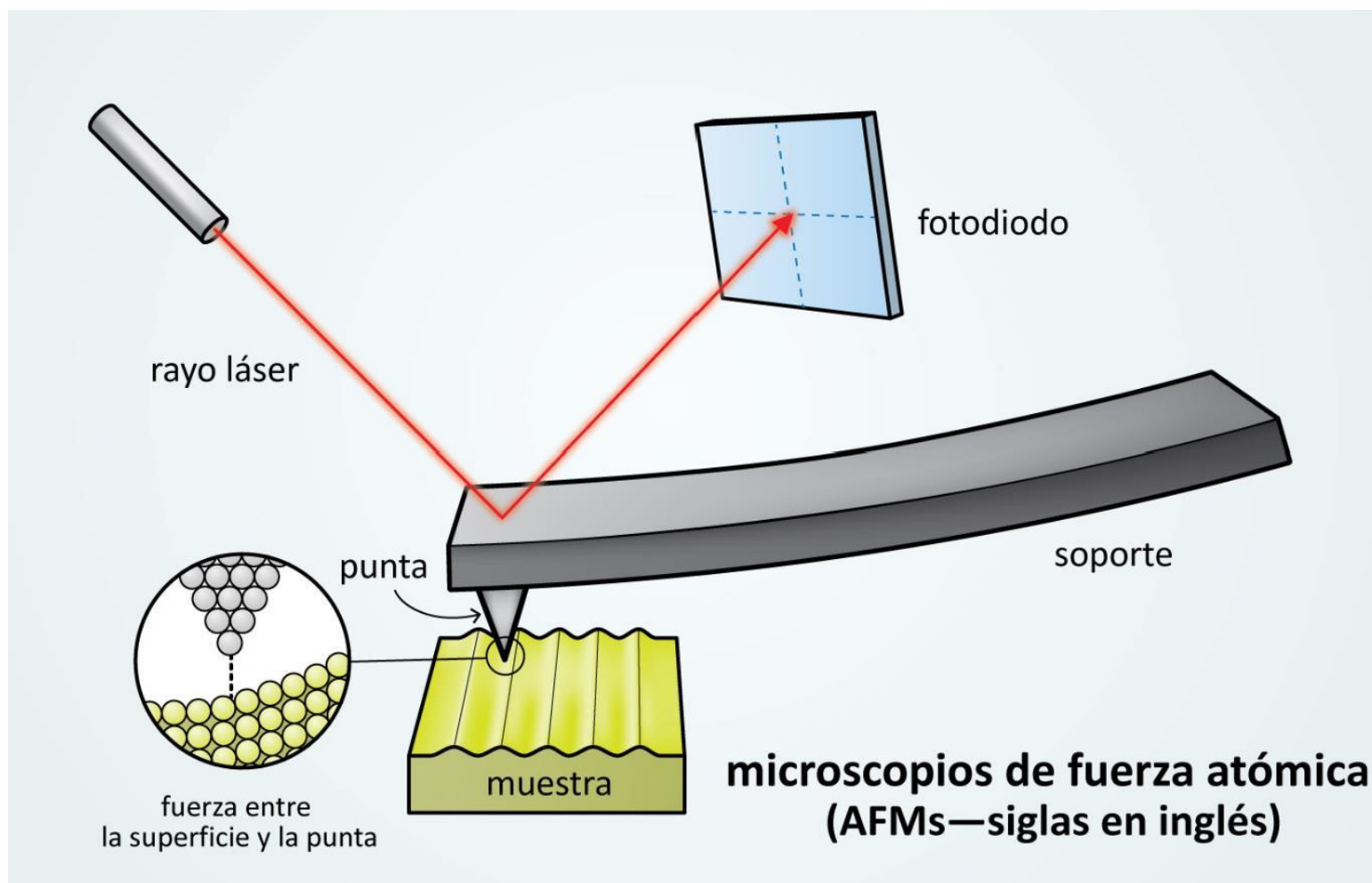


Figura 22: Diagrama esquemático de la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) [127].

Esta técnica puede funcionar en distintos modos: i) contacto, donde la punta es arrastrada por la muestra y la imagen se crea según la deflexión del cantiléver o con la señal requerida para mantener el cantiléver a una posición constante, ii) tapping, donde la punta se mantiene vibrando en una frecuencia de resonancia y las fuerzas que se producen cuando la punta se acerca o hace contacto con la muestra provocan un cambio en esta vibración, lo que se usa para reconstruir la imagen o iii) no contacto, similar al método de tapping, solo que la punta nunca hace contacto con la muestra y debe mantenerse a una distancia de la muestra, tal que no haga contacto con ella pero sienta las fuerzas interatómicas entre la punta y la muestra. Debido a las uniones de van der Waals entre las QLs de estos materiales que permiten la síntesis por exfoliación, en estas muestras no se usa el método de

contacto, ya que podrían dañar los NPs. Para este trabajo se utilizaron dos equipos de AFM, uno Jupiter XR y uno Bruker Dimension Icon.

2.1.4. Microscopía de efecto túnel (STM) y espectroscopia de efecto túnel (STS)

La microscopía de efecto túnel consiste en utilizar la corriente túnel como sonda de muestreo para obtener información topográfica o espectroscópica. Un STM utiliza una punta conductora extremadamente fina para escanear la superficie de la muestra. Esta punta está unida a un piezoeléctrico que controla la altura de la punta y es acercada a la muestra mientras se aplica una diferencia de voltaje entre la muestra y la punta para obtener una corriente túnel (Fig. 23). Al igual que en AFM la punta escanea la muestra línea por línea y se monitorean las señales a partir de las cuales se obtendrá la imagen o gráfico.

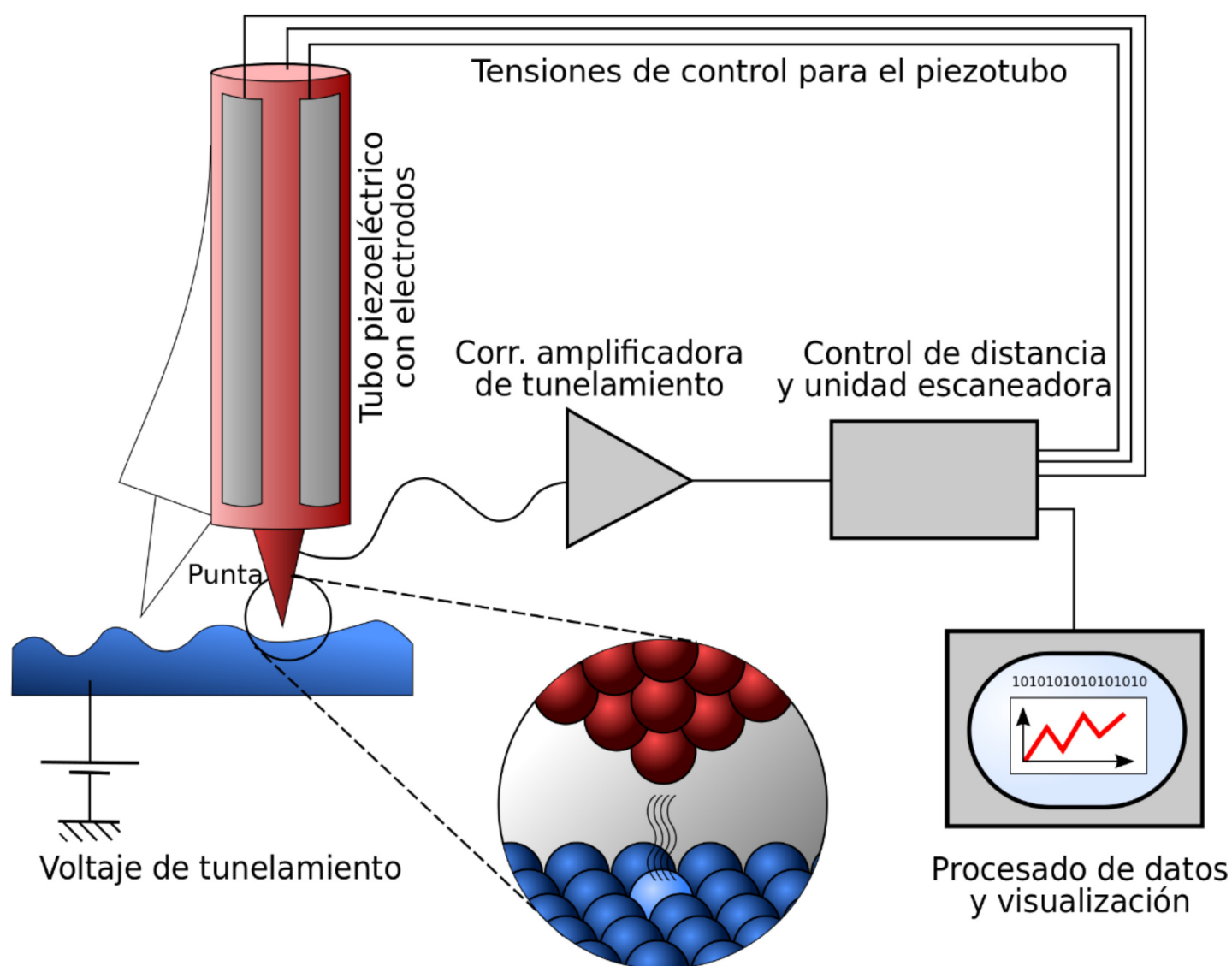


Figura 23: Diagrama esquemático de la técnica de microscopía de barrido túnel (STM) [128].

El mecanismo detrás del funcionamiento de esta técnica es un resultado de la mecánica cuántica y está asociado al efecto túnel producido a través de una barrera de potencial [129]. Si se considera un electrón y una barrera de potencial unidimensional, la función de onda de este electrón cumple la ecuación de Schrödinger,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z)$$

Con una barrera de potencial constante (Fig. 24), la solución para la energía clásicamente permitida es,

$$\psi(z) = \psi(0)e^{\pm ikz} \quad \text{con} \quad k = \frac{\sqrt{2m(E - U)}}{\hbar}$$

Ahora, la solución para la energía clásicamente prohibida es,

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-kz} \quad \text{con} \quad k = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}$$

En este caso, a diferencia de la mecánica clásica, la densidad de probabilidad de observar un electrón es proporcional a $|\psi(0)|^2 e^{-2kz}$, la cual tiene un valor no cero y por lo tanto la probabilidad de que el electrón penetre a través de la barrera de potencial es distinta a cero, en Fig 24 se muestra como un electrón penetra en una barrera de potencial.

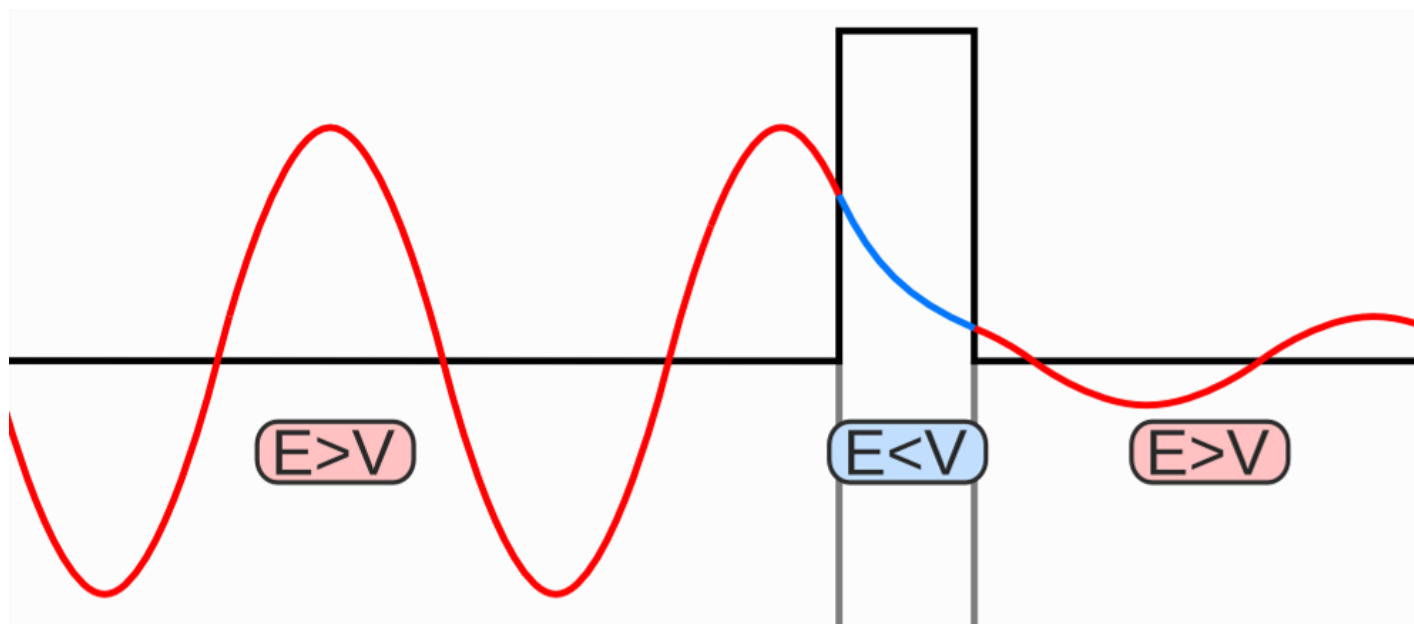


Figura 24: Función de onda penetrando en una barrera de potencial [130].

Esta técnica permite obtener tanto información topográfica de la muestra como información respecto de sus estados electrónicos locales. Para la obtención de imágenes topográficas se mantiene la diferencia de voltaje constante y se puede fijar la altura y monitorear la corriente de túnel o viceversa.

La espectroscopía de efecto túnel (STS) en tanto se puede realizar en conjunto con las imágenes topográficas. Aquí, la punta se detiene en cada punto y manteniendo la altura se realiza un barrido con diferentes voltajes y se monitorea la corriente de túnel. De esta manera se obtiene una curva de corriente versus voltaje para punto de la muestra, de lo cual se puede reconstruir los estados electrónicos locales (LDOS) de esta. Esta reconstrucción (Fig. 25) se puede realizar debido a que la corriente medida es proporcional a la integral de los estados electrónicos locales tal que,

$$I_t \propto N_t \int_0^{eV_{bias}} N_s(E) dE$$

Donde $N_s(E)$ son los LDOS de la muestra, por lo tanto, si uno grafica la variación de la corriente con respecto al voltaje, se encuentra que esta relación es proporcional a los LDOS de la muestra, es decir,

$$\frac{dI_t}{dV}(V_{bias}) \propto N_s(eV_{bias})$$

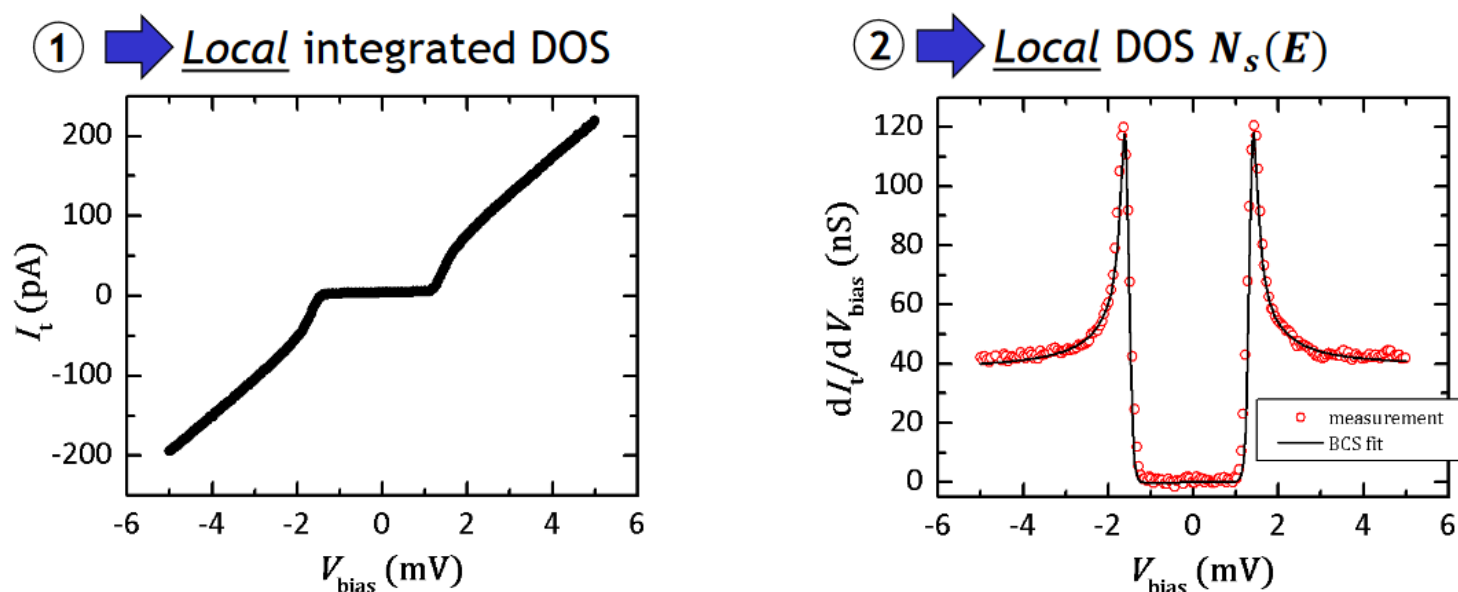


Figura 25: Diagrama de la reconstrucción de la densidad de estados electrónicos locales (LDOS), por medio de espectroscopía de barrido túnel (STS) [131].

Para los análisis STM y STS mostrados en esta tesis se utilizó un equipo OMICRON LT-STM, el que fue usado a temperatura de 70K (nitrógeno líquido).

2.2. Métodos

2.2.1. Síntesis sobre SiO₂

Para realizar la síntesis de las nanoestructuras de TIs sobre grafeno monocapa primero se requirió sintonizar los parámetros de crecimiento de las nanoestructuras de Bi₂Te₃ y Sb₂Te₃ sobre silicio, esto debido a la accesibilidad de este material en comparación al grafeno monocapa. Esta primera aproximación nos permitió una sintonización gruesa de los parámetros, para luego proseguir con la sintonización fina, ya sobre grafeno monocapa. Para esta síntesis se utilizó el método VS en un horno horizontal de dos zonas dado los antecedentes previos reportados a través de esta vía de síntesis [76]. En Fig. 25 se muestran imágenes del sistema utilizado con los equipos y las partes principales del horno rotuladas. Junto con el horno, se encuentran: i) el controlador de gases que regula el flujo de Ar utilizado antes y durante la síntesis y ii) el medidor de presión y iii) la bomba de vacío que se utilizan para realizar vacío y monitorear los niveles alcanzados de este. Dentro del horno se encuentra el tubo de cuarzo con su entrada de gas, la cual está conectada al controlador de gases y la salida de gas que se encuentra conectada al medidor de presión y bomba de vacío. Además, el horno se divide en dos zonas (zona 1 y zona 2) de temperatura regulables de forma independiente, aunque en este trabajo se utiliza la misma temperatura para ambas, de estas, la zona 2 es la que es utilizada para poner los polvos y las muestras.

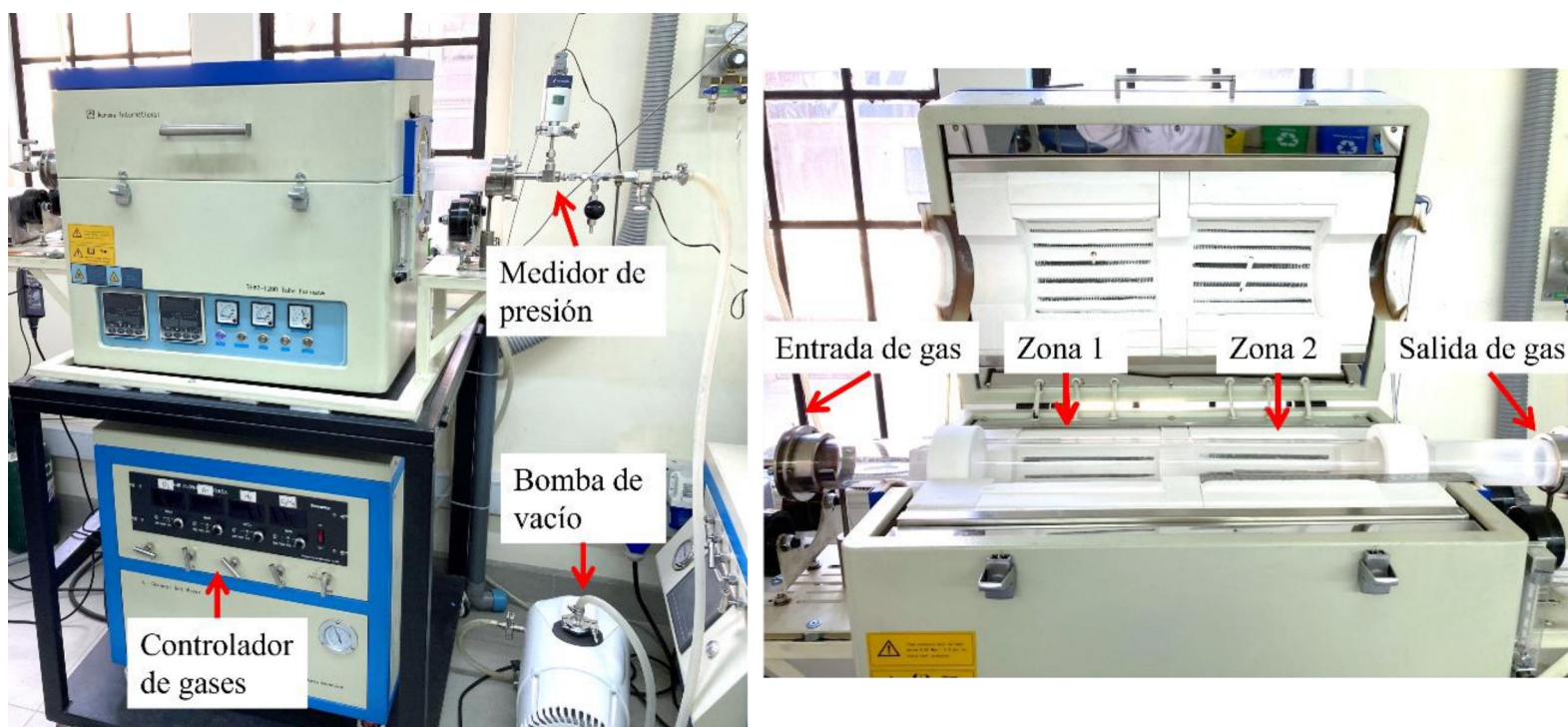


Figura 26: Fotografías del horno y la configuración utilizada para la síntesis de NPs

La estructura general de cada crecimiento consiste en primero preparar los sustratos. Para esto se cortan trozos de $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ de dióxido de silicio (Silicon Prime Wafer, Oxide Thickness: 285 nm, N-doped), los cuales son limpiados con dos baños ultrasónicos, uno en acetona y uno en isopropanol, ambos durante diez minutos y finalmente son secados con nitrógeno. Se continúa con la molienda de los polvos correspondientes, la cual se realiza puesto que los materiales vienen en forma de cristal en bulto (Bismuth(III) telluride, Vacuum Deposition Grade, 99.999% (metals basis) y Antimony(III) telluride, 99.999% (metals basis)). Estos polvos ya mezclados son puestos a la mitad de la zona 2 del horno (TFM2-1200 Across International) sobre una placa de cuarzo. Luego los sustratos son ubicados después, a una cierta distancia de los polvos, en dirección de la salida del horno.

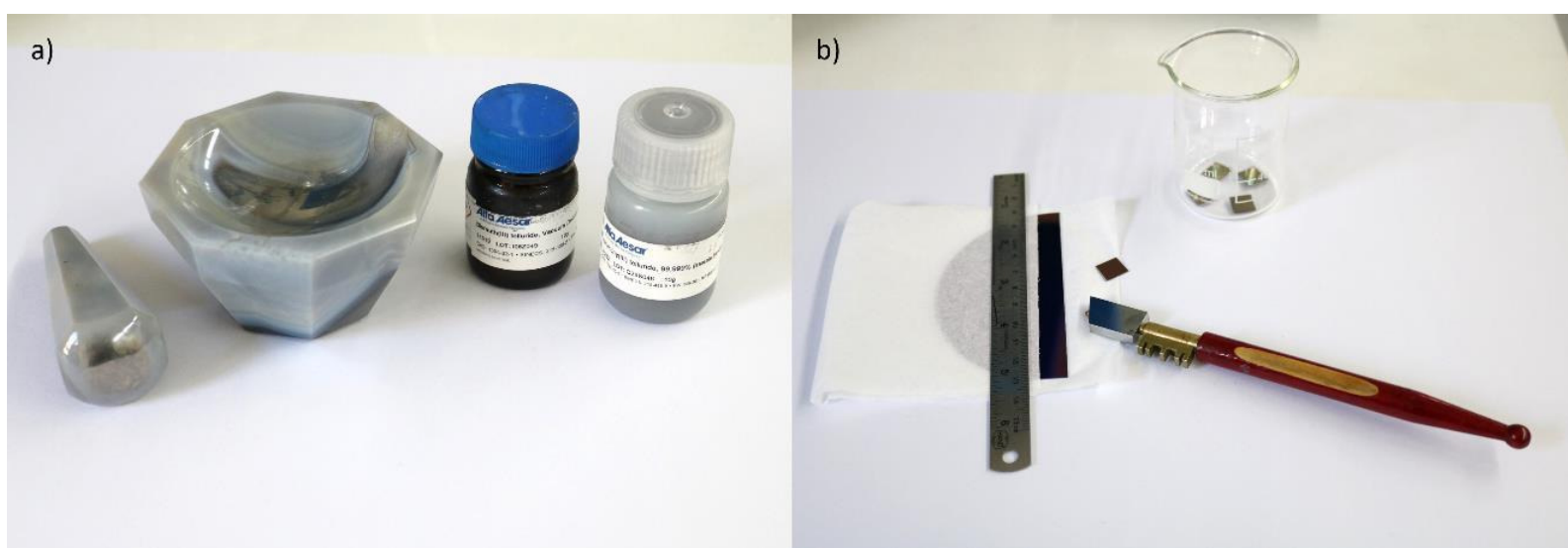


Figura 27: a) Mortero de ágata utilizado para moler los polvos de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 . b) Placa de SiO_2 y corta vidrio utilizado.

Ya con los polvos y sustratos en el horno, ambos en la zona 2 del horno como se observa en Fig. 27, este se cierra y se realiza vacío durante treinta minutos para llegar a una presión inicial de 0,3 [torr]. Posteriormente se realiza una purga con Ar ultrapuro de 300 [sccm] por 10 [min] para eliminar el aire que pueda quedar en el tubo. Finalmente, se fija el flujo de Ar para el crecimiento y se da inicio a este proceso. Una vez terminado el crecimiento se deja enfriar naturalmente, manteniendo el flujo de Ar y la presión.

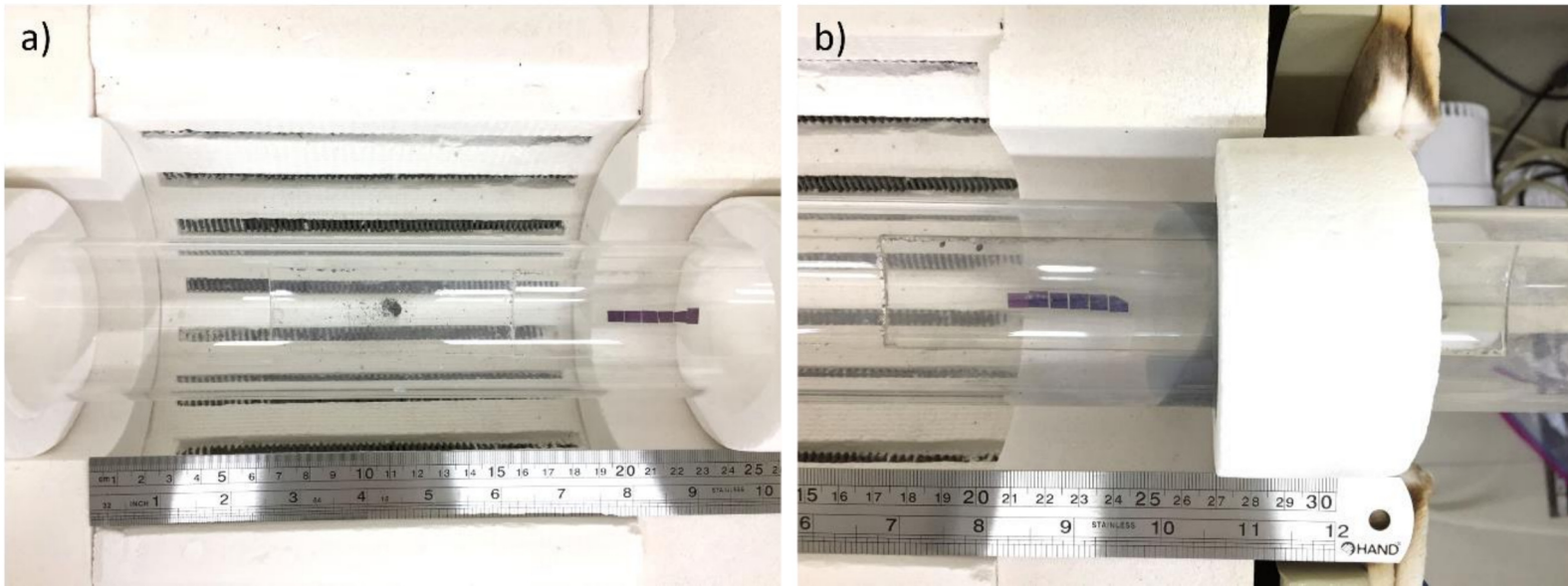


Figura 28: a) Polvos y b) sustratos dentro del horno.

Los parámetros de crecimiento a sintonizar para esta síntesis son la temperatura en la zona de los polvos precursores (T_p), la temperatura del sustrato, registrada a través de la distancia de los sustratos con los polvos (d), el flujo de argón y el tiempo de crecimiento (t). El control de los parámetros T_p y t se realizó programando el horno según la rampa de temperaturas ilustrada en la Fig. 28. El flujo de Ar se fijaba con el controlador de gases y la distancia d , al colocar los sustratos en el horno (Fig. 27 b).

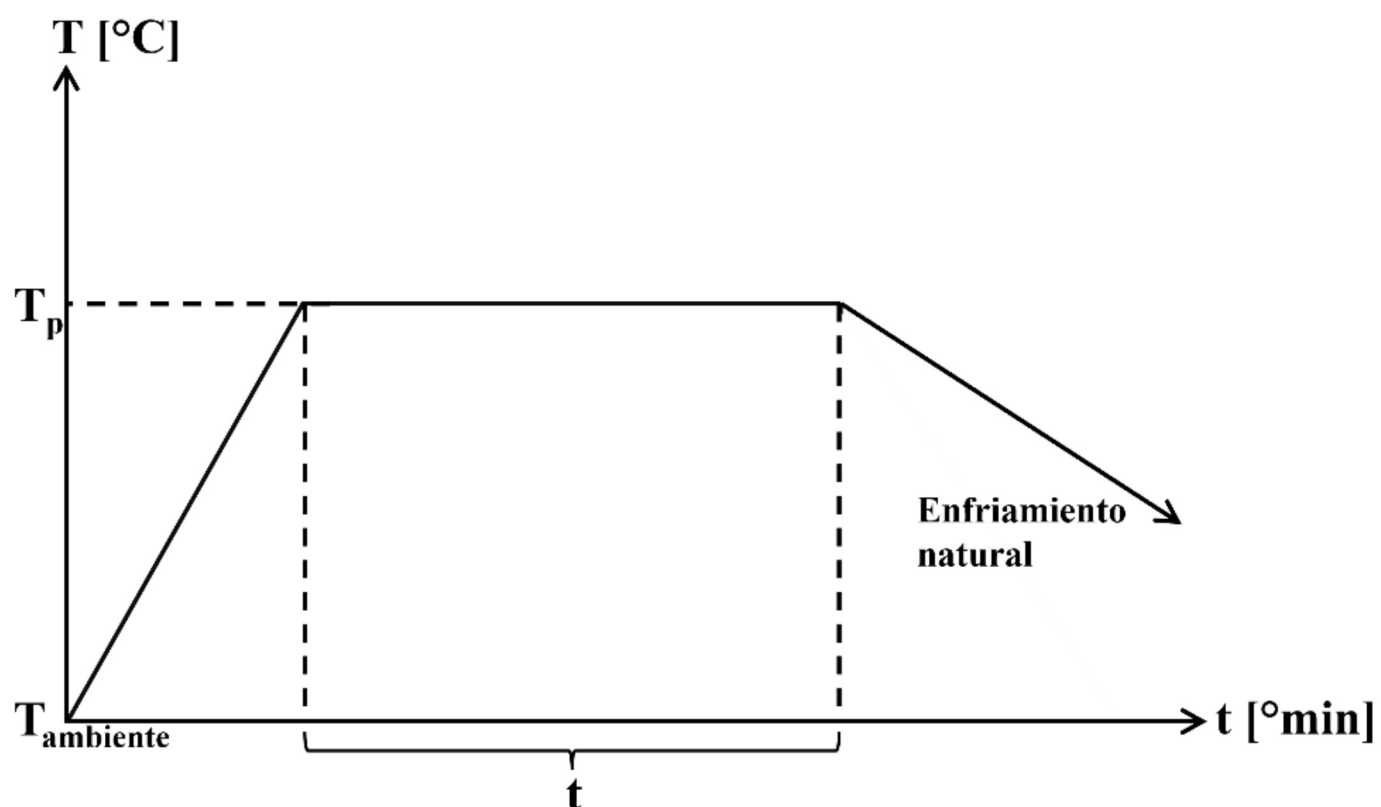


Figura 29: Rampa de temperatura versus tiempo empleada en el horno horizontal de dos zonas para el crecimiento de las nanoestructuras.

En función de utilizar nuestras muestras para investigaciones de los estados electrónicos de superficie, dependientes del espesor, se busca que: i) los TIs nanoestructurados tengan forma de nanoplate (NP) triangular o hexagonal, que es consistente con la orientación cristalina característica del crecimiento epitaxial del Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 , ii) que estos NPs presenten variados espesores en el rango de los 5-30 [nm] para favorecer la manifestación de los estados superficiales aislantes topológicos y para facilitar efectos de confinamiento que aparecen en materiales de baja dimensionalidad, iii) y con una alta densidad de NPs de variados espesores que se encuentren separados uno de otro para realizar los estudios de los estados electrónicos locales de NPs en función del espesor sin tener contribuciones de varias nanoestructuras.

Los NPs presentan una dimensión lateral del orden de las micras por lo que estos pueden ser observados con microscopía óptica. Por esto la primera caracterización a realizar tras cada síntesis es la observación de las muestras por microscopía óptica para ver si cumplen las características morfológicas y de espesor mencionadas. Junto con esto, se realiza espectroscopia Raman para confirmar los modos vibracionales presentes y, a la vez, la composición química de los NPs, junto con obtener información sobre la calidad cristalina de los NPs y posibles tensiones en los NPs producto de la interacción con el sustrato.

Con esto, se fueron ajustando los parámetros de crecimiento realizando variaciones en cada síntesis para ver cómo estas afectaban la morfología de los NPs obtenidos. Luego, a las muestras que cumplían las características buscadas se les realizó análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) ya que al tener una mayor resolución que la microscopía óptica permite observar la morfología de NPs demasiado pequeños o delgados para esta última. También se realizó fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) para confirmar la homogeneidad en la composición química de los NPs.

2.2.2. Síntesis de NPs sobre grafeno monocapa

Ya con los parámetros sintonizados y con los resultados del efecto de cada parámetro de crecimiento en la morfología de los NPs se empezó la síntesis sobre grafeno monocapa, usando como punto inicial, los parámetros de crecimiento encontrados para la síntesis sobre silicio.

Primero, se realiza la transferencia de grafeno del cobre en el que se sintetiza a los trozos de SiO_2 . El grafeno, que se encuentra sobre una lámina de cobre, se protege con una capa de polimetilmetacrilato (PMMA) para luego ser pasado por una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 65% que disuelve el PMMA que se haya depositado en la parte inferior del cobre. Luego se deja en una solución de

persulfato de amonio 0.1M $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, la cual elimina la lámina de cobre. Ahora, el grafeno con el PMMA es “pescado” (fishing en inglés) con los trozos de SiO_2 previamente limpios y se deja secar antes de realizar la remoción del PMMA (Fig. 31).

Para la remoción del PMMA se probaron distintos métodos para obtener el grafeno más limpio y menos dañado posible, para evitar que las zonas con PMMA u hoyos en el grafeno interfirieran durante las futuras mediciones STS, al ser zonas sin conducción. Como se ilustra en Fig. 30, los tres métodos utilizados fueron: i) método placa calefactora, en el cual los trozos de SiO_2 con PMMA eran puestos sobre una placa calefactora a 480-500 °C para la evaporación del PMMA y posteriormente se termina de remover con baños de acetona e isopropanol, ii) método químico, en el que los trozos de SiO_2 con PMMA son pasados por dos baños de acetona y tres de isopropanol y iii) método doble PMMA, donde se aplica una nueva capa de PMMA a la ya existente para relajarla y luego ambas capas son removidas por baños de acetona e isopropanol [132].

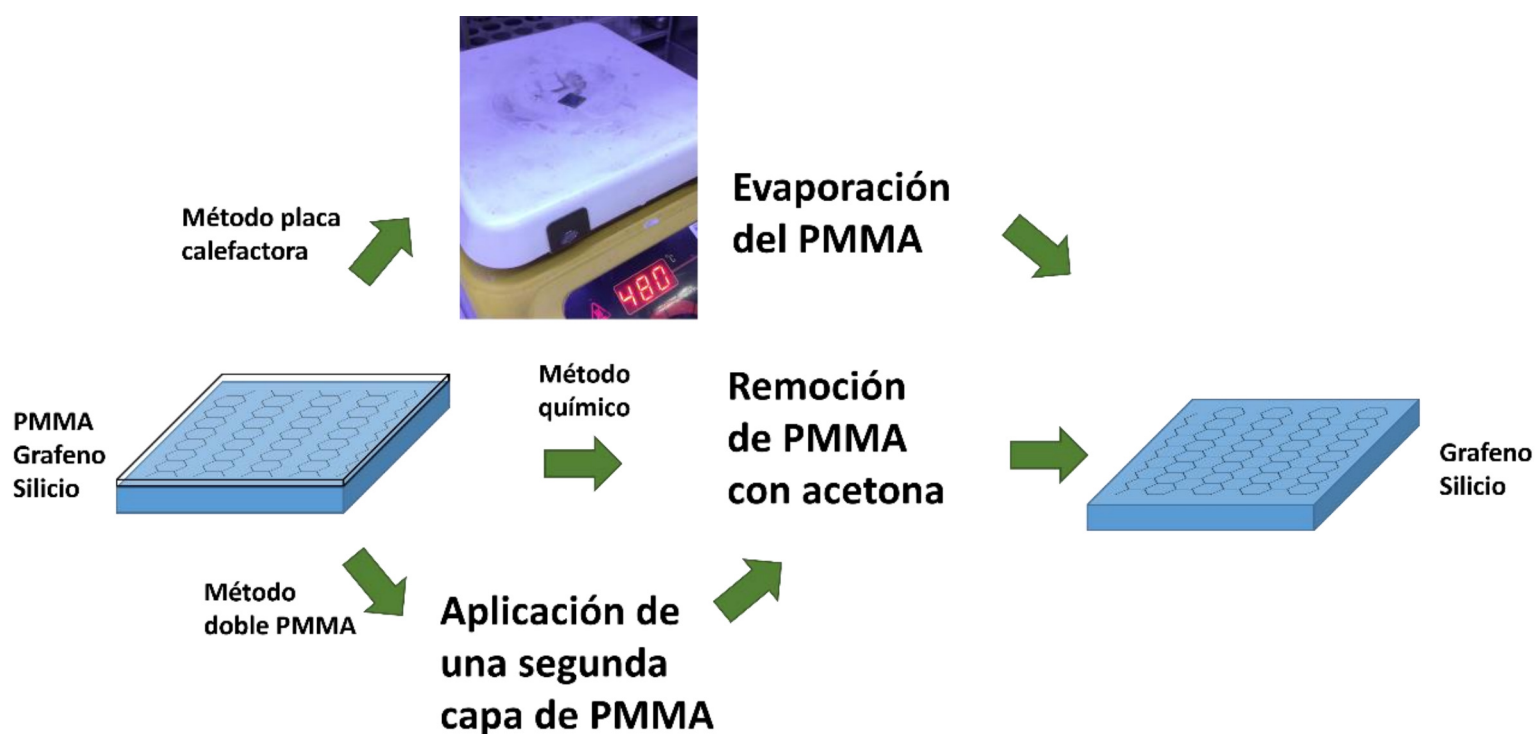


Figura 30: Diagrama de los distintos métodos probados para la remoción del PMMA.

Se encontró que la utilización de acetona e isopropanol daba los mejores resultados para nuestros intereses, es decir, presentaba una menor cantidad de agujeros, grietas y residuos de PMMA, en comparación con la utilización de la placa calefactora o el método de doble PMMA, por lo que este fue el método utilizado para la preparación de los sustratos grafeno monocapa. El proceso de transferencia completo, incluyendo la limpieza por método químico está ilustrado en la Fig. 31.

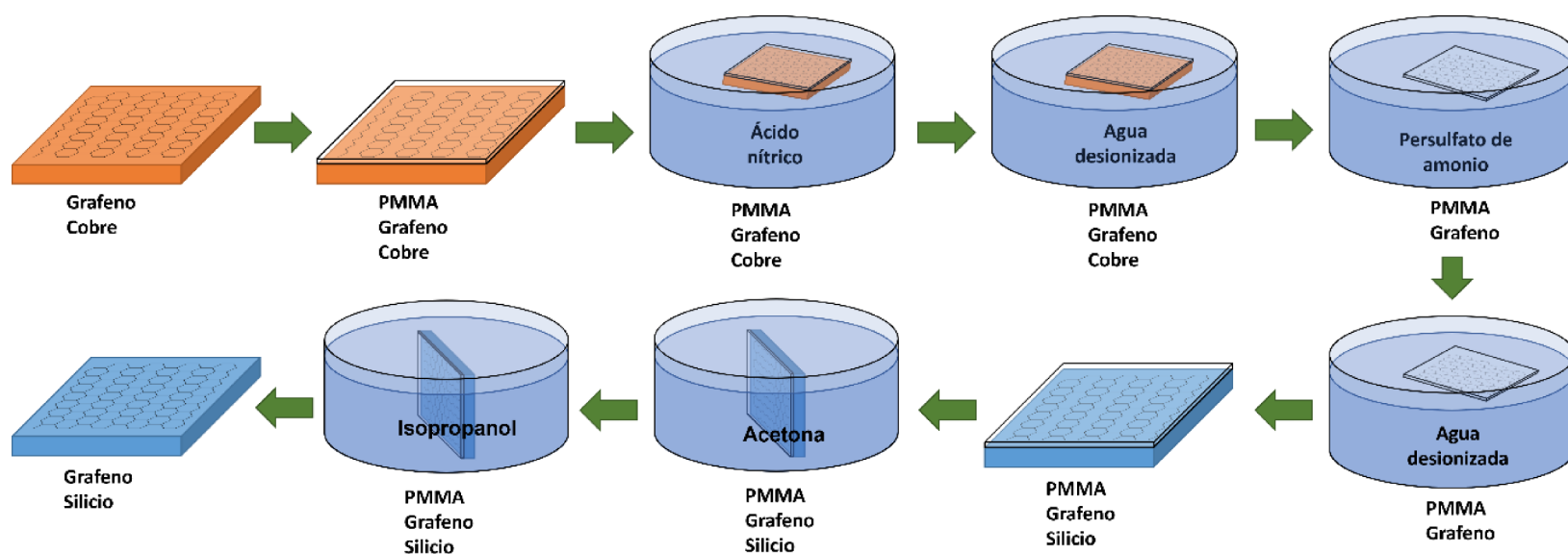


Figura 31: Diagrama de transferencia de grafeno.

Ya con los sustratos preparados, la síntesis se llevó a cabo de la misma forma que para la síntesis sobre silicio, utilizando como punto de partida para la sintonización de parámetros, lo que previamente se habían obtenido para la síntesis de TIs nanoestructurados sobre SiO_2 . Inicialmente también se realizaron las mismas caracterizaciones a estas muestras para sintonizar los parámetros de crecimiento, es decir, microscopía óptica y espectroscopia Raman de forma inicial para confirmar la morfología y composición buscadas y luego SEM para tener una mejor resolución de la morfología de los NPs y EDS para confirmar la composición química de los NPs y su homogeneidad espacial.

Después, a las muestras que cumplían las características buscadas se les realizó microscopía de fuerza atómica (AFM) para confirmar el espesor de los NPs, previamente estimado con los otros métodos de microscopia. Finalmente, se realizó microscopia de efecto túnel (STM) y espectroscopia de efecto túnel (STS) para obtener resolución atómica en las imágenes y medidas preliminares de los estados electrónicos superficiales de las muestras. Para la realización de las medidas de STM y STS fue necesario primero evaporar contactos de oro (Fig. 32) a las muestras. De esta forma se garantiza un mejor contacto eléctrico, que puede verse disminuido debido a posibles agujeros en el grafeno que dejaran expuesto el sustrato no conductor. Una vez introducidas las muestras en la cámara de ultra-alto vacío ($P \sim 10^{-11}$ torr) para el análisis de STM y STS se realizó un annealing a 130°C para luego enfriar la muestra naturalmente.

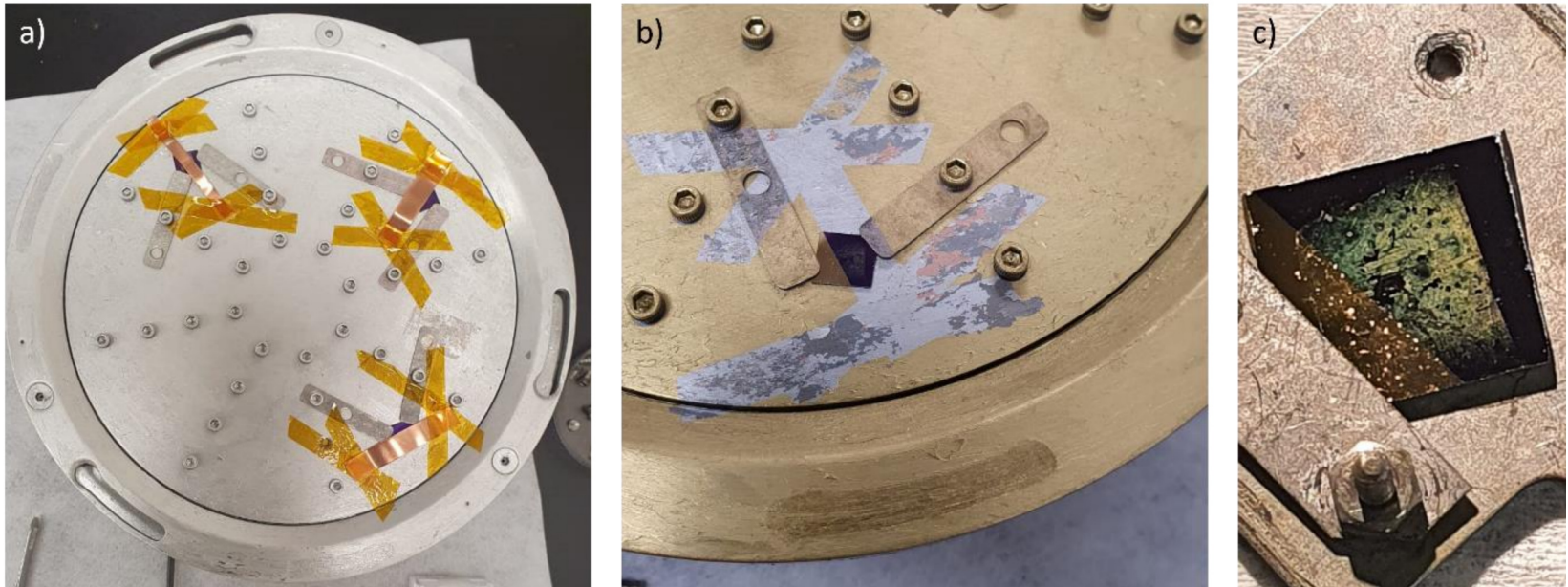


Figura 32: Imagen de las muestras a) antes y b) después del baño de oro. c) Acercamiento a la muestra con el contacto de oro evaporado.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Síntesis de NPs de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 sobre SiO_2

Como se mencionó antes, en función del segundo objetivo de esta tesis, se busca que los TIs nanoestructurados sean NPs triangulares o hexagonales que estos presenten variados espesores en el rango de los 5-30 [nm] con una alta densidad de NPs que se encuentren separados uno de otro. Para cumplir esto, se realizaron síntesis variando los parámetros de crecimiento.

Los parámetros de crecimiento que se estudiaron sobre SiO_2 fueron la temperatura de los polvos (T_p), la temperatura del sustrato, registrada como la distancia de los sustratos con los polvos (d) y el tiempo de crecimiento (t), también se registra el flujo de Ar (f) puesto que se considera más adelante en esta tesis. Inicialmente se usó los parámetros de referencia de tabla 1, encontrados en la literatura [76] y después se continuó estudiando el efecto de cada parámetro sobre las muestras resultantes.

Tabla 1: Parámetros de crecimiento iniciales

<i>Crecimiento</i>	T_p [°C]	t [min]	f [sccm]	d [cm]
001	480	10	30	10-16

3.1.1 Efectos de la temperatura de los polvos en los NPs

El primer parámetro que se decidió estudiar fue la temperatura de los polvos precursores. Debido a las diferentes temperaturas reportadas en la literatura [76], [109], [75] para sintetizar NPs de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 sobre SiO_2 , era necesario encontrar la temperatura correcta para obtener las muestras con las características deseadas para el presente estudio.

Para las muestras de Bi_2Te_3 se realizaron síntesis en el rango de 470-500 [°C]. Usando microscopia óptica (Fig. 33) se encontró que con todas estas temperaturas se podía obtener NPs, pero que existe una relación lineal entre la temperatura y cantidad de NPs obtenidos, lo cual fue confirmado realizando un cálculo de densidad de NPs en las muestras, el cual se aprecia en Fig. 34 b. En Fig. 34 a, se muestra un gráfico de la distribución de la dimensión lateral de los NPs sintetizados a distintas temperaturas. La dimensión lateral y densidad de los NPs se obtiene usando microscopia óptica, por medio del programa Image-Pro Plus, utilizando su función de cuenta de partículas. Con el gráfico de densidad de NPs se observa como las síntesis realizadas a 490 [°C] y 500 [°C] presentan densidades considerablemente mayores a las realizadas con 470 [°C] y 480 [°C]. Puesto que se desea una alta

densidad de NPs que facilite las medidas de STM/STS, las mayores temperaturas de síntesis aparecen como una mejor opción en contraste con las temperaturas más bajas. Luego, con el gráfico de la dimensión lateral, se observa cómo se concentran en el rango de 0,2-2 μm para las temperaturas de 470 $^{\circ}\text{C}$ y 490 $^{\circ}\text{C}$, mientras que los sintetizados a 480 $^{\circ}\text{C}$ y 500 $^{\circ}\text{C}$ presentan un rango más amplio de 0,2-5 μm . En combinación con los resultados de la densidad, se encuentra que realizar síntesis a 500 $^{\circ}\text{C}$ sería lo adecuado para tener una alta densidad de NPs y un alto rango de tamaños. Además, con microscopía óptica, se puede notar claramente una diferencia en morfología en los NPs obtenidos a diferentes temperaturas. Volviendo a la dimensión lateral de los NPs, esta se encuentra mayoritariamente en el rango de 0,2-5 μm , pero los NPs no alcanzan su forma triangular o hexagonal característica a 470 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 33 a). Con respecto a su espesor, se pueden apreciar diferentes espesores en las muestras en el rango de 480-500 $^{\circ}\text{C}$, especialmente en la muestra de 500 $^{\circ}\text{C}$ donde se aprecian NPs ultradelgados, reforzando la idea de que 500 $^{\circ}\text{C}$ sería la temperatura adecuada para la síntesis de NPs de Bi_2Te_3 . En Fig. 33 d, se puede apreciar un acercamiento a estos variados espesores, donde 1 y 2 serían los NPs más delgados.

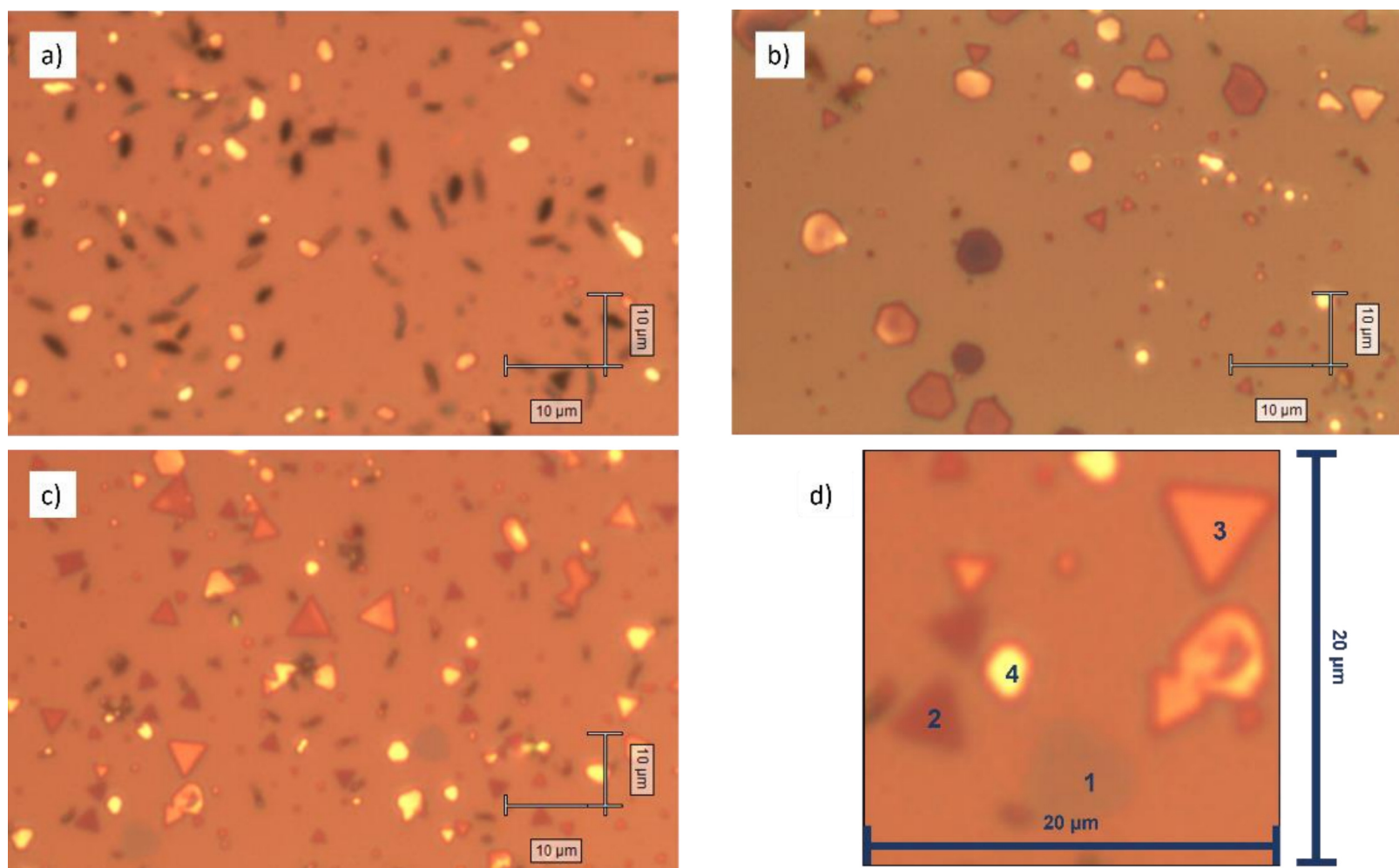


Figura 33: Imágenes de microscopía óptica de NPs de Bi_2Te_3 sintetizados con una T_p de a) 470 $^{\circ}\text{C}$, b) 480 $^{\circ}\text{C}$ y c) 500 $^{\circ}\text{C}$. d) Acercamiento de la muestra sintetizada con $T_c=500$ $^{\circ}\text{C}$, donde se observan y señalan 4 NPs con distintos espesores, donde 1 indica el más delgado y 4 el más grueso.

También se puede observar el crecimiento de estructuras con forma de vara, especialmente a 470 [°C]. Estas estructuras presumiblemente no poseen la estequiometría deseada [133], por lo que se busca que las muestras no presenten (o en muy poca cantidad) este tipo de estructuras. Más adelante se hará una discusión más extensa de este tipo de estructuras puesto que aparecen con bastante frecuencia en los distintos crecimientos.

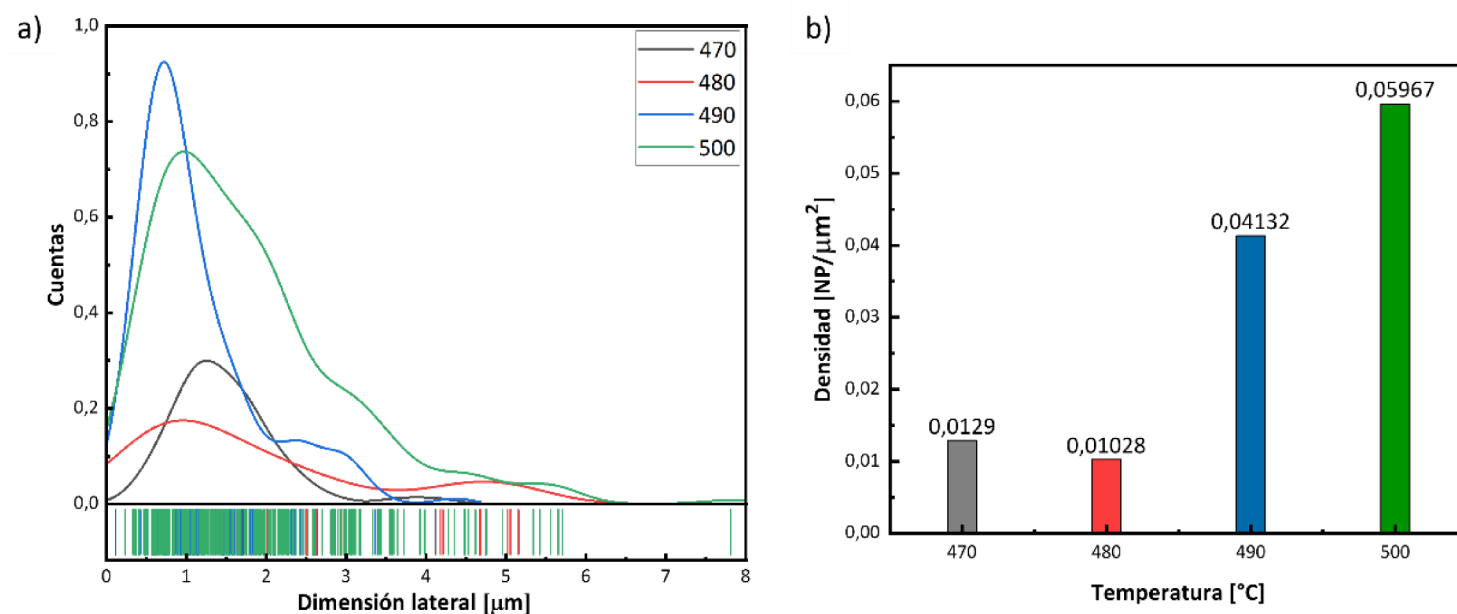


Figura 34: a) Gráfico de la distribución de la dimensión lateral de los NPs de Bi_2Te_3 para distintas T_p . b) Gráfico de la densidad de NPs de Bi_2Te_3 según unidad de área para distintas T_p .

En paralelo con estos crecimientos se realizaron síntesis de NPs de Sb_2Te_3 . Para las muestras de Sb_2Te_3 se realizaron síntesis en el rango de 480-520 [°C]. Por medio de microscopía óptica (Fig. 35) se observa claramente la obtención de NPs en el rango de 490-500 [°C]. Sin embargo, para las muestras sintetizadas a 480 [°C], los NPs presentan una dimensión lateral más pequeña que los otros crecimientos, al nivel que es muy difícil determinar la morfología esperada por medio de microscopía óptica, con excepción de los NPs más grandes de la muestra. Al igual que para los NPs de Bi_2Te_3 , se observan distintos espesores especialmente en los NPs sintetizados a 500 [°C] donde se observan 4 espesores distintos (Fig 35. d).

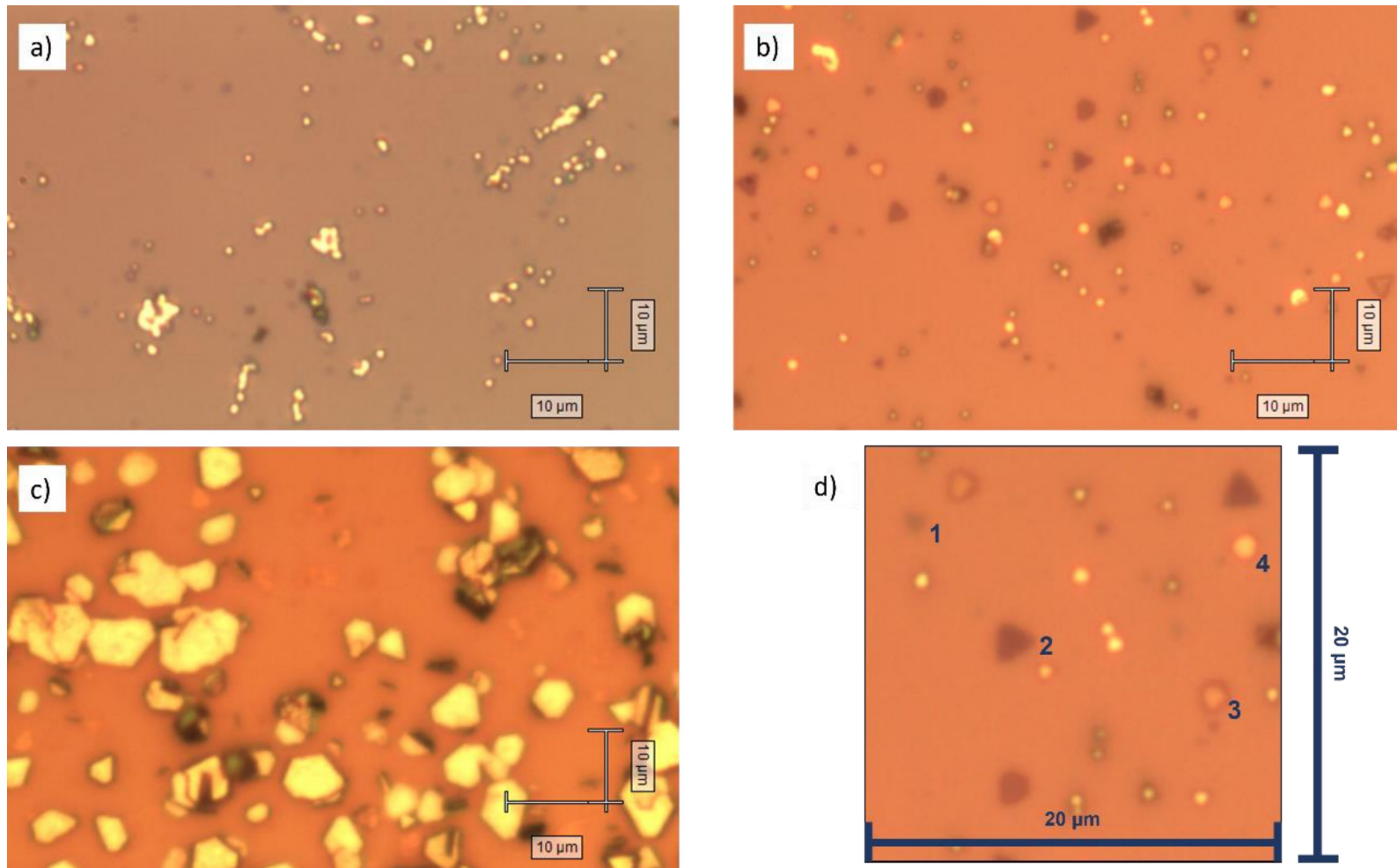


Figura 35: Imágenes de microscopia óptica de NPs de Sb_2Te_3 sintetizados con una T_p de a) 480 °C, b) 500 °C y c) 520 °C. d) Acercamiento de la muestra sintetizada con $T_c=500$ °C, donde se observan y señalan 4 NPs con distintos espesores, donde 1 indica el más delgado y 4 el más grueso.

También se observa que al aumentar la temperatura por sobre los 500 [°C], es decir en los crecimientos a 510 [°C] y 520 [°C], se observa el aumento en la dimensión lateral y espesor de los NPs, junto con que estos empiezan a unirse. Este es un resultado no deseado en nuestra síntesis, puesto que se busca que los NPs estén separados uno del otro, para poder ser estudiados como NPs individuales y no como un sistema de varios NPs.

Al igual que con las muestras de Bi_2Te_3 , se realizaron mediciones de la dimensión lateral de los NPs (Fig. 36 a) y su densidad en la muestra (Fig. 36 b). Como se mencionó antes, los NPs sintetizados a 480 [°C] presentan una dimensión lateral considerablemente menor al resto de las muestras. También, como se mencionó antes, las muestras de 510 [°C] y 520 [°C] presentan una mayor dimensión lateral, sin embargo, debido a esta unión de los NPs, esta no es realmente representativa de los NPs individuales debido a la forma en que se realizan los cálculos de cuenta de partículas con Image-Pro Plus. Debido a esto y a las variaciones de espesor observadas, se determina que 500 [°C] sería la temperatura adecuada para la síntesis de estos NPs. Entonces, en base a los resultados obtenidos en estas síntesis se procedió a utilizar una T_p de 500 [°C] para el resto de los crecimientos.

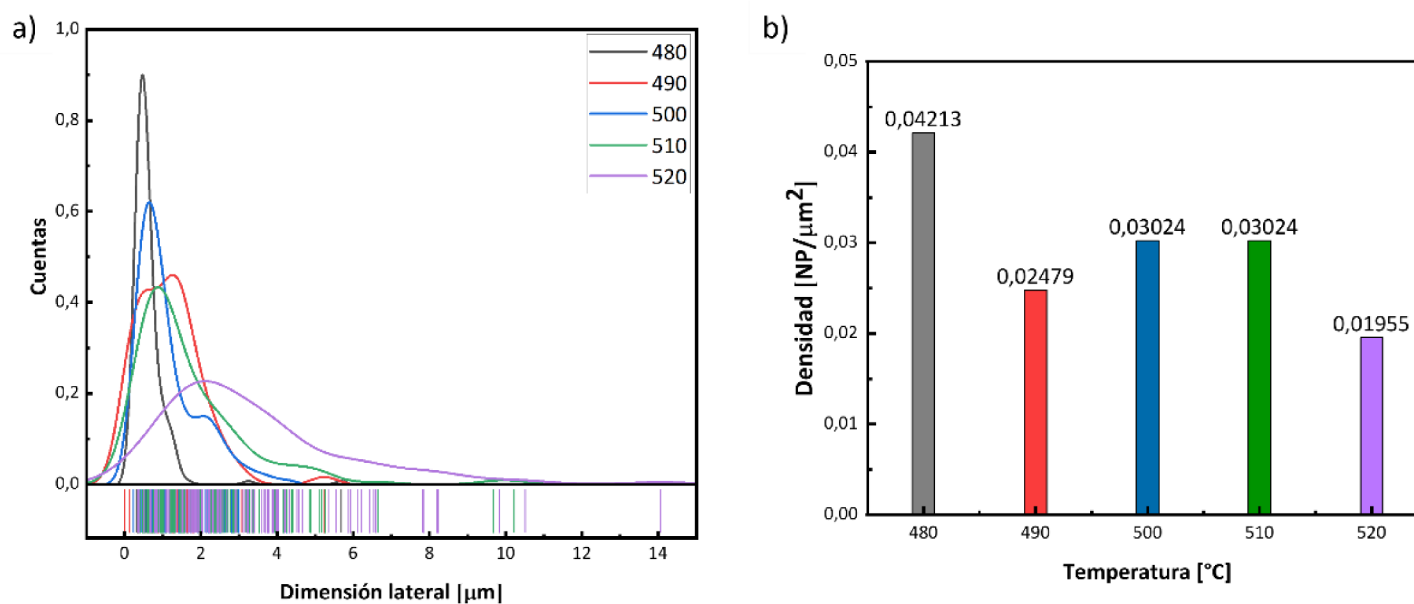


Figura 36: a) Gráfico de la distribución de la dimensión lateral de NPs de Sb_2Te_3 para distintas T_p . b) Gráfico de la densidad de NPs de Sb_2Te_3 según unidad de área para distintas T_p .

3.1.2 Efectos de la temperatura de los sustratos

Otro de los parámetros estudiados fue la temperatura del sustrato, monitoreada indirectamente a través de la distancia entre el centro y los sustratos. El rango de distancias con que se trabajó fue de 10 a 16 [cm] según parámetros de referencia encontrados en la literatura [76]. Se encontró que, antes de los 11 [cm] el crecimiento de NPs es muy bajo o nulo (Fig. 37 a), entre 11-12,5 [cm] se obtienen NPs con la morfología deseada de NPs de variados espesores, estimados desde pocas QLs (NPs morados) hasta decenas de QLs (NPs blancos o amarillos) [118] y separados entre sí (Fig. 37 b), entre 12,5-14,5 [cm] se obtienen varillas delgadas y cortas junto con los NPs (Fig. 37 c) y sobre 14,5 [cm] se obtienen muchas varillas (Fig. 37 d), distintas a las obtenidas junto con NPs, las cuales se acumulan hasta formar prácticamente una lámina de material.

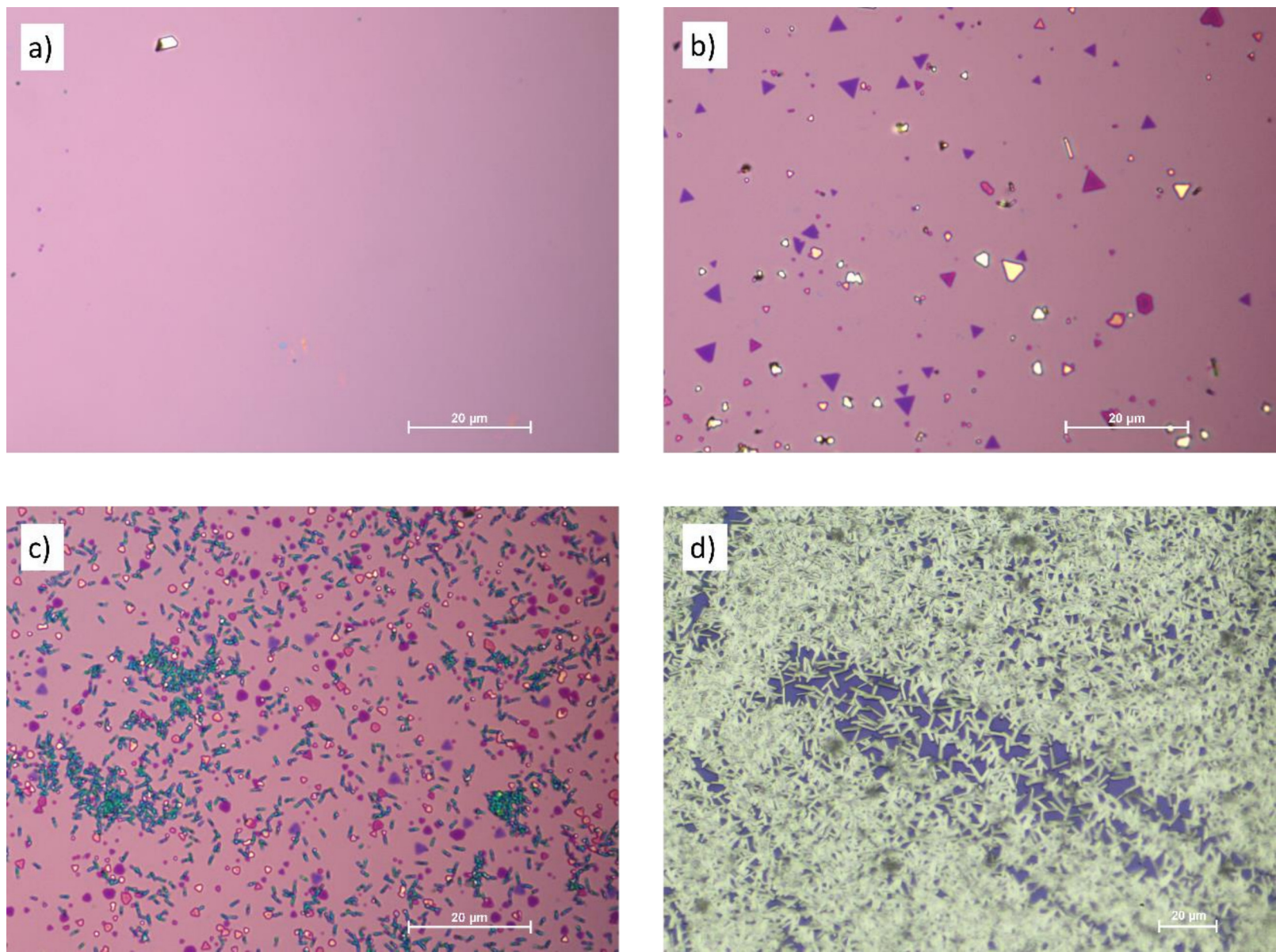


Figura 37: Imágenes de microscopía óptica de NPs de Bi_2Te_3 sintetizados a una distancia de los polvos de a) 10 cm, b) 11 cm, c) 12,5 cm y d) 14,5 cm.

Se realizó espectroscopia Raman (Fig. 38 y tabla 2) para confirmar la composición de estas varillas. Debido al tamaño de estas estructuras, de un ancho menor a 1 $[\mu\text{m}]$, realizar espectroscopia en una varilla aislada resultó imposible dada la resolución del equipo utilizado, por lo que se realizó en acumulaciones de estas. Se obtuvo que las varillas verdes obtenidas junto con los NPs en Fig 37. c, presentan los mismos modos vibracionales que los NPs de la Fig. 37 b, por lo que se propone que son varillas de NPs, mientras que las varillas amarillas de la Fig. 37 d, son sólo telurio [134], [133]. Los NPs presentan los modos vibracionales característicos E_g^2 y A_{1g}^2 del Bi_2Te_3 con lo que se confirma la presencia del material sintetizado.

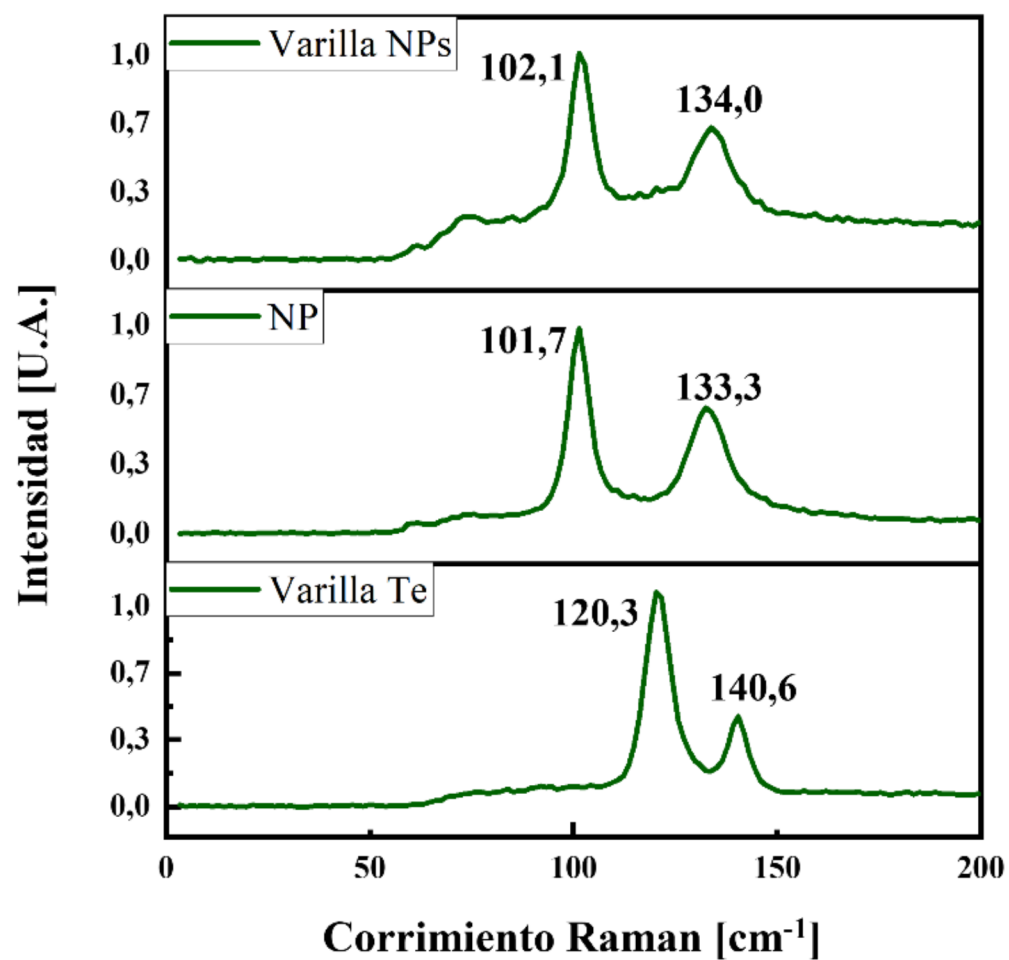


Figura 38: Espectro Raman de las distintas nanoestructuras obtenidas en Fig. 37 con los picos principales rotulados. El primer espectro corresponde a las varillas verdes de Fig. 37 c, el segundo a los NPs de Fig. 37 b y el ultimo a las varillas amarillas de Fig. 37 d.

Tabla 2: Posición y FWHM de los peaks correspondientes a los espectros Raman mostrados en Fig. 38.

	Varilla Te		Nanoplato		Varilla NPs	
	A ₁	E ²	E ² _g	A ² _{1g}	E ² _g	A ² _{1g}
Posición del peak	120,3	140,6	101,7	133,3	102,1	134,0
FWHM	8,3	7,4	6,2	14,3	6,7	20,9

Estas varillas de NPs fueron estudiadas por SEM junto con los NPs horizontales. Este análisis permitió confirmar que son NPs de una dimensión lateral muy pequeña ($>0,1$ [nm]) y que principalmente crecen de forma perpendicular al plano del sustrato. La aparición de estos NPs verticales a temperaturas menores del sustrato ha sido reportada en otros estudios hechos en mica, donde se encontró la aparición de una capa de Bi_2O_3 como la razón detrás del crecimiento de este tipo de NPs [135]. En este caso la capa de Bi_2O_3 promueve la formación de nuevos enlaces libres en su superficie lo que, sumado a la menor temperatura del sustrato, disminuye la difusión de los adátomos

en la superficie. Esto provoca que la contribución del vapor al sitio de nucleación sea mayor que la contribución de la difusión de los adátomos, resultando en NPs verticales. Considerando estos resultados, se determinó que la distancia ideal para la síntesis de los NPs deseados era en el rango de 11-12,5 [cm], puesto que, a otras distancias, donde las temperaturas son menores o mayores, se obtenían otras nanoestructuras no deseadas.

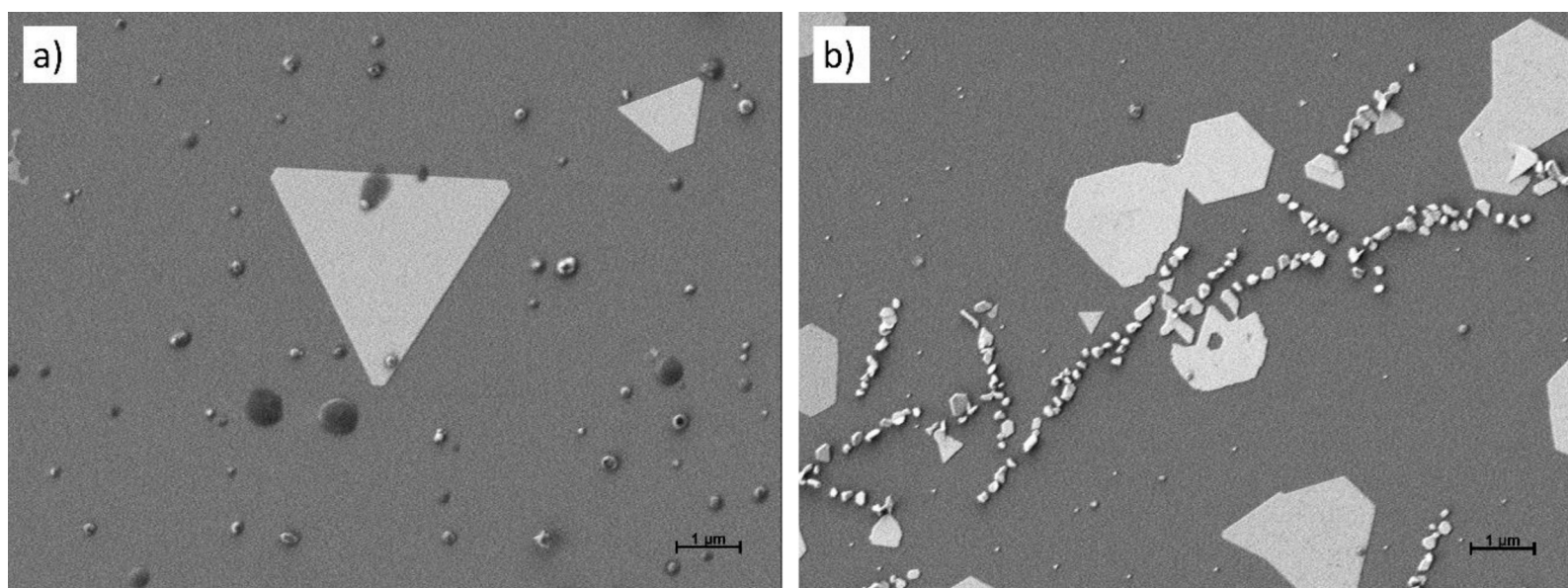


Figura 39: Imágenes SEM de a) NPs de Bi_2Te_3 y b) NPs y varillas de NPs de Bi_2Te_3 .

3.1.3 Efectos del tiempo de síntesis en los NPs

Debido a que las muestras obtenidas después de las pruebas de temperatura cumplían en gran parte con las características morfológicas deseadas se decidió realizar un crecimiento con más tiempo de síntesis con el objetivo de obtener una mayor densidad de NPs, con dimensiones laterales de mayor tamaño, manteniendo espesores bajos.[133]

Reportes anteriores en la literatura [136] Tu et al. obtuvieron que a medida que el tiempo de síntesis aumentaba los NPs también aumentaban en su dimensión lateral y posteriormente en su espesor. Sin embargo, este estudio corresponde a síntesis de NPs sobre mica, es decir, del tipo de epitaxia de van der Waals. En cambio, en la síntesis sobre SiO_2 , la difusión es más difícil puesto que si presenta ligaduras libres que disminuyen la difusión, en comparación a la síntesis sobre mica, por lo que se esperaba que los NPs crecieran tanto en espesor como dimensión lateral [137]. Esto quedo confirmado con las síntesis realizadas en esta tesis como se observa en Fig. 40. Aquí, se observa como al aumentar el tiempo de síntesis prácticamente todos los NPs sintetizados son de color amarillo, por lo tanto, de gran espesor (decenas de QLs), en comparación a los NPs obtenidos con menos tiempo de síntesis

que presentan variados espesores que van desde pocas QLs (NPs morados) a decenas de QLs (NPs blancos o amarillos).

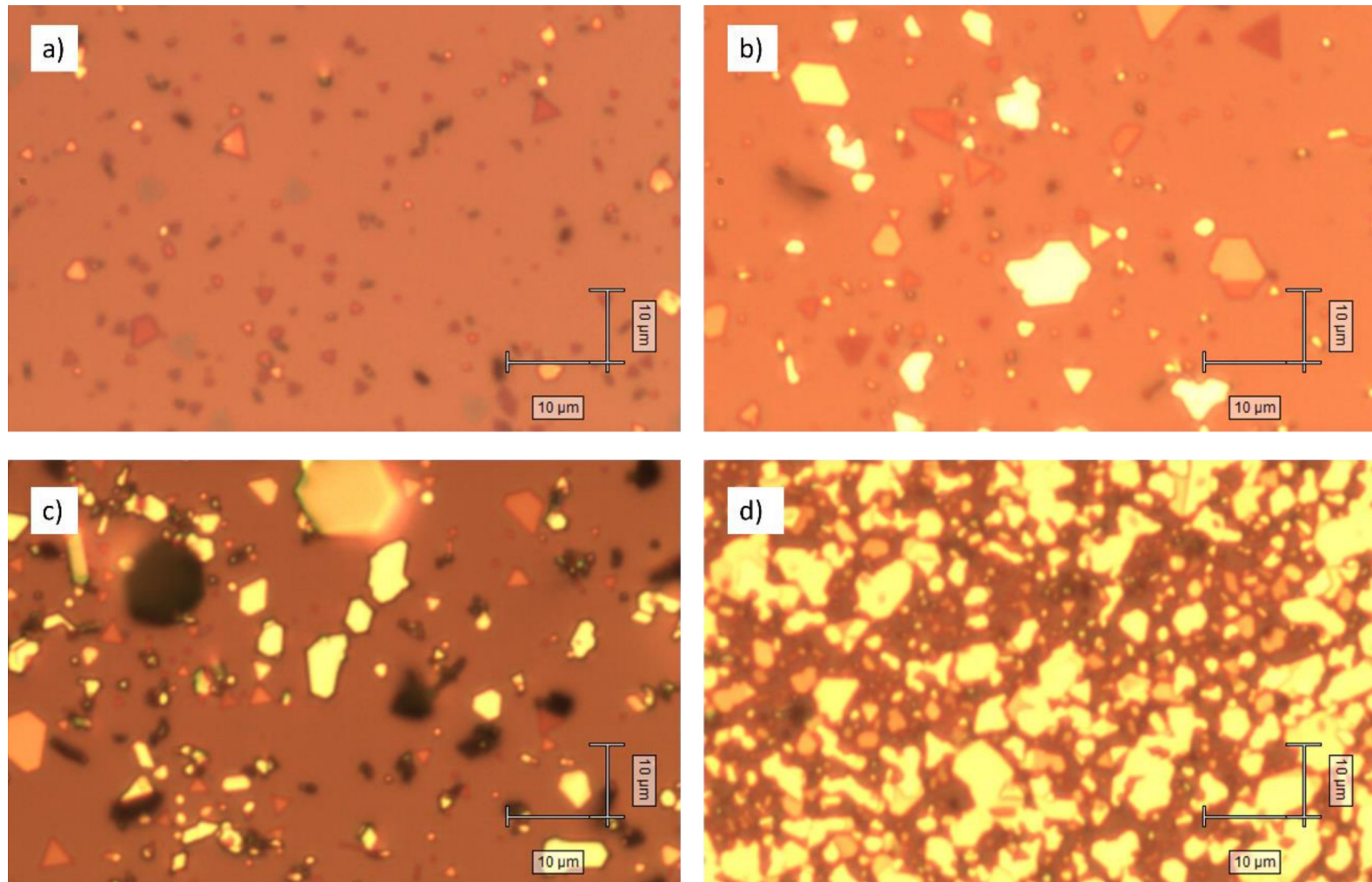


Figura 40: Imágenes de microscopía óptica de NPs de Bi_2Te_3 sintetizados durante a) y b) 10 min y c) y d) 30 min. Se muestran distintas zonas de cada muestra, a) y c) corresponden a zonas con menor crecimiento de NPs y b) y d) corresponden a zonas con mayor crecimiento de NPs.

Por lo tanto, aunque la cantidad de NPs sintetizados aumentó, el espesor de estos también lo hizo, de tal forma que se perdió la aparición de NPs de pocas QLs (de coloración morada). Considerando que las muestras deseadas deben presentar NPs de variados espesores, se decidió mantener el tiempo (10 [min]) que ya se estaba utilizando para la síntesis de los NPs.

3.1.4 Caracterización de la muestra optimizada

Ya con los parámetros sintonizados para la síntesis, se realizaron caracterizaciones a muestras optimizadas tanto de Bi_2Te_3 como de Sb_2Te_3 , para las cuales se utilizaron los parámetros de crecimiento descritos en la siguiente tabla.

Tabla 3: Parámetros de crecimiento utilizados para síntesis sobre SiO₂

<i>Crecimiento</i>	<i>T_c [°C]</i>	<i>t [min]</i>	<i>f [sccm]</i>	<i>d [cm]</i>
201	500	10	30	10-13

Primero se obtuvieron imágenes de microscopía óptica (Fig. 41 a) donde nuevamente se observan NPs triangulares o hexagonales, de espesores desde las pocas QLs (coloración morada) a decenas de QLs (coloración amarilla a blanca) y con una dimensión lateral que se encuentra mayoritariamente en el rango de 0,2-5 [μm] según fue observado por microscopía óptica y SEM (Fig. 41 b).

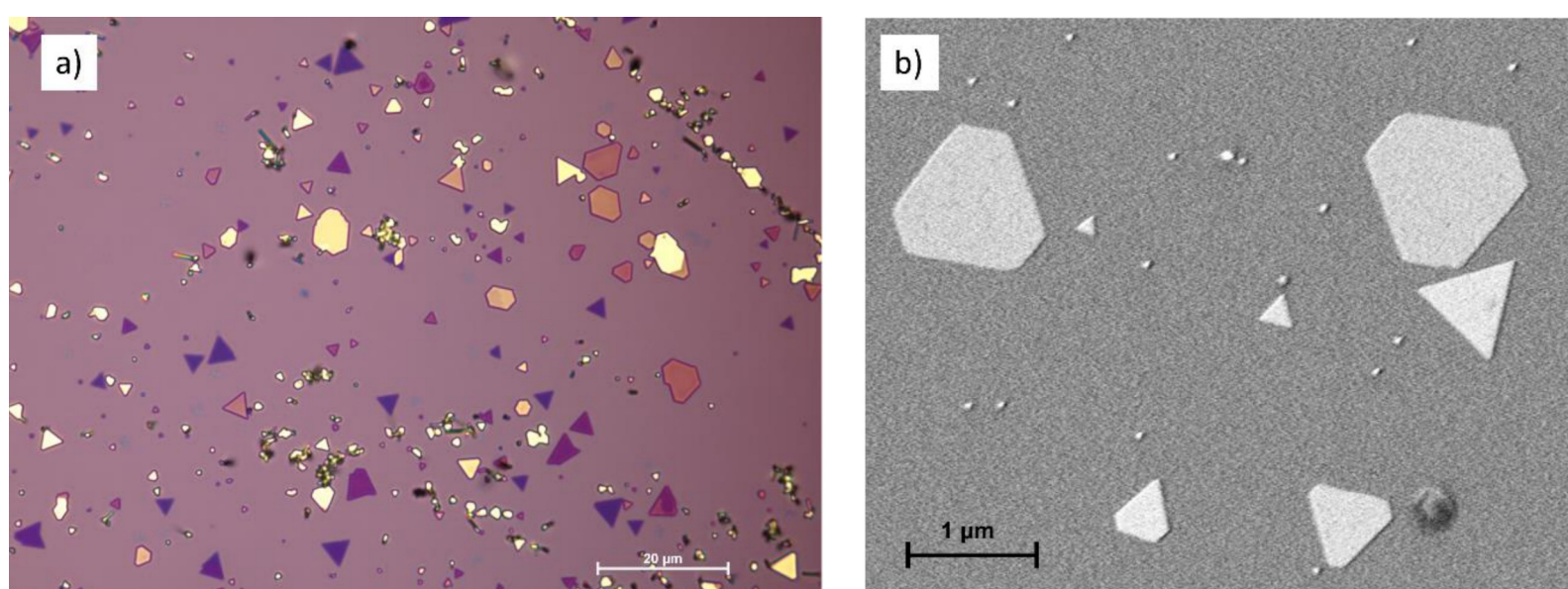


Figura 41: Imagen a) de microscopía óptica y b) SEM de NPs de Bi₂Te₃.

Luego, se realizó espectroscopia Raman a los NPs, como un primer análisis de su composición y para identificar la calidad cristalina de estos. La Fig 42 muestra los espectros Raman de tres NPs de distintos espesores, partiendo del más delgado hasta el más grueso, siendo estos espesores estimados según la coloración de los NPs. En los espectros Raman de los NPs a distinto espesor se marcan los picos E_g² (~101,7 [cm⁻¹]) y A_{1g}² (~135[cm⁻¹]) característicos del material en bulto [138] y para el caso del NPs de mayor espesor, su bajo ancho a media altura (FWHM) muestra la alta calidad cristalina de nuestros NPs. Sin embargo, para el caso de los NPs de menor espesor, se observa un aumento del FWHM (como se encuentra detallado en Tabla 4) lo que sugiere una menor calidad cristalina de estos NPs, en comparación con los de mayor espesor. Por otra parte, se observó un corrimiento del modo vibracional A_{1g}² (fuera del plano) a medida que disminuye el espesor de los NPs, lo cual sugiere strain en los NPs debido al sustrato que se hace más presente en NPs de menor espesor [80].

Luego, junto con SEM (Fig. 41 b), se realizó EDS a los NPs, sin embargo, debido al espesor nanométrico de los NPs el equipo no pudo detectar las señales de un NP aislado y solo detectaba la señal del SiO₂. Para enfrentar esta dificultad se realizó EDS a una acumulación tipo cluster de NPs.

La Fig 43 muestra una imagen SEM de los NPs con los mapas EDS de Bi y Te por separado y sobrepuestos, con esto se pudo determinar que la distribución de los elementos en los NPs era homogénea.

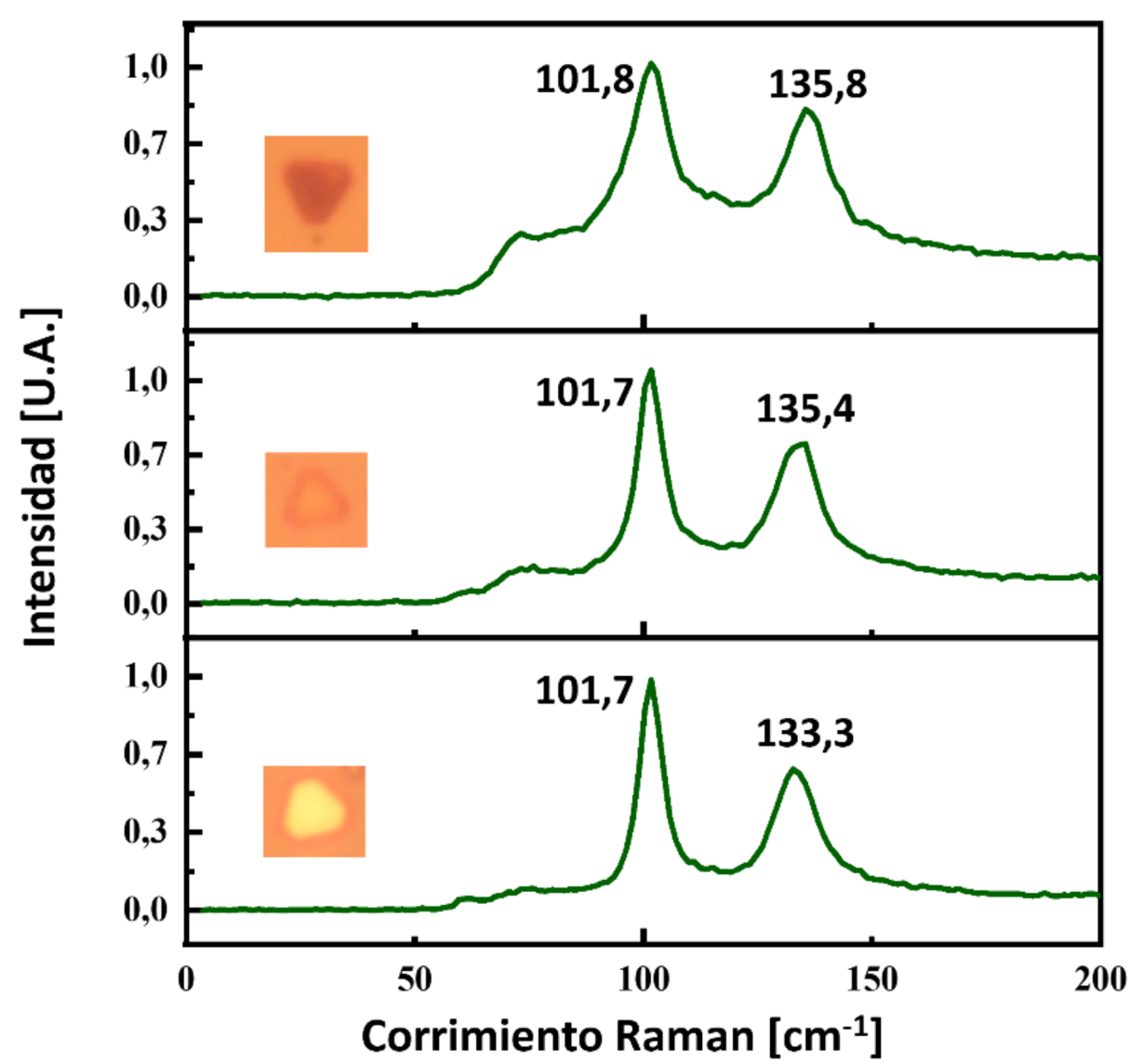
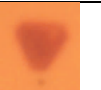


Figura 42: Espectro Raman de NPs de Bi_2Te_3 de distinto espesor junto con un acercamiento del NP correspondiente obtenido por microscopía óptica y los picos principales rotulados, donde el NP de color morado es el de menor espesor y el de color amarillo el de mayor espesor.

Tabla 4: Posición y FWHM de los peaks correspondientes a los espectros Raman mostrados en Fig. 42.

	Plato grueso 		Plato mediano 		Plato delgado 	
	E_g^2	A_{1g}^2	E_g^2	A_{1g}^2	E_g^2	A_{1g}^2
Posición del peak	101,7	133,3	101,7	135,4	101,8	135,8
FWHM	6,2	14,3	7,9	15,2	14,7	20,6

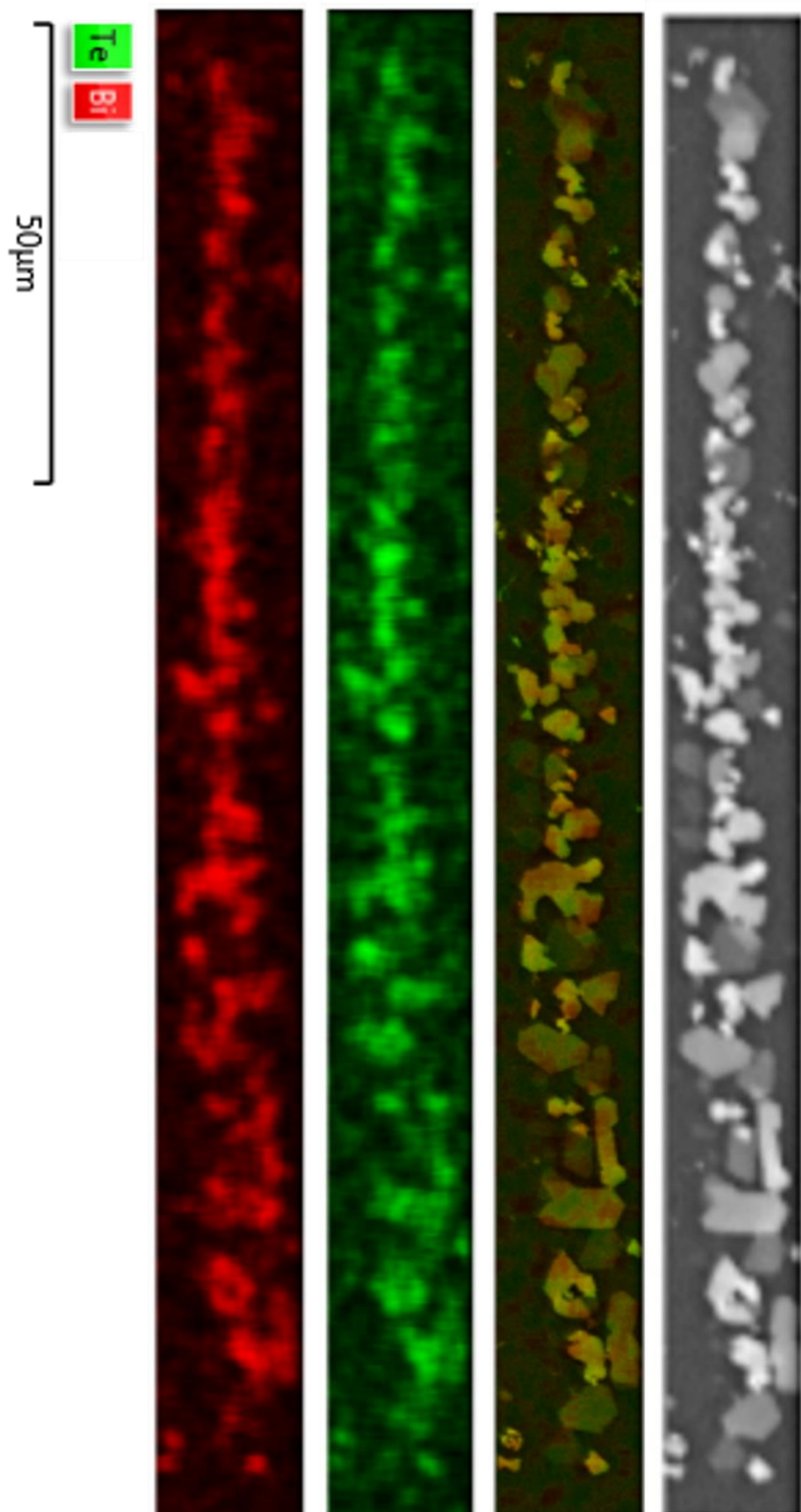


Figura 43: Mapa EDS de NPs de Bi_2Te_3 .

Para el caso de Sb_2Te_3 se analizaron dos espesores distintos de NPs por Raman (Fig 44). Los peaks obtenidos confirman los modos vibracionales A_g^1 y E_g (70, 111 y 162 $[\text{cm}^{-1}]$) correspondientes a las interacciones entre Sb-Te para muestras de Sb_2Te_3 [139]. Además, se observa la presencia de modos vibracionales (120 y 140 $[\text{cm}^{-1}]$) correspondientes a interacciones entre Te-Te vecinos [140] o partículas de Te extra dentro de los NPs [141] lo cual podría indicar una mayor concentración de Te de la esperada en Bi_2Te_3 , la que afectaría los estados electrónicos aislantes topológicos de las muestras.

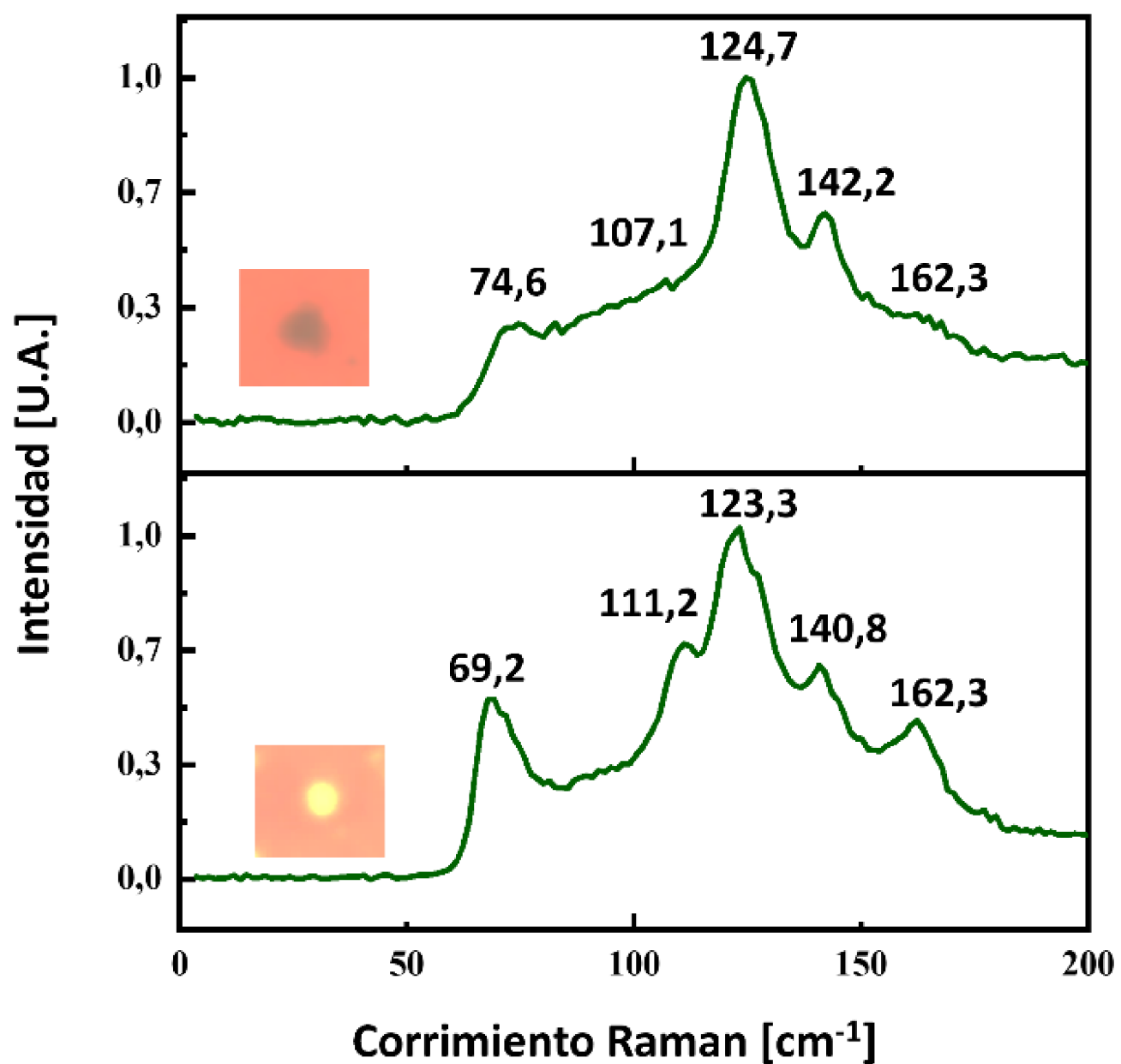


Figura 44: Espectro Raman de NPs de Sb_2Te_3 de distinto espesor con acercamiento del NP correspondiente.

Tabla 5: Posición y FWHM de los peaks correspondientes a los espectros Raman mostrados en Fig. 44.

	Plato 					Plato 				
	A ¹ _{1g}	E ² _g	Te	Te	A ² _{1g}	A ¹ _{1g}	E ² _g	Te	Te	A ² _{1g}
Posición del peak	69,2	111,2	123,3	140,8	162,3	74,6	107,1	124,7	142,2	162,3
FWHM	19,5	13,1	21,6	16,1	17,2	11,9	23,0	19,6	21,5	14,8

Finalmente, también se obtuvieron imágenes de microscopia óptica y SEM de los NPs de Sb₂Te₃. Un detalle para mencionar es la obtención de algunos NPs con terrazas y con superficies irregulares como se observa en Fig. 45. Los NPs observados por SEM de Fig. 45 b son especialmente interesantes, puesto que este tipo de “rayas” en la superficie podrían venir de un patrón de moiré dentro de la estructura del NP ([142]) o de la interacción con el sustrato ([143]) lo cual podría modificar los estados electrónicos de nuestras muestras ([144]).

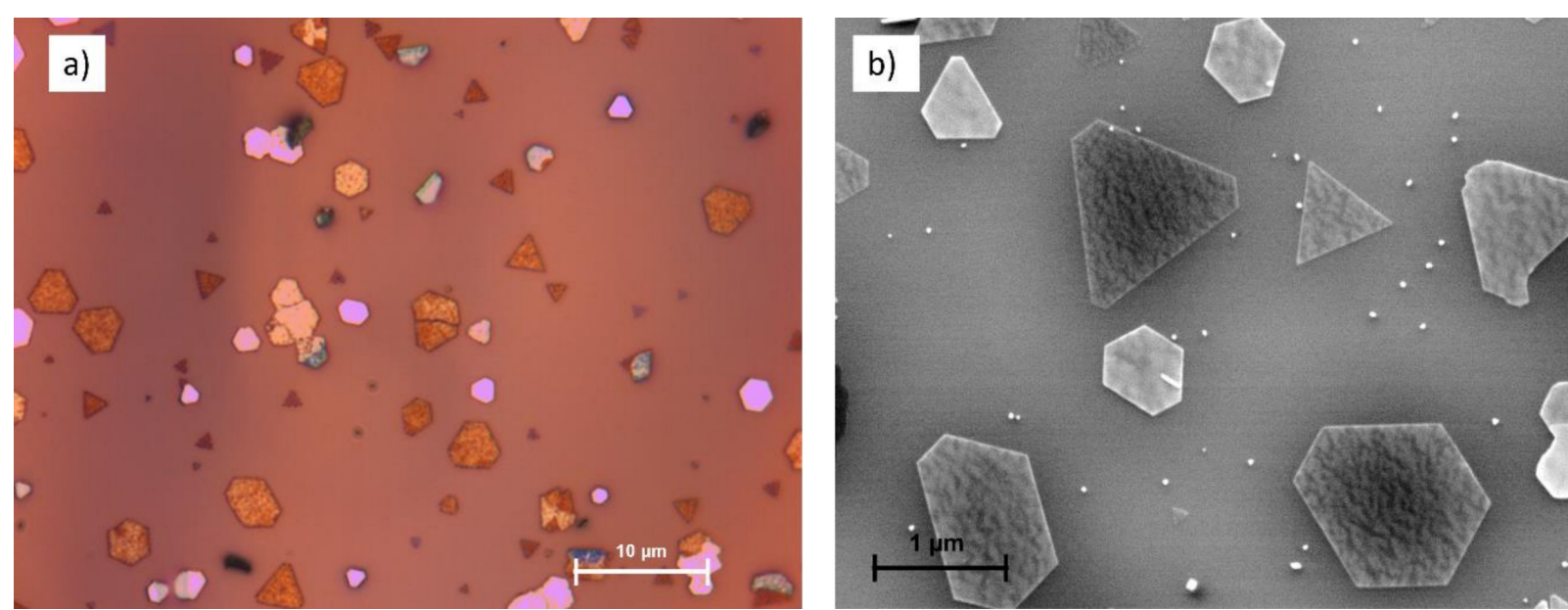


Figura 45: Imagen a) de microscopia óptica y b) SEM de NPs de Sb₂Te₃.

3.2 Síntesis de NPs de Bi₂Te₃ sobre grafeno

Una vez obtenidos los parámetros de crecimiento adecuados para NPs de TI sobre SiO₂, se empezó la síntesis de NPs de TI sobre grafeno. Aquí, se realizó una síntesis con los parámetros descritos en la tabla y se utilizaron los resultados obtenidos con anterioridad de los efectos de la temperatura y el tiempo junto con resultados de otros reportes obtenidos en la literatura [136], [125]

Tabla 6: parámetros de crecimiento iniciales para la síntesis sobre grafeno monocapa.

<i>Crecimiento</i>	<i>T_c [°C]</i>	<i>t [min]</i>	<i>f [sccm]</i>	<i>d [cm]</i>
<i>GR001</i>	500	10	30	10-13

3.2.1 Transferencia de grafeno

Antes de poder realizar la síntesis de NPs sobre grafeno, se realizó la transferencia del grafeno desde el cobre en el que se sintetiza a trozos de SiO₂. Debido a la necesidad de que el grafeno transferido presente una baja cantidad de impurezas y que se encuentre sin agujeros o grietas para no afectar en la conducción en los estudios de STS, se probaron tres métodos distintos para la limpieza del PMMA.

Como se mencionó en la sección de métodos para la limpieza del PMMA se probó: i) el uso de una placa calefactora a 500 [°C] (Fig. 46 c y d), ii) el uso de continuos baños de acetona y posteriormente isopropanol [90] (Fig. 46 e y f) y iii) el uso de una doble capa de PMMA y posteriormente el uso de acetona [132] (Fig. 46 a y b). Como se mencionó con anterioridad, se encontró que la utilización de acetona e isopropanol proporcionaba los mejores resultados para nuestros intereses, por lo que se utilizó este método para la remoción del PMMA.

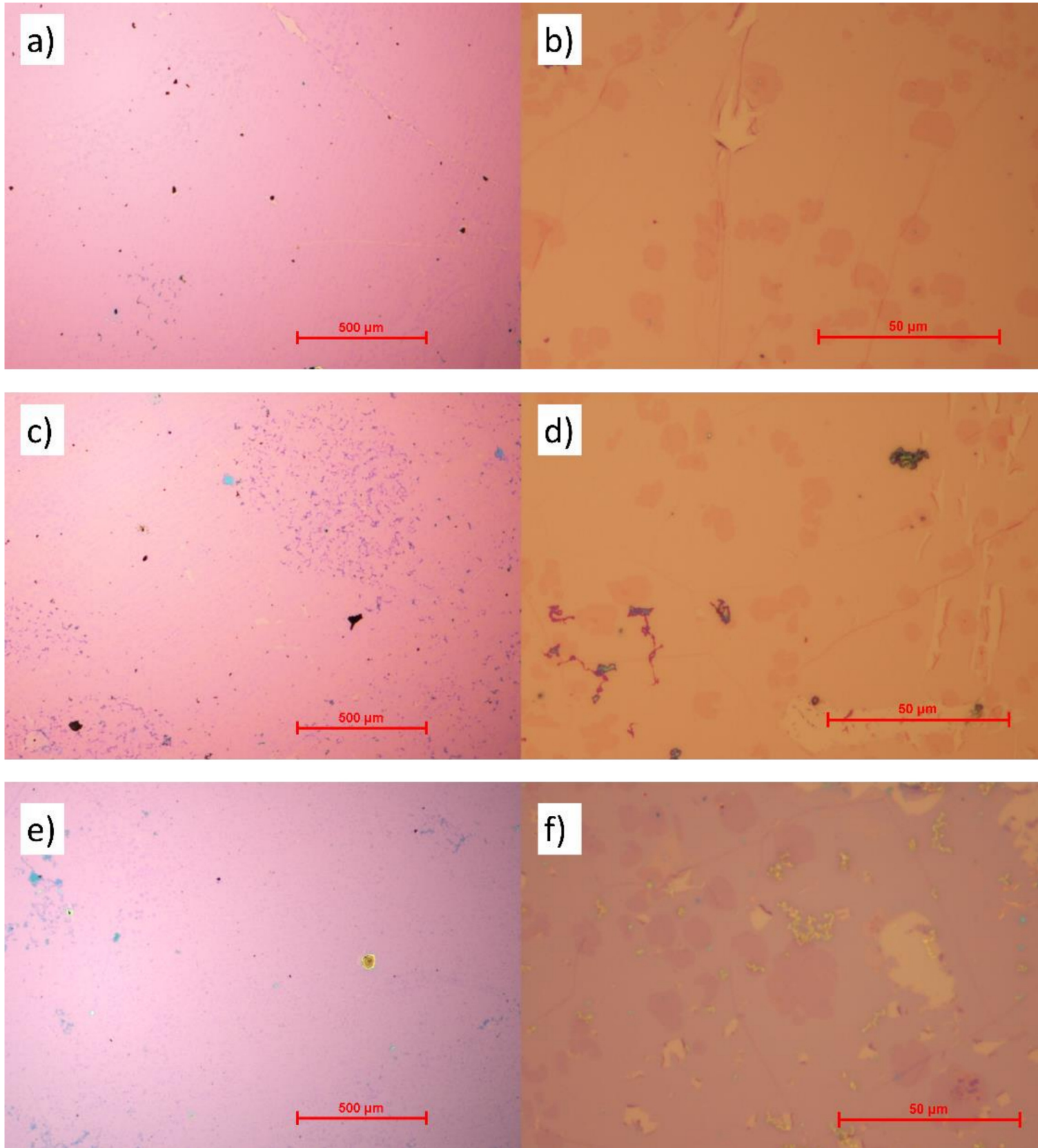


Figura 46: Imágenes de microscopía óptica de grafeno monocapa limpiado por a) y b) baños de acetona, c) y d) placa calefactora y e) y f) doble PMMA.

3.2.2 Determinación de los parámetros de crecimiento finales

Al sintetizar los NPs de Bi_2Te_3 utilizando los parámetros de crecimiento utilizados para SiO_2 , se obtuvo que los NPs obtenidos eran de menor dimensión lateral que los obtenidos en SiO_2 , que poseían menor variación de espesores y que se encontraban varias acumulaciones de ellos como se observa en Fig. 47 a. Debido a esto, se decidió hacer unas pruebas variando el tiempo de síntesis, esperando obtener NPs más delgados.

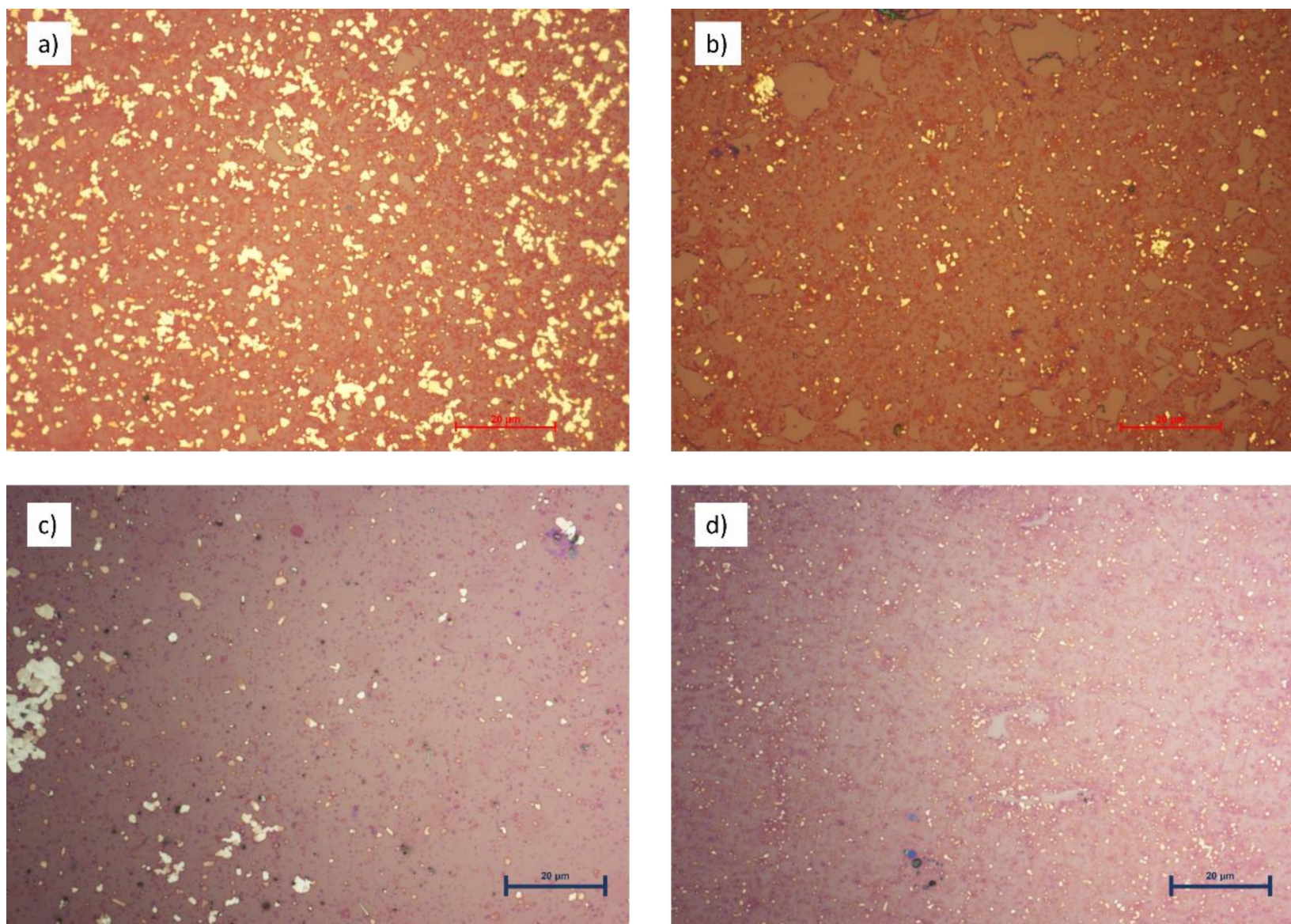


Figura 47: Imágenes de microscopía óptica de NPs de Bi_2Te_3 sintetizados con un flujo de Ar y durante un tiempo de a) 30 [sccm] y 10 [min], b) 30 [sccm] y 5 [min], c) 50 [sccm] y 10 [min] y d) 50 [sccm] y 5 [min].

En Fig. 47 se observan imágenes de estas cuatro síntesis distintas. Se pudo observar que la disminución del tiempo no afecta en gran medida al espesor de los NPs puesto que estos siguen siendo principalmente amarillos, pero con menor densidad. Debido a estos resultados se procedió a evaluar otra variable que permitiese controlar el espesor, como lo es el flujo de Ar. Control sobre este parámetro para síntesis del tipo epitaxia de van der Waals permite control del espesor, manteniendo NPs separados [136], [125] Se observó que al aumentar el flujo de Ar se empiezan a observar NPs

con variación mayor en los espesores, es decir, más cercanos a la morfología deseada para los objetivos de esta tesis.

Otro punto importante es que nuestro objetivo es sintetizar NPs, no láminas delgadas de TI que se formen con la acumulación de NPs, el que es uno de los resultados posibles en epitaxia de van der Waals de TIs sobre grafeno. Por esto, para continuar con las caracterizaciones, se escogieron los crecimientos obtenidos con más flujo de Ar, ya que, aunque los NPs son más pequeños en dimensión lateral, no se presentan grandes acumulaciones de estos y presentan una mayor variedad de espesores.

Debido al menor tamaño de los NPs de estas muestras, en comparación con los obtenidos en SiO_2 , se realizó SEM a las muestras sintetizadas con un flujo de Ar de 50 [sccm]. Fig. 48 muestra imágenes SEM de ambos crecimientos, en estas se puede observar claramente la forma triangular o hexagonal de los NPs y la presencia de NPs con distintos espesores. Se observó que las muestras sintetizadas por 10 [min] presentan NPs más gruesos que los obtenidos en muestras sintetizadas por 5 [min]. De esta forma se determinaron los parámetros óptimos para la síntesis (Tabla 7). Para finalizar, se debe mencionar que no se realizaron estudios de estos parámetros para NPs de Sb_2Te_3 , pues los resultados fueron los deseados al usar como punto de partida los mismos parámetros encontrados para Bi_2Te_3 .

Tabla 7: parámetros de crecimiento finales para NPs de TI sobre grafeno.

<i>Crecimiento</i>	T_c [°C]	t [min]	f [sccm]	d [cm]
<i>GR101</i>	500	5	50	10-13

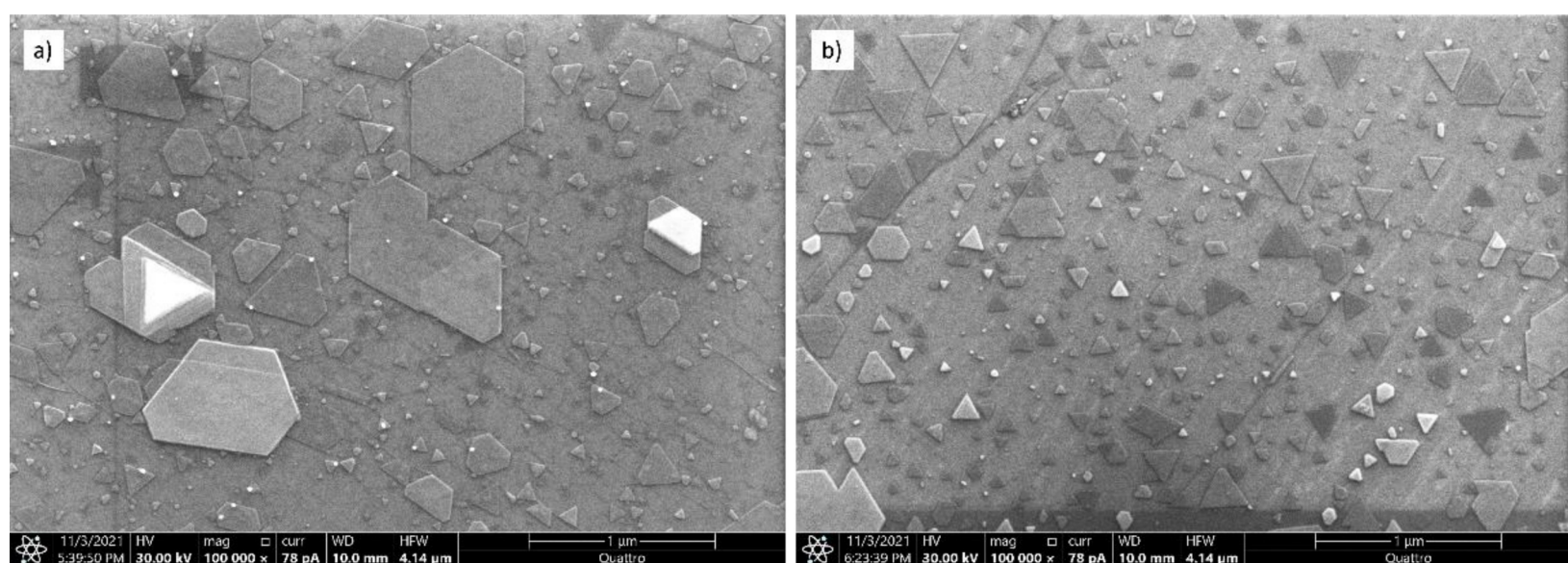


Figura 48: Imágenes SEM de NPs de Bi_2Te_3 sintetizados con un flujo de Ar y durante un tiempo de a) 50 [sccm] y 10 [min] y b) 50 [sccm] y 5 [min].

3.2.3 Caracterización de muestras

Al igual que en todos los casos, las muestras de Bi_2Te_3 fueron inicialmente caracterizadas por microscopía óptica y espectroscopia Raman.

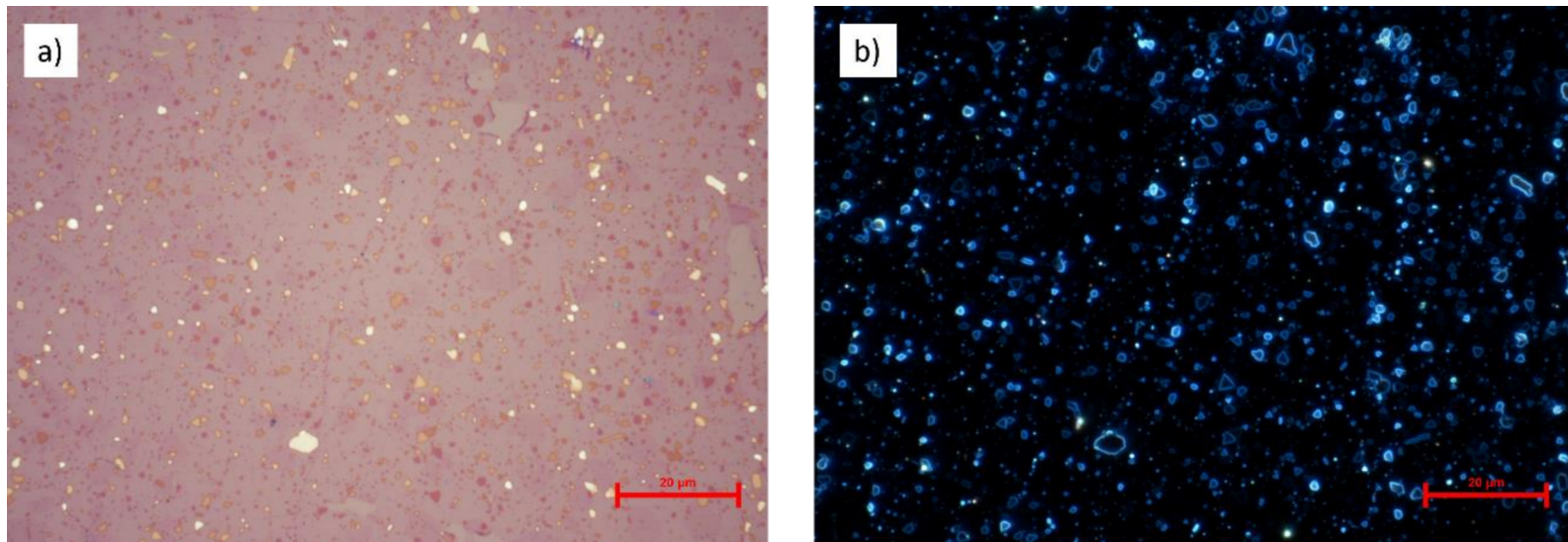


Figura 49: Imágenes de microscopía óptica de NPs de Bi_2Te_3 sobre grafeno a) con campo claro y b) con campo oscuro.

Junto con las imágenes de microscopía óptica (Fig. 49), se obtuvieron imágenes de microscopía de campo oscuro. Estas son útiles para detectar rápidamente la presencia de NPs puesto que ilumina los bordes mostrando la forma triangular o hexagonal de los NPs. También se puede estimar el espesor de estos puesto que los NPs más gruesos brillan más que los NPs más delgados, sin embargo, para esto es mejor la microscopía de campo claro u óptica que se usó en todas las muestras ya que el cambio de color es más notorio que la variación en la intensidad del brillo de los bordes de los NPs.

Además, para el caso de los NPs más delgados, estos pueden no aparecer en las imágenes de campo oscuro. Cuando la iluminación no es suficiente, los NPs menos brillantes son prácticamente indetectables, mientras que, en las imágenes de microscopía de campo claro, al ser los de color más oscuro, se observan fácilmente.

Para estudiar la composición de los NPs obtenidos se realizaron mediciones de EDS y de espectroscopia Raman. Fig. 50 a muestra una imagen SEM con el EDS de Bi y Te sobrepuestos y de cada material por separado. Con esto se pudo determinar que la distribución de los elementos en los NPs es homogénea, para efectos de la resolución espacial de la técnica, y presenta los elementos esperados.

Fig. 50 b muestra los espectros Raman de tres NPs de distintos espesores, partiendo del más delgado hasta el más grueso. Al igual que para la síntesis sobre SiO_2 , en los espectros Raman se marcan los

picos E_g^2 (~ 104 [cm^{-1}]) y A_{1g}^2 (~ 137 [cm^{-1}]) del material en bulto [138], lo cual, junto con el bajo FWHM de los picos, se muestra la alta calidad cristalina de los NPs sintetizados. Sin embargo, existe un leve aumento en el FWHM al disminuir el grosor de los NPs, sugiriendo una mayor calidad cristalina de los NPs más gruesos. También, en el NP más delgado, se observa la aparición del pico A_{1u} (~ 119 [cm^{-1}]) que ha sido reportado en láminas delgadas y atribuido a un quiebre en la simetría del cristal en la tercera dimensión debido al espesor limitado ([145])

Con respecto al centro de los picos, se observa una leve variación ($\sim 0,5$ [cm^{-1}]) entre los diferentes espesores de NPs, atribuible a errores propios de la técnica, mostrando un menor strain generado por el sustrato en el que ha sido sintetizado, en comparación con las síntesis realizadas en SiO_2 .

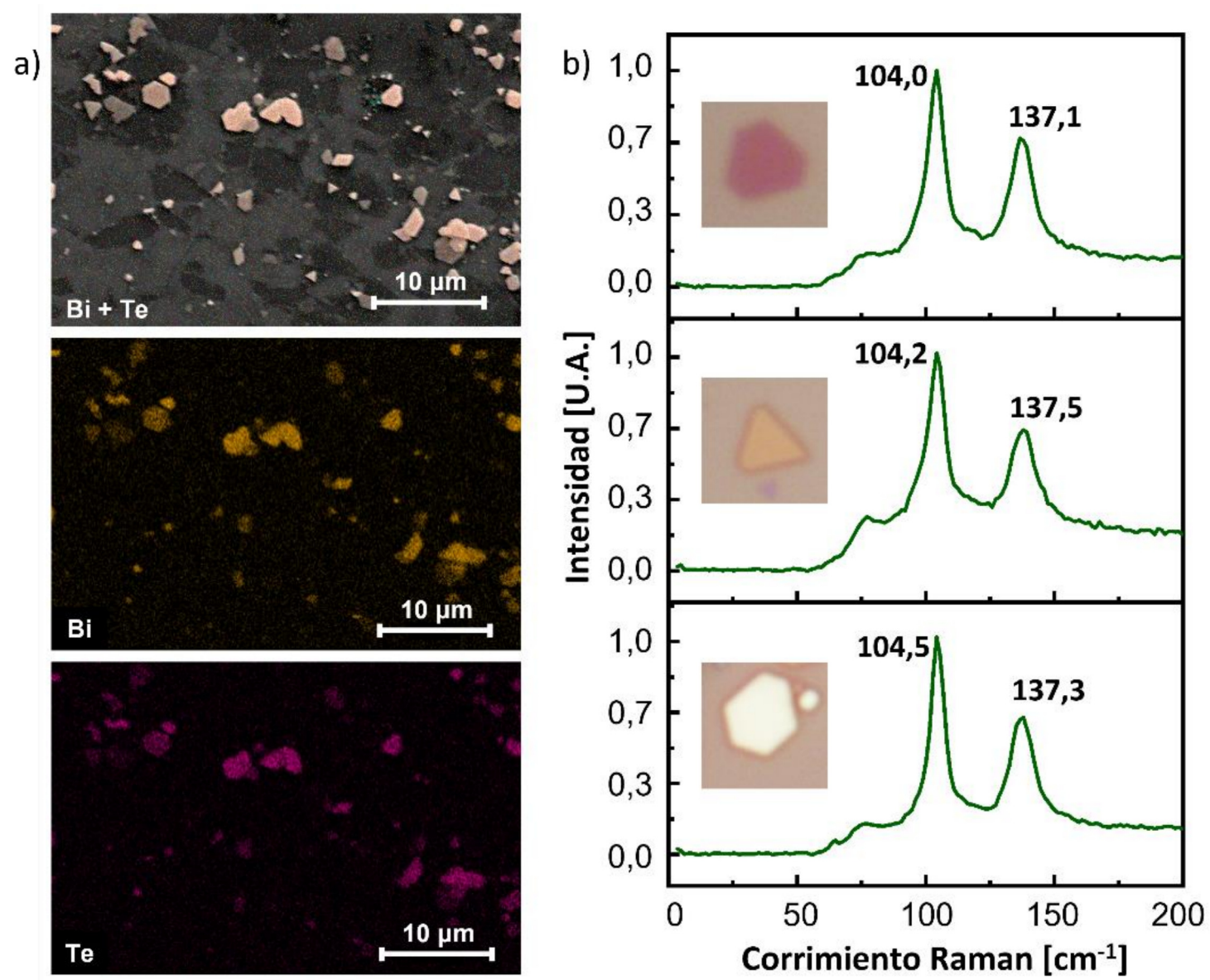


Figura 50: a) Mapa EDS de NPs de Bi_2Te_3 sintetizados sobre grafeno, donde la primera imagen muestra la imagen SEM con las señales de Bi y Te superpuestas, la segunda muestra la señal de Bi y la tercera la señal de Te. B) Espectro Raman de NPs de Bi_2Te_3 de distintos espesores con acercamiento del NP correspondiente y los picos principales rotulados. El primer espectro corresponde al NP de menor espesor mientras que el último al NP de mayor espesor.

Tabla 8: Posición y FWHM de los peaks correspondientes a los espectros Raman mostrados en Fig. 50.

	Plato grueso		Plato mediano		Plato delgado	
	E_g^2	A_{1g}^2	E_g^2	A_{1g}^2	E_g^2	A_{1g}^2
Posición del peak	104,5	137,3	104,2	137,5	104,0	137,1
FWHM	7,3	9,9	10,8	11,4	10,9	16,2

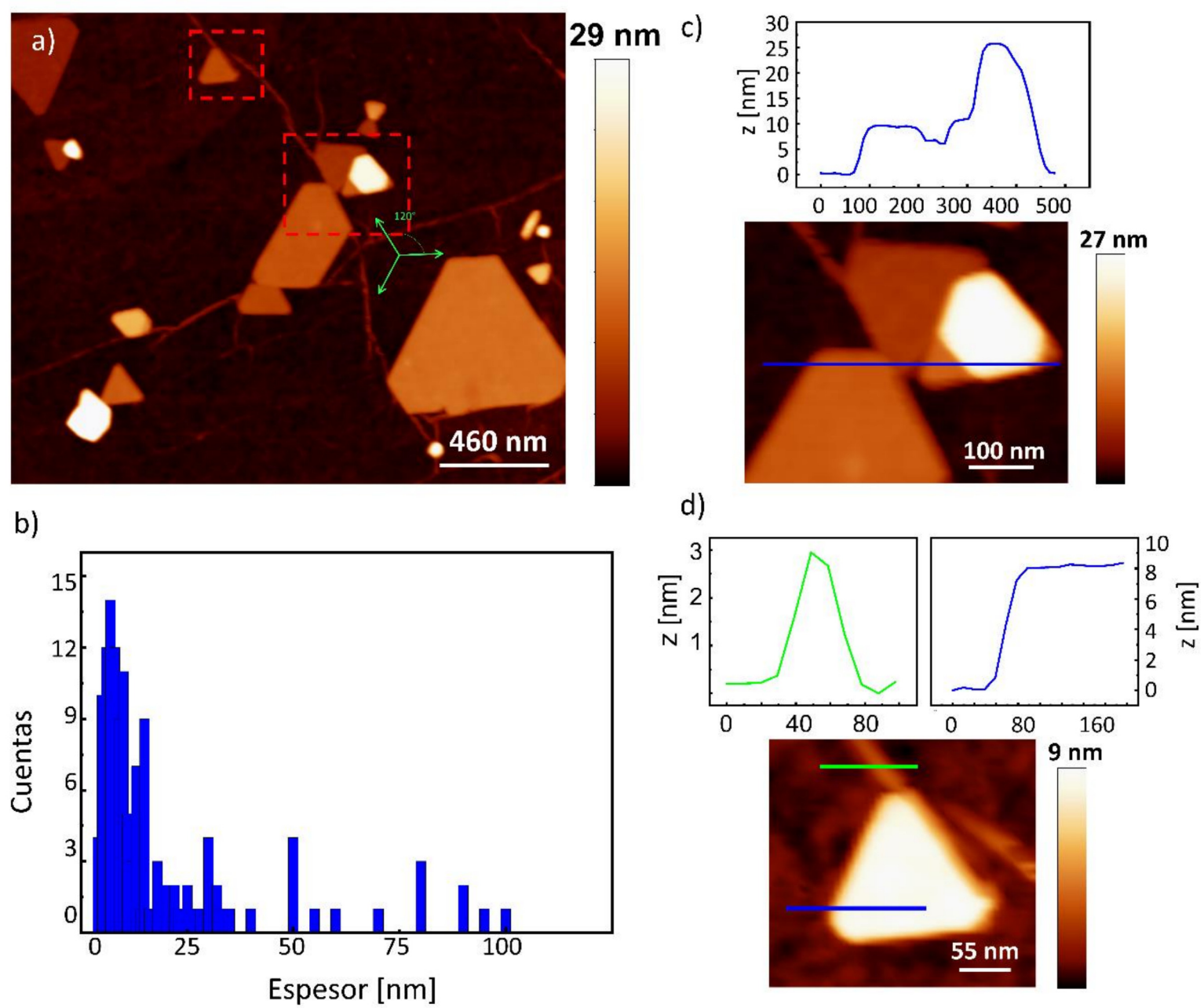


Figura 51: a) Imagen de AFM de NPs de Bi_2Te_3 donde observa el crecimiento de NPs con la orientación distintiva de la epitaxia de van der Waals con b) gráfico de distribución de espesores de los NPs. c) Acercamiento marcado en a, de tres NPs de espesores distintos con su perfil correspondiente y d) Perfiles de una arruga del grafeno y un NP sintetizado cerca de esta misma arruga.

Para cuantificar los espesores de los NPs se realizaron mediciones de AFM en las muestras de nanoestructuras de TIs crecidas sobre SLG/SiO₂. La Fig. 51 a presenta una imagen obtenida por AFM, la cual muestra que la mayoría de los NPs se encontraban dentro del espesor deseado para observar efectos de confinamiento en los NPs (5-30 nm), lo cual también se puede apreciar con el gráfico de la Fig. 51 b. Además, se indica la dirección de crecimiento de los NPs (con flechas en verde), dirección característica de un crecimiento de van der Waals, confirmando así este tipo de crecimiento.

También, en la Fig. 51 a, se marcan las áreas a las cuales se realiza un acercamiento y perfiles presentados en Fig. 51 c y d. El primer acercamiento (Fig. 51 c) muestra tres NPs de distintos espesores, con un NP que contiene una terraza de mayor espesor y el perfil que muestra claramente como los tres NPs se encuentran el rango mencionado con anterioridad. El segundo acercamiento (Fig. 51 d) muestra un NP y una arruga en el grafeno, con sus perfiles correspondientes en azul y verde. Estas arrugas en el grafeno, características del proceso de transferencia usado, las cuales funcionarían como barrera en el crecimiento de los NPs, mostrando así la importancia de un sustrato plano para obtener NPs de gran dimensión lateral.

Para comprobar que estas arrugas funcionan como barrera en el crecimiento de los NPs se realizaron perfiles a arrugas en el grafeno y a NPs sintetizados sobre estas arrugas (Fig. 52 a y b) con lo cual se pudo observar como las arrugas no afectan en el perfil del NP. Además, se puede observar tanto en las imágenes de AFM como las de SEM, que los NPs que crecen sobre estas arrugas en el grafeno terminan en estas. Esto sugiere que la presencia de las arrugas crea una especie de “peldaño” que detiene el crecimiento del NP de forma lateral por las capas que corresponda a la altura de la arruga y que una vez terminada esta, el NP la puede asimilar como si fuese parte de sus capas inferiores, lo cual se ilustra en Fig. 52 b. Este resultado es interesante puesto que permite explicar diferencias entre la síntesis entre dos tipos de grafenos distintos utilizados en esta tesis, SLG y FLG, lo cual será explicado con más detalle más adelante dentro de esta tesis.

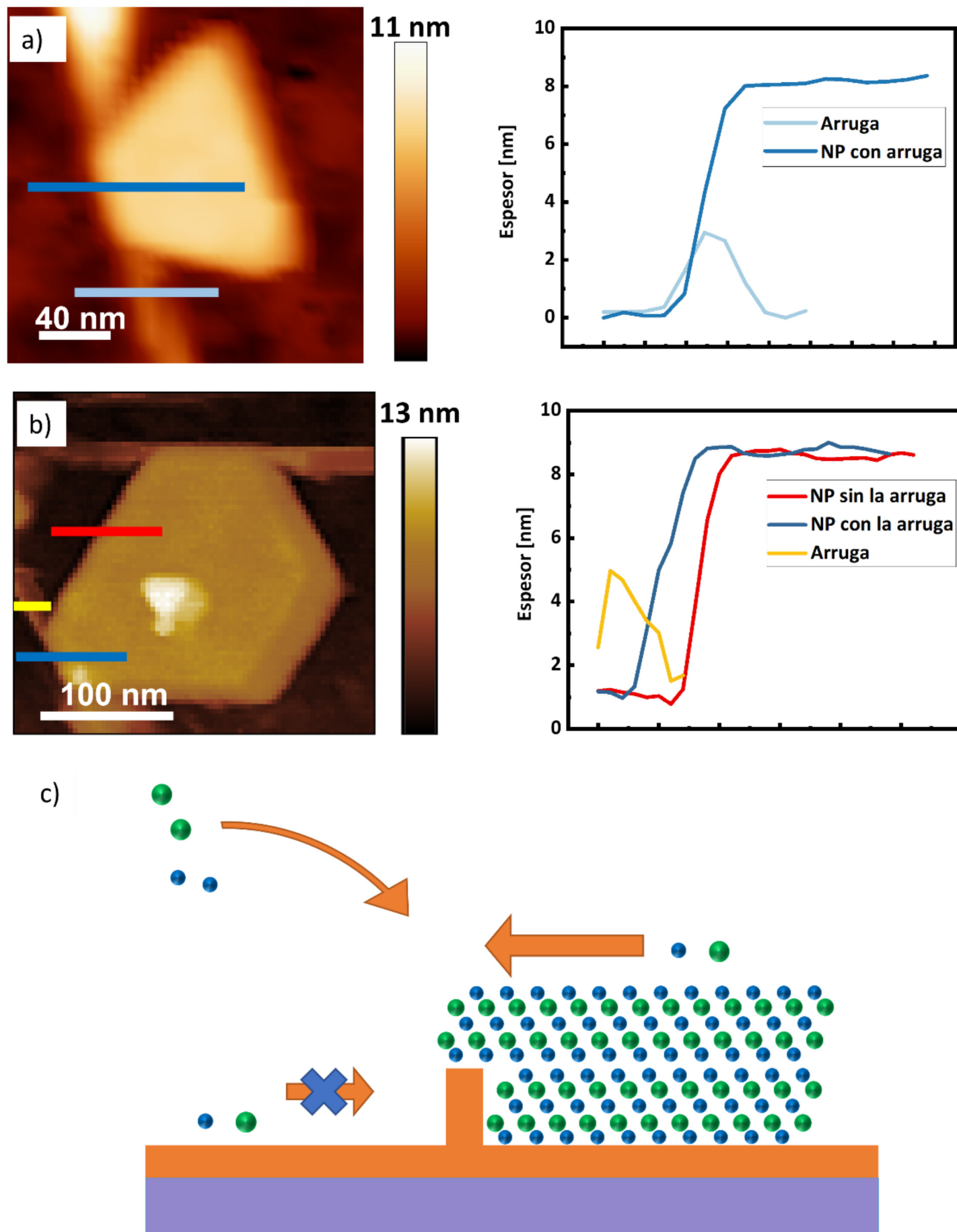


Figura 52: a) Imagen AFM de NP de Bi_2Te_3 sintetizado sobre una arruga en el grafeno en la que se observa el NP truncado por la arruga y perfiles correspondientes. b) Imagen AFM de NP de Sb_2Te_3 sintetizado sobre dos arrugas en el grafeno donde se observa ambas arrugas truncando el crecimiento del NP y perfiles correspondientes. c) Diagrama de síntesis sobre arruga en el grafeno.

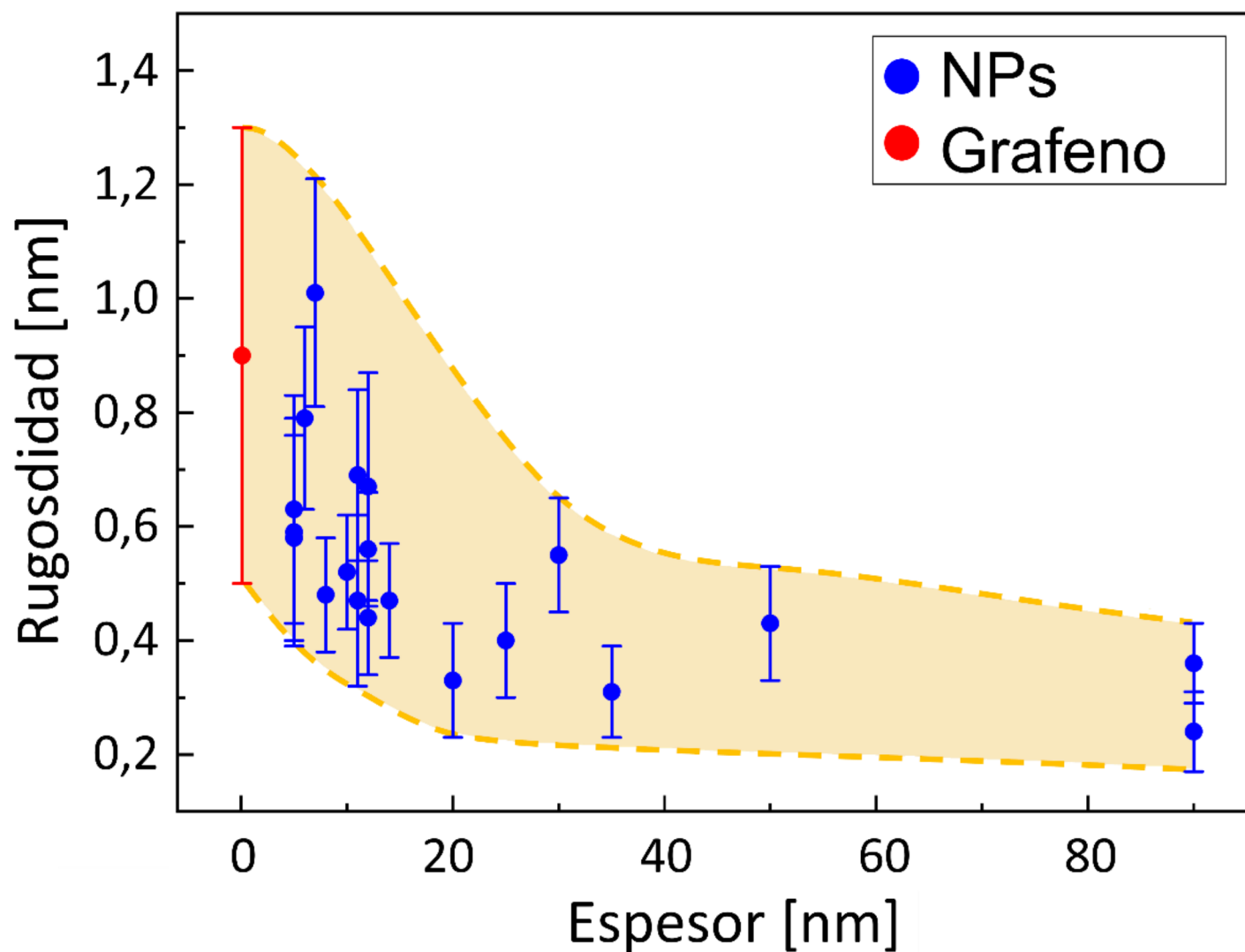


Figura 53: Rugosidad de grafeno y NPs en función del espesor. Se usaron 20 NPs de distintos espesores y distintas zonas de grafeno en una única muestra. Las barras de error representan el intervalo de confianza de las gráficas de rugosidad obtenidas con WSxM [146]. Las líneas punteadas muestran la tendencia de la rugosidad a disminuir y presentar menor dispersión a medida que los NPs crecen en espesor.

También se realizaron análisis de rugosidad al grafeno y a los NPs los cuales se pueden observar en Fig. 53. Esta gráfica muestra la dispersión y valor medio de la rugosidad del grafeno, en rojo, y de los NPs, en azul. Se obtuvo una relación entre el espesor de los NPs y la rugosidad de estos donde los NPs más delgados presentan rugosidades mayores que los NPs más gruesos. Esta disminución de la rugosidad para NPs más gruesos podría estar relacionado al menor efecto que provoca la rugosidad del sustrato de grafeno sobre la rugosidad de los NPs, a medida que aumentan las QLs del material. Además, se observa que los NPs de menor espesor presentan rugosidades más similares a la obtenida para el grafeno, lo que apoya esta explicación. También se observa que la dispersión en los valores de la rugosidad va disminuyendo a medida que aumenta el espesor de los NPs, lo cual es mostrado con el área encerrada en el gráfico. Con respecto a los valores de rugosidad media cuadrática (RMS), estos siguen el mismo patrón y se obtuvo una $RMS = (0,33 \pm 0,05)$ [nm], para el grafeno, un valor esperable para el grafeno monocapa transferido sobre SiO_2 [147], [148].

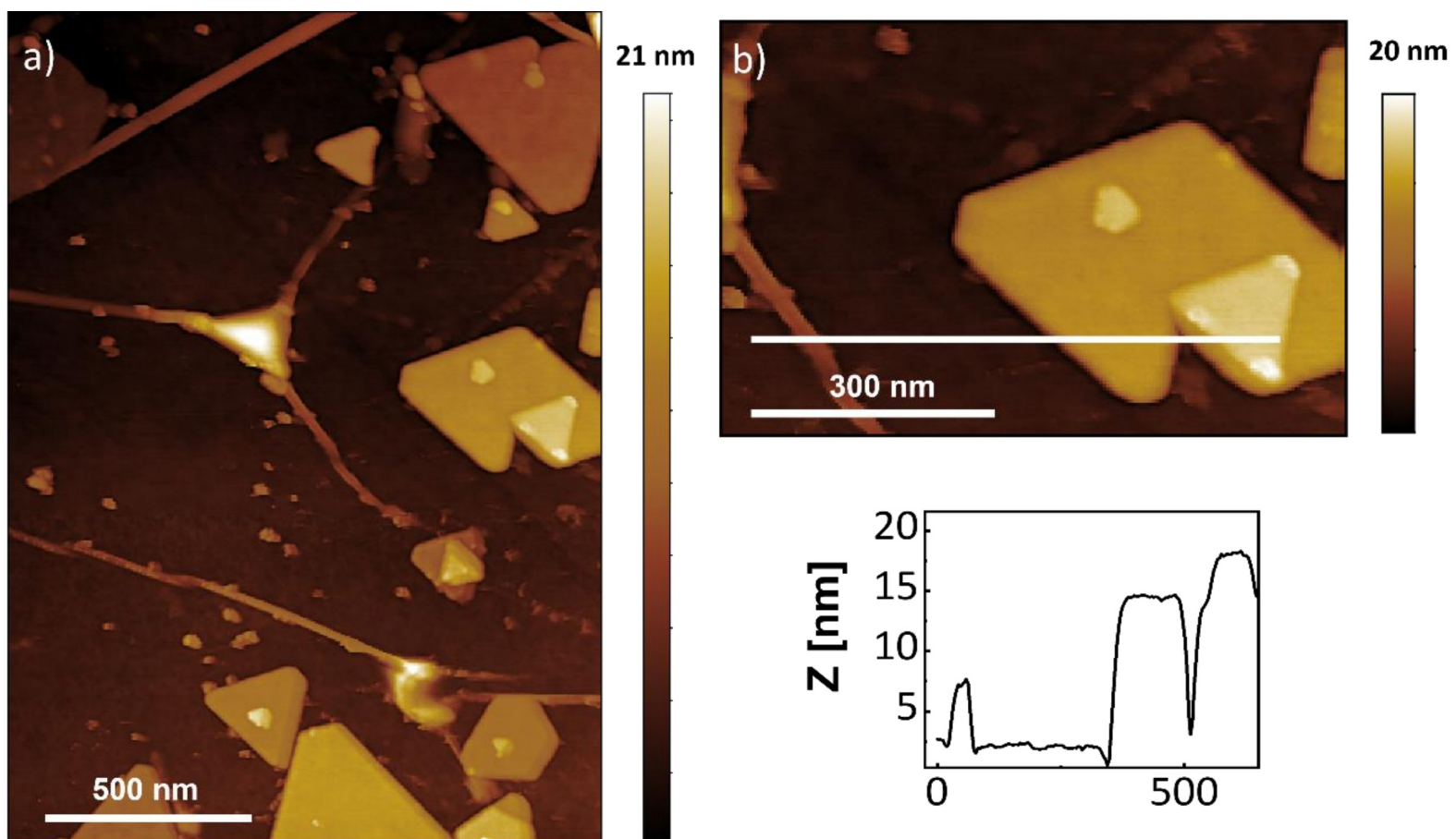


Figura 54: a) Imagen AFM de NPs de Sb_2Te_3 con un acercamiento en b) de una zona con NPs de distintos espesores y una arruga en el grafeno, con su perfil correspondiente.

Para finalizar se realizó análisis de AFM a las muestras de Sb_2Te_3 (Fig. 54) las que permiten confirmar resultados similares a los obtenidos para Bi_2Te_3 , es decir, los NPs triangulares o hexagonales se encuentran en el rango de espesores deseado de 5-30 [nm] luego de sintonizar los parámetros de síntesis. En estas muestras no se observan las superficies irregulares observadas con anterioridad para NP crecidos sobre SiO_2 , lo cual sugiere que esta irregularidad en la superficie es un efecto de la interacción con el sustrato de SiO_2 . También se puede observar el crecimiento de un NP sobre otro (Fig. 54 b), lo cual está relacionado la aparición de NPs con terrazas en las imágenes de microscopía óptica vistas con anterioridad.

3.2.4 Síntesis en FLG

Además de realizar síntesis sobre SiO_2 y SLG, se realizaron algunos crecimientos sobre FLG usando los mismos parámetros de crecimiento de las síntesis sobre SLG, con el fin de evaluar cómo responde el crecimiento de los NPs ante el cambio del espesor del sustrato. Estos resultados preliminares son parte de un análisis que aún se encuentra en desarrollo, pero son presentados para ilustrar las diferencias ya encontradas. A estas muestras se les realizó análisis por microscopía óptica y SEM, las que evidenciaron que para este tipo de sustrato la síntesis, manteniendo los parámetros previos, no

presenta la característica forma del crecimiento van der Waals y en cambio se obtiene una mayor densidad de NPs, los cuales presentan una menor dimensión lateral que los NPs sintetizados sobre SLG (Fig. 55). Futuros trabajos permitirán sintonizar los parámetros de síntesis para obtener NPs aislados y con espesores deseados, pero eso escapa al alcance de esta tesis.

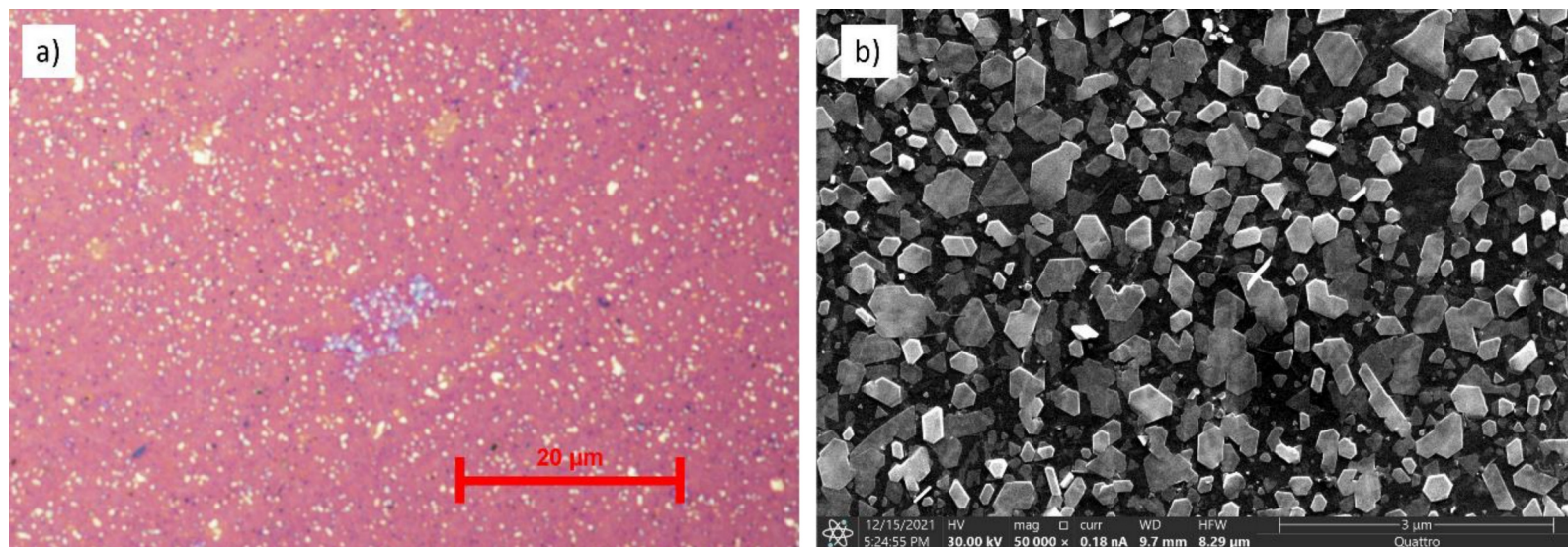


Figura 55: a) Imagen de microscopía óptica de NPs de Bi_2Te_3 sintetizados sobre FLG y b) imagen SEM de la misma muestra.

Un posible argumento para entender la diferencia observada en la síntesis sobre FLG y SLG se relaciona con la diferencia existente entre estos sustratos antes de realizar los crecimientos. En la Fig. 56 se puede ver claramente con microscopía óptica como el FLG transferido en SiO_2 presenta muchas más irregularidades de espesor (granos de distintos espesores) en comparación con el SLG, que solo presenta algunas islas de bicapas. La presencia de estas irregularidades en el espesor de la superficie del FLG podrían jugar un rol en la obstrucción del crecimiento epitaxial de los NPs, de la misma forma que se describió para las arrugas del SLG. En el caso de la muestra de FLG, se observa como estas irregularidades cubren toda su superficie del reduciendo el espacio para que los NPs crezcan epitaxialmente sin constricciones laterales lo que resultaría en NPs de baja dimensión lateral.

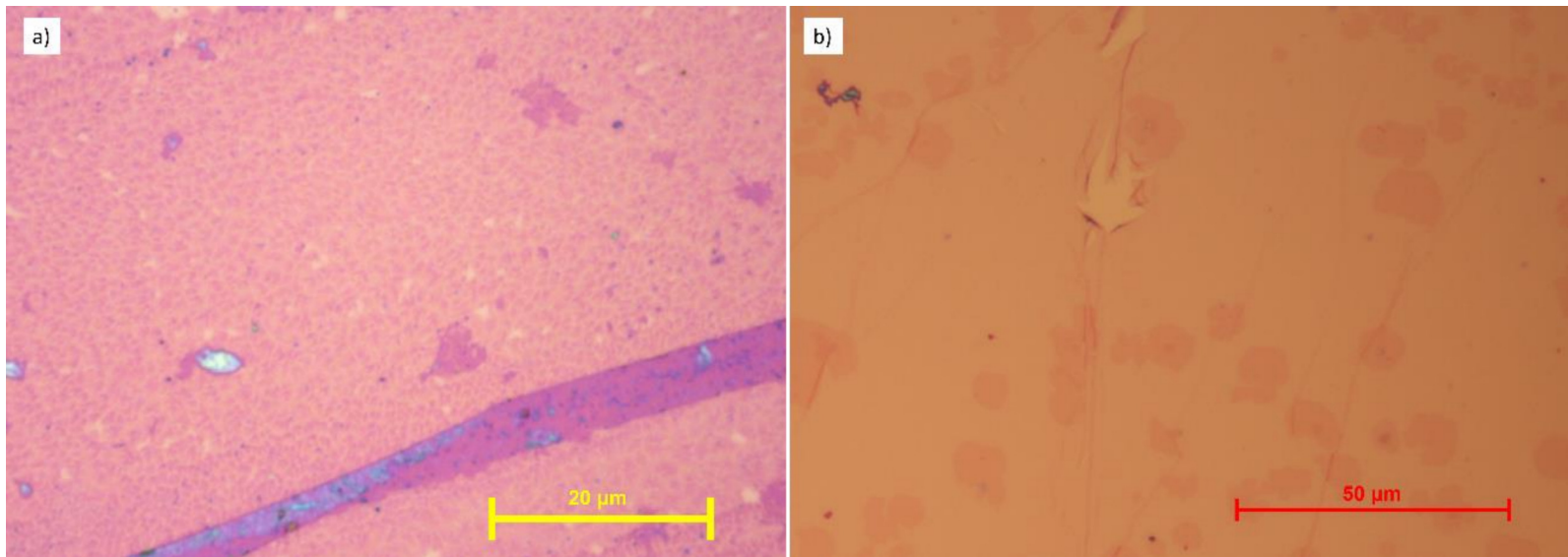


Figura 56: Imágenes de microscopía óptica de a) FLG/SiO₂ y b) SLG/SiO₂ transferidos usando el método químico descrito con anterioridad. Se observa claramente la diferencia entre los dominios de más de una capa de grafeno entre el FLG y el SLG de tal forma que no se logran observar zonas extensas sin dominios en el FLG, a diferencia del SLG.

3.2.5 Resultados preliminares de STS

Tanto para muestras de Bi₂Te₃ y Sb₂Te₃ se realizaron mediciones STM y STS. Estos resultados preliminares se presentarán en conjunto para ambos materiales. Primero, con STM se obtuvieron imágenes topográficas con resolución atómica del grafeno transferido sobre SiO₂, como se observa en la Fig. 57 a y con un acercamiento en Fig. 57 b, donde se puede apreciar su característica red hexagonal. En Fig. 57 c se observa la transformada rápida de Fourier (FFT) correspondiente, con la cual se obtuvo un parámetro de red de $(1,41 \pm 0,07)$ [Å], un valor esperado para grafeno monocapa.

Luego se realizaron mediciones de los estados electrónicos donde se obtuvo el cono de Dirac característico de este material (Fig. 57 d) y se encontró un leve dopaje negativo (Energía de Dirac ~ 12 [mV]) el cual podría ser efecto de la interacción con el SiO₂ [149], [150] puesto que, al estar dopado negativamente de fábrica, contrarresta el efecto del método de transferencia, el cual ha sido reportado como una fuente de dopaje positivo [151].

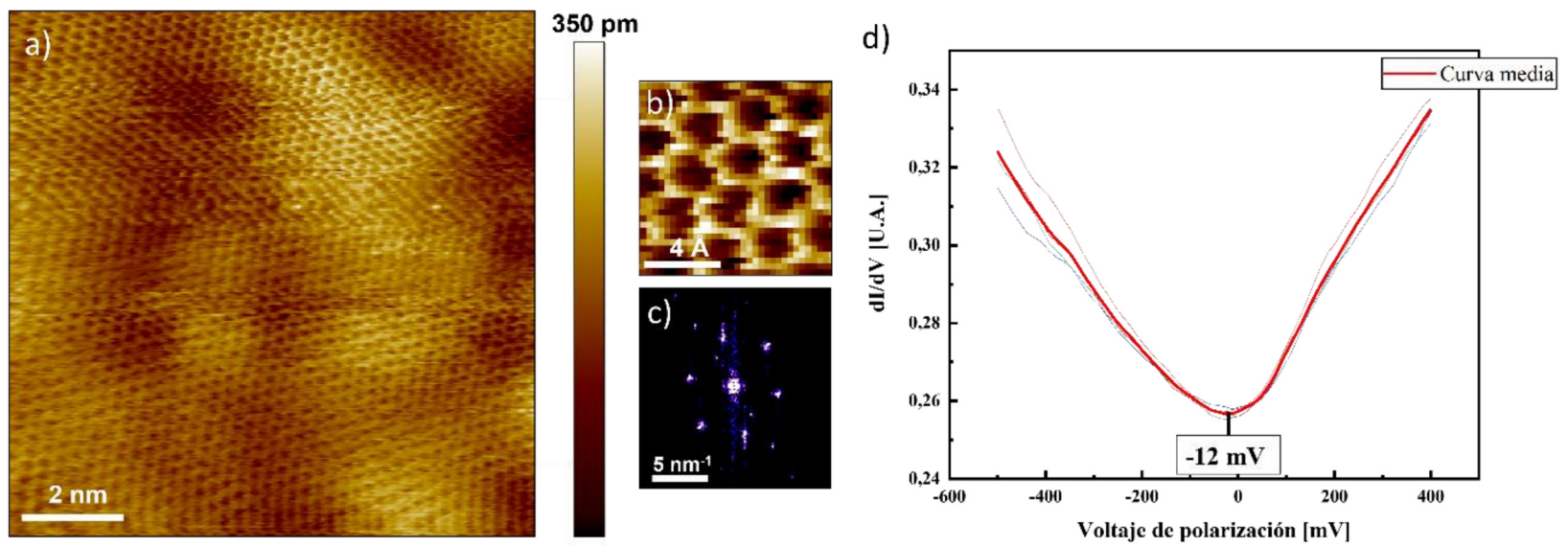


Figura 57: a) Imagen STM de grafeno monocapa transferido sobre SiO_2 con b) red atómica en acercamiento y c) su FFT correspondiente. $I=30$ [pA]; $V_B=0,8$ [V], d) Curva STS representativa de grafeno. $T=70$ [K].

Con respecto a los NPs, se logró observar NPs de variados espesores, confirmando los resultados obtenidos por AFM. La Fig. 58 muestra un NP de 2 QL de espesor. Al igual que con el grafeno se obtuvieron imágenes con resolución atómica del material (Fig. 58 b) y se realizó una FFT (Fig. 58 c), obteniendo un parámetro de red de $(4,52 \pm 0,15)$ [Å], lo que es consistente con los valores para el parámetro de red reportados para Bi_2Te_3 [37].

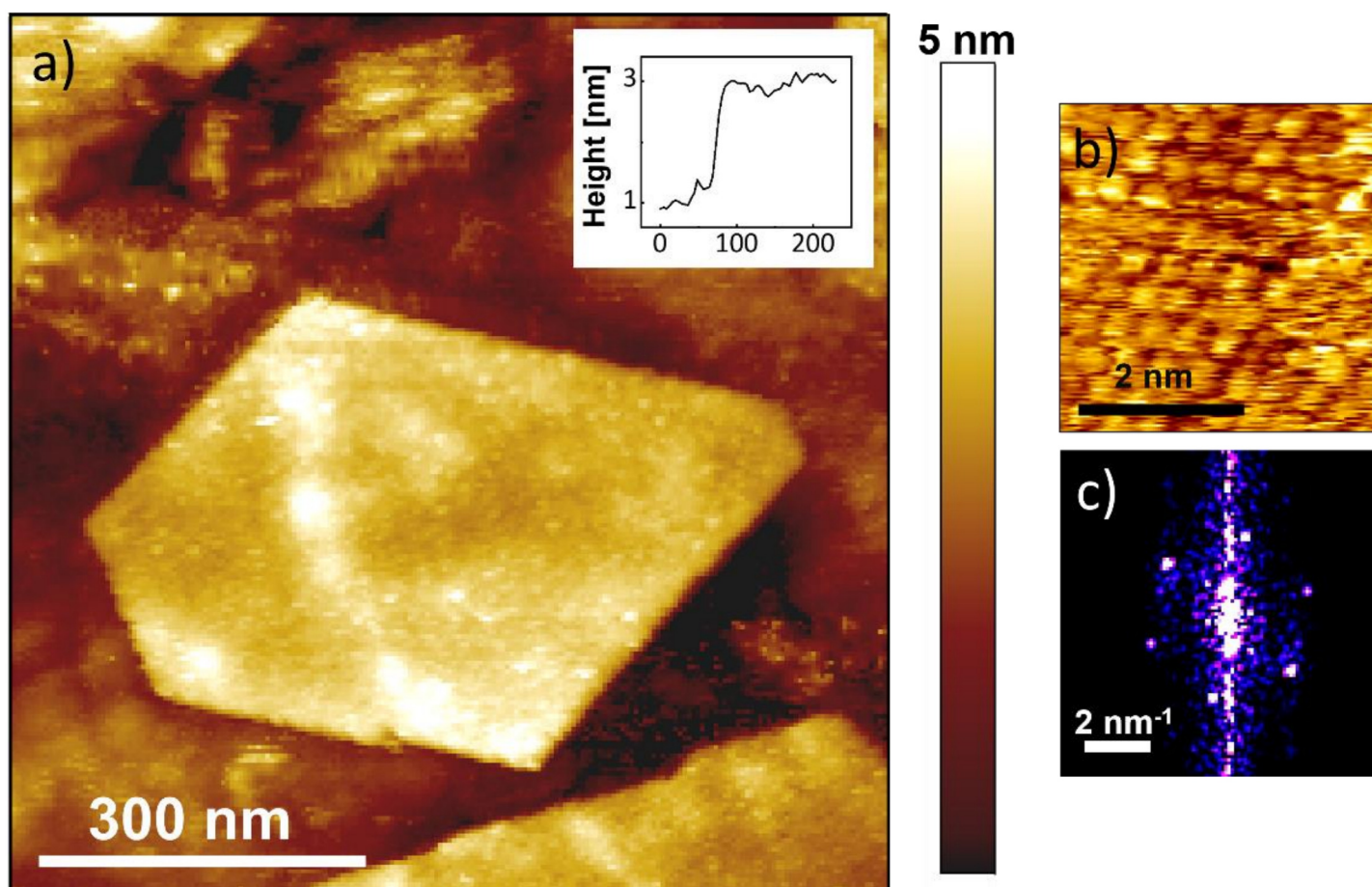


Figura 58: a) Imagen STM de NP de Bi_2Te_3 crecido sobre SLG/ SiO_2 con el perfil correspondiente. $I=10$ [pA]; $V_B=0,5$ [V], $T=70$ [K]. b) Acercamiento donde se observa la red atómica del material con c) su FFT correspondiente

En particular, en NPs de Sb_2Te_3 se observó la aparición de un patrón de franjas en la superficie del NP (Fig. 59) con una periodicidad aproximada de 8,75 [nm] calculada con un análisis de correlación espacial realizado con MATLAB. Este tipo de franjas de moiré han sido recientemente reportadas en muestras de heteroestructuras de láminas de TI y grafeno [99] o producto del desajuste entre las QL de una misma muestra de TI [142]. En resultados presentados con anterioridad en este trabajo, se sugirió que estas irregularidades en la superficie eran un efecto de la interacción con el sustrato de SiO_2 , sin embargo, al volver a encontrarse en NPs sintetizados sobre grafeno, se puede sugerir que el patrón de moiré se debe al desajuste entre las QL de un mismo NP. Aunque se ha reportado que el origen de este tipo de patrones estaría relacionado con la deformación inducida por el mecanismo de crecimiento de la muestra [133], el origen de estas franjas será estudiado en futuros trabajos, los que deben incluir medidas de STS. Esto porque se ha reportado que estas franjas pueden afectar a los estados electrónicos de los materiales [144], [152] y en nuestras muestras se podrían combinar los efectos de las franjas, de la heteroestructura y del confinamiento cuántico, puesto que los estudios reportados con anterioridad se han enfocado en cristales de bulto [144] o láminas delgadas [99], en comparación a nuestras nanoestructuras.

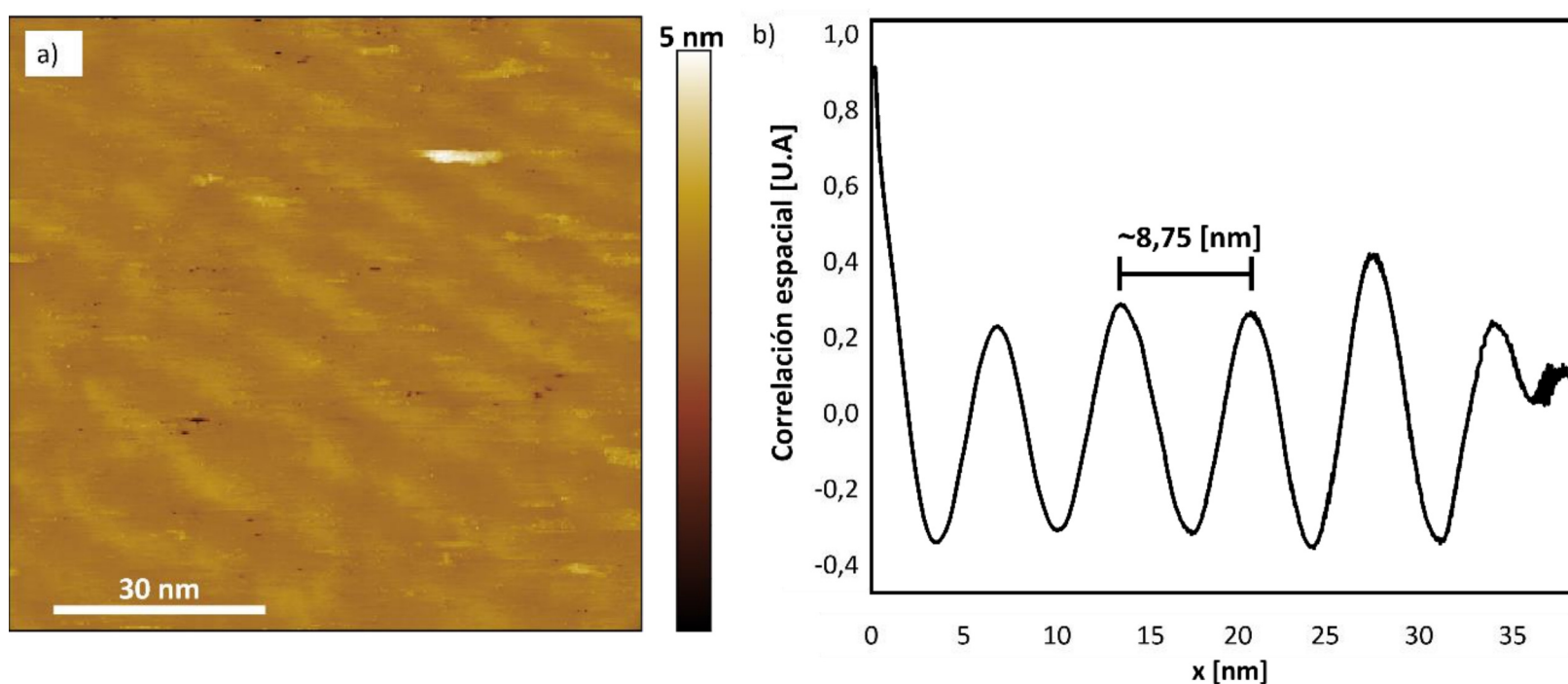


Figura 59: a) Imagen STM de la superficie de un NP de Sb_2Te_3 . b) Grafico de correlación espacial obtenido con MATLAB.

Finalmente, se tomaron espectros dI/dV , que son proporcionales a la densidad local de estado electrónicos (LDOS), para las muestras de NPs de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 . En ambos casos se obtuvieron espectros representativos para los materiales, los cuales mostraban con un dopaje negativo. En Fig.

60 a se muestran varios espectros de STS tomados a lo largo de una línea en un NP de Bi_2Te_3 de 10 QLde espesor. La línea amarilla punteada marca la posición del punto de Dirac promedio. Los distintos puntos de Dirac obtenidos por cada espectro a lo largo de la línea se pueden observar en Fig. 60 b, donde nuevamente se marca el valor promedio con una línea punteada.

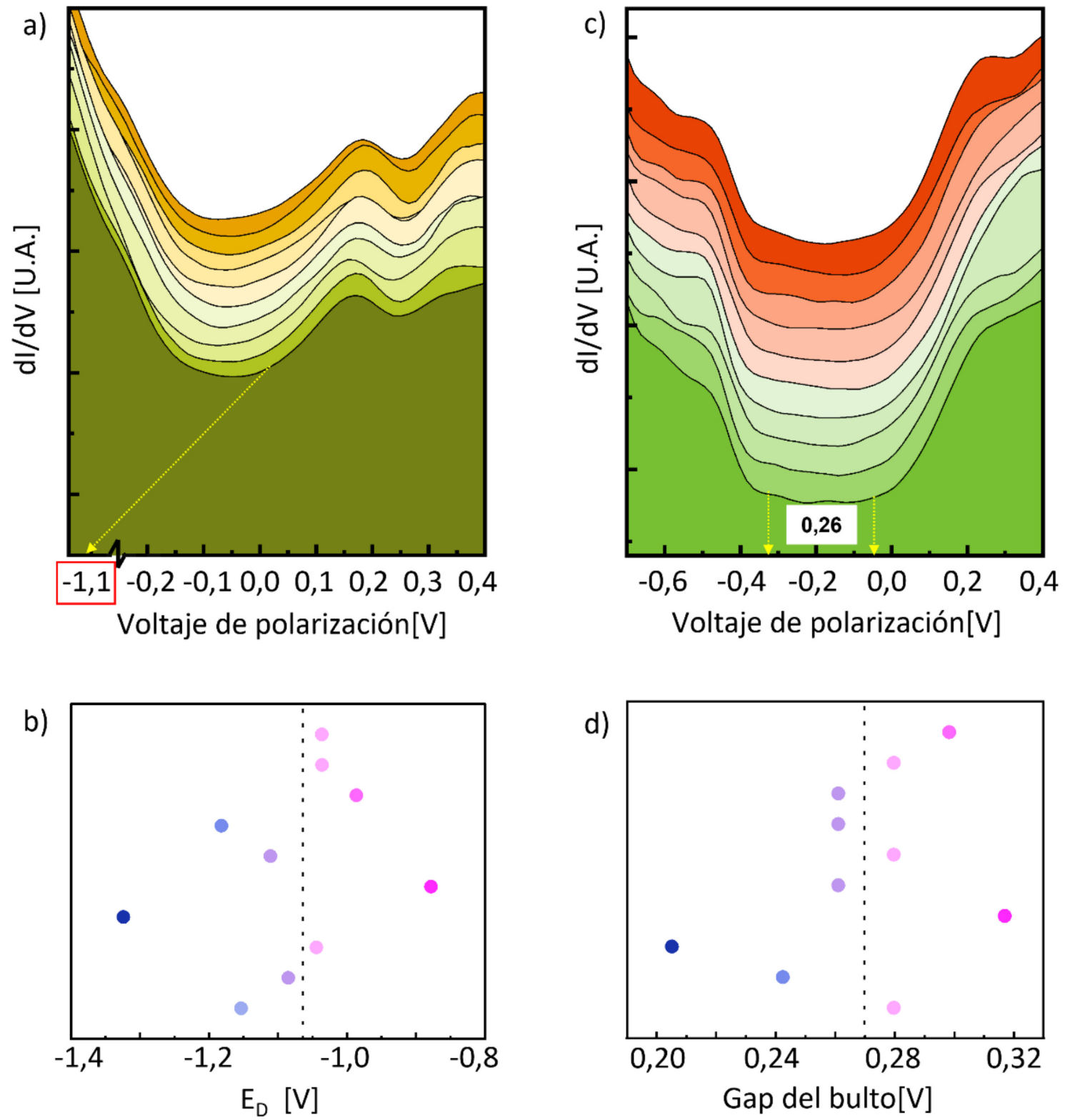


Figura 60: a) Curvas STS representativas de NPs de Bi_2Te_3 con su b) dispersión de E_D . c) Curvas STS representativas de NPs de Sb_2Te_3 con su d) dispersión del gap en el bulto del material.

Para el caso del Bi_2Te_3 , este es un resultado esperable puesto que este material es usualmente dopado negativamente debido a sus defectos intrínsecos mencionados con anterioridad (Te_{Bi}). Como se observó en Raman, los NPs de menor espesor presentaban una menor calidad cristalina que podría indicar la mayor presencia de estos defectos. En nuestros NPs se observa el punto de Dirac a 1,1 [eV] bajo el nivel de Fermi, esto los hace altamente negativos en comparación con los resultados reportados por otros estudios [42]. Se ha reportado con anterioridad [48] una dependencia entre el espesor de los NPs y el dopaje que presentan. De esta forma, los NPs de menor espesor son dopados más negativamente que los NPs más gruesos. Esto podría explicar la alta negatividad de nuestros NPs al ser mayoritariamente NPs ultradelgados (<10 [nm]). Otro factor que podría contribuir al dopaje de estos NPs es el dopaje negativo observado con anterioridad en el grafeno monocapa producto del SiO_2 que se usó como sustrato base. Además, se observa la variación del E_D dentro del mismo NP (Fig. 60 b) lo cual indica inhomogeneidades espaciales dentro de un mismo NP

Estos aspectos se tienen considerados dentro del trabajo a futuro en los siguientes estudios de STS. Se proyecta analizar una potencial dependencia entre el espesor y el dopaje de nuestros NPs. Por otra parte, para reducir el dopaje negativo se trabajará con grafeno transferido sobre SiO_2 dopado positivo, para luego comparar con los resultados obtenidos en esta tesis.

En la Fig. 60 c se muestran varios espectros de STS tomados a lo largo de una línea en un NP de Sb_2Te_3 de 5 [nm], destacando con una línea amarilla punteada el gap promedio del bulto. Estos gaps se pueden observar en Fig. 60 d, donde nuevamente se marca el valor promedio con una línea punteada negra.

Para estos NPs de Sb_2Te_3 se obtuvo los estados del bulto donde se observa un gap de 0,26 [eV], lo que es consistente con reportes anteriores de láminas delgadas de Sb_2Te_3 sintetizadas sobre grafeno [53]. Aunque no se observan los estados de superficie con la configuración usada, se puede estimar que el material tiene un dopaje negativo debido a la posición del gap del bulto. Para este material, el punto de Dirac se encuentra dentro de este gap, por lo que podemos determinar un dopaje negativo al igual que para los NPs de Bi_2Te_3 . Se conoce que este material es naturalmente dopado positivo, por lo que este dopaje negativo debe venir de efectos externos. Al igual que para los NPs de Bi_2Te_3 , se plantea la interacción con el grafeno/ SiO_2 como una posible fuente de este dopaje, para el caso de Sb_2Te_3 . Este comportamiento ha sido reportado con anterioridad, pero en láminas delgadas sintetizadas sobre grafeno [53].

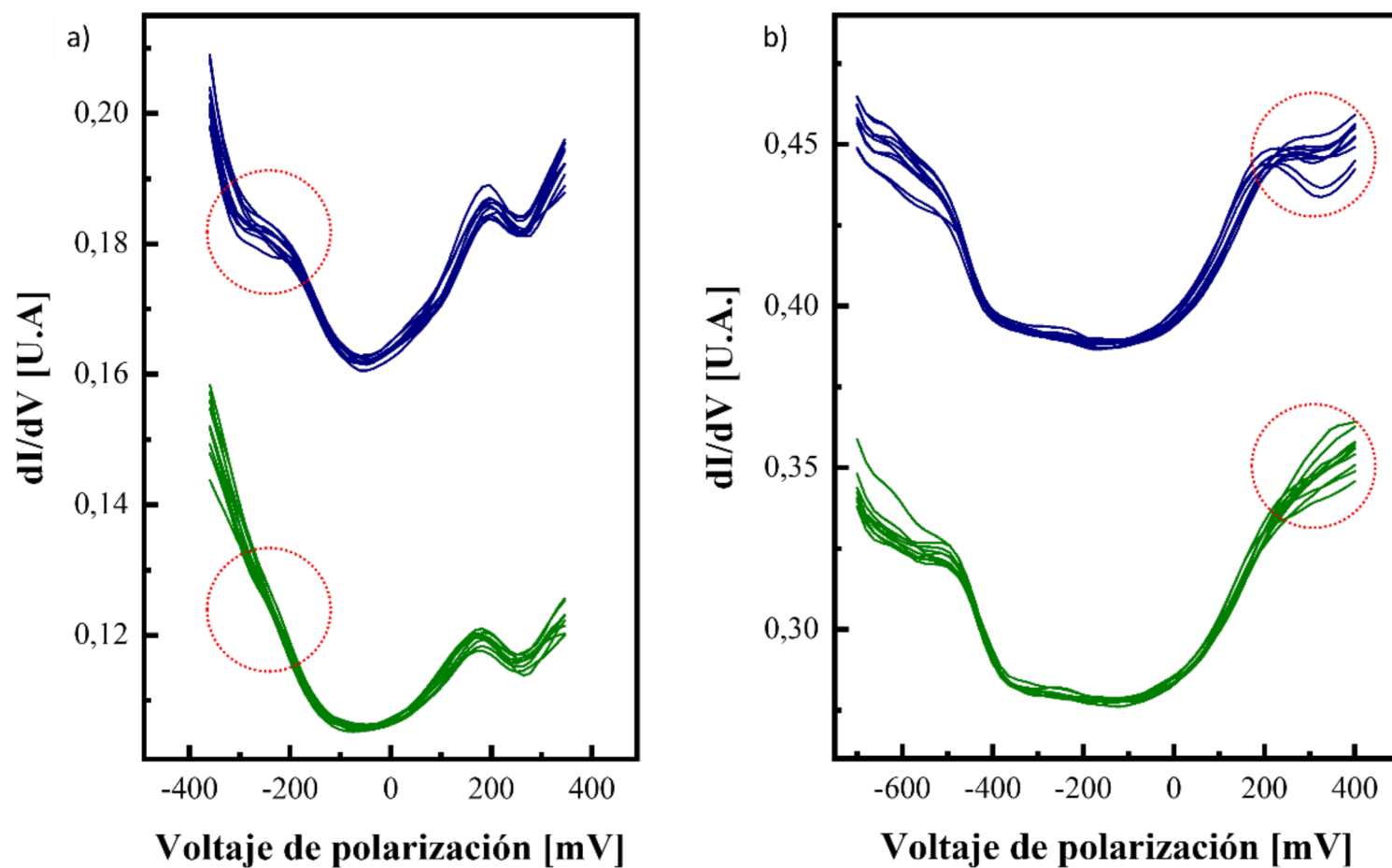


Figura 61: Espectros STS de distintas zonas de NPs de a) Bi_2Te_3 y b) Sb_2Te_3 .

Además de los espectros ya mencionados para ambos materiales, se encontró zonas de los NPs que presentaban diferencias en las características de sus espectros de STS. Tanto para Bi_2Te_3 como para Sb_2Te_3 , se observó la aparición de “hombros” en algunos de los espectros obtenidos como se pueden observar en azul en Fig. 61. donde se comparan con los espectros sin estos “hombros” (en verde).

Para el caso de los NPs de Bi_2Te_3 esto se ha asociado a un defecto de átomo sustitucional (Bi_{Te}). Este defecto ha sido reportado en estudios sobre láminas delgadas [45] como la razón del cambio de un dopaje n a un dopaje p. Bi_2Te_3 es un aceptor, por lo tanto, controlar la presencia de este defecto podría mitigar la negatividad de nuestros NPs. Para el caso de los NPs de Sb_2Te_3 no se han encontrado reportes anteriores que puedan explicar esta diferencia en los espectros. Se puede plantear que tenga relación a los resultados encontrados por espectroscopia Raman de interacciones entre Te-Te vecinos o partículas de Te extra dentro de los NPs resultando en una mayor concentración de Te. Sin embargo, para robustecer este argumento queda pendiente realizar un estudio acabado de espectroscopia Raman para los NPs de Sb_2Te_3 sintetizados sobre grafeno.

4 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió los efectos de la temperatura y el tiempo en la síntesis de NPs de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 sobre SiO_2 por CVD, para luego utilizar estos resultados en la síntesis de NPs sobre grafeno monocapa transferido sobre SiO_2 y de esta forma desarrollar una metodología de síntesis por método Vapor-Sólido (VS) del aislante topológico nanoestructurado Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 sobre grafeno monocapa.

Se obtuvo que la temperatura de los polvos está relacionada a las características morfológicas de los NPs (dimensión lateral y espesor) y a la densidad de NPs sintetizados. Mientras, la temperatura del sustrato afecta en los tipos de estructuras que son sintetizados, es decir, NPs horizontales, NPs verticales o varillas de Te. Con respecto al tiempo de síntesis, se encontró que está relacionado con la dimensión lateral y espesor de los NPs.

Los NPs sintetizados sobre SiO_2 con los parámetros de crecimiento sintonizados crecen separados uno de otro y muestran una forma característica de la orientación cristalina de estos materiales, de triángulo o hexágono, una variedad de espesores y dimensiones laterales en el rango de 0,2-5 [nm].

Espectros Raman de los NPs de Bi_2Te_3 muestran una alta calidad cristalina de los NPs más gruesos, con una disminución de esta a medida que los NPs se vuelven más delgados. También se observa evidencia de una deformación (strain) generada por el sustrato a los NPs más delgados. Para el caso de los NPs de Sb_2Te_3 se observó una posible aparición de partículas de Te extra las cuales podrían afectar en los estados electrónicos de los NPs. Estudios de EDS confirman la composición de los NPs de Bi_2Te_3 y muestran que los elementos se encuentran homogéneamente distribuidos en los NPs, sin encontrarse acumulaciones microscópicas de ellos.

Para los NPs sintetizados sobre grafeno monocapa se observó el efecto del flujo de Ar utilizado durante la síntesis, confirmando los efectos de separación de NPs reportados previamente. Los NPs obtenidos con los parámetros de crecimiento sintonizados también crecen con la forma característica de la orientación cristalina de estos materiales, es decir, con forma de triángulo o hexágono, en una variedad de espesores en el rango de 5-30 [nm] y dimensiones laterales en el rango de 0,2-5 [nm].

Los espectros Raman de estos NPs nuevamente muestran una alta calidad cristalina en los NPs más gruesos, que va disminuyendo a medida que los NPs se vuelven más delgados. En este caso, no se observa una gran deformación de la red producto del sustrato. Sin embargo, se observa la aparición del pico A_{1u} (~ 119 [cm^{-1}]) que corresponde a un quiebre en la simetría del cristal en la tercera dimensión debido al limitado espesor del cristal.

Junto con confirmar que los NPs presentan espesores principalmente en el rango deseado de 5-30 [nm], los estudios de AFM muestran una dependencia entre la rugosidad de los NPs y el grafeno, de tal forma que los NPs de menor espesor reflejan esta rugosidad del grafeno.

Para finalizar se realizaron estudios preliminares de los estados electrónicos locales de los NPs, utilizando STS. Con estos se observó un dopaje negativo en ambos materiales, el cual puede deberse al espesor ultradelgado de los NPs estudiados o a efectos del sustrato elegido para la síntesis, puesto que el SiO₂ utilizado para transferir el grafeno monocapa es dopado negativo. También se observó la aparición de “hombros” en ciertas zonas de los NPs, lo cual se atribuye a defectos del material para el caso de Bi₂Te₃, pero que se debe estudiar más a fondo para el caso de Sb₂Te₃.

Como trabajo futuro, se propone realizar los estudios de los estados electrónicos locales, con dependencia del espesor de los NPs sintetizados. Con esto se espera poder observar si existe una dependencia entre el espesor y el dopaje obtenido en nuestros NPs. Además, al ser mapas de STS, se espera observar si existe una dependencia topográfica entre los espectros que presenten o no estos “hombros” mencionados con anterioridad. Finalmente, se busca ver los efectos propuestos como resultado de la interacción entre estas heteroestructuras de grafeno monocapa y TI nanoestructurado. Además, se espera estudiar el origen de las franjas que aparecen en la superficie de los NPs de Sb₂Te₃, para determinar qué tipo de patrón de moiré es y posiblemente estudiar su efecto en los estados electrónicos locales.

5 REFERENCIAS

- [1] C. L. Kane and E. J. Mele, “Z2 topological order and the quantum spin hall effect,” *Phys Rev Lett*, vol. 95, no. 14, pp. 3–6, 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.146802.
- [2] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, “Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells,” *Science (1979)*, vol. 314, no. 5806, pp. 1757–1761, Dec. 2006, doi: 10.1126/science.1133734.
- [3] M. König *et al.*, “Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells,” *Science (1979)*, vol. 318, no. 5851, pp. 766–770, Nov. 2007, doi: 10.1126/science.1148047.
- [4] M. Z. Hasan and C. L. Kane, “Colloquium: Topological insulators,” *Rev Mod Phys*, vol. 82, no. 4, pp. 3045–3067, 2010, doi: 10.1103/RevModPhys.82.3045.
- [5] L. He, X. Kou, and K. L. Wang, “Review of 3D topological insulator thin-film growth by molecular beam epitaxy and potential applications,” *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, vol. 7, no. 1–2, pp. 50–63, Feb. 2013, doi: 10.1002/pssr.201307003.
- [6] K. He, Y. Wang, and Q. K. Xue, “Topological Materials: Quantum Anomalous Hall System,” *Annu Rev Condens Matter Phys*, vol. 9, pp. 329–344, 2018, doi: 10.1146/annurev-conmatphys-033117-054144.
- [7] Y. Tokura, K. Yasuda, and A. Tsukazaki, “Magnetic topological insulators,” *Nature Reviews Physics*, vol. 1, no. 2, pp. 126–143, 2019, doi: 10.1038/s42254-018-0011-5.
- [8] P. Liu, J. R. Williams, and J. J. Cha, “Topological nanomaterials,” *Nat Rev Mater*, vol. 4, no. 7, pp. 479–496, 2019, doi: 10.1038/s41578-019-0113-4.
- [9] M. Nadeem, A. R. Hamilton, M. S. Fuhrer, and X. Wang, “Quantum Anomalous Hall Effect in Magnetic Doped Topological Insulators and Ferromagnetic Spin-Gapless Semiconductors—A Perspective Review,” *Small*, vol. 1904322, pp. 1–13, 2020, doi: 10.1002/sml.201904322.
- [10] Y. S. Hor *et al.*, “P -type Bi₂Se₃ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 79, no. 19, pp. 2–6, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.195208.
- [11] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando, “Fermi level tuning and a large activation gap achieved in the topological insulator Bi₂Te₂Se by Sn doping,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 85, no. 15, pp. 1–6, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.155301.
- [12] Y. H. Choi *et al.*, “Simple tuning of carrier type in topological insulator Bi₂Se₃ by Mn doping,” *Appl Phys Lett*, vol. 101, no. 15, 2012, doi: 10.1063/1.4755767.
- [13] Y. Tanaka *et al.*, “Evolution of electronic structure upon Cu doping in the topological insulator Bi₂Se₃,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 85, no. 12, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.125111.

- [14] H. Li *et al.*, “Carrier density dependence of the magnetic properties in iron-doped Bi₂Se₃ topological insulator,” *J Appl Phys*, vol. 113, no. 4, 2013, doi: 10.1063/1.4788834.
- [15] F. Xiu *et al.*, “Manipulating surface states in topological insulator nanoribbons,” *Nat Nanotechnol*, vol. 6, no. 4, pp. 216–221, Apr. 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.19.
- [16] J. Yao, J. Shao, Y. Wang, Z. Zhao, and G. Yang, “Ultra-broadband and high response of the Bi₂Te₃–Si heterojunction and its application as a photodetector at room temperature in harsh working environments,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 29, pp. 12535–12541, 2015, doi: 10.1039/C5NR02953H.
- [17] Y. Liu *et al.*, “Tuning Dirac states by strain in the topological insulator Bi₂Se₃,” *Nat Phys*, vol. 10, no. 4, pp. 294–299, Apr. 2014, doi: 10.1038/nphys2898.
- [18] C. Schindler *et al.*, “Strain-induced Dirac state shift in topological insulator Bi₂Se₃ nanowires,” *Appl Phys Lett*, vol. 111, no. 17, p. 171601, Oct. 2017, doi: 10.1063/1.5001929.
- [19] Y. S. Kim *et al.*, “Thickness-dependent bulk properties and weak antilocalization effect in topological insulator Bi₂Se₃,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 84, no. 7, Aug. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.073109.
- [20] B. Xia, P. Ren, A. Sulaev, P. Liu, S. Q. Shen, and L. Wang, “Indications of surface-dominated transport in single crystalline nanoflake devices of topological insulator Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.8}Se_{1.2},” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 87, no. 8, Feb. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.085442.
- [21] S. S. Hong, D. Kong, and Y. Cui, “Topological insulator nanostructures,” *MRS Bull*, vol. 39, no. 10, pp. 873–879, Oct. 2014, doi: 10.1557/mrs.2014.196.
- [22] R. Giraud and J. Dufouleur, “Quantum Transport in Nanostructures of 3D Topological Insulators,” *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 258, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.1002/pssb.202000066.
- [23] K. Zollner and J. Fabian, “Heterostructures of Graphene and Topological Insulators Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, and Sb₂Te₃,” *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 258, no. 1, Jan. 2021, doi: 10.1002/pssb.202000081.
- [24] E. H. Hall, “On a New Action of the Magnet on Electric Currents,” 1879. [Online]. Available: <https://www.jstor.org/stable/2369245>
- [25] E. H. Hall, “XVIII. On the ‘Rotational Coefficient’ in nickel and cobalt,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 12, no. 74, pp. 157–172, Sep. 1881, doi: 10.1080/14786448108627086.
- [26] M. I. Dyakonov and V. I. Perel, “CURRENT-INDUCED SPIN ORIENTATION OF ELECTRONS IN SEMICONDUCTORS,” *Physical Letters*, vol. 35, no. 6, 1971.
- [27] S. Murakami, N. Nagaosa, and S.-C. Zhang, “Dissipationless Quantum Spin Current at Room Temperature,” *Science (1979)*, vol. 301, no. 5638, pp. 1348–1351, Sep. 2003, doi: 10.1126/science.1087128.

- [28] K. v Klitzing, G. Dorda, and M. Pepper, "New method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance," *Phys Rev Lett*, vol. 45, no. 6, 1980.
- [29] B. Laughlin, "Quantized Hall conductivity in two dimensions," 1981.
- [30] F. D. M. Haldane, "Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the 'Parity Anomaly,'" *Phys Rev Lett*, vol. 61, no. 18, pp. 2015–2018, Oct. 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2015.
- [31] C.-Z. Chang *et al.*, "Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator Downloaded from," *Science* (1979), vol. 340, 2013, [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/>
- [32] C. L. Kane and E. J. Mele, "Quantum Spin Hall Effect in Graphene," *Phys Rev Lett*, vol. 95, no. 22, p. 226801, Nov. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.95.226801.
- [33] Y. Yao, F. Ye, X. L. Qi, S. C. Zhang, and Z. Fang, "Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 75, no. 4, 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.041401.
- [34] L. Fu and C. L. Kane, "Topological insulators with inversion symmetry," *Phys Rev B*, vol. 76, no. 4, p. 045302, Jul. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.76.045302.
- [35] D. Hsieh *et al.*, "A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase," *Nature*, vol. 452, no. 7190, pp. 970–974, Apr. 2008, doi: 10.1038/nature06843.
- [36] S.-Q. Shen, *Topological Insulators*. 2012.
- [37] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, and V. Agafonov, "A STUDY OF THE PHASES IN THE BISMUTH-TELLURIUM SYSTEM," 1993.
- [38] T. L. Anderson and H. B. Krause, "Refinement of the Sb₂Te₃ and Sb₂Te₂Se Structures and Their Relationship to Nonstoichiometric Sb₂Te_{3-y}Se_y Compounds," *Acta Cryst*, vol. 30, p. 1307, 1974.
- [39] I. T. Witting *et al.*, "The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride," *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 6. Blackwell Publishing Ltd, Jun. 01, 2019. doi: 10.1002/aelm.201800904.
- [40] J. P. Fleurial, L. Gamliard, R. Triaouret, ~ H Scherrer, and S. Scherrer, "THERMAL PROPERTIES OF HIGH QUALITY SINGLE CRYSTALS OF BISMUTH TELLURIDE-PART I: EXPERIMENTAL CHARACTERIZATION," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 49, no. 10, pp. 1237–1247, 1988.
- [41] D. Michael. Rowe, *Thermoelectrics handbook : macro to nano*. CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [42] D. Kong *et al.*, "Ambipolar field effect in the ternary topological insulator (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ by composition tuning," *Nat Nanotechnol*, vol. 6, no. 11, pp. 705–709, 2011, doi: 10.1038/nnano.2011.172.

- [43] J. Zhang *et al.*, “Band structure engineering in (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ ternary topological insulators,” *Nat Commun*, vol. 2, no. 1, 2011, doi: 10.1038/ncomms1588.
- [44] Y. Y. Li *et al.*, “Intrinsic topological insulator Bi₂Te₃ thin films on Si and their thickness limit,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 36, pp. 4002–4007, Sep. 2010, doi: 10.1002/adma.201000368.
- [45] G. Wang *et al.*, “Topological insulator thin films of Bi₂Te₃ with controlled electronic structure,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 26, pp. 2929–2932, Jul. 2011, doi: 10.1002/adma.201100678.
- [46] J. Krieg *et al.*, “Exploring the electronic structure and chemical homogeneity of individual Bi₂Te₃ nanowires by nano-angle-resolved photoemission spectroscopy,” *Nano Lett*, vol. 16, no. 7, pp. 4001–4007, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b00400.
- [47] J. Avila *et al.*, “Nano-Angle Resolved Photoemission Spectroscopy on Topological insulator Sb₂Te₃ nanowires responsible of quantum transport,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Aug. 2017. doi: 10.1088/1742-6596/864/1/012041.
- [48] C. Parra *et al.*, “Phase Separation of Dirac Electrons in Topological Insulators at the Spatial Limit,” *Nano Lett*, vol. 17, no. 1, pp. 97–103, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03506.
- [49] F. Ortmann, S. Roche, and S. O. Valenzuela, *Topological Insulators*. 2015.
- [50] R. Sultana, P. Neha, R. Goyal, S. Patnaik, and V. P. S. Awana, “Unusual non saturating Giant Magneto-resistance in single crystalline Bi₂Te₃ topological insulator,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 428. Elsevier B.V., pp. 213–218, Apr. 15, 2017. doi: 10.1016/j.jmmm.2016.12.011.
- [51] R. Sultana, G. Gurjar, S. Patnaik, and V. P. S. Awana, “Crystal growth and characterization of bulk Sb₂Te₃ topological insulator,” *Mater Res Express*, vol. 5, no. 4, p. 046107, Apr. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aabc33.
- [52] W. H. Jiao *et al.*, “Growth and characterization of Bi₂Se₃ crystals by chemical vapor transport,” *AIP Adv*, vol. 2, no. 2, Jun. 2012, doi: 10.1063/1.4727957.
- [53] Y. Jiang *et al.*, “Fermi-level tuning of epitaxial Sb₂Te₃ thin films on graphene by regulating intrinsic defects and substrate transfer doping,” *Phys Rev Lett*, vol. 108, no. 6, Feb. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.066809.
- [54] F. Hansen *et al.*, “Direct Deposition of (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ Nanosheets on Si/SiO₂ Substrates by Chemical Vapor Transport,” *Cryst Growth Des*, vol. 22, no. 4, pp. 2354–2363, Apr. 2022, doi: 10.1021/acs.cgd.1c01446.
- [55] W. Tian, W. Yu, J. Shi, and Y. Wang, “The property, preparation and application of topological insulators: A review,” *Materials*, vol. 10, no. 7, Jul. 2017, doi: 10.3390/ma10070814.

- [56] Y. Guo, Z. Liu, and H. Peng, "A Roadmap for Controlled Production of Topological Insulator Nanostructures and Thin Films," *Small*, vol. 11, no. 27. Wiley-VCH Verlag, pp. 3290–3305, Jul. 01, 2015. doi: 10.1002/smll.201403426.
- [57] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science* (1979), 2004.
- [58] D. Teweldebrhan, V. Goyal, and A. A. Balandin, "Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals," *Nano Lett*, vol. 10, no. 4, pp. 1209–1218, Apr. 2010, doi: 10.1021/nl903590b.
- [59] S. Y. F. Zhao *et al.*, "Fabrication and characterization of topological insulator Bi₂Se₃ nanocrystals," *Appl Phys Lett*, vol. 98, no. 14, Apr. 2011, doi: 10.1063/1.3573868.
- [60] J. Sotor, G. Sobon, W. Macherzynski, and K. M. Abramski, "Harmonically mode-locked Er-doped fiber laser based on a Sb₂Te₃ topological insulator saturable absorber," *Laser Phys Lett*, vol. 11, no. 5, May 2014, doi: 10.1088/1612-2011/11/5/055102.
- [61] S. S. Hong *et al.*, "Ultrathin topological insulator Bi₂Se₃ nanoribbons exfoliated by atomic force microscopy," *Nano Lett*, vol. 10, no. 8, pp. 3118–3122, Aug. 2010, doi: 10.1021/nl101884h.
- [62] S. E. Friedensen, W. M. Parkin, J. T. Mlack, and M. Drndić, "Transmission Electron Microscope Nanosculpting of Topological Insulator Bismuth Selenide," *ACS Nano*, vol. 12, no. 7, pp. 6949–6955, Jul. 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b02377.
- [63] B. Bhattacharyya, A. Sharma, V. P. S. Awana, A. K. Srivastava, T. D. Senguttuvan, and S. Husale, "Observation of quantum oscillations in FIB fabricated nanowires of topological insulator (Bi₂Se₃)," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 29, no. 11, Feb. 2017, doi: 10.1088/1361-648X/aa5536.
- [64] G. Demazeau, "Solvothelmal reactions: An original route for the synthesis of novel materials," in *Journal of Materials Science*, Apr. 2008, pp. 2104–2114. doi: 10.1007/s10853-007-2024-9.
- [65] Y. Zhang, L. P. Hu, T. J. Zhu, J. Xie, and X. B. Zhao, "High yield Bi₂Te₃ single crystal nanosheets with uniform morphology via a solvothelmal synthesis," *Cryst Growth Des*, vol. 13, no. 2, pp. 645–651, Feb. 2013, doi: 10.1021/cg3013156.
- [66] T. Sharifi *et al.*, "Impurity-Controlled Crystal Growth in Low-Dimensional Bismuth Telluride," *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 17, pp. 6108–6115, Sep. 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02548.
- [67] L. Cheng *et al.*, "High curie temperature Bi_{1.85}Mn_{0.15}Te₃ nanoplates," *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 46, pp. 18920–18923, Nov. 2012, doi: 10.1021/ja308933k.
- [68] Y. Wang *et al.*, "Gate-controlled surface conduction in Na-doped Bi₂Te₃ topological insulator nanoplates," *Nano Lett*, vol. 12, no. 3, pp. 1170–1175, Mar. 2012, doi: 10.1021/nl202920p.

- [69] A. Richardella, A. Kandala, J. S. Lee, and N. Samarth, "Characterizing the structure of topological insulator thin films," *APL Mater*, vol. 3, no. 8, Aug. 2015, doi: 10.1063/1.4926455.
- [70] J. Y. Park *et al.*, "Molecular beam epitaxial growth and electronic transport properties of high quality topological insulator Bi₂Se₃ thin films on hexagonal boron nitride," *2d Mater*, vol. 3, no. 3, Sep. 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/3/035029.
- [71] G. M. Knebl, J. R. Gessler, M. Kamp, and S. Höfling, "Molecular beam epitaxial growth of Bi₂Se₃ nanowires and nanoflakes," *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 13, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4896966.
- [72] D. Kong *et al.*, "Topological insulator nanowires and nanoribbons," *Nano Lett*, vol. 10, no. 1, pp. 329–333, Jan. 2010, doi: 10.1021/nl903663a.
- [73] B. Hamdou, J. Gooth, A. Dorn, E. Pippel, and K. Nielsch, "Aharonov-Bohm oscillations and weak antilocalization in topological insulator Sb₂Te₃ nanowires," *Appl Phys Lett*, vol. 102, no. 22, Jun. 2013, doi: 10.1063/1.4809826.
- [74] K. Zhang *et al.*, "Synthesis and magnetotransport properties of Bi₂Se₃ nanowires," *Chinese Physics B*, vol. 26, no. 9, Aug. 2017, doi: 10.1088/1674-1056/26/9/096101.
- [75] H. Heo *et al.*, "Frank–van der Merwe Growth versus Volmer–Weber Growth in Successive Stacking of a Few-Layer Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ by van der Waals Heteroepitaxy: The Critical Roles of Finite Lattice-Mismatch with Seed Substrates," *Adv Electron Mater*, vol. 3, no. 2, Feb. 2017, doi: 10.1002/aelm.201600375.
- [76] D. Kong *et al.*, "Few-layer nanoplates of Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃ with highly tunable chemical potential," *Nano Lett*, vol. 10, no. 6, pp. 2245–2250, Jun. 2010, doi: 10.1021/nl101260j.
- [77] L. A. Jauregui, M. T. Pettes, L. P. Rokhinson, L. Shi, and Y. P. Chen, "Gate Tunable Relativistic Mass and Berry's phase in Topological Insulator Nanoribbon Field Effect Devices," *Sci Rep*, vol. 5, Feb. 2015, doi: 10.1038/srep08452.
- [78] A. Koma, K. Sunouchi, and T. Miyajima, "Fabrication and characterization of heterostructures with subnanometer thickness," *Microelectron Eng*, vol. 2, no. 1–3, pp. 129–136, Oct. 1984, doi: 10.1016/0167-9317(84)90057-1.
- [79] H. Li *et al.*, "Controlled synthesis of topological insulator nanoplate arrays on mica," *J Am Chem Soc*, vol. 134, no. 14, pp. 6132–6135, 2012, [Online]. Available: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nphys1689%0Apapers3://publication/doi/10.1021/ja3021395>
- [80] W. Dang, H. Peng, H. Li, P. Wang, and Z. Liu, "Epitaxial heterostructures of ultrathin topological insulator nanoplate and graphene," *Nano Lett*, vol. 10, no. 8, pp. 2870–2876, Aug. 2010, doi: 10.1021/nl100938e.
- [81] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat Mater*, vol. 6, 2007, [Online]. Available: www.nature.com/naturematerials

- [82] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Rev Mod Phys*, vol. 81, no. 1, pp. 109–162, Jan. 2009, doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [83] D. R. Cooper *et al.*, "Experimental review of graphene," Oct. 2011, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1110.6557>
- [84] P. R. Wallace and P. R. W. Ace, "The Band Theory of Graphite," *Physical Review*, vol. 71, no. 9, 1947.
- [85] M. Sprinkle *et al.*, "First direct observation of a nearly ideal graphene band structure," *Phys Rev Lett*, vol. 103, no. 22, Nov. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.226803.
- [86] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei, "Scanning tunneling spectroscopy of graphene on graphite," *Phys Rev Lett*, vol. 102, no. 17, Apr. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.176804.
- [87] K. I. Bolotin *et al.*, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [88] H. C. Lee *et al.*, "Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene," *RSC Advances*, vol. 7, no. 26. Royal Society of Chemistry, pp. 15644–15693, 2017. doi: 10.1039/C7RA00392G.
- [89] X. Li *et al.*, "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils," *Science (1979)*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, 2009, doi: 10.1126/science.1171245.
- [90] C. Parra *et al.*, "Graphene coating as an effective barrier to prevent bacteria-mediated dissolution of gold," *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 1, pp. 1–14, Jan. 2021, doi: 10.3390/met11010147.
- [91] L. He, X. Kou, and K. L. Wang, "Review of 3D topological insulator thin-film growth by molecular beam epitaxy and potential applications," *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, vol. 7, no. 1–2, pp. 50–63, Feb. 2013, doi: 10.1002/pssr.201307003.
- [92] Y. G. Semenov, X. Duan, and K. W. Kim, "Electrically controlled magnetization in ferromagnet-topological insulator heterostructures," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 86, no. 16, Oct. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.161406.
- [93] X. Li, Y. G. Semenov, and K. W. Kim, "Thin-film topological insulator-ferromagnet heterostructures for terahertz detection," *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 6, Oct. 2014, doi: 10.1063/1.4865423.
- [94] L. Fu and C. L. Kane, "Superconducting proximity effect and majorana fermions at the surface of a topological insulator," *Phys Rev Lett*, vol. 100, no. 9, Mar. 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.096407.
- [95] J. Linder, Y. Tanaka, T. Yokoyama, A. Sudbø, and N. Nagaosa, "Unconventional superconductivity on a topological insulator," *Phys Rev Lett*, vol. 104, no. 6, Feb. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.067001.

- [96] M. X. Wang *et al.*, “The coexistence of superconductivity and topological order in the Bi₂Se₃ thin films,” *Science* (1979), vol. 335, no. 6077, pp. 52–55, Apr. 2012, doi: 10.1126/science.1216466.
- [97] A. K. Geim and I. v. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013. doi: 10.1038/nature12385.
- [98] W. Cao *et al.*, “Heavy Dirac fermions in a graphene/topological insulator hetero-junction,” *2d Mater*, vol. 3, no. 3, Sep. 2016, doi: 10.1088/2053-1583/3/3/034006.
- [99] Y. Yin *et al.*, “Moiré-pattern-modulated electronic structures in Sb₂Te₃/graphene heterostructure,” *Nano Res*, vol. 15, no. 2, pp. 1115–1119, Feb. 2022, doi: 10.1007/s12274-021-3613-7.
- [100] W. Jang, J. Lee, C. In, H. Choi, and A. Soon, “Designing Two-Dimensional Dirac Heterointerfaces of Few-Layer Graphene and Tetradymite-Type Sb₂Te₃ for Thermoelectric Applications,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 48, pp. 42050–42057, Dec. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b09805.
- [101] J. Zhang, C. Triola, and E. Rossi, “Proximity effect in graphene-topological-insulator heterostructures,” *Phys Rev Lett*, vol. 112, no. 9, Mar. 2014, doi: 10.1103/PhysRevLett.112.096802.
- [102] P. A. Vermeulen, J. Mulder, J. Momand, and B. J. Kooi, “Strain engineering of van der Waals heterostructures,” *Nanoscale*, vol. 10, no. 3, pp. 1474–1480, Jan. 2018, doi: 10.1039/c7nr07607j.
- [103] H. Zhang *et al.*, “Strain Relaxation in ‘2D/2D and 2D/3D Systems’: Highly Textured Mica/Bi₂Te₃, Sb₂Te₃/Bi₂Te₃, and Bi₂Te₃/GeTe Heterostructures,” *ACS Nano*, vol. 15, no. 2, pp. 2869–2879, Feb. 2021, doi: 10.1021/acsnano.0c08842.
- [104] K. H. Jin and S. H. Jhi, “Proximity-induced giant spin-orbit interaction in epitaxial graphene on a topological insulator,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 87, no. 7, Feb. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.075442.
- [105] W. Liu, X. Peng, X. Wei, H. Yang, G. M. Stocks, and J. Zhong, “Surface and substrate induced effects on thin films of the topological insulators Bi₂Se₃ and Bi₂Te₃,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 87, no. 20, May 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.205315.
- [106] I. Popov, M. Mantega, A. Narayan, and S. Sanvito, “Proximity-induced topological state in graphene,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 90, no. 3, Jul. 2014, doi: 10.1103/PhysRevB.90.035418.
- [107] A. Lawal, A. Shaari, R. Ahmed, L. S. Taura, L. M. Madugu, and M. C. Idris, “Sb₂Te₃/graphene heterostructure for broadband photodetector: A first-principles calculation at the level of Cooper’s exchange functionals,” *Optik (Stuttg)*, vol. 177, pp. 83–92, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.09.034.
- [108] Y. Liu, T. Wei, P. Cui, X. Li, and Z. Zhang, “Emergent plasmonic excitations in Mexican-hat and bell-shaped bands of hybridized Dirac electrons in graphene/topological insulator

heterostructures,” *Phys Rev B*, vol. 105, no. 19, May 2022, doi: 10.1103/PhysRevB.105.195150.

- [109] H. Qiao *et al.*, “Broadband photodetectors based on graphene-Bi₂Te₃ heterostructure,” *ACS Nano*, vol. 9, no. 2, pp. 1886–1894, Feb. 2015, doi: 10.1021/nn506920z.
- [110] S. Singh, S. Kim, W. Jeon, K. P. Dhakal, J. Kim, and S. Baik, “Graphene grain size-dependent synthesis of single-crystalline Sb₂Te₃ nanoplates and the interfacial thermal transport analysis by Raman thermometry,” *Carbon N Y*, vol. 153, pp. 164–172, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.07.017.
- [111] S. Charpentier *et al.*, “Induced unconventional superconductivity on the surface states of Bi₂Te₃ topological insulator,” *Nat Commun*, vol. 8, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41467-017-02069-z.
- [112] T. H. Kim *et al.*, “Tuning the Fermi level with topological phase transition by internal strain in a topological insulator Bi₂Se₃ thin film,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 2, pp. 741–751, Jan. 2016, doi: 10.1039/c5nr06086a.
- [113] A. Zalic, T. Dvir, and H. Steinberg, “High-density carriers at a strongly coupled interface between graphene and a three-dimensional topological insulator,” *Phys Rev B*, vol. 96, no. 7, Aug. 2017, doi: 10.1103/PhysRevB.96.075104.
- [114] Y. Liu, M. Weinert, and L. Li, “Spiral growth without dislocations: Molecular beam epitaxy of the topological insulator Bi₂Se₃ on epitaxial graphene/SiC(0001),” *Phys Rev Lett*, vol. 108, no. 11, Mar. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.108.115501.
- [115] L. Zhang, Y. Yan, H. C. Wu, D. Yu, and Z. M. Liao, “Gate-Tunable Tunneling Resistance in Graphene/Topological Insulator Vertical Junctions,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 3, pp. 3816–3822, Mar. 2016, doi: 10.1021/acsnano.6b00659.
- [116] L. Zhang *et al.*, “Electronic Coupling between Graphene and Topological Insulator Induced Anomalous Magnetotransport Properties,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 6, pp. 6277–6285, Jun. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b02494.
- [117] C. L. Song *et al.*, “Topological insulator Bi₂Se₃ thin films grown on double-layer graphene by molecular beam epitaxy,” *Appl Phys Lett*, vol. 97, no. 14, Oct. 2010, doi: 10.1063/1.3494595.
- [118] J. Chae *et al.*, “Closing the surface bandgap in thin Bi₂Se₃/Graphene heterostructures,” *ACS Nano*, vol. 13, no. 4, pp. 3931–3939, Apr. 2019, doi: 10.1021/acsnano.8b07012.
- [119] A.-M. Netsou *et al.*, “Identifying Native Point Defects in the Topological Insulator Bi₂Te₃,” *ACS Nano*, vol. 14, no. 10, pp. 13172–13179, Oct. 2020, doi: 10.1021/acsnano.0c04861.
- [120] F. Bussolotti, D. Chi, K. E. J. Goh, Y. L. Huang, and A. T. S. Wee, “STM/STS and ARPES characterization-structure and electronic properties,” in *2D Semiconductor Materials and Devices*, Elsevier, 2019, pp. 199–220. doi: 10.1016/B978-0-12-816187-6.00007-8.

- [121] F. Yang *et al.*, “Rapid optical determination of topological insulator nanoplate thickness and oxidation,” *AIP Adv*, vol. 7, no. 1, Jan. 2017, doi: 10.1063/1.4973403.
- [122] “Diagrama de niveles de energía de los estados en la dispersión Raman.” <https://steemit.com/stem-espanol/@carloserp-2000/una-breve-introduccion-sobre-la-espectroscopia-raman> (accessed Mar. 19, 2023).
- [123] P. Schönherr, F. Zhang, V. Srot, P. van Aken, and T. Hesjedal, “Synthesis of Superconductor-Topological Insulator Hybrid Nanoribbon Structures,” *Nano*, vol. 12, no. 08, p. 1750095, 2017, doi: 10.1142/s1793292017500953.
- [124] M. Ji, M. Xu, J. Zhang, J. Liu, and J. Zhang, “Aqueous oxidation reaction enabled layer-by-layer corrosion of semiconductor nanoplates into single-crystalline 2D nanocrystals with single layer accuracy and ionic surface capping,” *Chemical Communications*, vol. 52, no. 16, pp. 3426–3429, 2016, doi: 10.1039/c5cc09732k.
- [125] P. Gu *et al.*, “Effect of Temperature and Gas Flow on Bi₂Se₃ Nanoplates Grown by Chemical Vapor Deposition,” *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 18, no. 11, pp. 7590–7594, Sep. 2018, doi: 10.1166/jnn.2018.16047.
- [126] “Esquema MEB-es.svg.” https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Esquema_MEB-es.svg (accessed Mar. 19, 2023).
- [127] “Illustration of an Atomic Force Microscope (AFM) probe tip.” <https://www.nisenet.org/catalog/scientific-image-atomic-force-microscope-illustration> (accessed Mar. 19, 2023).
- [128] “Rastertunnelmikroskop-schema es.svg.” https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Rastertunnelmikroskop-schema_es.svg (accessed Mar. 19, 2023).
- [129] J. Chen *et al.*, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. 2021.
- [130] “TunnelEffektKling1.png.” <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:TunnelEffektKling1.png> (accessed Mar. 19, 2023).
- [131] “STM/STS talk.” <https://www.cond-mat.de/events/correl16/talks/hess.pdf> (accessed Mar. 19, 2023).
- [132] X. Li *et al.*, “Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes,” *Nano Lett*, vol. 9, no. 12, pp. 4359–4363, Dec. 2009, doi: 10.1021/nl902623y.
- [133] S. Khatun, A. Banerjee, and A. J. Pal, “Nonlayered tellurene as an elemental 2D topological insulator: Experimental evidence from scanning tunneling spectroscopy,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 8, pp. 3591–3598, Feb. 2019, doi: 10.1039/c8nr09760g.

- [134] Y. Du *et al.*, “One-Dimensional van der Waals Material Tellurium: Raman Spectroscopy under Strain and Magneto-Transport,” *Nano Lett*, vol. 17, no. 6, pp. 3965–3973, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01717.
- [135] Y. Jiang *et al.*, “Vertical/planar growth and surface orientation of Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ topological insulator nanoplates,” *Nano Lett*, vol. 15, no. 5, pp. 3147–3152, May 2015, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b00240.
- [136] N. H. Tu *et al.*, “Large-Area and Transferred High-Quality Three-Dimensional Topological Insulator Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y Ultrathin Film by Catalyst-Free Physical Vapor Deposition,” *Nano Lett*, vol. 17, no. 4, pp. 2354–2360, Apr. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b05260.
- [137] Y. Liu *et al.*, “Epitaxial Growth of Ternary Topological Insulator Bi₂Te₂Se 2D Crystals on Mica,” *Small*, vol. 13, no. 18, May 2017, doi: 10.1002/sml.201603572.
- [138] K. M. F. Shahil, M. Z. Hossain, D. Teweldebrhan, and A. A. Balandin, “Crystal symmetry breaking in few-quintuple Bi₂ Te₃ films: Applications in nanometrology of topological insulators,” *Appl Phys Lett*, vol. 96, no. 15, Apr. 2010, doi: 10.1063/1.3396190.
- [139] R. Zybała *et al.*, “Synthesis and Characterization of Antimony Telluride for Thermoelectric and Optoelectronic Applications,” *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 62, no. 2, pp. 1067–1070, Jun. 2017, doi: 10.1515/amm-2017-0155.
- [140] P. Loiko *et al.*, “Sb₂Te₃ thin film for the passive Q-switching of a Tm:GdVO₄ laser,” *Opt Mater Express*, vol. 8, no. 7, p. 1723, Jul. 2018, doi: 10.1364/ome.8.001723.
- [141] S. M. Souza, D. M. Trichês, J. C. de Lima, T. A. Grandi, and R. S. de Biasi, “Structural, optical and photoacoustic study of Sb₂Te₃ prepared by mechanical alloying,” *Physica B Condens Matter*, vol. 405, no. 13, pp. 2807–2814, 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.04.003.
- [142] M. Salvato *et al.*, “Nanometric Moiré Stripes on the Surface of Bi₂Se₃ Topological Insulator,” *ACS Nano*, vol. 16, no. 9, pp. 13860–13868, Sep. 2022, doi: 10.1021/acsnano.2c02515.
- [143] Y. Wang *et al.*, “Scanning tunneling microscopy of interface properties of Bi₂Se₃ on FeSe,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 24, no. 47, Nov. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/47/475604.
- [144] R. Shokri, “Coexistence of impurity-induced quasi-one-dimensional electronic structure and topological surface states of Bi₂Se₃,” *J Appl Phys*, vol. 119, no. 8, p. 085304, Feb. 2016, doi: 10.1063/1.4942220.
- [145] K. M. F. Shahil, M. Z. Hossain, V. Goyal, and A. A. Balandin, “Micro-Raman spectroscopy of mechanically exfoliated few-quintuple layers of Bi₂Te₃, Bi₂Se₃, and Sb₂Te₃ materials,” *J Appl Phys*, vol. 111, no. 5, Mar. 2012, doi: 10.1063/1.3690913.
- [146] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, “WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, p. 013705, Jan. 2007, doi: 10.1063/1.2432410.

- [147] N. R. Wilson *et al.*, “On the structure and topography of free-standing chemically modified graphene,” *New J Phys*, vol. 12, Dec. 2010, doi: 10.1088/1367-2630/12/12/125010.
- [148] K. Nagashio, T. Yamashita, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi, “Electrical transport properties of graphene on SiO₂ with specific surface structures,” *J Appl Phys*, vol. 110, no. 2, Jul. 2011, doi: 10.1063/1.3611394.
- [149] K. R. Knox *et al.*, “Making angle-resolved photoemission measurements on corrugated monolayer crystals: Suspended exfoliated single-crystal graphene,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 84, no. 11, Sep. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.115401.
- [150] G. Deokar *et al.*, “Towards high quality CVD graphene growth and transfer,” *Carbon N Y*, vol. 89, pp. 82–92, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.03.017.
- [151] A. Pirkle *et al.*, “The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂,” *Appl Phys Lett*, vol. 99, no. 12, Sep. 2011, doi: 10.1063/1.3643444.
- [152] K. Schouteden *et al.*, “Moiré superlattices at the topological insulator Bi₂Te₃,” *Sci Rep*, vol. 6, Feb. 2016, doi: 10.1038/srep20278.