



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y
ELECTRÓNICAS DE $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ Y $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. EUGENIA PAOLA ARÉVALO LÓPEZ

DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, MARZO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DE $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ Y $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$**

**T E S I S
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

DOCTORA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. EUGENIA PAOLA ARÉVALO LÓPEZ

**DR. ROBERTO ESCUDERO DERAT
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**



Ciudad de México,

2017

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Vocal	Dra. Margarita Rivera Hernández
Vocal	Dr. Lauro Bucio Galindo
Vocal	Dra. Lucía Graciela Díaz-Barriga Arceo
Secretario	Dra. Angélica Estrella Ramos Peña

SUSTENTANTE

M. en C. Eugenia Paola Arévalo López

TUTOR

Dr. Roberto Escudero Derat

**ESTE PROYECTO SE REALIZÓ EN LOS LABORATORIOS A-003 AL A-006 DEL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.**

Agradecimientos

En primera instancia me gustaría agradecer al lugar que adopté como hogar los últimos años de mi vida: la UNAM. En especial he de mencionar que el Instituto de Investigaciones en Materiales ha sido la cuna de este trabajo.

Agradezco profundamente al Dr. Roberto Escudero Derat por abrirme las puertas de sus laboratorios, por depositar en mí la confianza para efectuar este trabajo, con todo aquello que implicó llevarlo a término. Además, le agradezco al Dr. Francisco Morales Leal por acompañarme en cada etapa, por discutir y aportar; por transmitir su experiencia y por tener(me) tanta paciencia.

Este proyecto no pudo haberse llevado a cabo sin el acompañamiento y guía de mi comité tutor, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado y Dr. Lauro Bucio Galindo, estoy profundamente agradecida por todas las aportaciones, sugerencias, comentarios y el apoyo que siempre me han brindado.

Expreso mi más profundo agradecimiento a los miembros del Jurado, Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dra. Margarita Rivera Hernández, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dra. Lucía Graciela Díaz-Barriga Arceo y Dra. Angélica Estrella Ramos Peña, por el empeño y dedicación con el cual hicieron su trabajo para mejorar sustancialmente este escrito.

A los técnicos académicos del Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM por su valiosa ayuda y por enriquecer con su experiencia este trabajo: M. en C. Adriana Tejada Cruz (DRX), Dr. Omar Novelo Peralta (SEM), Fís. Lázaro Huerta Arcos (XPS), Carlos Flores Morales (TEM y AFM), Caín González Sánchez (Cómputo), Fernando Silvar Gómez (He_{liq}) y Jorge (He_{liq}).

Agradezco al personal del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por la asesoría y apoyo para cerrar este ciclo. En especial a la Dra. Adela Rodríguez Romero por aportar la energía de activación necesaria para finalizar este proceso.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el financiamiento económico a través de la beca otorgada con número de becario 216073. A los proyectos CONACyT 129293, BISNANO Scientific Collaboration Project y a la Fundação de Amparo á Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) por el apoyo económico para participar en diversas actividades académicas.

Finalmente agradezco a mi hermosa familia por creer en mí, por alentarme a ser mejor, por acompañarme en todo momento. Gracias Russi por el amor, dedicación y apoyo que siempre me has mostrado. Gracias Maya y Sasha por enseñarme a descubrir el mundo con otros ojos. Gracias Mommi por ser mi más grande apoyo y amiga en todo momento. A mis hermanos Ángel y Humberto por hacerme más fuerte, por enriquecerme con sus pláticas y su experiencia. A Rosario por estar siempre incondicionalmente. A todos los que con el tiempo se han vuelto parte de la familia: Adriana, Lore, Ariel, Fer, Eric, Martín, Daniel, Gerardo, Cintli, Chino, por amenizar y aligerar este viaje. En especial a Adriana por mostrarme que los obstáculos más difíciles son los que más fuertes nos vuelven, por ser un ejemplo a seguir en la perseverancia, dedicación y éxito, gracias por trazar el sendero...

*A mi Ohana,
Russi, MaXim y Sasha
Por todo lo que nos falta.
Por ser el motor de mi vida.*

*A mis padres,
Ángeles y Humberto,
Por todo su amor, su ejemplo, sus enseñanzas.
Por creer siempre en mí.*

Publicaciones

PUBLICACIÓN EN REVISTA INTERNACIONAL

Structural and electronic characterization of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Paola Arévalo López, Francisco Morales Leal and Roberto Escudero Derat. *Journal of the Mexican Chemical Society* 2016, 60 (3), 101 – 107.

PUBLICACIONES EN MEMORIAS DE CONGRESOS

Presentación Oral. Superconductividad en un Material Termoeléctrico: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Paola Arévalo-López. Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Pachuca, Hidalgo, México, 2013.

Presentación Oral. Superconductivity in a Thermoelectric Material: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Paola Arévalo-López. Encuentro Académico QuimiUNAM. Ciudad Universitaria, Ciudad de México, México, 2013.

Póster. Superconductivity in a Thermoelectric Material: $\text{Cu}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Paola Arévalo-López and Roberto Escudero-Derat. XXI International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, México, 2012.

Póster. Superconductivity in a Topological Insulator doped with Pd and H_2 . Paola Arévalo-López and Roberto Escudero-Derat. São Paulo Advanced School on Anisotropic Conductors and Superconductors. Lorena, São Paulo, Brazil, 2011.

Contenido

Agradecimientos	III
Dedicatoria	V
Publicaciones	VII
Contenido	IX
Lista de Figuras	XI
Lista de Tablas	XV
Resumen	1
Abstract	3
1. Introducción	5
2. Antecedentes	7
2.1. Estructura cristalina tipo tetradimita.	13
2.2. Aislantes topológicos.	16
3. Hipótesis	25
4. Objetivos	27
5. Desarrollo experimental	29
5.1. Síntesis.	29
5.2. Caracterización química y estructural.	31
5.2.1. Difracción de rayos X.	31
5.2.2. Microscopía electrónica de barrido.	32
5.2.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.	32
5.3. Caracterización magnética y eléctrica.	33
5.3.1. Mediciones magnéticas.	33
5.3.2. Mediciones eléctricas.	34
5.3.3. Mediciones termoeléctricas.	35
6. Sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$	39
6.1. Caracterización química y estructural.	39
6.1.1. Difracción de rayos X.	40

6.1.2.	Microscopía electrónica de barrido.	44
6.1.3.	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.	45
6.2.	Caracterización magnética y eléctrica.	55
6.2.1.	Mediciones magnéticas.	55
6.2.2.	Mediciones eléctricas.	55
6.2.3.	Magnetorresistencia.	56
6.2.4.	Mediciones termoeléctricas.	59
7.	Sistema $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$	63
7.1.	Caracterización química y estructural.	63
7.1.1.	Difracción de rayos X.	63
7.1.2.	Microscopía electrónica de barrido.	68
7.2.	Caracterización magnética y eléctrica.	71
7.2.1.	Mediciones magnéticas.	71
7.2.2.	Mediciones eléctricas.	71
7.2.3.	Magnetorresistencia.	73
7.2.4.	Mediciones termoeléctricas.	75
8.	Conclusiones	77
8.1.	Conclusiones Generales.	77
8.2.	Sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$	77
8.3.	Sistema $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$	78
9.	Perspectivas	79
A.	Datos cristalográficos	81
B.	Publicación en Revista Internacional	87
	Referencias	95

Lista de Figuras

2.1.	Compuestos termoeléctricos con diferentes estructuras cristalinas: a) skutterudita, b) clatrato y c) semi-Heusler.	11
2.2.	a) Representación hexagonal de la estructura cristalina de Bi_2Se_3 , capas apiladas con orden atómico $Se1-Bi-Se2-Bi-Se1$. b) Capas dobles de octaedros de BiSe_6	14
2.3.	Esquema de los estados superficiales y de bulto de los aislantes topológicos. Dispersión energética de espín en un aislante topológico el cual forma a) un punto de Dirac en $2D$ y b) formando un cono de Dirac en $3D$	17
2.4.	a) Esquema del espesor d del pozo cuántico $\text{CdTe}/\text{HgTe}/\text{CdTe}$. b) Inversión de bandas del pozo cuántico en función del espesor de HgTe , donde s y p se refieren al tipo de orbital.	19
2.5.	Contornos de energía constante de a) Bi_2Se_3 y b) Bi_2Te_3	20
3.1.	Representación esquemática de la intercalación del metal de transición en la estructura cristalina romboedral $R\bar{3}m$	25
5.1.	Esquema de la técnica de cuatro puntas.	34
5.2.	Configuración de dos terminales utilizando contactos de plomo en forma de discos.	35
6.1.	Imágenes de las muestras sintetizadas mediante reacción en estado sólido con atmósfera inerte de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con $x = 0.11, 0.13$ y 0.20	39
6.2.	a) Patrones de difracción de rayos X de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. b) Reflexión (006), se puede observar el desplazamiento a menores ángulos al aumentar el contenido de cobre.	41
6.3.	Ajustes de Le Bail de los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ en donde $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20	42
6.4.	Parámetros de red y volúmenes de la celda para cada una de las muestras en función del contenido de cobre x	43
6.5.	Imagen obtenida mediante electrones secundarios de $\text{Cu}_{0.11}\text{Bi}_2\text{Se}_3$	44
6.6.	Imágenes por electrones retrodispersados y espectros de EDS de las muestras Bi_2Se_3 (a y b) y $\text{Cu}_{0.20}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (c y d).	45

6.7.	Espectros de XPS de los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20 . . .	46
6.8.	Deconvolución de los espectros de alta resolución de XPS para los orbitales a) Bi $4f$ y b) Bi $5d$ en $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Las líneas punteadas indican la BE de Bi $4f_{7/2}$ y Bi $5d_{5/2}$	48
6.9.	Espectros de alta resolución de XPS para Se $3d$ obtenidos a partir de las muestras de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Las líneas punteadas indican la BE (eV) del orbital Se $3d$	49
6.10.	a) Espectros de XPS de alta resolución del orbital Cu $2p$. b) Región del orbital Cu $2p_{3/2}$ y zona de energía de enlace de los satélites. c), d) y e) muestran la zona satelital para $\text{Cu}_{0.20}\text{Bi}_2\text{Se}_3$, Cu^0 y Cu_2O , respectivamente. Los satélites de rayos X de Cu se muestran con rayas inclinadas.	52
6.11.	a) Banda de valencia de los elementos Bi, Se y Cu cerca del nivel de Fermi (E_F). Banda de valencia obtenida mediante XPS del compuesto $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con b) $x = 0.00$, c) $x = 0.11$, d) $x = 0.13$ y e) $x = 0.20$	53
6.12.	Contribución a la densidad de estados cerca del nivel de Fermi (E_F) de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. El recuadro interior muestra toda la región de la banda de valencia.	54
6.13.	Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $H = 10 \text{ Oe}$. Se puede observar la transición al estado superconductor con una $T_c = 3.4 \text{ K}$	56
6.14.	Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, en el intervalo de temperatura a) $2 - 300 \text{ K}$ y b) $2 - 10 \text{ K}$. Se puede ver claramente la caída en la resistencia eléctrica para las muestras donde $x = 0.13$ y $x = 0.20$	57
6.15.	Magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado en el compuesto $\text{Cu}_{0.13}\text{Bi}_2\text{Se}_3$. a) Altas temperaturas con campo magnético aplicado de -9 a 9 T . b) Por debajo de la transición al estado superconductor de -5 a 5 T	58
6.16.	Propiedades termoeléctricas de Bi_2Se_3 y $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$: a) resistividad, b) coefi- ciente de Seebeck, c) conductividad térmica y d) figura de mérito.	60
7.1.	Patrones de difracción de rayos X de $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ con $z = 0.0, 0.3, 0.5$ y 0.7	64
7.2.	Ajustes de Le Bail de los compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ en donde $z = 0.0, 0.3, 0.5$ y 0.7	66
7.3.	Parámetros de red y volúmenes de la celda para cada una de las muestras en función del contenido de paladio z	67
7.4.	Imágenes por electrones retrodispersados de la familia de compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$, en donde a) $z = 0.0$, b) $z = 0.3$, c) $z = 0.5$ y d) $z = 0.7$	69
7.5.	Imágenes por electrones retrodispersados de los compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ con magnificación de $25\ 000x$ y $10\ 000x$ en donde a-b) $z = 0.0$, c-d) $z = 0.3$, e-f) $z = 0.5$, g-h) $z = 0.7$	70
7.6.	Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $H = 10 \text{ Oe}$. Se puede observar la transición al estado superconductor con una $T_c = 5.5 \text{ K}$	72

-
- 7.7. Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ en el intervalo de temperatura a) $2 - 300\text{ K}$ y b) $2 - 10\text{ K}$. La temperatura crítica corresponde a 5.5 K 73
- 7.8. Magnetorresistencia del compuesto $\text{Pd}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ a) desde $H = -9$ hasta $H = 9\text{ T}$ y b) desde -400 Oe a 400 Oe 74
- 7.9. Propiedades termoeléctricas de $\text{Pd}_{0.7}\text{Bi}_2\text{Te}_3$: a) resistividad, b) coeficiente de Seebeck, c) conductividad térmica y d) figura de mérito. 76

Lista de Tablas

2.1. Ejemplos de compuestos termoeléctricos.	11
2.2. Datos cristalográficos de Bi_2Se_3 , con grupo espacial $R\bar{3}m$ (No. 166).	15
5.1. Especificaciones geométricas utilizadas en la medición de las propiedades termoeléctricas.	36
6.1. Parámetros de red y valores de ajuste obtenidos mediante el ajuste de Le Bail para los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$	42
6.2. Energía de enlace (eV) de los orbitales Bi $4f$, Bi $5d$, Se $3s$ y Se $3d$ para $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, Bi_2O_3 y Bi^0 . (*) Esta energía corresponde al mismo estado de oxidación para Bi^{3+} en el $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$	47
6.3. Energía de enlace (eV) de Cu $2p_{3/2}$ y su correspondiente ancho a la altura media (FWHM) del orbital Cu $2p$ para $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con $x = 0.11$, $x = 0.13$, $x = 0.20$ y los materiales utilizados como referencia Cu_2O y Cu^0	51
7.1. Parámetros de red y valores de ajuste obtenidos mediante el ajuste de Le Bail para los compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$	65
A.1. Datos cristalográficos de Bi_2Se_3 , ficha ICSD 04-2545.	82
A.2. Datos cristalográficos de Bi_2Te_3 , ficha ICSD 04-2546.	83
A.3. Datos cristalográficos de PdBiTe , ficha ICSD 07-0060.	84
A.4. Datos cristalográficos de BiPd , ficha ICSD 10-8171.	85

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de dos tipos de sistemas con base en los calcogenuros de bismuto: Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 . Este tipo de compuestos presentan una estructura cristalina romboedra $R\bar{3}m$ en la cual se pueden insertar átomos ya sea mediante intercalación o por sustitución en sitios de bismuto. En particular se trabajó con Cu y Pd, los cuales presentan un menor tamaño atómico que bismuto. Los sistemas obtenidos fueron $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Las síntesis se llevó a cabo mediante reacción en estado sólido con atmósfera inerte. Los compuestos obtenidos de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ fueron monocristales, mientras que con $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ las muestras fueron policristalinas.

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X con su posterior refinamiento por el método de Le Bail. Los resultados muestran que el sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ presenta una sola fase en la cual el parámetro de red c aumenta conforme aumenta el contenido de cobre, indicando que la intercalación se llevó a cabo. En el caso de $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ la caracterización estructural indica la presencia de tres fases, por lo que se presenta segregación del dopante. De cualquier manera, la fase romboedra de interés muestra un aumento en el parámetro de red c lo cual está asociado a la inserción del dopante en la estructura cristalina.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido se presenta homogeneidad en los compuestos obtenidos. Se aprecia la morfología laminar, inherente al sistema cristalino que presentan $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$.

Las mediciones de magnetización y resistencia en función de la temperatura indican que todos los compuestos obtenidos son superconductores con una T_c máxima de 3.4 K para el sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y para $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ una $T_c = 5.5$ K. Además se efectuó la caracterización termoelectrónica de los sistemas, observándose una disminución en la figura de mérito al introducir metales de transición en los calcogenuros de bismuto.

Abstract

In this work, the synthesis and characterization of two types of systems based on bismuth chalcogenides were carried out: Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . These kind of compounds have a rhombohedral crystal structure $R\bar{3}m$ in which atoms can be inserted either by intercalation or substitution in bismuth sites. In particular, we worked with Cu and Pd, which have a smaller atomic size than bismuth. The systems obtained were $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$. The syntheses were carried out by solid state reaction with inert atmosphere. The compounds obtained $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ were single crystals, whereas $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ were polycrystalline samples.

The structural characterization was carried out by X-ray diffraction with its subsequent refinement by the Le Bail method. The results show that $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ is single phase, in which the parameter c increases as the copper content increases, indicating that the intercalation was accomplished. In $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ the structural characterization indicates the presence of three phases, whereby dopant segregation occurs. However, the rhombohedral phase shows an increase in the parameter c , this result is associated with the insertion of the dopant into the crystal structure.

According to the results obtained by scanning electron microscopy, all the compounds show homogeneity. The laminar morphology, inherent to the crystalline system, is present in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$.

Magnetization and resistance measurements as a function of temperature indicate that all the synthesized compounds are superconducting with a maximum T_c of 3.4 K for $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and $T_c = 5.5$ K for $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$. In addition, the thermoelectric properties were measured, observing a decrease in the figure of merit when introducing transition metals in between the crystal structure of these bismuth chalcogenides.

Capítulo 1

Introducción

Este proyecto se enfocó en el estudio de las propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas, termoeléctricas y magnetorresistencia de los calcogenuros de bismuto Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 dopados con cobre y paladio, respectivamente. Actualmente los calcogenuros de bismuto son compuestos de gran interés científico debido a la amplia gama de propiedades físicas que presentan, pueden ser buenos termoeléctricos, compuestos superconductores, compuestos magnéticos y en los últimos años se les conocen como aislantes topológicos.

Durante este proyecto se llevó a cabo la síntesis y caracterización estructural y electrónica de dos sistemas con base en los calcogenuros de bismuto: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Ambos sistemas no fueron sencillos de estudiar, las dificultades experimentales desde la síntesis hasta la medición de propiedades físicas supusieron un reto que poco a poco se fue superando. Al final se puede decir que los compuestos aquí estudiados presentan el fenómeno de superconductividad con una $T_c = 3.4$ K para $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y $T_c = 5.5$ K para $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$, lo cual implica que las propiedades electrónicas fueron modificadas con éxito.

En el siguiente capítulo se presentarán los antecedentes, en donde se englobará el fenómeno de termoelectricidad y ejemplos de diversos compuestos. Se dará una descripción de la estructura tipo tetradimita, estructura cristalina que presentan los calcogenuros de bismuto y finalmente se hará una breve descripción de los aislantes topológicos.

Una vez situados en los antecedentes, en los siguientes dos capítulos se planteará la

hipótesis y los objetivos a seguir para la resolución del problema.

En el capítulo 5 se presenta el desarrollo experimental, desde cómo se efectuó la síntesis de los diversos compuestos hasta la caracterización por diversas técnicas. Al inicio, se encontrarán los detalles seguidos en la síntesis de este tipo de compuestos; posteriormente se describirán las diferentes técnicas de caracterización química y estructural utilizadas durante este trabajo. Por último, se presentarán las técnicas utilizadas en la caracterización magnética y eléctrica, donde se encuentran las especificaciones de las mediciones magnéticas, eléctricas y termoeléctricas de los diferentes compuestos.

El capítulo 6 muestra los resultados obtenidos de la síntesis del sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Se presenta la caracterización química y estructural de los compuestos obtenidos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, donde $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20 , la cual nos ayudará a comprender las propiedades físicas de este tipo de compuestos. También se presenta el análisis de los resultados.

En el capítulo 7 se enfoca en el sistema $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$, con $z = 0.3, 0.5$ y 0.7 . Se muestran los resultados de la caracterización estructural mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Asimismo, se presentan datos obtenidos de las mediciones de susceptibilidad magnética, resistencia eléctrica, magnetorresistencia y termoelectricidad de todos los compuestos sintetizados.

Finalmente, el capítulo 8 condensa los resultados obtenidos de todo el proyecto doctoral y las conclusiones. Por último, se presentan algunas perspectivas del trabajo.

Capítulo 2

Antecedentes

Los calcogenuros de bismuto son compuestos que presentan una amplia gama de propiedades electrónicas, dentro de las cuales se encuentran la termoelectricidad, la superconductividad, el magnetismo y en algunos de ellos se ha observado un nuevo estado conocido como aislante topológico [1–5]. Las diferentes características eléctricas y magnéticas que poseen este tipo de compuestos les confiere la posibilidad de presentar procesos novedosos con posibilidades para aplicaciones tecnológicas: la conversión de energía térmica en eléctrica, en espintrónica, cómputo cuántico, etc.

La termoelectricidad, o efecto Seebeck, es un fenómeno que se produce al aplicar una diferencia térmica entre los extremos de un conductor. Al tratar éste de equilibrar sus energías de Fermi, se produce un flujo interno de electrones o huecos de tal forma que se genera una diferencia de potencial. Materiales con alta termopotencia y pequeña conductividad térmica podrían convertir energía térmica en electricidad, o viceversa.

En las últimas décadas el tema ha sido ampliamente investigado, ya que estas características podrían dar lugar para crear dispositivos de estado sólido potencialmente prácticos en aplicaciones de refrigeración, calentamiento o recuperación de calor residual para generar energía eléctrica.

Los fenómenos físicos involucrados en este tipo de materiales son el efecto Seebeck, el efecto Peltier y el efecto Thomson. La conversión de energía termoeléctrica requiere del

contacto entre dos metales o semiconductores diferentes, por ejemplo un termopar, para generar una diferencia de potencial (ΔV) que depende del gradiente de temperatura (ΔT); esta característica es conocida como efecto Seebeck (S), en donde $S = \Delta V / \Delta T$ se define como coeficiente de Seebeck. Asimismo, si se hace pasar una corriente a través del termopar, la corriente llevará energía térmica mediante portadores de carga generando un gradiente de temperatura, el calor generado será absorbido en el extremo frío del material y en el extremo caliente será liberado; a este fenómeno se le conoce como efecto Peltier. El tercer efecto termoeléctrico, el efecto Thomson, consiste en la absorción o generación de calor cuando existe un flujo de corriente eléctrica a través de un material homogéneo en el cual se tiene un gradiente de temperatura.

Los dispositivos termoeléctricos están conformados por uniones tipo $p-n$, donde se tienen dos tipos de materiales semiconductores colocados en serie, uno de ellos tiene portadores de carga positivos (huecos, tipo p) y el otro portadores de carga negativos (electrones, tipo n). La refrigeración es posible debido a que los electrones y los huecos transportan calor y carga eléctrica, una batería externa ocasiona que los electrones o huecos "calientes" del nivel de Fermi alto, se transporten al nivel de Fermi frío, o lado frío del dispositivo termoeléctrico, dando como resultado al enfriamiento (efecto Peltier). Por el contrario, si se aplica calor a un solo extremo del dispositivo, se genera una diferencia de voltaje a través de los dos materiales que conforman la unión (tipo $p-n$), el cual se puede usar para convertir parte del calor en corriente eléctrica (efecto Seebeck).

Altenkirch [6] analizó el problema de conversión de energía en los termopares y demostró que el funcionamiento de éstos se podía mejorar incrementando la magnitud del coeficiente de Seebeck ($S = \Delta V / \Delta T$), mediante el aumento de la conductividad eléctrica y la disminución de la conductividad térmica de los semiconductores que forman al material, de tal manera que introdujo el concepto de figura de mérito. Posteriormente, Ioffe [7] definió la figura de mérito (ZT) como el parámetro adimensional: $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$, en donde S corresponde al coeficiente de Seebeck, σ es la conductividad eléctrica, κ la conductividad térmica y T es la temperatura. El mayor problema que existe en los dispositivos termoeléctricos es su

baja eficiencia debido a que la figura de mérito se encuentra fundamentalmente limitada por el cumplimiento de la Ley de Wiedemann-Franz, la cual postula que cuando un conductor presenta alta conductividad eléctrica, necesariamente presenta alta conductividad térmica. Para maximizar la eficiencia en la generación de potencia la figura de mérito, así como la diferencia de temperatura entre el lado frío y el caliente, debe ser lo más grande posible. Además es importante tomar en consideración que la figura de mérito es inversamente proporcional a la conductividad térmica del material, por lo que se busca que los dispositivos termoeléctricos presenten una baja conductividad térmica, así como una alta conductividad eléctrica.

En un sólido cristalino el calor es transportado por la corriente de electrones (o huecos) y por las vibraciones de la red cristalina (fonones), de tal forma que la conductividad térmica total está dada por: $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{red}$, donde κ_{el} y κ_{red} son las contribuciones electrónicas y fonónicas, respectivamente. Para poder disminuir la conductividad térmica se busca que la contribución fonónica (κ_{red}) sea lo más pequeña posible, es decir, que el camino libre medio¹ de los fonones corresponda al espacio interatómico de los átomos que constituyen la red cristalina. Esto se intenta utilizando dispersión fonónica en diferentes intervalos de frecuencia, por ejemplo con dispersiones por fluctuación de masa, dispersión tipo “sonaja” y dispersión de interfases en películas delgadas o sistemas multicapa.

Analizando la tabla periódica, Ioffe [7] llegó a la conclusión de que los elementos que presentan una masa atómica grande muestran una menor conductividad térmica, comportamiento atribuido al incremento en la densidad que causa que la velocidad del sonido en el cristal disminuya, produciendo así la subsecuente disminución de la conductividad térmica en la red cristalina (κ_{red}), lo cual correspondería a la dispersión por fluctuación de masa. Basado en este argumento, Goldsmid [8] seleccionó elementos que presentan un alto coeficiente de Seebeck y masas atómicas grandes, lo cual condujo al descubrimiento del telururo de bismuto (Bi_2Te_3) y a la propuesta de diferentes semiconductores (Sb, Bi y sus aleaciones, así como HgTe, PbTe) como candidatos para aplicaciones termoeléctricas. Al considerar semi-

¹Lo que corresponde a la distancia promedio que viaja una partícula en un medio atenuante.

conductores, la contribución fonónica a la conductividad térmica total es considerablemente mayor que la conductividad electrónica, razón por la cual se busca disminuir la conductividad térmica de la red en el material. Para tal efecto, Slack *et al.* [9] propusieron la síntesis de semiconductores en donde los átomos se encuentren débilmente unidos a la red de tal forma que cuando éstos vibren lo hagan de forma independiente a la vibración de la red, en analogía con una sonaja, disminuyendo así la κ_{red} en la estructura cristalina, mencionada anteriormente como dispersión tipo “sonaja”.

Hasta ahora, se ha logrado incrementar la figura de mérito en aleaciones con Bi y Bi_2Te_3 con valores de la figura de mérito, $ZT \approx 1$ cerca de la temperatura ambiente [10, 11]. En estos casos también es importante considerar que a altas temperaturas se puede presentar un mecanismo de conducción mixto, dando lugar a valores bajos del coeficiente de Seebeck (en el intervalo de 300-1000 K). Una consideración de aspecto técnico es que estos sistemas termoeléctricos podrían tener aplicaciones prácticas si la ZT fuese del orden de 1.5 o mayor a temperatura ambiente [10, 12].

Otra familia de materiales que muestran una alta figura de mérito en el intervalo de 300 – 700 K son los calcogenuros de plomo: PbTe, PbS y PbSe, estos materiales pueden formar aleaciones para disminuir la conductividad térmica de la red y aumentar ZT , como en el $\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$ que presenta una $ZT > 1$ a 700 K [13].

Durante las últimas décadas se han reportado avances en el incremento del valor de la figura de mérito ZT en diferentes materiales en bulto (figura 2.1), como en compuestos con estructura tipo skutterudita [14], los clatratos inorgánicos [15], calcogenuros complejos [16], óxidos metálicos laminares [17], fases semi-Heusler [18], aleaciones a base de Ag-Sb-Te-Ge (conocidas como TAGS) [19], compuestos tipo LAST [20]. En la tabla 2.1 se muestran algunos de estos compuestos con sus respectivos valores de figura de mérito.

Con el fin de obtener mejores valores de la figura de mérito ZT , se han propuesto superceldas en las cuales se alternan capas de buenos materiales termoeléctricos como $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [26], $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ y Si/Ge , así como superceldas de puntos cuánticos del tipo $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ [27]. En vista de que estas superceldas son anisotró-

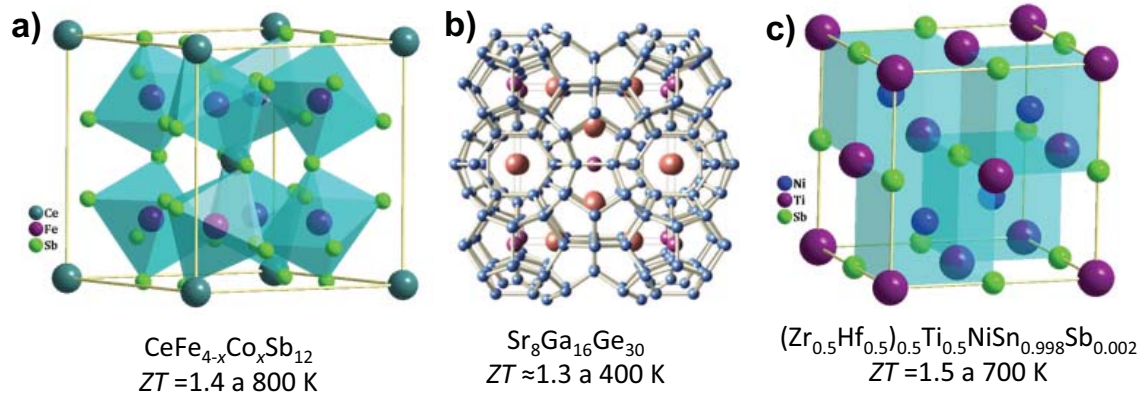


Figura 2.1: Compuestos termoeléctricos con diferentes estructuras cristalinas: a) skutterudita, b) clatrato y c) semi-Heusler.

Tabla 2.1: Ejemplos de compuestos termoeléctricos.

Tipo de estructura o tipo de compuesto	Ejemplo	ZT	T (K)	Referencia
Calcogenuros de plomo	$\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Te}$	> 1	700	[13]
Calcogenuros de bismuto	Bi_2Te_3	≈ 0.6	400	[11]
Skutterudita	$\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$	1.4	800	[21]
Skutterudita	$\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	1.2	650	[22]
Clatrato inorgánico	$\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	≈ 1.3	400	[23]
Clatrato inorgánico	$\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$	≈ 1.3	400	[24]
Fases semi-Heusler	$(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$	1.5	700	[25]
TAGS	Aleaciones de Ag-Sb-Te-Ge	≈ 1	700	[19]
LAGS	$\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$	2.1	800	[20]

picas, presentan mecanismos para mejorar ZT a lo largo y perpendicular al plano. A lo largo del plano se presentan efectos de tamaño cuántico que mejoran el rendimiento electrónico, así como efectos de dispersión en la interfase que disminuye la κ_{red} . En la dirección perpendicular al plano el cambio de interfases ayuda a “reflejar” fonones mientras se transmiten

electrones [28].

A pesar de que se ha logrado incrementar la figura de mérito en diversos materiales, actualmente los mejores materiales para dispositivos termoeléctricos que operan cerca de la temperatura ambiente, presentan una $ZT \approx 1$ [10] y básicamente se componen de aleaciones a base de Bi, Sb, Se, y Te [29].

De acuerdo con la teoría de bandas, los compuestos se pueden clasificar en metales, semiconductores o aislantes, la estructura de bandas electrónicas determinará las propiedades relevantes del material, es decir, la relación que existe entre la energía de los electrones E y su momento $p = \hbar k$, $E = \sqrt{(pc)^2 + (mc^2)^2}$. Recientemente, predicciones teóricas han conducido al descubrimiento de una nueva propiedad presente en algunos materiales, conocidos como aislantes topológicos [1–4, 30, 31].

La topología es la rama de las matemáticas que estudia las propiedades del espacio que son invariantes al presentarse deformaciones suaves; por ejemplo, una esfera es topológicamente equivalente a una elipse, ambas superficies pueden ser deformadas en la otra sin perder la continuidad, sin generarse ningún hueco. En teoría de bandas, una deformación suave podría ser un cambio en el Hamiltoniano que no genere un cierre de la brecha energética, de esta forma se pueden clasificar a los aislantes en diversas clases topológicas. De acuerdo con la teoría de bandas topológica [32–34] los aislantes se pueden dividir en dos grandes grupos: aquellos que presentan simetría de inversión temporal y aquellos que no la presentan o “la rompen”; de esta forma tenemos a los aislantes triviales (o de banda) y a los aislantes topológicos, respectivamente. La simetría de inversión temporal se refiere a la simetría que presentan las leyes de la física bajo una transformación de inversión de tiempo, de tal forma que: $t \mapsto -t$. A las variables de la física clásica que no cambian al hacerles una inversión de tiempo se les conoce como variables pares, por ejemplo: aceleración, fuerza y energía de una partícula, el campo eléctrico, la densidad de carga eléctrica, etc. Sin embargo, existen otras variables de la física clásica que cambian al efectuarles una transformación de inversión de tiempo, conocidas como impares, por ejemplo: la velocidad, momento lineal y momento angular de una partícula, la inducción magnética, el campo magnético, la densidad

de corriente eléctrica, entre otras.

Los aislantes topológicos son materiales con una brecha prohibida en el bulto, generada por acoplamientos fuertes spin-órbita, y protegidos topológicamente por estados metálicos en la superficie [35, 36]. La estructura electrónica de bandas se caracteriza por la presencia de estados electrónicos superficiales con dispersiones de Dirac similares a las que presenta el grafeno (conos de Dirac). Para formar un aislante topológico se requiere que el acoplamiento spin-órbita sea lo suficientemente fuerte para que modifique la estructura electrónica significativamente, lo cual sugiere que los elementos pesados y los semiconductores con una brecha prohibida pequeña sean los mejores candidatos, como los calcogenuros de bismuto. Este tipo de materiales sintetizados desde hace ya algún tiempo, en efecto presentan esas características: son aislantes de banda en su interior y conductores en la superficie. El comportamiento se ha observado mediante ARPES (Angle Resolved Photo Electron Spectroscopy) en monocristales de aleaciones de $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ [2, 5], en pozos cuánticos de HgTe [1] y en monocristales de Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 [37–39].

2.1. Estructura cristalina tipo tetradimita.

En mineralogía, la palabra tetradimita es usada para describir al mineral que contiene bismuto, telurio y azufre, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, también conocido como bismuto telurico. Debido a que existe un conjunto de compuestos del grupo V-VI con fórmula general $\text{A}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ (donde $\text{A} = \text{Bi, Sb}$ y $\text{B} = \text{S, Se, Te}$) que cristalizan con la misma estructura romboedra que el $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, la estructura tipo tetradimita incluye a diversos minerales y se utiliza de manera general para describir este tipo de estructura cristalina [40], mostrada en la figura 2.2a. La red cristalina es romboedra con grupo espacial $R\bar{3}m - D_{3d}^5$. La estructura cristalina presenta un perfecto plano de clivaje paralelo al plano basal, por lo que estos compuestos existen usualmente en piezas foliadas de contornos irregulares debido al débil enlace de tipo van der Waals.

La estructura puede ser descrita como una estructura laminar formada por tres capas dobles de octaedros de BiSe_6 compartidos, los cuales se encuentran apilados a lo largo de la

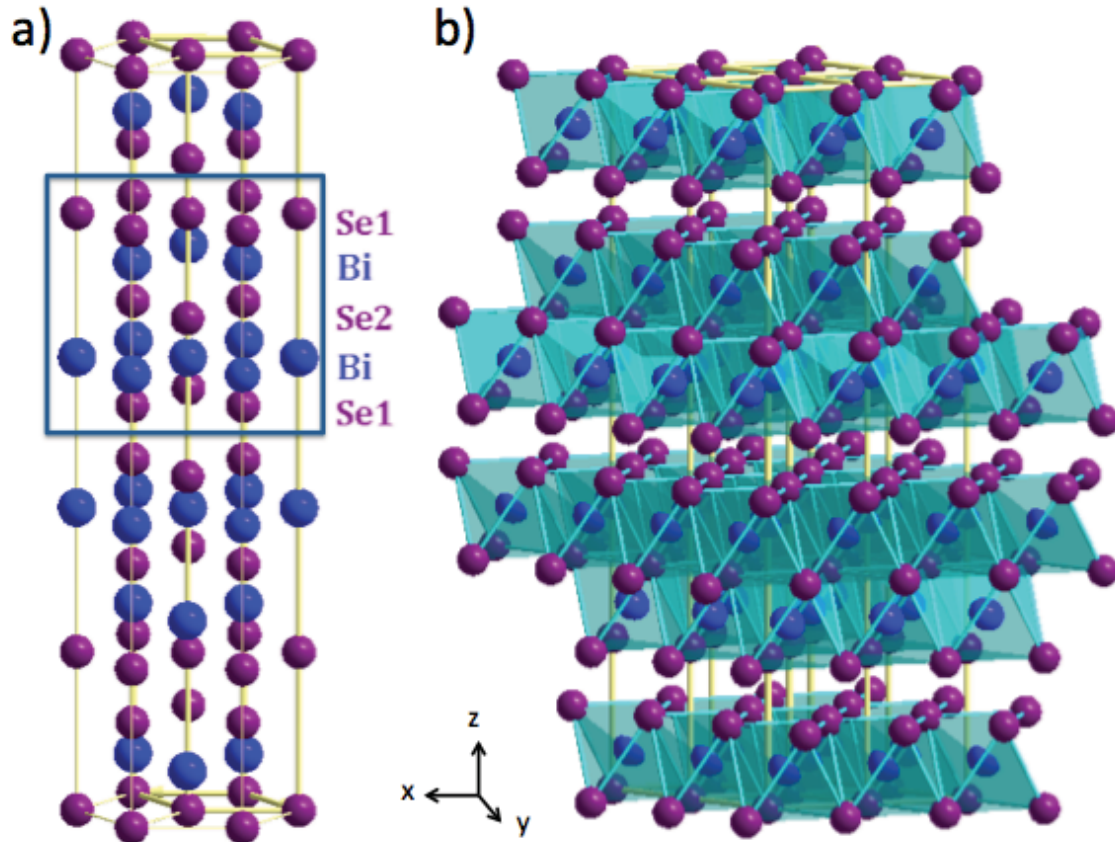


Figura 2.2: a) Representación hexagonal de la estructura cristalina de Bi_2Se_3 , capas apiladas con orden atómico Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 . b) Capas dobles de octaedros de BiSe_6 .

dirección $[001]$, figura 2.2b, los dobles octaedros presentan un arreglo de capas hexagonales de Bi y calcogenuro, Se o Te, estas cinco capas de átomos acomodadas a lo largo de la dirección z son conocidas en la literatura como capas quintuples [41, 42]. Para el caso de Bi_2Se_3 , cada capa quintuple presenta un orden atómico Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 , en donde los números 1 y 2 se refieren a diferentes posiciones atómicas: para Bi y Se1, el sitio de Wyckoff es $6c$ con posiciones atómicas $(0, 0, \pm z)$ y para Se2 , el sitio es $3a$ con posiciones $(0, 0, 0)$. El enlace entre capas de Se1-Bi y Bi-Se2 es una mezcla iónico-covalente, mientras que entre capas dobles de Se (Se1-Se1) predominan las interacciones débiles tipo van der Waals [41]. La celda unitaria está formada por tres capas quintuples apiladas una sobre la

otra, el acoplamiento entre dos capas quintuples es mucho más débil que el acoplamiento entre dos capas de átomos que se encuentren dentro de la misma capa quintuple.

El sistema cristalino de los compuestos $A_2^V B_3^{VI}$ con estructura tipo tetradimita se clasifica como una red de Bravais romboédrica. Sin embargo, estos compuestos generalmente se encuentran en grupos de cuatro dando origen a un sistema hexagonal con celda unitaria de mayores dimensiones, figura 2.2a. Bajo la representación hexagonal, el parámetro de red a lo largo del eje c es mucho más grande que el parámetro a lo largo del eje a ; además, la simetría que presenta el arreglo estructural da como resultado una estructura cristalina altamente anisotrópica. En particular, la paraguanajuatita (Bi_2Se_3) posee parámetros de red $a = 4.143 \text{ \AA}$ y $c = 28.636 \text{ \AA}$, los datos cristalográficos correspondientes se muestran en la tabla 2.2 de acuerdo con lo reportado por Nakajima [43]. Los parámetros de red de la telurobismutita (Bi_2Te_3) son $a = 4.39 \text{ \AA}$ y $c = 30.46 \text{ \AA}$ [44]. Para mayor información acerca de los datos cristalográficos del Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 las fichas de la base de datos ICSD² se muestran en el apéndice A.1 y A.2, respectivamente.

Tabla 2.2: Datos cristalográficos de Bi_2Se_3 ,
con grupo espacial $R\bar{3}m$ (No. 166).

Átomo	#	Sitio cristalográfico	x	y	z
Bi	1	6c	0.0	0.0	0.398
Se	1	3a	0.0	0.0	0.0
Se	2	6c	0.0	0.0	0.211

En general las estructuras laminares permiten la inserción de especies “huésped” entre las láminas que forman la estructura “anfitrión”, manteniendo sustancialmente las características del anfitrión [45]. Los huéspedes pueden ser átomos o iones, la naturaleza de éstos así como la cantidad intercalada conlleva a fenómenos físicos y químicos inusuales en el material

²Por sus siglas en inglés, ICSD: Inorganic Crystal Structure Database

base [46].

En particular, al agregar pequeñas cantidades de distintos metales de transición en compuestos con estructura tipo tetradimita, los átomos metálicos pueden entrar en la celda cristalina romboedra de dos distintas formas: como sustituyentes en sitios de Bi o intercalados entre las capas quintuples. Lo anterior produce diferencias significativas en las propiedades electrónicas.

2.2. Aislantes topológicos.

Los aislantes topológicos (AT) fueron predichos teóricamente en el año 2005 [33, 47], y experimentalmente descubiertos en 2007 [48]. Este novedoso estado de la materia ha creado un nuevo campo de estudio dentro de la física de la materia condensada.

Un aislante topológico presenta dos características físicas interesantes: en su interior es un aislante, mientras que en la superficie presenta comportamiento metálico exótico debido al orden topológico. La forma más sencilla de describir a un aislante topológico es como un aislante que siempre tiene una frontera metálica cuando se le coloca junto a un aislante “normal” o en el vacío. Estas fronteras metálicas se originan a partir de invariantes topológicas, las cuales no pueden cambiar mientras el material se encuentre en estado aislante. Una simple analogía nos puede dar una idea más clara de sus dos características: pensemos en un sólido como una naranja; encontraremos que la superficie (la cáscara) es conductora, mientras que el interior o los gajos son aislantes eléctricos.

Teóricamente, los AT se caracterizan, como los aislantes comunes y corrientes, por presentar una brecha prohibida en su parte interna. Esta brecha prohibida a diferencia de los aislantes de banda, o normales, surge por las interacciones fuertes, generadas por acoplamientos tipo espín-órbita y lo más importante, por encontrarse topológicamente protegidos por estados metálicos en la superficie, es decir que existe una superficie de Fermi.

En este tipo de sistemas los estados electrónicos de bulto y superficie presentan dispersiones de Dirac. Por ejemplo, para explicarlo mejor, pensemos en la estructura de bandas del

grafeno. Ésta se forma por conos que se tocan solamente en las puntas y están linealmente dispersos en los puntos K y K' de la zona de Brillouin (son conocidos como "conos de Dirac", figura 2.3), los electrones en esta estructura de bandas se comportan como fermiones, también llamados fermiones de Dirac. La relación de dispersión para la energía del sistema proviene de resolver la ecuación de Dirac, la ecuación da como resultado que las cuasipartículas (electrones) no tengan masa. En 2005 se mostró que para el grafeno el acoplamiento finito espín-órbita tiene como consecuencia la apertura en la brecha en el punto de cruce del cono, "el punto de Dirac", lugar en el cual existe una tendencia inherente a que los espines se alineen en relación a la dirección del momento (polarización helicoidal de espín). Además, el grafeno presenta propiedades electrónicas interesantes, como el efecto Hall cuántico.

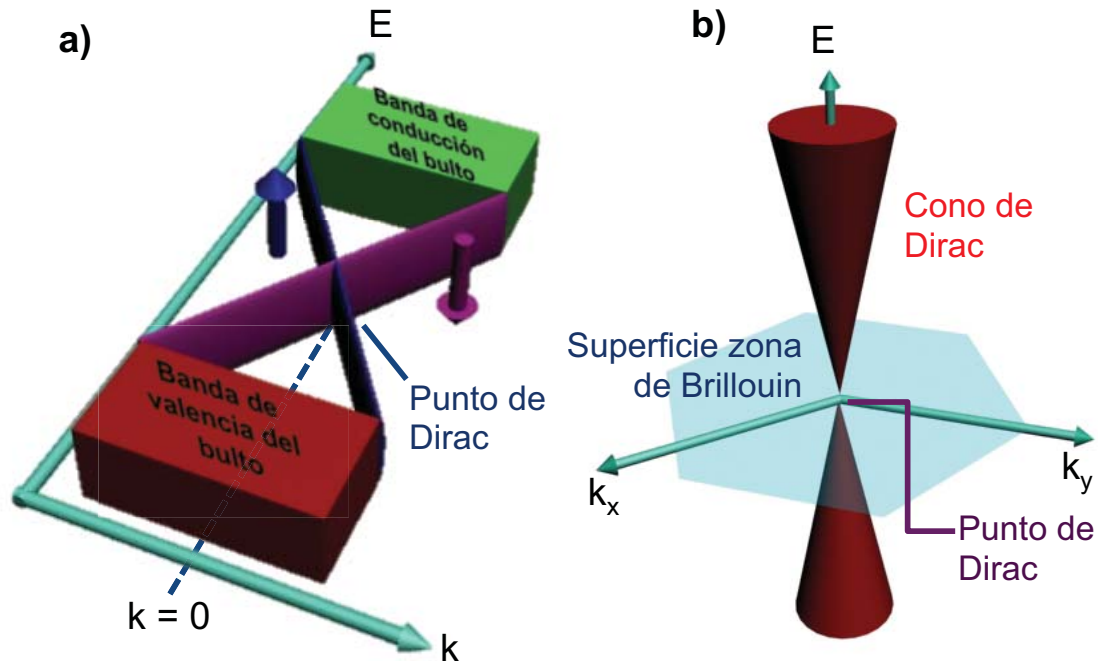


Figura 2.3: Esquema de los estados superficiales y de bulto de los aislantes topológicos. Dispersión energética de espín en un aislante topológico el cual forma a) un punto de Dirac en $2D$ y b) formando un cono de Dirac en $3D$.

En 2006 se propuso un mecanismo para encontrar aislantes topológicos tanto teórica como experimentalmente. Con base en consideraciones de simetría y teoría de perturbaciones

de bandas para semiconductores, se predijo que los pozos cuánticos presentarían este fenómeno. Los pozos cuánticos son estructuras que se pueden formar con películas delgadas de materiales semiconductores en donde se pueden observar y controlar los efectos cuánticos. Básicamente las propiedades especiales de los pozos cuánticos derivan del confinamiento de los portadores de carga de los semiconductores que conforman el pozo; en el centro del pozo se encuentra el semiconductor y en los extremos se encuentra la barrera aislante. Dependiendo del espesor del material semiconductor que forma el pozo, toda la estructura presentará propiedades diferentes. Los pozos cuánticos de CdTe/HgTe/CdTe presentan este nuevo fenómeno dependiendo del espesor d del pozo (figura 2.4a). Al tener capas delgadas de HgTe ($d < dc$, siendo dc un espesor crítico), las propiedades que prevalecen son las del material que forma la barrera y se dice que el ordenamiento de las bandas será normal (figura 2.4b). Por el contrario, al ensanchar el espesor del pozo, los efectos del confinamiento cuántico serán débiles y se presentará una inversión de la estructura de bandas, por tanto el orden usual de la banda de conducción y la banda de valencia se invertirán dando origen al efecto Hall cuántico de espín. En 2007 se observó de forma experimental este efecto en pozos cuánticos de CdTe/HgTe/CdTe, siendo $dc = 6.3$ nm, cuando $d > dc$, las mediciones fueron realizadas con un espesor máximo $d = 12$ nm [48]. El régimen aislante muestra una conductancia residual que es independiente del espesor de la muestra, indicando que es causada por estados del borde, lo cual proporciona observaciones experimentales del efecto Hall cuántico de espín.

El término "aislante topológico" fue acuñado en el 2007 por Moore y Balents [32] en donde proponen la existencia de este nuevo fenómeno en sistemas tridimensionales (3D). Otra predicción teórica reveló que la aleación $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ debería presentar el comportamiento de un aislante topológico tridimensional, estos autores indicaron que el comportamiento podría ser corroborado experimentalmente con el uso de las técnicas de espectroscopía de fotoemisión de ángulo resuelto (ARPES: Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy). El experimento se llevó a cabo y fue reportado en el año de 2008, mostrando que el $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}$ presentaba el comportamiento de un AT con un número impar de puntos de Dirac, observándose de manera directa la polarización helicoidal del espín. Cabe aclarar que sin embargo persisten

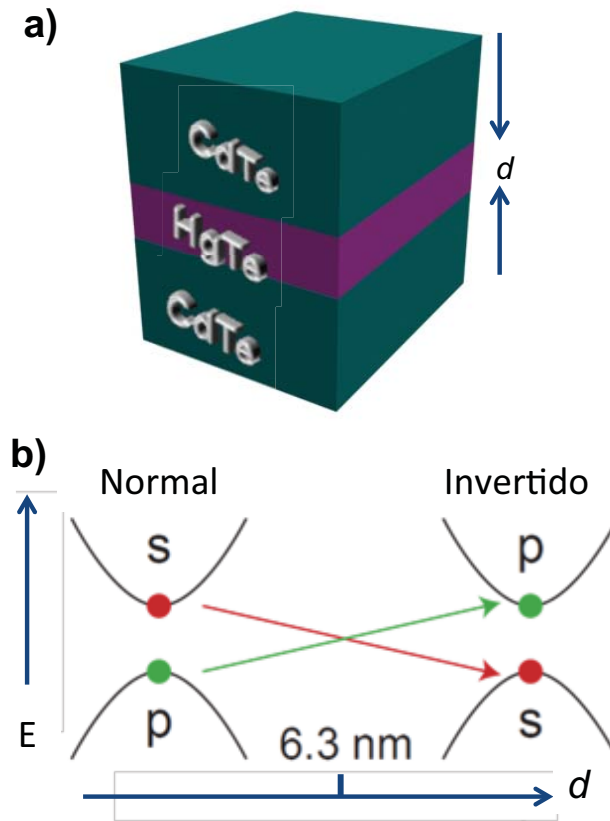


Figura 2.4: a) Esquema del espesor d del pozo cuántico CdTe/HgTe/CdTe. b) Inversión de bandas del pozo cuántico en función del espesor de HgTe, donde s y p se refieren al tipo de orbital.

dudas al respecto de si éste es un AT, ya que la estructura de bandas del $\text{Bi}_{1+x}\text{Sb}_x$ es bastante compleja como para efectuar un estudio preciso de los estados de bulto y superficiales en el material.

La siguiente predicción teórica condujo al descubrimiento de una nueva familia de aislantes topológicos: los calcogenuros de bismuto (Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3) que presentan una estructura de bandas más sencilla que su pariente $\text{Bi}_{1+x}\text{Sb}_x$. La estructura electrónica de los estados superficiales en el Bi_2Se_3 presenta un cono de Dirac casi ideal, en contraste con el Bi_2Te_3 que es un poco más complicada y el punto de Dirac se encuentra por debajo de la banda de valencia, lo que hace difícil de monitorear las propiedades de transporte superfi-

ciales cerca del punto de Dirac. Además, el contorno de energía constante del cono de Dirac es prácticamente circular para el Bi_2Se_3 (figura 2.5a), mientras que para el Bi_2Te_3 presenta una envoltura hexagonal significativa (figura 2.5b).

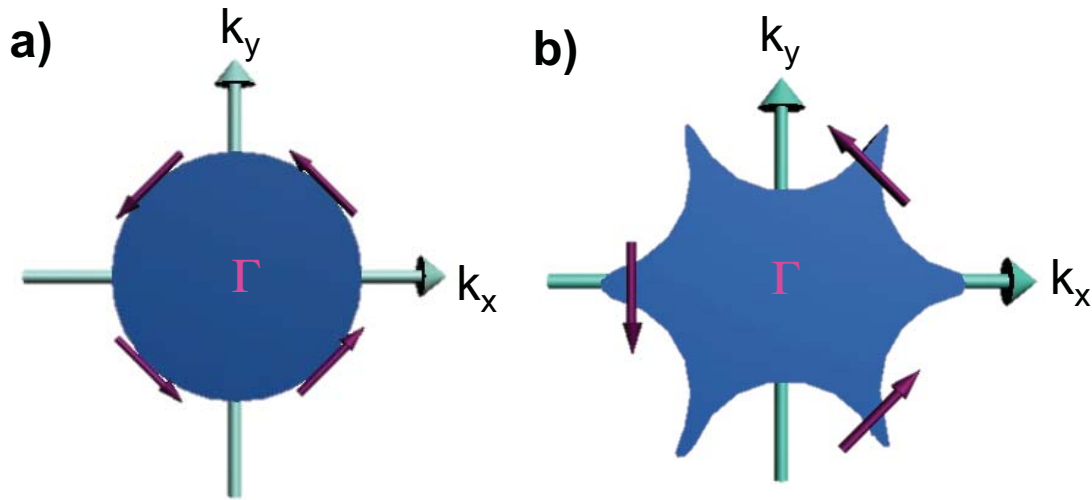


Figura 2.5: Contornos de energía constante de a) Bi_2Se_3 y b) Bi_2Te_3 .

Al introducir pequeñas cantidades de calcio en el Bi_2Se_3 se puede cambiar el tipo de portadores de carga, de ser un tipo n se convierte en tipo p cuando se tiene el compuesto $\text{Bi}_{1.995}\text{Ca}_{0.005}\text{Se}_3$ [49]. La intercalación de Cu entre las capas quintuplas del Bi_2Se_3 origina superconductividad en el material, $\text{Cu}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [50], con una temperatura de transición al estado superconductor de 3.6 K, éste es el primer compuesto conocido como superconductor topológico. Por otro lado, si se sustituyen pequeñas cantidades de bismuto por manganeso en el telururo de bismuto se puede tener una transición ferromagnética en el material para la composición $\text{Bi}_{1.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Te}_3$ con una $T_C = 12$ K [51].

El siguiente aislante topológico descubierto fue el selenuro de talio y bismuto (TlBiSe_2) [52], éste presenta una estructura electrónica de estados superficiales muy parecida a la de Bi_2Se_3 , haciendo conveniente el estudio de las propiedades fundamentales del cono de Dirac. Después de este descubrimiento varios compuestos ternarios se han identificado como aislantes topológicos: GeBi_2Te_4 [53], $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [54, 55], $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [56] y PbBi_2Te_4 [57].

La espectroscopía de fotoemisión de ángulo resuelto (ARPES) es el método experimental más utilizado para medir las propiedades topológicas de los materiales. Este método utiliza fotones para expulsar electrones del cristal, de tal forma que provee información acerca de la velocidad y la dirección de los electrones emitidos, proporciona datos directos sobre los estados electrónicos e información de alta resolución sobre la energía y el momento de los electrones en un material. Mediante esta espectroscopía podemos obtener una imagen de la distribución energética de los electrones en el espacio recíproco cercano a la superficie del material, de tal forma que la energía de los electrones así como su momento dentro de los sólidos pueden ser medidos. Los electrones más cercanos al núcleo tendrán menor energía cinética que los electrones de valencia cuando absorben la energía del mismo fotón, además de que el momento de diferentes electrones se verá reflejado a diferentes ángulos de la superficie del material. Al efectuar estudios de alta resolución de ARPES se puede modular la energía de los fotones incididos en la muestra, lo que permite una clara separación de los estados superficiales con respecto a la estructura de bandas del bulto, esto es debido a que los estados superficiales no se dispersan a lo largo de una dirección perpendicular a la superficie, mientras que los estados del bulto si lo hacen; por lo que esta técnica es ideal para materiales bidimensionales en donde las direcciones de interés del momento son paralelas a la superficie.

Mediante microscopía y espectroscopía de tunelaje electrónico (STM y STS, respectivamente) a baja temperatura se puede observar directamente la interferencia cuántica causada por la dispersión de estados superficiales en este tipo de materiales. Debido a que la conductancia diferencial (dI/dV) de la junta túnel en el STM está muy relacionada con la densidad de estados locales (LDOS) de la superficie en la punta del microscopio, es posible asociar la energía de la superficie con la conductancia diferencial a un determinado voltaje de polarización. La transformada de Fourier de las imágenes obtenidas mediante STM a baja temperatura puede ser utilizada para revelar la longitud de onda de las modulaciones en la densidad de estados locales y para obtener información detallada de la naturaleza de los procesos de dispersión de los electrones en la superficie, lo cual hace que esta técnica sea

adecuada para estudiar a los aislantes topológicos.

Finalmente, analizar las propiedades de transporte en presencia de un gran campo magnético es una herramienta poderosa en el estudio de estos materiales. Los materiales con un fuerte acoplamiento espín-órbita, así como con simetría de inversión temporal presentan como característica el efecto de anti-localización débil, el cual puede ser observado mediante mediciones de magnetorresistencia. Al aplicar un campo magnético fuerte se rompe la simetría de inversión temporal originando un aumento de la retro-dispersión y así el correspondiente incremento en la resistencia del material. Este efecto no está limitado a sistemas $2D$, sino que además puede tener contribución del bulto en sistemas $3D$.

Además, el progreso en el estudio de este nuevo estado de la materia, especialmente en los aislantes topológicos $3D$, es asombroso y ha abierto nuevas oportunidades en la física, química, ingeniería de materiales, así como en el diseño y fabricación de nuevos dispositivos. Una posibilidad es tener dispositivos electrónicos de baja disipación, debido a que los estados superficiales se encuentran protegidos por simetría de inversión temporal. El fuerte acoplamiento espín-órbita no sólo permite el surgimiento de los aislantes topológicos, sino que además los hace materiales convenientes para aplicaciones en espintrónica. Los aislantes topológicos así como los materiales termoeléctricos comparten muchos elementos clave en su composición, por lo que el descubrimiento de nuevos aislantes topológicos puede guiarnos en el hallazgo de nuevos termoeléctricos y su mejor funcionamiento.

La síntesis y caracterización de este tipo de materiales no es trivial, se debe ser cuidadoso al efectuar las reacciones ya que la mínima contaminación puede echar a perder todo el proceso. Además, la caracterización también tiene sus detalles, primero se deben conseguir los equipos y posteriormente la interpretación de los resultados, en muchos casos, requiere de datos teóricos para poder distinguir el estado superficial del bulto. Lo que es fascinante de estos sistemas es su versatilidad, se pueden modular las propiedades electrónicas con sólo cambiar el dopante, por lo que podemos tener propiedades magnéticas, superconductoras, termoeléctricas.

Los compuestos estequiométricos Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 pueden ser intrínsecamente

dopados con vacancias o defectos estructurales, lo que conlleva a la presencia de portadores de carga tipo n , en el caso de Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 [39,58], mientras que Sb_2Te_3 presenta portadores de carga tipo p .

Al combinar aislantes topológicos con superconductores ordinarios se puede generar una interfase de estados correlacionados (superconductores topológicos), en la cual se pueden tener excitaciones de fermiones de Majorana [59–61]. Debido a la proximidad del fenómeno de superconductividad, los pares de Cooper pueden presentar tunelaje del superconductor a la superficie del aislante topológico, generando una brecha superconductora inducida en la superficie. Así, al inducir un dopaje extrínseco, por ejemplo mediante Sn en Bi_2Te_3 [39], Sb [62], Ca [49] o Cu [50] en Bi_2Se_3 , se modifican las propiedades electrónicas de estos materiales. Al dopar con Ca y Cu al aislante topológico Bi_2Se_3 Hor *et al.* informan la presencia de superconductividad con una $T_c = 3.6$ K [49,50] en ambos casos; en la actualidad a estos compuestos se les conoce como superconductores topológicos.

Capítulo 3

Hipótesis

Los calcogenuros de bismuto presentan estructuras cristalinas laminares. En particular, Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 se encuentran conformados por capas quintuples, la interacción presente entre capas quintuples es de tipo Van der Waals, por lo que se podría introducir metales de transición que tengan radios atómicos menores al radio atómico de bismuto (en particular Cu y Pd) entre las capas quintuples en este tipo de compuestos. Esta modificación estructural podría cambiar las propiedades electrónicas en el material, dando origen a nuevos fenómenos en el compuesto, como por ejemplo la superconductividad.

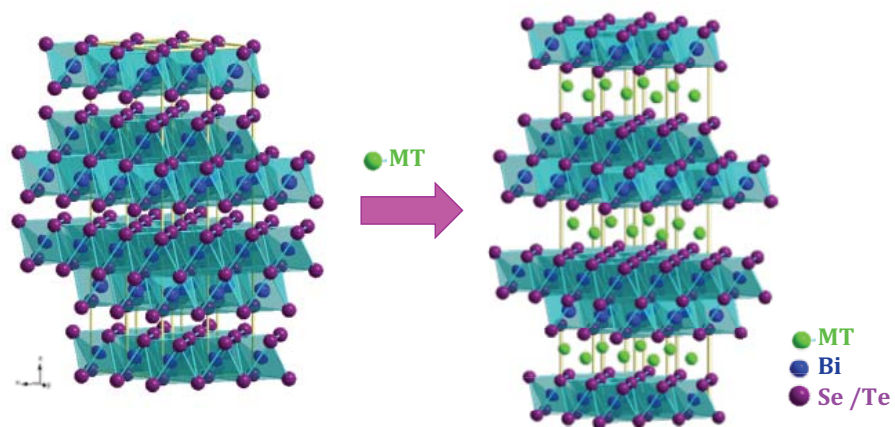


Figura 3.1: Representación esquemática de la intercalación del metal de transición en la estructura cristalina romboedrica $R\bar{3}m$.

Capítulo 4

Objetivos

GENERAL

Modificar estructuralmente los compuestos Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 mediante la inserción de Cu y Pd con la finalidad de cambiar sus propiedades electrónicas.

PARTICULARES

Sintetizar dos familias de compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ mediante el método convencional de estado sólido con atmósfera inerte.

Caracterizar la estructura cristalina y pureza de cada uno de los compuestos sintetizados.

Realizar estudios acerca de las propiedades magnéticas y termoeléctricas de los compuestos obtenidos.

Estudiar el efecto de cobre y paladio como dopante en las propiedades estructurales y electrónicas de los calcogenuros de bismuto.

Capítulo 5

Desarrollo experimental

5.1. Síntesis.

La preparación de los compuestos a estudiar se llevó a cabo mediante reacción directa en estado sólido en atmósfera inerte. En vista de que algunos de los reactivos presentan un punto de fusión bajo (en el intervalo de 200 a 300°C), y al encontrarse en presencia de oxígeno pueden formar los óxidos correspondientes, las reacciones fueron efectuadas dentro de tubos de cuarzo sellados al vacío.

En un inicio los reactivos se pesaron en las cantidades estequiométricas y fueron finamente molidos en mortero de ágata con acetona (medio dispersor) para facilitar la homogeneización de la mezcla. Posteriormente se llevó a cabo la compactación de los polvos en prensa hidráulica uniaxial, a una presión de 2 MPa, obteniéndose pastillas de 6 milímetros de diámetro. Las pastillas fueron colocadas en tubos de cuarzo limpios y secos, se hizo vacío en cada tubo (4×10^{-5} mbar / 4×10^{-3} Pa) y se sellaron, obteniéndose ampollitas con la muestra para su posterior tratamiento térmico.

Síntesis de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Específicamente, para efectuar la síntesis de los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, se pesaron can-

tidades estequiométricas de los elementos constituyentes: Bi (Sigma-Aldrich 99.999 %), Se (Alfa Aesar 99.999 %) y Cu (Sigma-Aldrich 99.99 %). Para efectuar la reacción, las ampollas de cuarzo fueron calentadas hasta 850°C, manteniéndose a esa temperatura durante 24 h. Posteriormente se enfriaron lentamente hasta 630°C, temperatura en la cual se mantuvieron durante 24 h. Finalmente, los tubos fueron templados en agua a temperatura ambiente. La síntesis de todas las muestras ($x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20) se realizaron de acuerdo a la reacción química:



Síntesis de $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$.

La síntesis de los compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ se efectuó pesando las cantidades estequiométricas de los elementos constituyentes Bi (Sigma-Aldrich 99.999 %), Te (Alfa Aesar 99.999 %) y Pd (Sigma-Aldrich 99.99 %), de acuerdo con la reacción:



Se mezclaron homogéneamente en mortero de ágata con acetona como medio dispersor y los polvos obtenidos se compactaron con una prensa uniaxial, siendo la presión aplicada de 2 MPa. Las pastillas obtenidas fueron colocadas en tubos de cuarzo previamente lavados y secos, los cuales fueron sellados al vacío. Las ampollas de cuarzo fueron calentadas hasta 850°C, manteniéndose a esa temperatura durante 17 h. Posteriormente se enfriaron lentamente hasta 630°C, temperatura en la cual se mantuvieron durante 3 h. Finalmente los tubos fueron templados en agua a temperatura ambiente obteniéndose las muestras $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$, en donde $z = 0.0, 0.3, 0.5$ y 0.7 .

5.2. Caracterización química y estructural.

5.2.1. Difracción de rayos X.

El estudio estructural de cada uno de los compuestos obtenidos se efectuó mediante difracción de rayos X. Los difractogramas correspondientes fueron obtenidos empleando un difractómetro Bruker D8 Advance con tubo de radiación Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) con filtro de Ni y sistema computacional Diffrac Plus XRD Commander versión 2.5.0. Los patrones de difracción generados fueron registrados desde 10 hasta 90° en 2θ , con un paso de 0.025° y una velocidad de barrido de 0.5° por segundo, con una corriente de trabajo de 30 mA y un voltaje de 30 kV , bajo la geometría Bragg-Brentano.

Con la finalidad de identificar las fases presentes en los patrones de difracción de cada compuesto, se llevó a cabo un análisis comparativo con la base de datos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD - PDF-2) acoplada al programa computacional *Match!* (Phase Identification from Powder Diffraction) para conocer la pureza de cada sistema.

Refinamiento por el método de Le Bail.

Con la finalidad de conocer más acerca del efecto del dopante en la estructura cristalina se efectuó el análisis por el método de Le Bail; este método juega un papel muy importante en la determinación de la estructura cristalina debido a su capacidad para determinar con precisión los parámetros cristalinos de la muestra [63]. La interfaz computacional utilizada para tal propósito fue la versión de septiembre del 2012 del FullProf para Windows 7. Los datos iniciales para el refinamiento de las estructuras cristalinas se tomó de los parámetros reportados por Nakajima [43], recordemos que Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 son isoestructurales, en ambos casos se tomaron los valores reportados en la misma referencia. La estrategia del refinamiento consistió en ajustar secuencialmente los parámetros correspondientes al factor de escala, el fondo (polinomio de 12 términos), el cero, los parámetros de celda y perfil de reflexión. En el refinamiento los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso

iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

5.2.2. Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de alta resolución de la superficie de las muestras se realizaron con un microscopio electrónico de barrido FEG JEOL-7600F con un voltaje de aceleración de 15 keV , equipado con un analizador de rayos X de energía dispersiva Oxford INCA X-Act. Para efectuar la caracterización morfológica fue necesario llevar a cabo la preparación de las muestras, ésta consistió en la exfoliación utilizando diurex, de la forma en la que se exfolia el grafeno. La superficie recién expuesta es la que se analizó con el microscopio.

5.2.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

Al introducir metales de transición entre las capas quintuplas de los calcogenuros de bismuto es posible que éstos se inserten en la estructura de forma intersticial o sustitucional, de tal forma que el ambiente químico en el cual se encuentre el átomo dopante se verá afectado dependiendo del lugar que ocupe. Para monitorear el entorno químico de los átomos presentes en los compuestos nos apoyamos en la espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS), esta técnica proporciona información sobre la superficie y composición química de los materiales, además tiene la capacidad para determinar la composición elemental y los estados de oxidación de los elementos presentes, aunado a que puede ayudar a la cuantificación en la composición atómica.

Para el análisis de XPS en este trabajo se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, con fuente de rayos X de Mg $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6 eV$) y un detector analizador CLAM4 MCD. Se eliminó la superficie pasiva de las muestras erosionando durante 5 *min* con 3.0 kV de Ar^+ a 0.10 $\mu A mm^{-2}$. Los espectros

XPS se obtuvieron a 55° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E_0 = 50 \text{ eV}$ para obtener la composición elemental y $E_0 = 20 \text{ eV}$ para espectros de alta resolución. La presión se mantuvo durante la medición en 10^{-9} mbar . La posición en energía se calibró con el orbital $3d^{5/2}$ de Ag en la posición de 368.20 eV , con una resolución (FWHM³, ancho total en el medio máximo) de 1.00 eV y C 1s en 284.5 eV . Los espectros XPS fueron ajustados con el programa computacional Spectral Data Processor, SDP v 4.1 [64]. El error se estimó en 0.1% basados en el límite de detección del equipo. Para los análisis de deconvolución la propagación de incertidumbre fue de 5% (i.e. $\pm 0.05 \text{ eV}$).

5.3. Caracterización magnética y eléctrica.

5.3.1. Mediciones magnéticas.

Una vez efectuada la caracterización estructural, se efectuó la caracterización de las propiedades físicas que presentan los compuestos estudiados. Para ello se realizaron diversas mediciones, en primera instancia se midieron las propiedades magnéticas, las cuales consistieron en la determinación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Estas mediciones se efectuaron en un magnetómetro MPMS tipo SQUID⁴ marca Quantum Design, en el cual se pueden realizar mediciones desde 2 hasta 300 K , con campos magnéticos de 5 T .

Las mediciones de magnetización en función de la temperatura se realizaron bajo la modalidad de enfriamiento en ausencia de campo magnético (**ZFC**: Zero Field Cooling) y enfriamiento en presencia de campo magnético (**FC**: Field Cooling). Las curvas de magnetización **ZFC** se obtienen enfriando la muestra en ausencia de campo magnético, en este estudio las muestras fueron enfriadas hasta 2 K , y una vez alcanzada dicha temperatura se aplica el campo magnético externo (10 Oe) y se inicia la secuencia de calentamiento, así la magnetización es medida como función de la temperatura hasta 15 K . Por el contrario, en el

³Por sus siglas en inglés FWHM: Full Width at Half Maximum.

⁴MPMS abreviatura de Magnetic Properties Measurement System. SQUID: Superconducting Quantum Interference Device.

caso de las mediciones de magnetización **FC** la muestra es enfriada en presencia del campo magnético aplicado.

5.3.2. Mediciones eléctricas.

Se llevaron a cabo mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura por el método convencional de cuatro puntas. Se utilizaron alambres independientes de cobre, los cuales fueron fijados en la muestra mediante una suspensión de plata metálica en metil isobutil cetona, el otro extremo de los alambres fue fijado al portamuestras mediante soldadura de estaño. La corriente eléctrica es suministrada a la muestra a través de los electrodos externos, se hace un seguimiento de la diferencia de potencial generada mediante los electrodos internos y de acuerdo con la Ley de Ohm la resistencia total es calculada, $R = V/I$ (figura 5.1). Las mediciones fueron realizadas en un PPMS (Physical Properties Measurement System) marca Quantum Design, en el intervalo de temperatura de 300 a 2 K . Debido a que este equipo está provisto con una bobina de 9 T , en este equipo también se evaluó la magnetoresistencia de algunos de los compuestos sintetizados. La muestra se coloca con la misma configuración que en el caso de las mediciones de resistencia, se fija una temperatura y se evalúa el cambio en la resistencia eléctrica al ser sometida a diferentes campos magnéticos, en el intervalo de -9 a 9 T .

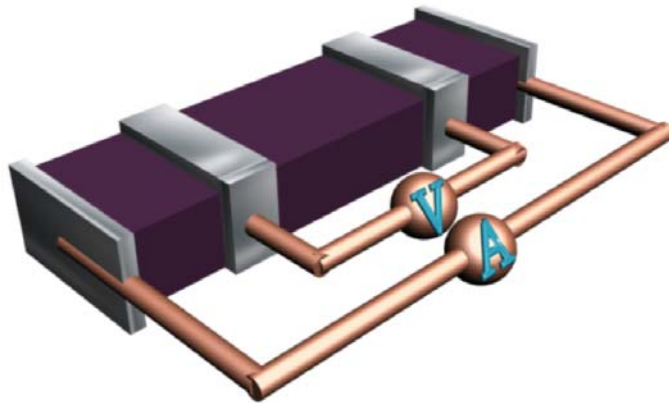


Figura 5.1: Esquema de la técnica de cuatro puntas.

5.3.3. Mediciones termoeléctricas.

Como se ha mencionado anteriormente, algunos calcogenuros de bismuto presentan propiedades termoeléctricas importantes. Para evaluar dichas propiedades es necesario efectuar mediciones de figura de mérito ZT . Recordemos que la figura está definida como $ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T$, en donde σ es la conductividad eléctrica, κ la conductividad térmica, S el coeficiente de Seebeck y T la temperatura. Como se puede ver, ZT depende de las propiedades eléctricas y térmicas del material, para maximizar la eficiencia de los materiales termoeléctricos es necesario que éstos presenten una baja conductividad térmica, así como una alta conductividad eléctrica y un alto coeficiente de Seebeck.

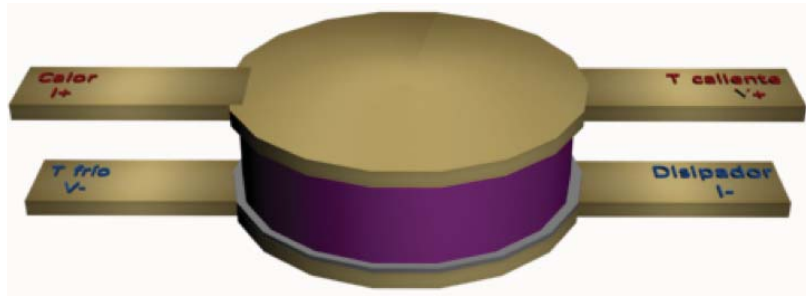


Figura 5.2: Configuración de dos terminales utilizando contactos de plomo en forma de discos.

Al llevar a cabo este tipo de mediciones es necesario considerar que la muestra debe estar conectada a cuatro terminales: elemento calefactor (corriente I^+), disipador de calor (corriente I^-) y dos termómetros (y voltaje) que se encuentran a lo largo de la muestra. De esta manera el sistema puede efectuar las mediciones eléctricas y térmicas a través de las mismas terminales, de tal forma que se puede medir resistividad eléctrica (ρ), coeficiente de Seebeck (S) y conductividad térmica (κ) al mismo tiempo.

Para llevar a cabo estas mediciones, se utilizó la configuración de dos terminales utilizando discos de plomo para hacer el contacto (figura 5.2). Este método consiste en fijar dos discos a la muestra, para tal motivo se utilizó una suspensión de plata metálica en metil isobutil cetona y se dejó secar durante 24 horas para su posterior montaje en el portamuestras.

La corriente eléctrica es suministrada a la muestra mediante las terminales que se encuentran en el lado superior izquierdo e inferior derecho, la caída de potencial resultante al paso de dicha corriente es medida a través de las terminales superior derecha e inferior izquierda. El calor es suministrado a la muestra mediante la terminal superior izquierda (Calor/ I^+), el gradiente de temperatura de la muestra es medido a través del extremo superior derecho ($T_{caliente}/V^+$) y el extremo inferior izquierdo ($T_{frío}/V^-$), la terminal inferior derecha se conecta al portamuestra, donde se disipa el calor.

Para efectuar las mediciones de figura de mérito es necesario que la muestra presente una geometría definida con ciertas consideraciones de tamaño, los datos utilizados en las mediciones se muestran en la tabla 5.1, dictados básicamente por el tipo de portamuestra utilizado en la medición. Estos valores son empleados por el programa PPMS MultiVu Version 1.1.6 para calcular automáticamente la resistividad, conductividad térmica y figura de mérito. Los datos de área superficial y de emisividad (ϵ) sólo son utilizados en las mediciones de conductividad térmica en donde se puede perder parte de la potencia del calentador a altas temperaturas ($> 300 K$). El valor de emisividad usado en todas las muestras es el mismo ya que presentan superficies metálicas no pulidas.

Tabla 5.1: Especificaciones geométricas utilizadas en la medición de las propiedades termoeléctricas.

Muestra	Cantidad de dopante	Longitud (mm)	Área superficial (mm^2)	Área de la sección transversal (mm^2)	Emisividad
Bi_2Se_3	$x = 0.00$	5.8	78.72	24.36	0.3
	$x = 0.11$	7.0	75.16	32.9	0.3
$Cu_xBi_2Se_3$	$x = 0.13$	6.6	81.6	31.7	0.3
	$x = 0.20$	6.9	95.7	33.7	0.3
$Pd_zBi_2Te_3$	$z = 0.70$	5.8	88.9	22.6	0.3

La dificultad que representa el tener una muestra con geometría definida, que no se des-

componga o rompa y que se mantenga durante la manipulación y la medición, es uno de los retos a los que estamos expuestos todo el tiempo, en algunas ocasiones puede ser complicado de obtener. En particular, los compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ fueron especialmente difíciles de medir, las muestras obtenidas son policristalinas por lo que la geometría fue uno de los principales problemas en el montaje y medición de la figura de mérito. Aunado a esto, hubo ocasiones en las que al realizar la medición e ir bajando la temperatura se perdía el contacto entre los discos de plomo y la muestra. Al final, se obtuvieron los datos de figura de mérito solo para la estequiometría $\text{Pd}_{0.70}\text{Bi}_2\text{Te}_3$.

Capítulo 6

Sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$

6.1. Caracterización química y estructural.

Durante el desarrollo experimental se obtuvieron diferentes muestras de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, en las cuales se varió la proporción de cobre $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20 . Inicialmente se sintetizó el compuesto base, donde $x = 0.00$; posteriormente se sintetizaron las muestras con cobre como dopante, todas ellas de acuerdo con lo descrito en el capítulo anterior, las fotografías de los cristales obtenidos se muestran en la figura 6.1. Una vez efectuada la síntesis mediante reacción en estado sólido con atmósfera inerte se recurrió a diferentes técnicas de caracterización para corroborar la formación del compuesto deseado.



Figura 6.1: Imágenes de las muestras sintetizadas mediante reacción en estado sólido con atmósfera inerte de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con $x = 0.11, 0.13$ y 0.20 .

6.1.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es la técnica más inmediata de la que disponemos para efectuar la caracterización estructural de los compuestos sintetizados. Se llevó a cabo el análisis cualitativo con ayuda del programa computacional *Match!* (Phase Identification from Powder Diffraction), el cual contiene la base de datos cristalográficos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD - PDF-2).

En la figura 6.2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20 , los cuales corresponden a la fase Bi_2Se_3 (ICSD: 04 – 2545⁵), se puede observar que están libres de impurezas ya que presentan una sola fase. Debido a la naturaleza de las muestras la difracción se efectuó sobre el cristal clivado, por lo que en los difractogramas se observan reflexiones agudas que corresponden al plano basal ($00l$), obedeciendo a las ausencias sistemáticas esperadas para el grupo espacial $R\bar{3}m$, las cuales son características de un cristal con orientación preferencial.

Los parámetros de red fueron obtenidos llevando a cabo ajustes mediante el método de Le Bail [63] con ayuda del programa computacional FullProf Suite (2.05) V. July 2011 [65]. El modelo inicial para efectuar el refinamiento se construyó a partir de los datos reportados por Nakajima [43]. El método consistió en ajustar los parámetros de la celda unitaria, parámetros de perfil y las intensidades de las reflexiones. En este tipo de análisis no se consideran los factores estructurales y los parámetros estructurales asociados con la estructura cristalina por lo que no es necesario incluirlos. Los resultados de este análisis para los compuestos sintetizados se muestran en la figura 6.3, además los parámetros de red obtenidos así como los valores de ajuste se encuentran en la tabla 6.1.

Los parámetros de red a y c , así como el volumen de la celda se encuentran graficados en función del contenido de cobre x en la figura 6.4. Se puede ver que el parámetro a no presenta una modificación significativa debida a la inserción de cobre; sin embargo, en el parámetro c podemos apreciar un aumento en el tamaño conforme el contenido de cobre aumenta. Asimismo, el volumen de la celda se ve afectado por la inserción de cobre en el

⁵La ficha con los datos cristalográficos se encuentra en la tabla A.1

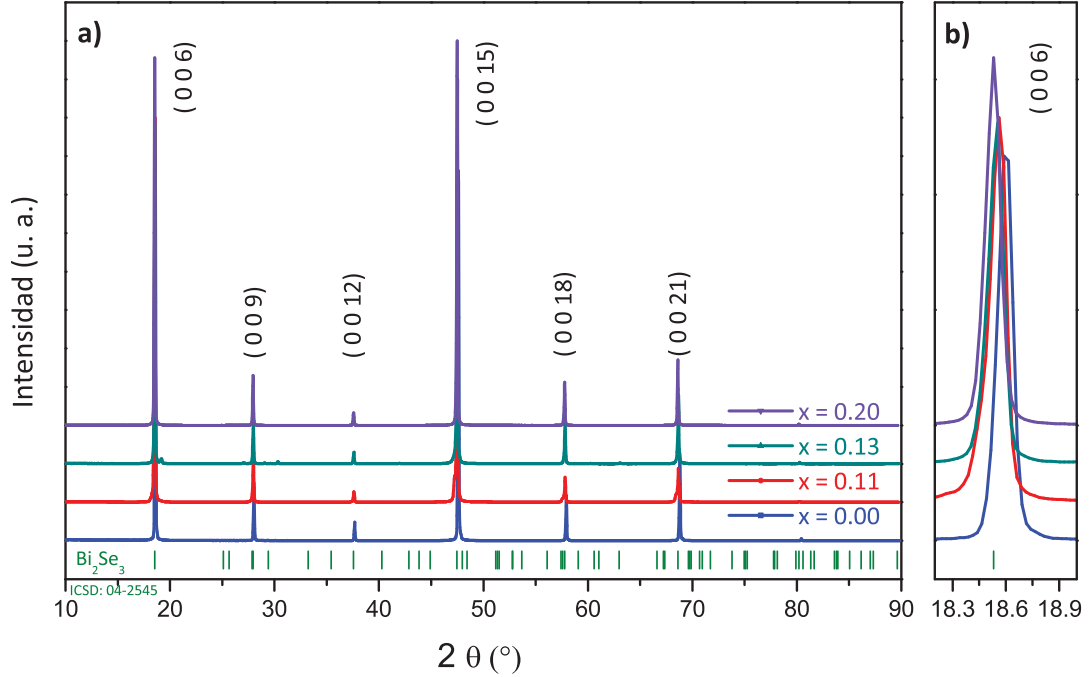


Figura 6.2: a) Patrones de difracción de rayos X de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. b) Reflexión (006), se puede observar el desplazamiento a menores ángulos al aumentar el contenido de cobre.

compuesto. Recordemos que la estructura cristalina se puede ver como capas alternadas de bismuto y selenio a lo largo de la dirección c , además la celda unitaria contiene tres capas quintuples, las cuales presentan un arreglo Se1-Bi-Se2-Bi-Se1. Se ha reportado que el enlace químico dentro de las capas quintuples es de tipo covalente [41], mientras que las interacciones que se presentan entre capas quintuples son débiles, predominantemente de tipo Van der Waals [41,66].

Como se ha mencionado con anterioridad, la inserción de cobre se puede llevar a cabo de dos formas distintas: por sustitución en sitios de bismuto o por intercalación entre capas quintuples. Si la inserción se efectúa en sitios de bismuto se esperaría que la constante de red c sea menor a la constante que presenta Bi_2Se_3 , esto debido a que el radio iónico de Cu^+ es más pequeño (0.77 Å) que el radio iónico que presenta Bi^{3+} (1.03 Å) [67]. En el segundo

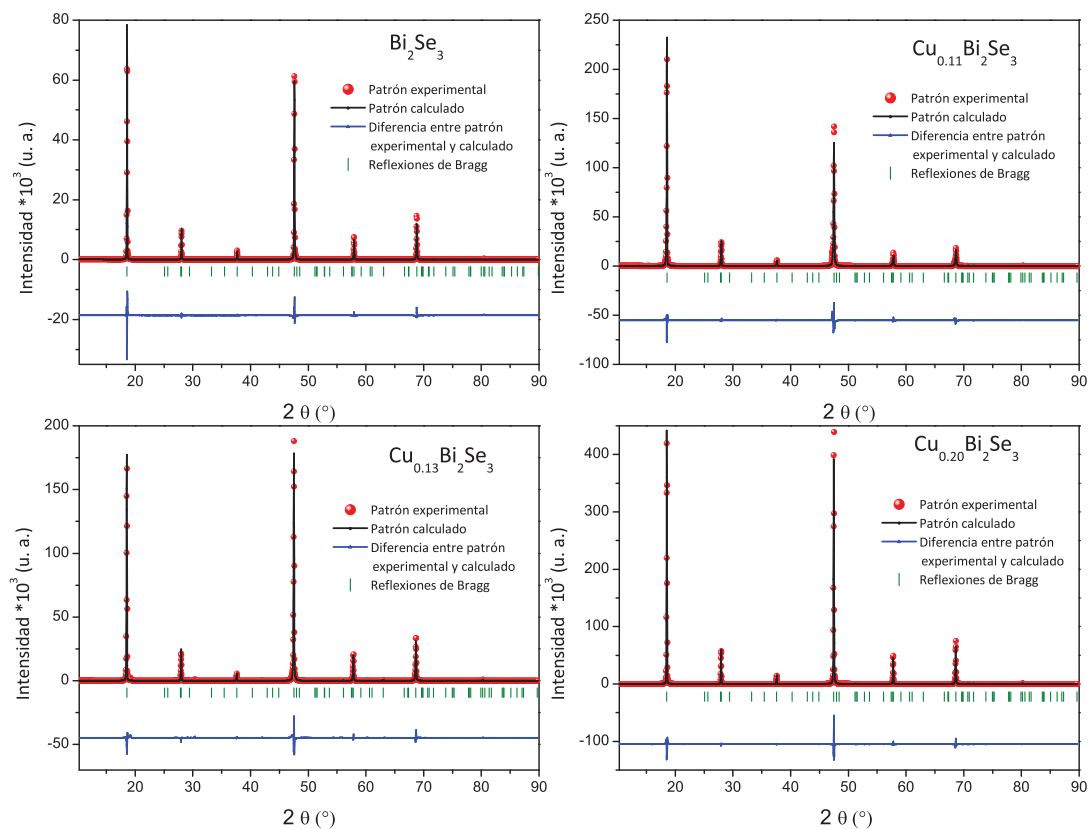


Figura 6.3: Ajustes de Le Bail de los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ en donde $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20 .

Tabla 6.1: Parámetros de red y valores de ajuste obtenidos mediante el ajuste de Le Bail para los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Muestra	a	c	V	R_p	R_{wp}	R_e
$x = 0.00$	4.1265(1)	28.6349(2)	422.266(22)	15.4	24.2	5.19
$x = 0.11$	4.1269(2)	28.6910(6)	423.200(32)	13.8	20.8	3.31
$x = 0.13$	4.1263(2)	28.6869(2)	422.996(2)	12.9	20.8	3.42
$x = 0.20$	4.1262(1)	28.7027(3)	423.216(16)	10.5	16.0	2.42

caso, intercalación entre capas quintuples, se esperaría como resultado la elongación del parámetro de red c . Por lo que esta tendencia de aumento en el parámetro de red c debido al aumento de contenido de cobre puede ser una evidencia de la intercalación de cobre entre las capas quintuples de la celda cristalina, dando finalmente como resultado una elongación de la celda en el eje z . Al comparar $x = 0.00$ y $x = 0.20$ (tabla 6.1) podemos notar que el aumento en el parámetro c es de 0.06 \AA , lo cual sugiere no sólo la intercalación de cobre sino que además se podría tener la sustitución de cobre en sitios de bismuto en el compuesto $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

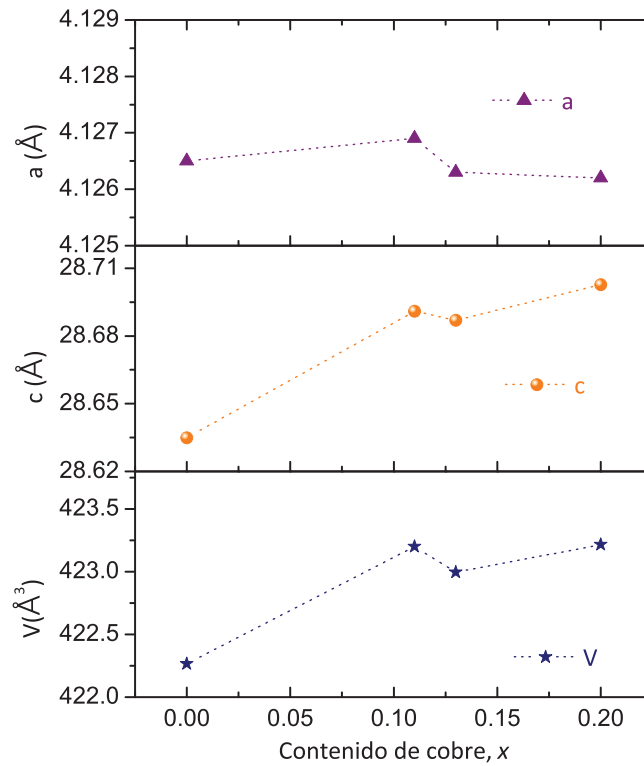


Figura 6.4: Parámetros de red y volúmenes de la celda para cada una de las muestras en función del contenido de cobre x .

6.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

Actualmente la microscopía es una técnica de gran ayuda para efectuar la caracterización de los materiales, con la finalidad de observar la morfología de la superficie se efectuó microscopía electrónica de barrido en las muestras, además se efectuó espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). Debido a que la superficie de las muestras se oxida rápidamente, se llevó a cabo la exfoliación justo antes de ser colocadas en el microscopio. La figura 6.5 muestra la imagen obtenida por electrones secundarios en un cristal pequeño de $Cu_{0.11}Bi_2Se_3$.

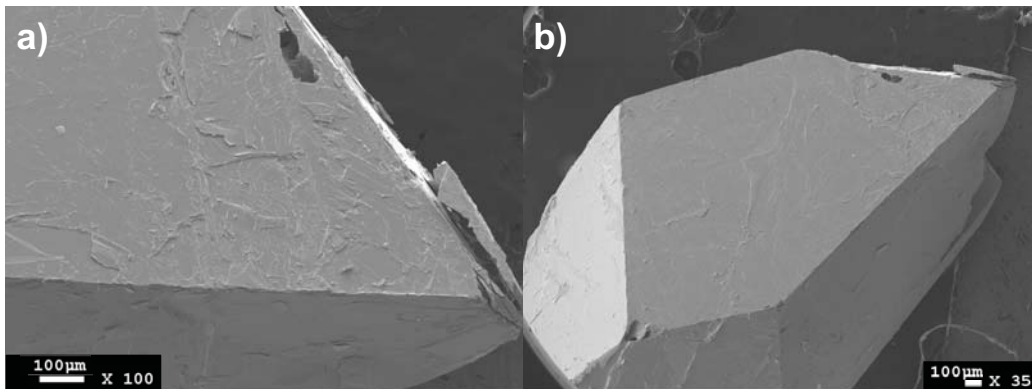


Figura 6.5: Imagen obtenida mediante electrones secundarios de $Cu_{0.11}Bi_2Se_3$.

Figuras 6.6a y c muestran las imágenes obtenidas por retrodispersión de electrones, se puede apreciar la homogeneidad de las muestras, no se observa segregación o aglomeración del dopante. Además en la figura 6.6a se puede distinguir la estructura laminar característica de los calcogenuros de bismuto debido a su naturaleza cristalográfica [68,69]. El espectro de EDS indica que los únicos elementos presentes en las muestras corresponden a Bi, Se y Cu (Figuras 6.6b y d).

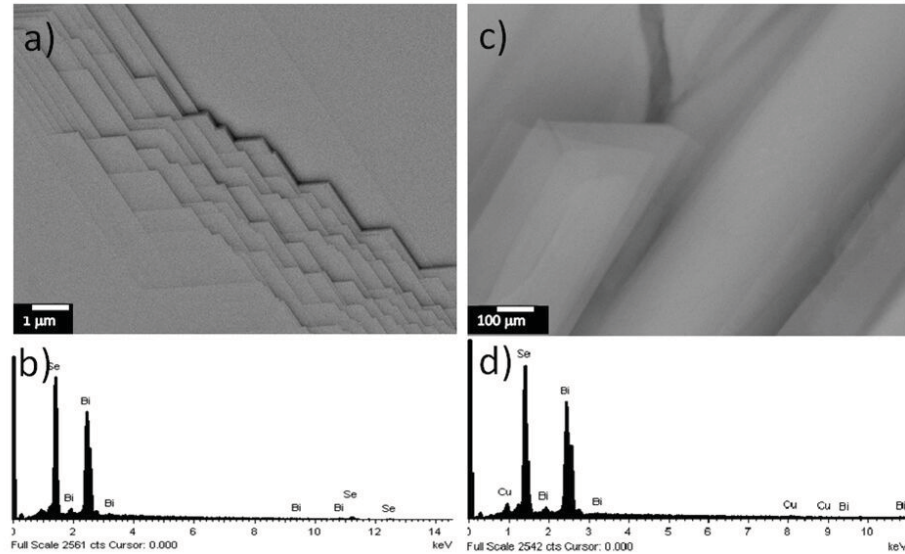


Figura 6.6: Imágenes por electrones retrodispersados y espectros de EDS de las muestras Bi₂Se₃ (a y b) y Cu_{0.20}Bi₂Se₃ (c y d).

6.1.3. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica que utiliza la fotoionización y el análisis de la distribución de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos para estudiar la composición y el estado electrónico de la superficie de la muestra. Así, esta técnica proporciona información acerca de la composición elemental, los estados de oxidación de los elementos presentes y los estados electrónicos de los compuestos analizados. Mediante XPS es posible detectar casi todos los elementos químicos, exceptuando al hidrógeno y al helio, con una sensibilidad del 0.01 – 0.3 % en masa dependiendo del elemento [70]. Las mediciones se llevan a cabo en cámaras de ultra alto vacío, con lo que se evita la oxidación del material, además permite observar a los materiales en estado de alta pureza y obtener así información más precisa acerca del estado químico de cada elemento presente en las muestras.

Los espectros de XPS de Cu_xBi₂Se₃ con $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20 se muestran en la figura 6.7. Al igual que en la microscopía de barrido, las muestras fueron preparadas por exfoliación mecánica al momento de efectuarse la medición. Es importante recordar que XPS

es una técnica de superficie por lo que se llevó a cabo la erosión de la muestra. Después de 5 *min* de erosionar la superficie, ésta se encuentra libre de carbono y oxígeno; se puede observar la presencia de las señales correspondientes a la energía de enlace (BE⁶) de los orbitales de Bi y Se (figura 6.7 $x = 0.00$). Las muestras dopadas además presentan las señales correspondientes a la BE de los orbitales de Cu 2*p*, indicando la presencia de cobre.

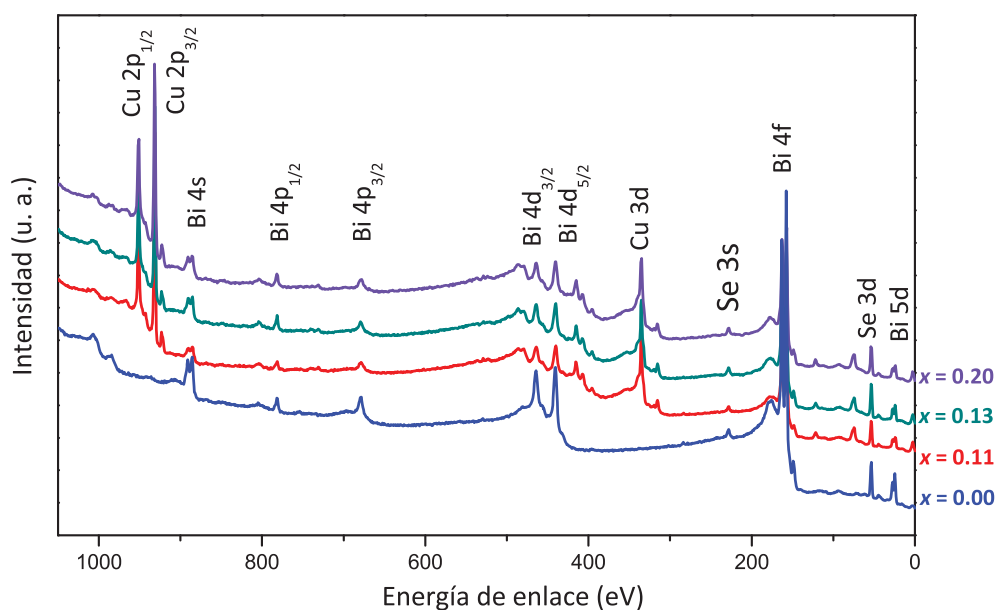


Figura 6.7: Espectros de XPS de los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20 .

Con la finalidad de entender más acerca del entorno químico de cada elemento debido a la energía de enlace que presenta cada orbital en los diferentes compuestos, se efectuaron mediciones de XPS de alta resolución de los orbitales Bi 4*f*, Bi 5*d*, Se 3*d* y Cu 2*p*, mostradas en las figuras 6.8 - 6.10. La tabla 6.2 muestra las energías de enlace (eV) de los orbitales Bi 4*f*, Bi 5*d*, Se 3*p* and Se 3*s* para los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, además de los compuestos utilizados como referencia: Bi_2O_3 y Bi metálico (Bi^0). Los espectros de alta resolución son de gran ayuda en la identificación de los estados químicos de los elementos presentes, esto

⁶Por sus siglas en inglés BE: Binding Energy.

Tabla 6.2: Energía de enlace (eV) de los orbitales Bi $4f$, Bi $5d$, Se $3s$ y Se $3d$ para $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, Bi_2O_3 y Bi^0 . (*) Esta energía corresponde al mismo estado de oxidación para Bi^{3+} en el $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Sample	Bi $4f$		Bi $5d$				Se $3p$		Se $3d$			
	$4f_{7/2}$	$4f_{5/2}$	$5d_{5/2}$	$5d_{3/2}$	$3p_{3/2}$	$3p_{1/2}$	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$				
$x = 0.00$	158.75	164.03	25.76	28.77	160.32	165.88	54.27	55.17				
$x = 0.11$	158.41	159.95*	163.69	165.23*	25.42	26.69*	28.43	29.70*	160.32	165.88	54.27	55.17
$x = 0.13$	158.41	159.95*	163.69	165.23*	25.42	26.69*	28.43	29.70*	160.32	165.88	54.27	55.17
$x = 0.20$	158.41	159.95*	163.69	165.23*	25.42	26.69*	28.43	29.70*	160.32	165.88	54.27	55.17
Bi_2O_3	159.80	165.12	26.91	29.86								
Bi^0	156.80	162.11	23.90	26.91								

debido a que el corrimiento químico en la energía de enlace se debe a la oxidación o reducción del tipo de átomo con respecto al mismo átomo en estado metálico. Es decir, si el elemento en estudio ha cedido electrones en algún momento o se encuentra oxidado con respecto al elemento en estado metálico la energía de enlace será mayor en el oxidado (aumento en su número de oxidación) que en el metálico (número de oxidación = 0), es por este motivo que generalmente se indican las BE del elemento en estado de oxidación cero. Por el contrario, si el átomo o ion ha ganado electrones entonces se observará un corrimiento hacia menores energías de enlace en el espectro de XPS.

En la figura 6.8 se muestran los espectros de alta resolución de XPS así como la deconvolución para los orbitales Bi $4f$ y Bi $5d$. Los materiales utilizados como referencia fueron Bi_2O_3 y Bi^0 , los orbitales correspondientes se muestran en el panel inferior cuando ($x = 0.00$). Es importante recordar que las muestras se encuentran libres de oxígeno por lo que cualquier corrimiento en la energía de enlace es debido al cambio en el entorno químico por la presencia de cobre. Cabe resaltar que la deconvolución para la muestra $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con $x = 0.11$ indica que el compuesto presenta vestigios de Bi^0 , sin embargo el desplazamiento

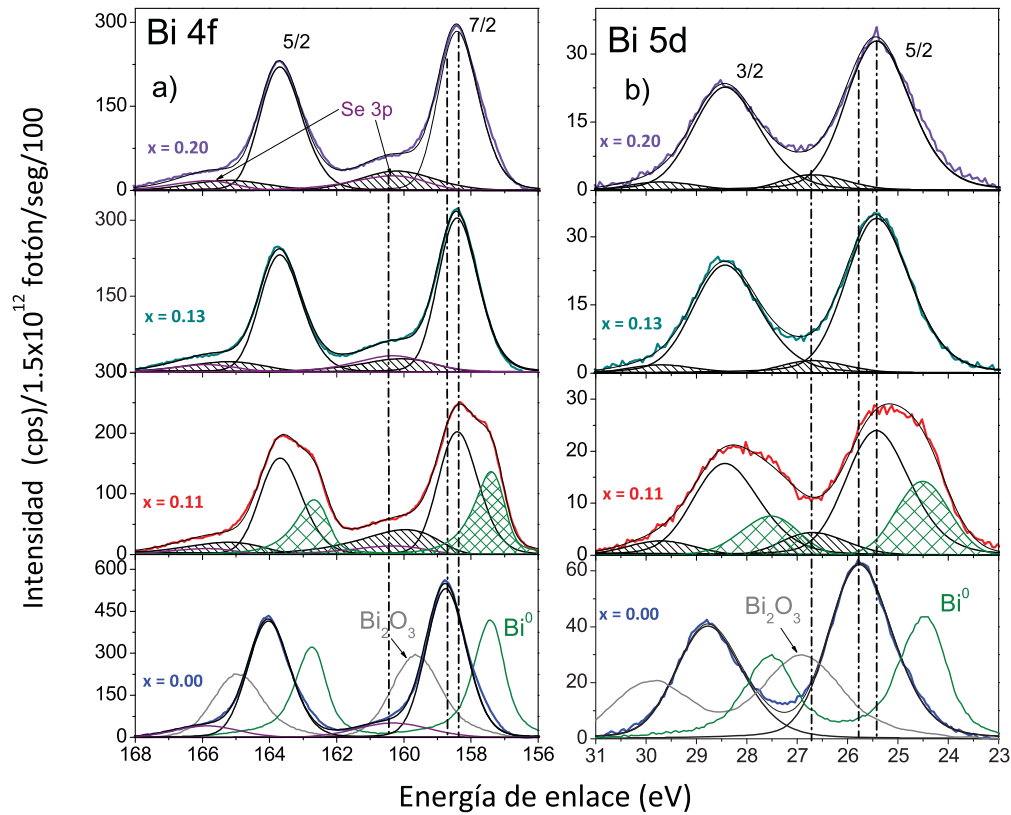


Figura 6.8: Deconvolución de los espectros de alta resolución de XPS para los orbitales a) Bi 4*f* y b) Bi 5*d* en $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Las líneas punteadas indican la BE de Bi 4*f*_{7/2} y Bi 5*d*_{5/2}.

en la BE sigue siendo el mismo al incorporar cobre al Bi_2Se_3 . La energía de enlace de Bi 4*f*_{7/2} para Bi_2O_3 y Bi^0 es 159.80 y 156.80 eV, respectivamente. Como podemos observar en la figura 6.8, panel inferior, los orbitales Bi 4*f* y Bi 5*d* de Bi_2O_3 y Bi^0 no están presentes en los espectros de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ cuando $x = 0.00$, $x = 0.13$ y $x = 0.20$, lo cual indica que las muestras están libres de estas impurezas, en concordancia con los patrones de difracción de rayos X. Se tiene un desplazamiento químico de 1.95 eV en la energía de enlace para el orbital de Bi 4*f* cuando el bismuto se encuentra “unido” al selenio en Bi_2Se_3 en comparación con el orbital 4*f* de Bi^0 , lo cual es consistente con el estado de oxidación que presenta el metal en el compuesto [71].

La energía de enlace de Bi $4f_{7/2}$ en el Bi_2Se_3 es de 158.75 eV y para el $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ es de 158.41 eV por lo que el desplazamiento químico para el orbital Bi $4f_{7/2}$ es de -0.34 eV al tener cobre en la muestra, lo cual nos indica que esta modificación corresponde a la intercalación de cobre entre las capas quintuplas del Bi_2Se_3 . Además podemos observar que el orbital Bi $4f_{7/2}$ presenta otro estado químico localizado en 159.95 eV (indicado con líneas diagonales), éste se traslapa con el orbital de Se $3p$, sin embargo no se observa una modificación para el orbital de Se $3d$ (figura 6.9). La explicación más plausible de este estado es debido a la sustitución de cobre en sitios de Bi.

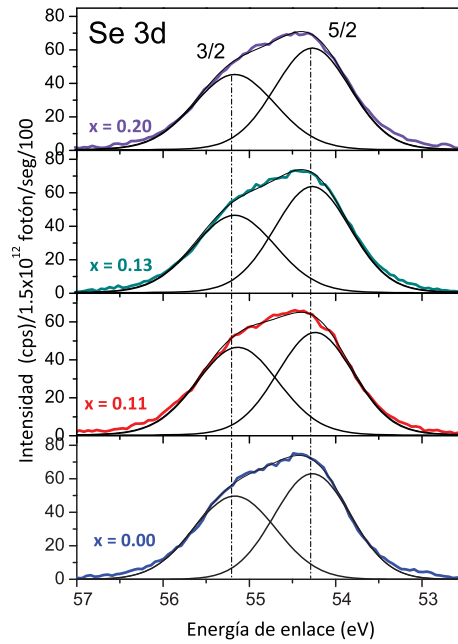


Figura 6.9: Espectros de alta resolución de XPS para Se $3d$ obtenidos a partir de las muestras de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Las líneas punteadas indican la BE (eV) del orbital Se $3d$.

La figura 6.8b muestra la deconvolución de los espectros de alta resolución del orbital $5d$ de Bi. El orbital $5d_{5/2}$ de Bi en el Bi_2Se_3 se encuentra localizado en 25.76 eV , el mismo orbital de las muestras dopadas con cobre está situado en 25.42 eV . Además, podemos observar otro estado químico localizado en una energía de enlace de 25.76 eV en las muestras de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ cuando $x = 0.11$, $x = 0.13$ y 0.20 , indicado con una región sombreada en la figura 6.8b, esta

contribución puede ser debida a la sustitución de cobre en sitios de bismuto.

Los espectros de alta resolución del orbital Se $3d$ se muestran en la figura 6.9. El espectro es amplio y asimétrico, puede ser deconvolucionado en Se $3d_{5/2}$ y Se $3d_{3/2}$, las energías de enlace correspondientes a estos orbitales son 54.27 y 55.17 eV, estos datos son consistentes con los datos reportados para este orbital en la literatura [69, 72, 73]. Aparentemente no se presenta una modificación del entorno químico en el orbital de Se debido a la inserción de cobre; lo cual sugiere que no existe una interacción importante entre los átomos de cobre y selenio.

La figura 6.10a muestra los espectros de alta resolución del orbital Cu $2p$ para $x = 0.13$ y 0.20 en el compuesto $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, además se presenta el espectro correspondiente a cobre metálico (Cu^0) utilizado como referencia. La energía de enlace del orbital Cu $2p_{3/2}$ y su correspondiente FWHM⁷, así como los satélites asociados al orbital para los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, Cu_2O y Cu^0 se presentan en la tabla 6.3. El orbital Cu $2p$ muestra la misma huella digital cuando $x = 0.13$ y $x = 0.20$, la cual corresponde a Cu^0 y una proporción de Cu^{1+} , como se puede observar por comparación con el Cu metálico y el óxido cuproso (Cu_2O), figura 6.10b. La posición del pico central de Cu $2p_{3/2}$ en Cu^0 y $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ está localizado en 932.70 eV (figura 6.10b). La energía de enlace del orbital Cu $2p_{3/2}$ en el óxido cuproso Cu_2O se encuentra en 932.50 eV, esto significa que el Cu^{1+} presenta un desplazamiento químico de -0.20 eV con respecto al Cu^0 .

Se llevó a cabo un análisis de la zona de satélites del orbital Cu $2p$ en la muestra $x = 0.20$, para tal efecto se sustrajo el fondo y se magnificó la zona en el panel derecho de la figura 6.10. Podemos notar que alrededor de 944 eV se encuentra un pico correspondiente a Cu^{1+} [74], figura 6.10c y e. Los diferentes estados de oxidación que presenta el cobre en el compuesto se pueden identificar mediante los satélites shake-up característicos [75–78]. El satélite de rayos X de Cu se muestran con un patrón a rayas, en todos los casos (figura 6.10c-e) aparece debido a que la fuente de rayos X del espectrómetro no es monocromática (tabla 6.3). Adicionalmente en la figura 6.10d se muestra el satélite shake-up de Cu^0 obtenido a partir

⁷FWHM: Full Width at Half Maximum

de una referencia. Los satélites shake-up de Cu^{1+} para la muestra $x = 0.20$ y el Cu_2O se muestran en la figura 6.10c y e respectivamente.

Tabla 6.3: Energía de enlace (eV) de Cu $2p_{3/2}$ y su correspondiente ancho a la altura media (FWHM) del orbital Cu $2p$ para $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con $x = 0.11$, $x = 0.13$, $x = 0.20$ y los materiales utilizados como referencia Cu_2O y Cu^0 .

Muestra	Cu $2p_{3/2}$	FWHM	Satélite Shake-up	Satélite de rayos X
$x = 0.11$	932.68	1.35	944.02	942.87
$x = 0.13$	932.68	1.35	944.02	942.87
$x = 0.20$	932.69	1.33	944.02	942.87
Cu_2O	932.50	1.40	943.67	942.67
Cu^0	932.70	1.31		942.80

Las observaciones experimentales anteriores indican que hay un desplazamiento químico en el orbital de Bi cuando el cobre se intercala entre las capas quintuplas. Además, hay otro estado de oxidación para Bi cuando el cobre está presente en las muestras, probablemente asociado con una pequeña sustitución del metal en los sitios de bismuto, figura 6.8. Una posible explicación para este comportamiento es un estado de oxidación mixto para el cobre, observado en la figura 6.10b y c, que corresponde a Cu^0 cuando el cobre se encuentra intercalado y Cu^{1+} cuando el cobre se encuentra como sustituyente, esta doble naturaleza del dopante ha sido también propuesta por otros grupos [79, 80]. Además, en este tipo de compuestos debe existir un equilibrio de cargas cuando existe un dopante que puede presentar valencia mixta, como es el caso del cobre. El selenio tiene estados de oxidación que pueden ser diferentes a -2 . Sin embargo, la posición del orbital de Se $3d$ en las muestras no tienen ningún desplazamiento químico significativo, no hay cambios perceptibles en los espectros del orbital Se para el $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (figura 6.9).

Mediante mediciones de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X a bajas energías se

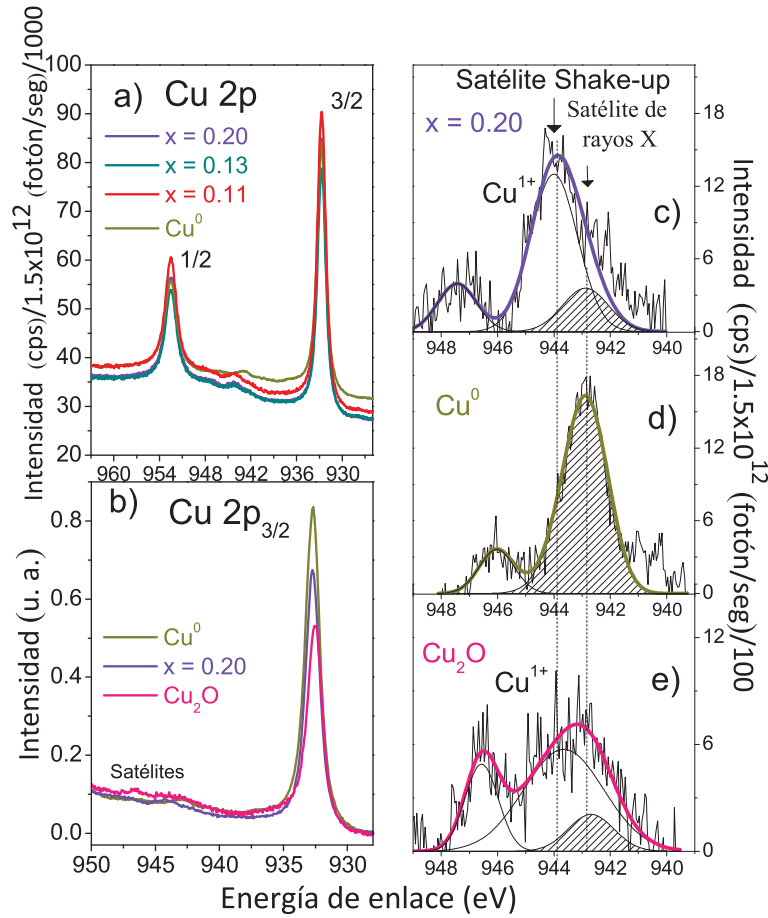


Figura 6.10: a) Espectros de XPS de alta resolución del orbital $Cu\ 2p$. b) Región del orbital $Cu\ 2p_{3/2}$ y zona de energía de enlace de los satélites. c), d) y e) muestran la zona satelital para $Cu_{0.20}Bi_2Se_3$, Cu^0 y Cu_2O , respectivamente. Los satélites de rayos X de Cu se muestran con rayas inclinadas.

obtuvo la banda de valencia (VB)⁸ de los diferentes compuestos, además con esta información podemos tener una aproximación del comportamiento de la densidad de estados electrónicos

⁸Por sus siglas en inglés VB: valence band.

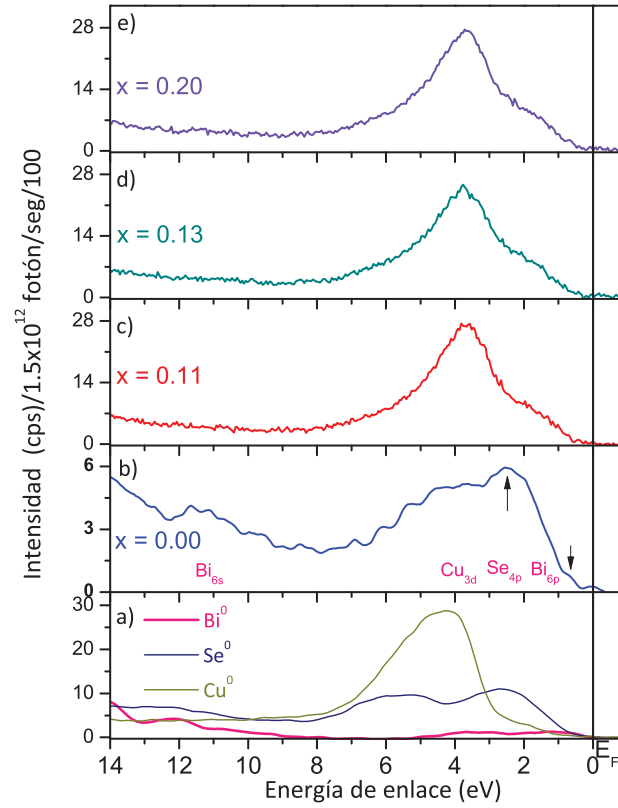


Figura 6.11: a) Banda de valencia de los elementos Bi, Se y Cu cerca del nivel de Fermi (E_F). Banda de valencia obtenida mediante XPS del compuesto $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con b) $x = 0.00$, c) $x = 0.11$, d) $x = 0.13$ y e) $x = 0.20$.

(DOS)⁹ al nivel de Fermi ($N(E_F)$). La figura 6.11 muestra la banda de valencia obtenida mediante XPS para los elementos Bi, Se y Cu, así como la adquirida para las muestras de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $x = 0.00, 0.11, 0.13$ y 0.20 . Las contribuciones principales a la banda de valencia son aportadas por los orbitales de enlace de Se $4p$, Cu $3d$ y Bi $6p$, localizados alrededor de ~ 2.8 eV, ~ 4.3 eV y ~ 1.0 eV, respectivamente (figura 6.11a). La banda de valencia de Bi_2Se_3 se encuentra formada por las contribuciones de Se $4p$, Bi $6p$ y Bi $6s$, con un pico máximo en 2.51 eV y otra contribución cerca del nivel de Fermi (E_F) en 0.61 eV, estas

⁹DOS: Density of States.

contribuciones se encuentran indicadas con flechas en la figura 6.11b. La banda de valencia para los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con $x = 0.11$, 0.13 y 0.20 se muestra en la figura 6.11c, d y e, respectivamente. La mayor contribución proviene del orbital de Cu $3d$, sin embargo cerca del nivel de Fermi también se aprecia la contribución de los orbitales de Se $4p$ y Bi $6p$.

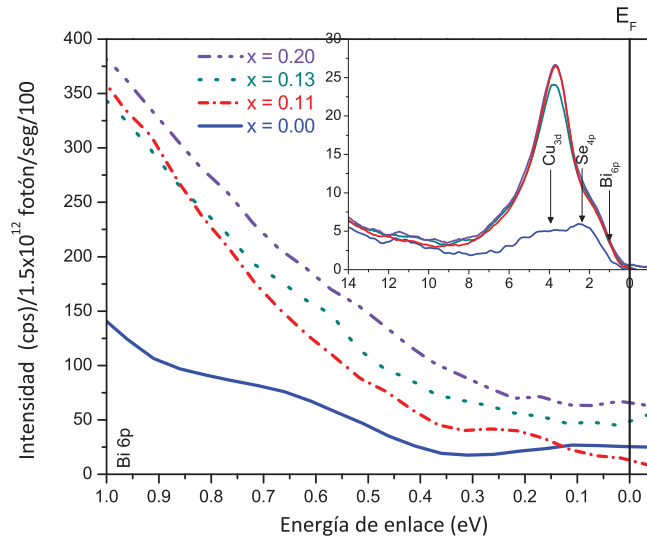


Figura 6.12: Contribución a la densidad de estados cerca del nivel de Fermi (E_F) de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. El recuadro interior muestra toda la región de la banda de valencia.

En la figura 6.11a se puede observar que la contribución a la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi se comporta de la siguiente manera: $N(E_F)_{Cu} > N(E_F)_{Se} > N(E_F)_{Bi}$, sin embargo cerca del nivel de Fermi ($1.0 - 0.0$ eV, figura 6.12) el comportamiento es $N(E_F)_{Se} > N(E_F)_{Bi} > N(E_F)_{Cu}$, en donde la envolvente total de selenio es mayor que la de bismuto. La banda de valencia de Bi_2Se_3 se muestra en la figura 6.11b, cerca del E_F el orbital de Se $4p$ proporciona la mayor contribución a la densidad electrónica; sin embargo, es el orbital $6p$ de Bi el que la modifica cerca del nivel de Fermi. La figura 6.12 muestra la región de la banda de valencia cerca del nivel de Fermi para las muestras estudiadas, en el recuadro interior se observa la banda de valencia de $14 - 0.0$ eV. $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con $x = 0.13$ y 0.20 presentan una mayor contribución a la densidad de estados totales que la muestra

con $x = 0.11$ y $x = 0.00$. El incremento en la densidad electrónica al nivel de Fermi es atribuido a los electrones del orbital $3d$ de Cu (recuadro interior figura 6.12) y esto puede ser relacionado con la superconductividad que presentan los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

De acuerdo con la teoría BCS [81], la cual describe a la superconductividad como un efecto microscópico causado por una condensación de pares de Cooper, existe una relación entre la densidad de estados electrónicos al nivel de Fermi y la T_c de tal forma que $\kappa_B T_c = 1.14 \omega_D \exp \left[-\frac{1}{N(0)V} \right]$, donde κ_B es la constante de Boltzman, T_c es la temperatura crítica, ω_D es la frecuencia de Debye, $N(0)$ es la densidad de estados al nivel de Fermi cuando $T = 0$ K y V es el potencial de acoplamiento electrón-fonón. De esta ecuación se puede ver que al aumentar la densidad de estados al nivel de Fermi $N(0)$ la T_c aumenta.

6.2. Caracterización magnética y eléctrica.

6.2.1. Mediciones magnéticas.

La susceptibilidad magnética χ de los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ se muestra en la figura 6.13, las mediciones se realizaron en presencia de un campo magnético externo de 10 Oe en el intervalo de temperatura de 2 a 10 K en la modalidad de ZFC y FC¹⁰. Al calcular la χ se tomó en consideración el valor de las constantes de Pascal para cada compuesto, de acuerdo con las tablas publicadas por Bain y Berry [82]. Los resultados indican que $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ donde $x = 0.11, 0.13$ y 0.20 son superconductores con una T_c de 3.4 K, en concordancia con otros reportes [49, 50, 83].

6.2.2. Mediciones eléctricas.

La figura 6.14 muestra la curva de resistencia eléctrica normalizada como una función de la temperatura para el sistema en estudio. Las mediciones se llevaron a cabo en el intervalo de 300 a 2 K, en la figura 6.14a se puede observar cómo al disminuir la temperatura disminuye

¹⁰Del inglés Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC).

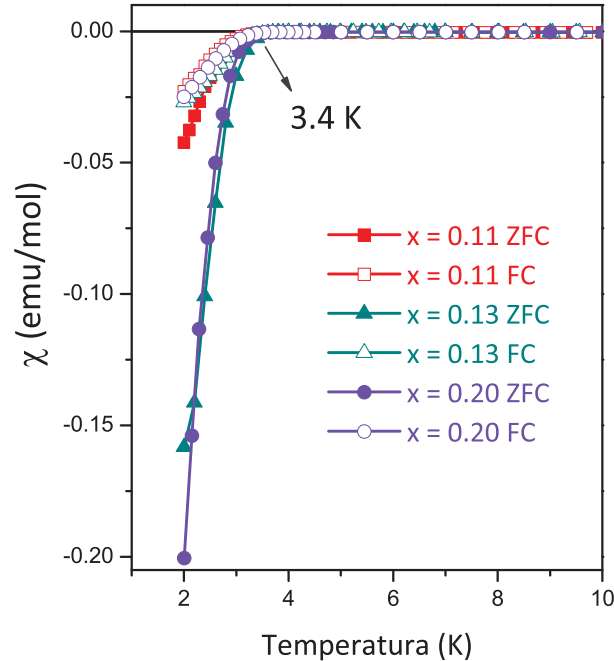


Figura 6.13: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $H = 10$ Oe. Se puede observar la transición al estado superconductor con una $T_c = 3.4$ K.

la resistencia hasta que el material se vuelve superconductor.

Las muestras con composición $x = 0.13$ y $x = 0.20$ presentan una caída en la resistencia en la misma temperatura en la que el comportamiento diamagnético aparece ($T_c = 3.4$ K, figura 6.13). Sin embargo, la resistencia no se hace cero en el intervalo de temperatura medido, lo cual indica que la cantidad de material superconductor es pequeña y no se alcanza el límite de percolación (figura 6.14b). En la muestra $x = 0.11$ no se observa una caída en la resistencia eléctrica en el intervalo de temperatura medido.

6.2.3. Magnetorresistencia.

Los compuestos en estudio muestran diversos fenómenos de transporte asociados a los estados superficiales que presentan, dentro de las propiedades de transporte eléctrico se estu-

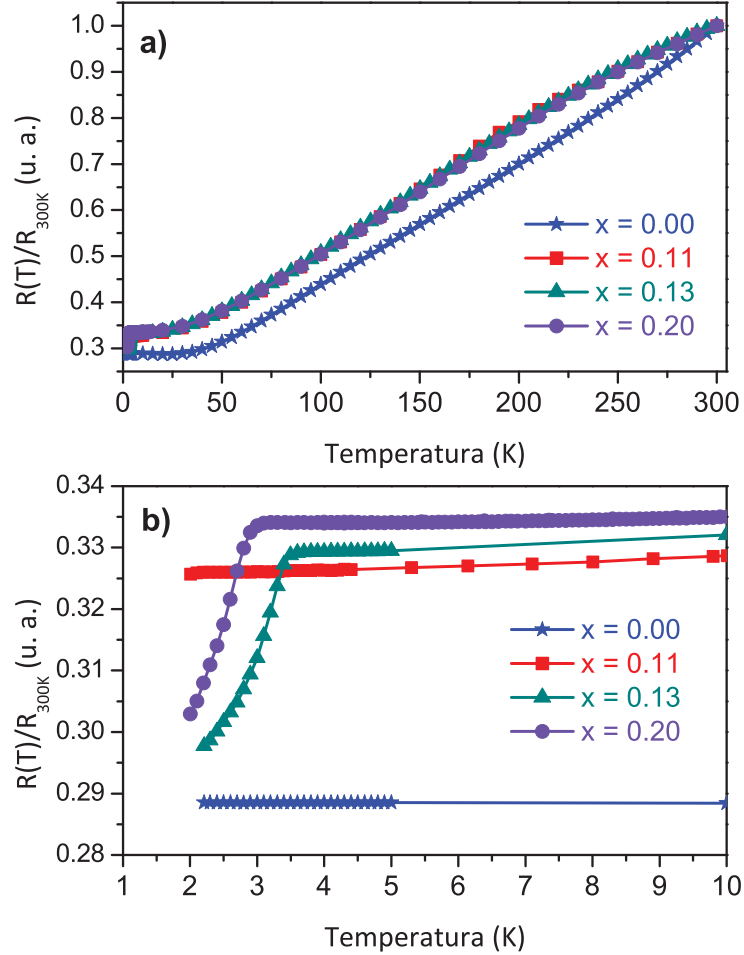


Figura 6.14: Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, en el intervalo de temperatura a) 2 – 300 K y b) 2 – 10 K. Se puede ver claramente la caída en la resistencia eléctrica para las muestras donde $x = 0.13$ y $x = 0.20$.

dió el efecto que tiene aplicar un campo magnético externo, desde -9 hasta 9 T. Se llevaron a cabo las mediciones de resistencia en función del campo aplicado a diferentes temperaturas y se calculó la magnetorresistencia de acuerdo con $MR(\%) = \frac{R(H) - R(H_0)}{R(H_0)} * 100$.

La figura 6.15 muestra la magnetorresistencia en función del campo aplicado para el compuesto $\text{Cu}_{0.13}\text{Bi}_2\text{Se}_3$. A altas temperaturas (figura 6.15a) la MR es positiva y aumenta

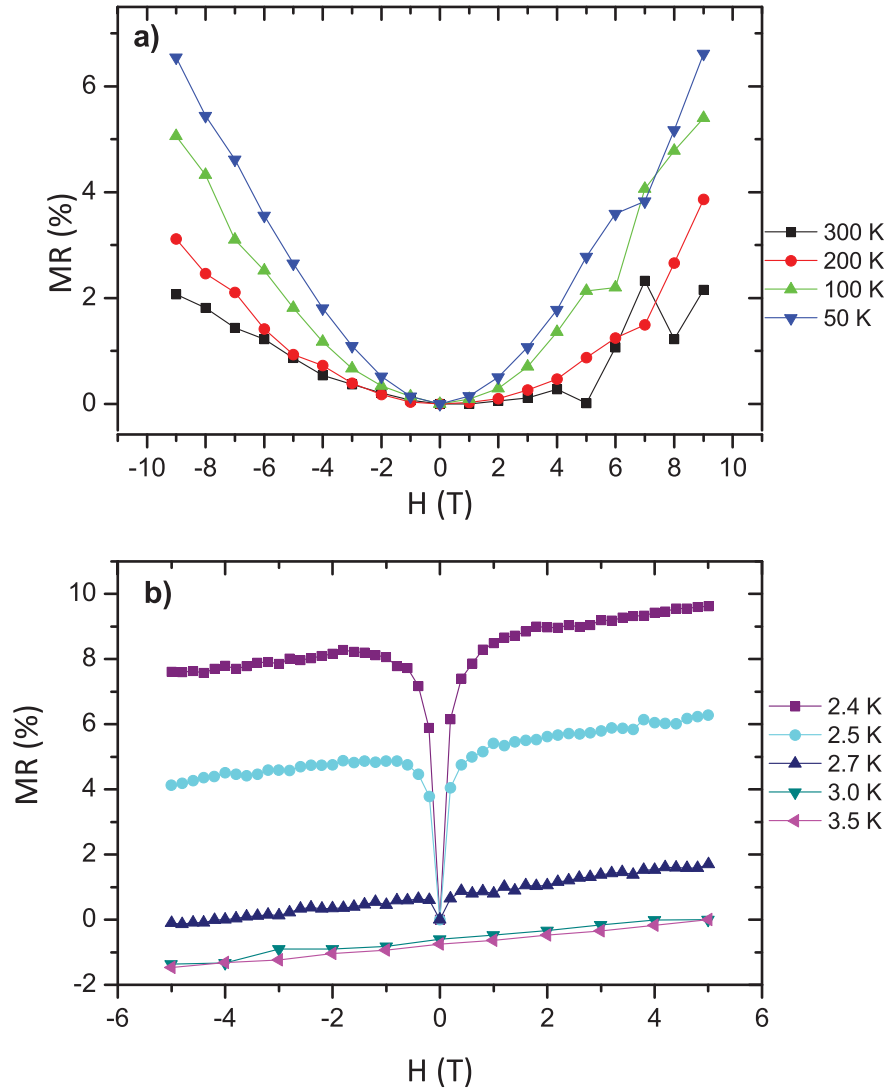


Figura 6.15: Magnetorresistencia en función del campo magnético aplicado en el compuesto $\text{Cu}_{0.13}\text{Bi}_2\text{Se}_3$. a) Altas temperaturas con campo magnético aplicado de -9 a 9 T. b) Por debajo de la transición al estado superconductor de -5 a 5 T.

conforme el campo magnético aumenta. Al disminuir la temperatura la magnetorresistencia aumenta (50 K). La figura 6.15b muestra la MR cerca y por debajo de la T_c , cerca de la temperatura crítica el comportamiento es diferente al comportamiento a altas temperaturas,

conforme disminuye la temperatura el pico característico (cuando $R \rightarrow 0$) es más agudo y la MR aumenta al aumentar el campo.

6.2.4. Mediciones termoelectricas.

Los calcogenuros de bismuto son bien conocidos por sus propiedades termoelectricas, motivo por el cual se efectuaron mediciones de coeficiente de Seebeck (S), resistividad ($\rho = 1/\sigma$) y conductividad térmica (κ), para así poder calcular la figura de mérito (ZT). Recordemos que para obtener un material con buenas propiedades termoelectricas es necesario que presente altos valores de S y σ , lo cual implica una resistencia eléctrica baja, y una κ lo más pequeña posible, dando como resultado un elevado valor de ZT . La figura 6.16 muestra las propiedades termoelectricas de los compuestos estudiados. Al agregar cobre al calcogenuro de bismuto podemos observar que la resistividad (figura 6.16a) aumenta al aumentar el contenido de cobre, el comportamiento aparentemente semiconductor que presenta $x = 0.13$ y $x = 0.20$ es debido probablemente a la resistencia de contacto no óhmico. Se observa un comportamiento diferente al mostrado en la figura 6.14 lo cual se atribuye a la forma en la cual se llevó a cabo la medición, en las mediciones de resistencia eléctrica las muestras fueron medidas mediante cuatro terminales mientras que la resistividad se midió a dos terminales.

El coeficiente de Seebeck se muestra en la figura 6.16b, estos resultados nos indican que al dopar a Bi_2Se_3 con Cu los valores del coeficiente disminuyen considerablemente. La conductividad térmica (κ) aumenta conforme la temperatura desciende, se presenta un valor máximo de 10.6 W/K-m alrededor de 20 K para Bi_2Se_3 . A bajas temperaturas ($2-100 \text{ K}$), κ disminuye su valor conforme aumenta el contenido del dopante. En consecuencia la figura de mérito (figura 6.16d) cae a cero en todo el intervalo de temperatura, a pesar de que se logró disminuir la conductividad térmica κ , la figura de mérito no se ve beneficiada, obteniéndose como resultado un material con propiedades termoelectricas bajas para aplicaciones en todo el intervalo de temperatura estudiado.

En este tipo de sistemas lo ideal sería tener independencia entre el transporte eléctrico y térmico, en los compuestos con estructuras laminares esta independencia se ve favorecida,

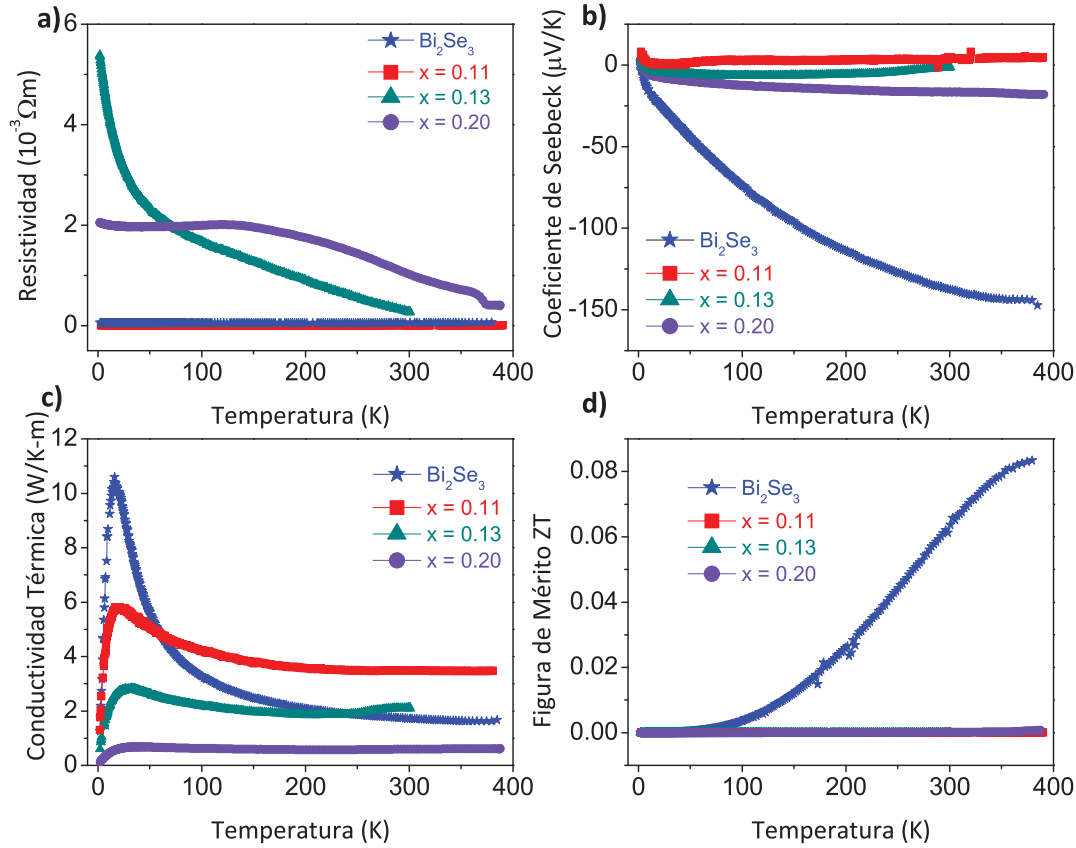


Figura 6.16: Propiedades termoeléctricas de Bi_2Se_3 y $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$: a) resistividad, b) coeficiente de Seebeck, c) conductividad térmica y d) figura de mérito.

es así que muchos de ellos se utilizan exitosamente como materiales termoeléctricos [25]. A primera vista dopar con cobre al Bi_2Se_3 parece un enfoque ingenuo para tratar de alcanzar un alto valor de ZT , ya que el carácter metálico aumenta el transporte térmico así como el eléctrico. Sin embargo, si todo el cobre se intercalara entre las capas quintuplas y no hubiese sustitución en sitios de bismuto, entonces se mantendría una independencia entre el plano ab y el eje c en la estructura cristalina dando como resultado un incremento a lo largo del plano ab pero con una gran anisotropía con respecto al eje c , y viceversa para el transporte térmico; mejorándose así las propiedades termoeléctricas. De acuerdo con los resultados obtenidos mediante XPS, se tiene una reducción en la energía de enlace de bismuto que aumenta con

la inserción de cobre indicándonos que el entorno químico de Bi se ve modificado por la sustitución de cobre en sitios de bismuto. Por lo que proponemos que tanto la intercalación como la sustitución están presentes en $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, resultando en una disminución de las propiedades termoeléctricas a medida que aumenta el contenido de cobre.

Capítulo 7

Sistema $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$

7.1. Caracterización química y estructural.

Se obtuvieron diversos compuestos con base en $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$, inicialmente se obtuvo el compuesto sin dopante ($z = 0.0$) y posteriormente se fue agregando paladio como dopante, con $z = 0.3, 0.5$ y 0.7 . El procedimiento experimental así como los tratamientos térmicos a los cuales se sometieron las muestras se encuentran detallados en el capítulo 5 (Desarrollo experimental). Una vez efectuada la síntesis en atmósfera inerte se recurrió a diferentes técnicas de caracterización para corroborar la formación de la fase así como para evaluar sus propiedades físicas.

7.1.1. Difracción de rayos X.

La caracterización estructural se llevó a cabo con mediante difracción de rayos X en la geometría Bragg-Brentano. El análisis cualitativo se efectuó con ayuda del programa computacional *Match!* (Phase Identification from Powder Diffraction), el cual contiene la base de datos cristalográficos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD - PDF-2).

Las muestras obtenidas son policristalinas, aún así antes de colocarlas en el portamuestras se llevó a cabo una molienda en mortero de ágata para evitar la posible orientación

preferencial al hacer la medición. En la figura 7.1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de $Pd_zBi_2Te_3$ con $x = 0.0, 0.3, 0.5$ y 0.7 , los cuales corresponden a la fase Bi_2Te_3 (ICSD: 04 – 2546), se puede observar que existen reflexiones que no corresponden a esta fase (indicadas con un *), éstas corresponden a $PdBiTe$ [84] y la intensidad de los picos aumenta conforme aumenta el contenido de paladio. A bajos ángulos ($<40^\circ$) parecería que se tiene la presencia de una fase amorfa en el material, sin embargo esto se debe a la forma en la cual se prepararon las muestras, se utilizó una cinta doble cara para evitar la pérdida del compuesto al hacer la medición y en todas los compuestos de esta familia se realizó el mismo procedimiento.

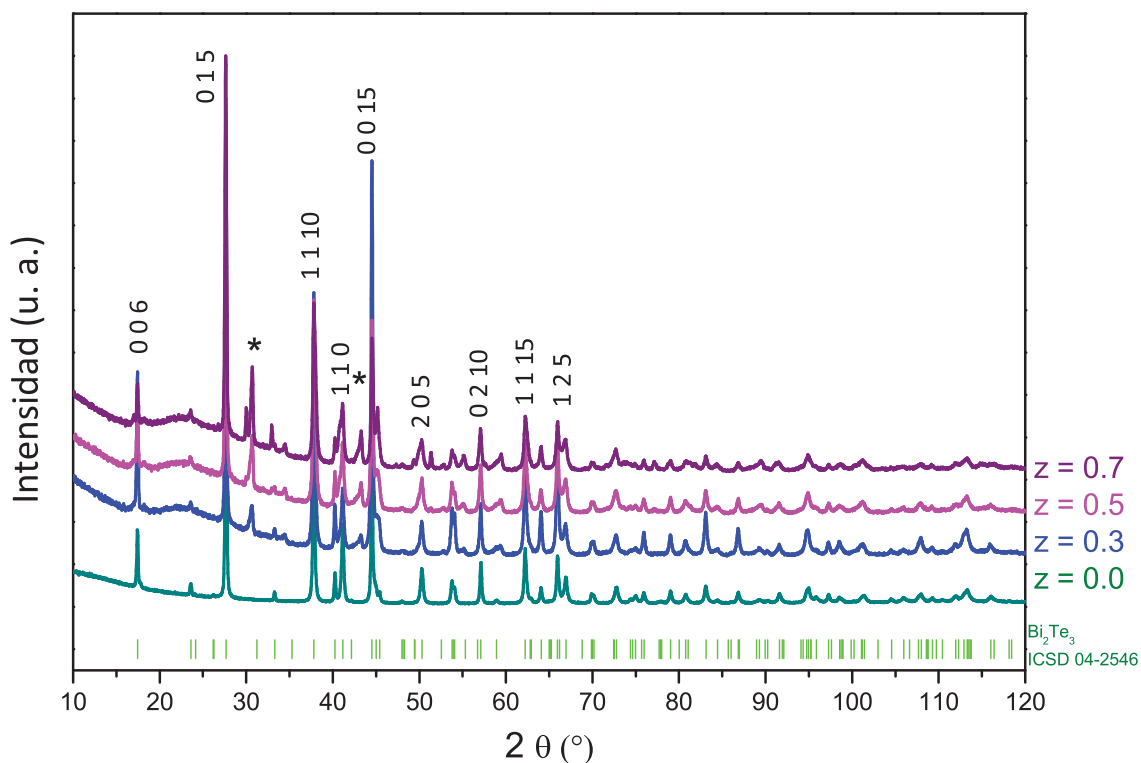


Figura 7.1: Patrones de difracción de rayos X de $Pd_zBi_2Te_3$ con $z = 0.0, 0.3, 0.5$ y 0.7 .

Al igual que en los compuestos con cobre $Cu_xBi_2Se_3$, se efectuaron ajustes mediante el

método de Le Bail para obtener la información de los parámetros de red. El método de Le Bail permite extraer las intensidades de los datos de difracción con la finalidad de determinar los parámetros reticulares. Para efectuar el ajuste por este método se debe incluir la celda unitaria y el grupo espacial aproximados, por lo que el modelo inicial para efectuar el refinamiento se construyó a partir de los datos reportados por Nakajima [43] para la fase de Bi_2Te_3 , los reportados por Childs y Hall [84] para la fase PdBiTe y por último nos percatamos de que existía una tercera fase presente en menor proporción que corresponde a BiPd ¹¹. Para esta fase los datos utilizados son los reportados por Brasier *et al.* [85]. Los resultados de este análisis para los compuestos sintetizados se muestran en la figura 7.2, además los parámetros de red obtenidos así como los valores de ajuste se encuentran en la tabla 7.1.

Tabla 7.1: Parámetros de red y valores de ajuste obtenidos mediante el ajuste de Le Bail para los compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$.

Muestra	Fase	Grupo espacial	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_p	R_{wp}	R_e	R_B
$z = 0.0$	Bi_2Te_3	$R\bar{3}m$ (166)	4.3838(1)	30.4927(6)	507.513(19)	18.5	18.3	5.87	1.44
	Bi_2Te_3	$R\bar{3}m$ (166)	4.3849(8)	30.4973(4)	507.814(15)				0.024
$z = 0.3$	PdBiTe	$P2_13$ (198)	6.4883(5)		273.151(37)	21.9	18.8	7.33	
	BiPd	$P6_3/mmc$ (194)	4.1889(1)	5.6679(6)	86.129(10)				
	Bi_2Te_3	$R\bar{3}m$ (166)	4.3850(1)	30.4886(6)	507.696(21)				0.126
$z = 0.5$	PdBiTe	$P2_13$ (198)	6.5178(3)		276.897(25)	26.6	29.0	7.91	
	BiPd	$P6_3/mmc$ (194)	4.1943(3)	5.6230(4)	85.666(11)				
	Bi_2Te_3	$R\bar{3}m$ (166)	4.3866(2)	30.4780(10)	507.887(31)				0.051
$z = 0.7$	PdBiTe	$P2_13$ (198)	6.5171(4)		276.801(27)	36.4	42.9	7.93	
	BiPd	$P6_3/mmc$ (194)	4.1927(4)	5.6245(5)	85.625(15)				

¹¹Las fichas con los datos cristalográficos se encuentra en la tabla A.2 para Bi_2Te_3 , para PdBiTe en la tabla A.3 y en el caso de BiPd están en la tabla A.4.

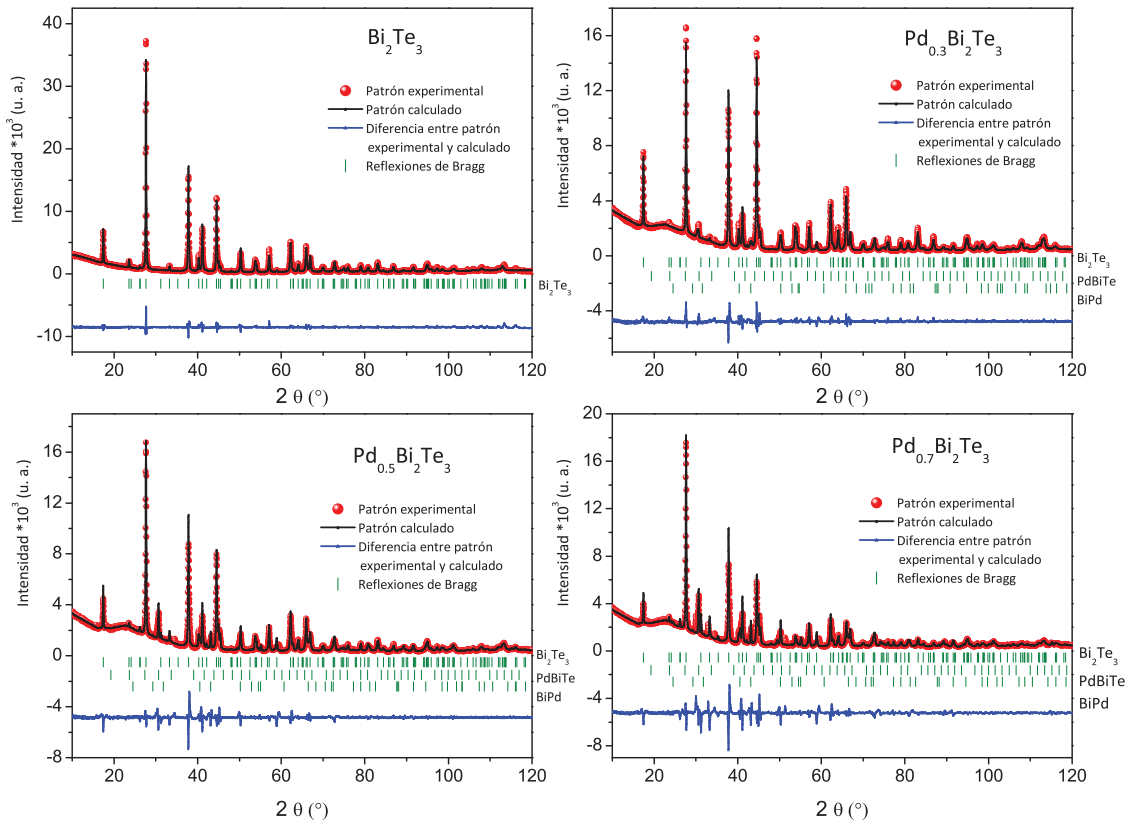


Figura 7.2: Ajustes de Le Bail de los compuestos $Pd_zBi_2Te_3$ en donde $z = 0.0, 0.3, 0.5$ y 0.7 .

Los ajustes nos indican que los compuestos con paladio tienen presentes tres fases. La fase que se encuentra en mayor proporción corresponde a la fase romboedral de Bi_2Te_3 , en menor proporción se encuentran la fase cúbica $PdBiTe$ y la hexagonal $BiPd$. En la tabla 7.1 se muestran los valores de ajuste R_p , R_{wp} y R_e para todos los compuestos. En vista de que en los compuestos que contienen Pd se presentan tres fases, se muestra en la tabla el factor R de Bragg, R_B , para la fase de interés. Este factor nos indica el ajuste entre las intensidades de las reflexiones calculadas (I_{calc}) a partir de un modelo cristalográfico y las intensidades medidas experimentalmente (I_{obs}), de acuerdo con: $R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum |I_{obs}|}$. Este factor es de gran utilidad ya que depende del ajuste de los parámetros estructurales y no de

los parámetros del perfil.

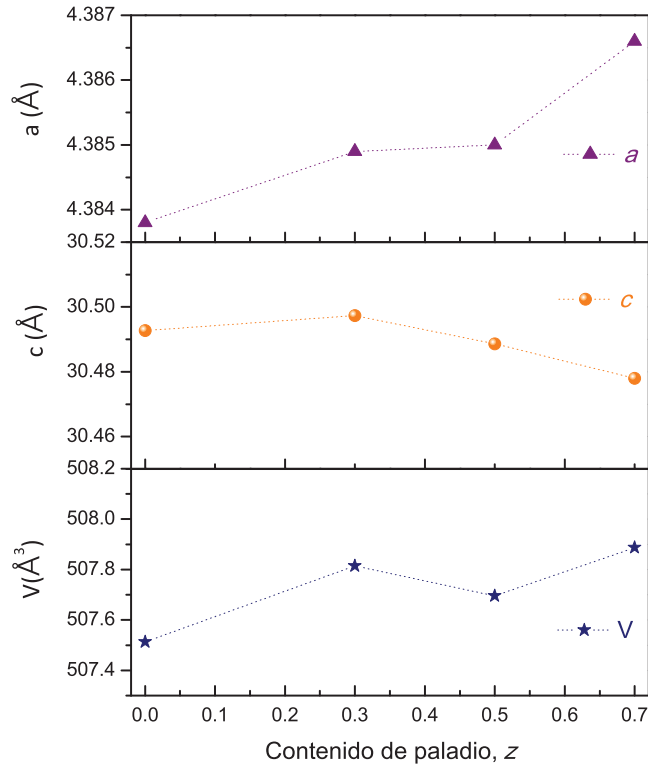


Figura 7.3: Parámetros de red y volúmenes de la celda para cada una de las muestras en función del contenido de paladio z .

Los datos de los parámetros de red a y c , así como el volumen de la celda obtenidos mediante el ajuste de Le Bail para la fase $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ se encuentran graficados en función del contenido de paladio en la figura 7.3. Se puede ver que el parámetro a aumenta conforme aumenta el contenido de paladio, mientras que el parámetro c no presenta una modificación significativa. El volumen de la celda también aumenta conforme aumenta el contenido de paladio, básicamente los parámetros que están modificándolo son a y b , los cuales aumentan al aumentar z . El cambio en el parámetro c podría ser un indicativo de que el Pd está siendo intercalado; sin embargo, en vista de que este cambio no se observa en c , pero sí hay un

cambio perceptible en a , se podría pensar en una sustitución de paladio en sitios bismuto o telurio. El compuesto estequiométrico de Bi_2Te_3 tiende a presentar defectos estructurales en donde los átomos de bismuto se colocan en posiciones de telurio [86,87], lo cual complica todavía más la inserción de otro tipo de átomos en la estructura. Aunado a esto debemos recordar que el Pd tiende a formar otros compuestos estables con bismuto y telurio, como se observa en la figura 7.2, por lo que la segregación del dopante es altamente probable, dando como resultado problemas para cuantificar el contenido neto de paladio embebido en Bi_2Te_3 .

7.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

Con la finalidad de observar la morfología de la superficie así como la segregación o formación de diversas fases se efectuó microscopía electrónica de barrido en las muestras. Las imágenes fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido FEG JEOL-7600F. En la figura 7.4 se presenta la imagen obtenida por retrodispersión de electrones de $Pd_zBi_2Te_3$, donde $z = 0.0, 0.3, 0.5$ y 0.7 . Se puede observar que al agregar paladio al Bi_2Te_3 cambia un poco el contraste de la superficie. La morfología superficial indica homogeneidad, no se observan segregaciones o zonas con diferentes contrastes que pudieran indicar la presencia de diferentes fases.

La figura 7.5 muestra magnificaciones de algunas zonas de las muestras, del lado izquierdo se presentan los compuestos con 25 000 aumentos mientras que en el lado derecho se presentan con 10 000 aumentos. La figura 7.5 a-b muestra al compuesto sin dopante, se puede observar la naturaleza laminar característica. Las imágenes correspondientes a $Pd_{0.3}Bi_2Te_3$ se muestran en la figura 7.5 c-d, se puede apreciar el laminado y la homogeneidad de la muestra. La figura 7.5 e-f muestra al compuesto con $z = 0.5$, se puede apreciar fácilmente las láminas apiladas una sobre otra, inclusive se pueden contar a simple vista, no se observa segregación alguna o aglomeración del dopante. Por último, la figura 7.5 g-h muestra al compuesto $Pd_{0.7}Bi_2Te_3$, el contraste superficial es homogéneo y se observan las láminas características de este tipo de compuestos.

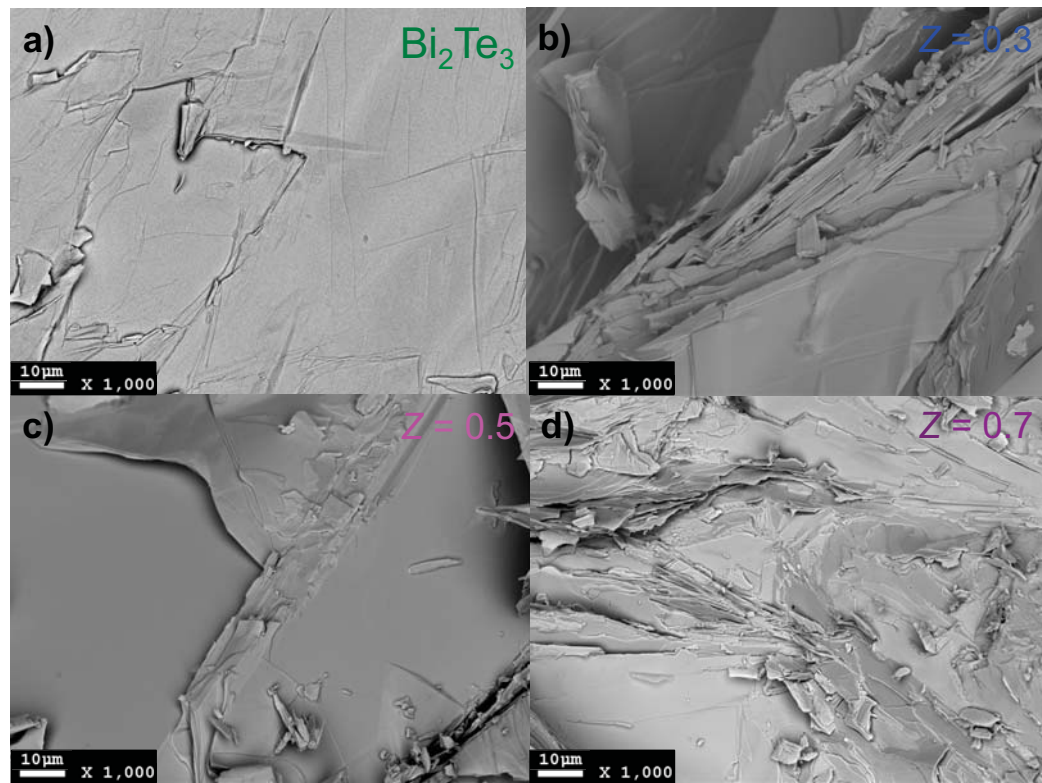


Figura 7.4: Imágenes por electrones retrodispersados de la familia de compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$, en donde a) $z = 0.0$, b) $z = 0.3$, c) $z = 0.5$ y d) $z = 0.7$.

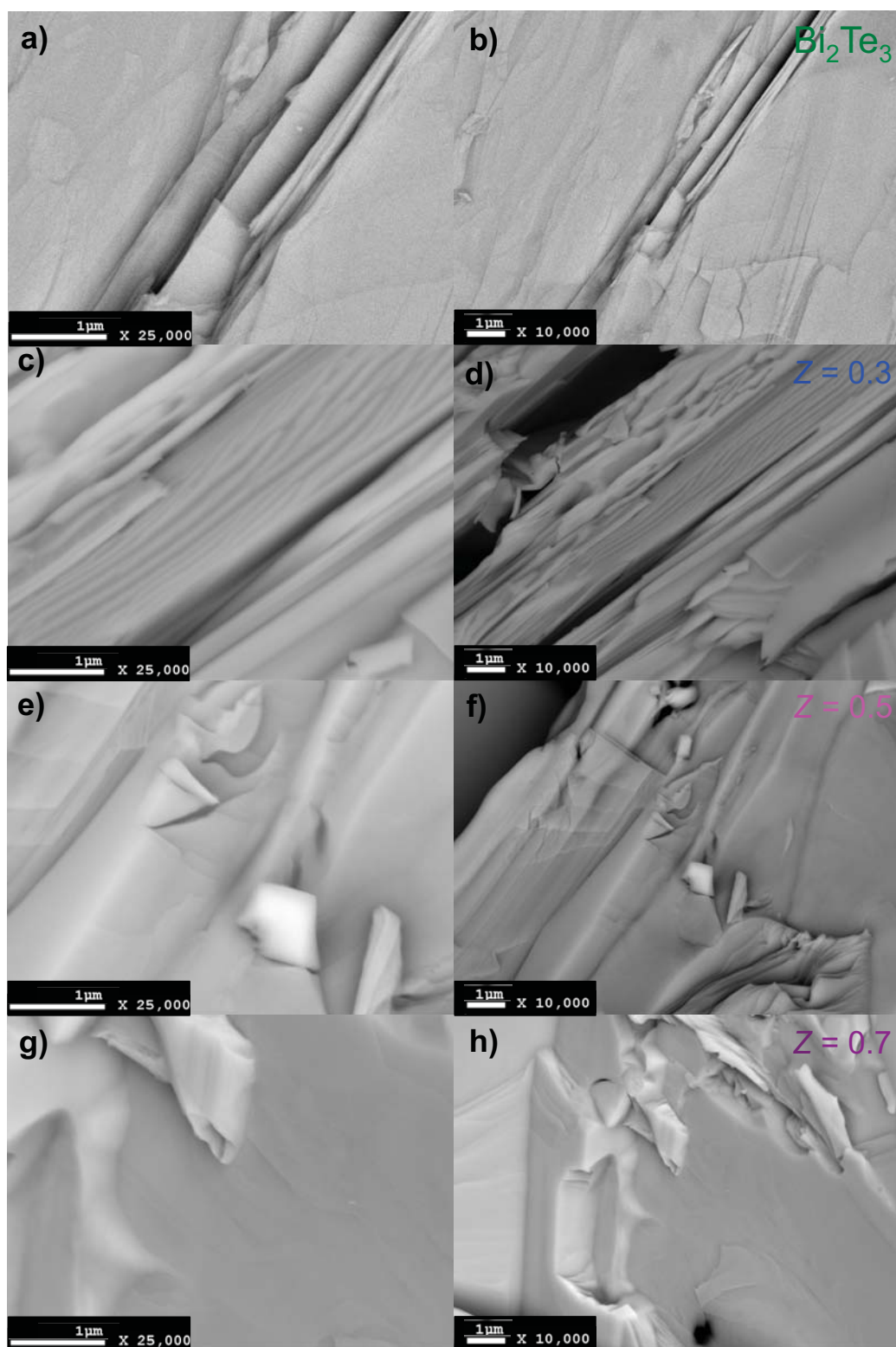


Figura 7.5: Imágenes por electrones retrodispersados de los compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ con magnificación de $25\,000\times$ y $10\,000\times$ en donde a-b) $z = 0.0$, c-d) $z = 0.3$, e-f) $z = 0.5$, g-h) $z = 0.7$.

7.2. Caracterización magnética y eléctrica.

7.2.1. Mediciones magnéticas.

La figura 7.6 muestra la susceptibilidad magnética χ de las muestras $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Las mediciones se realizaron en presencia de un campo magnético externo de 10 *Oe* en el intervalo de temperatura de 2 a 10 *K* en la modalidad de ZFC y FC. Además se tomaron en consideración las constantes de Pascal [82] al calcular la χ . Los resultados muestran que $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ donde $z = 0.3, 0.5$ y 0.7 son superconductores con una T_c de 5.5 *K*. Se puede apreciar que conforme aumenta la cantidad de dopante aumenta también la cantidad de material superconductor. Sin embargo, no se observa una modificación significativa de la temperatura crítica conforme cambia el contenido de paladio.

Asimismo, se puede observar un cambio en el comportamiento magnético a muy baja temperatura (~ 2 *K*) lo cual es indicativo de otra fase superconductor. De acuerdo con los resultados obtenidos en el análisis de Le Bail además de la fase de interés ($\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$), se tienen presentes dos fases BiPd [85] y BiPdTe [88].

De acuerdo con lo reportado por Joshi *et al.* [89] y Sun *et al.* [90] el BiPd en su fase α presenta una temperatura de transición al estado superconductor de 3.8 *K*. Además, se tienen diversos informes acerca de la fase BiPdTe que indican que es un superconductor con una $T_c \approx 2.0$ *K* [88, 91, 92]. De acuerdo con el ajuste de Le Bail y lo reportado en la literatura, la transición que se presenta a baja temperatura (figura 7.6) corresponde al compuesto BiPdTe y la que se encuentra en 5.5 *K* corresponde a $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Recordemos que la fase BiPd es la que se encuentra en menor proporción por lo que es congruente que no sea fácilmente perceptible en las mediciones de susceptibilidad magnética.

7.2.2. Mediciones eléctricas.

Se evaluó el comportamiento eléctrico de los compuestos sintetizados, se efectuaron mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el intervalo de 300 a 2 *K*. La figura 7.7a muestra la curva de resistencia eléctrica normalizada como función de la

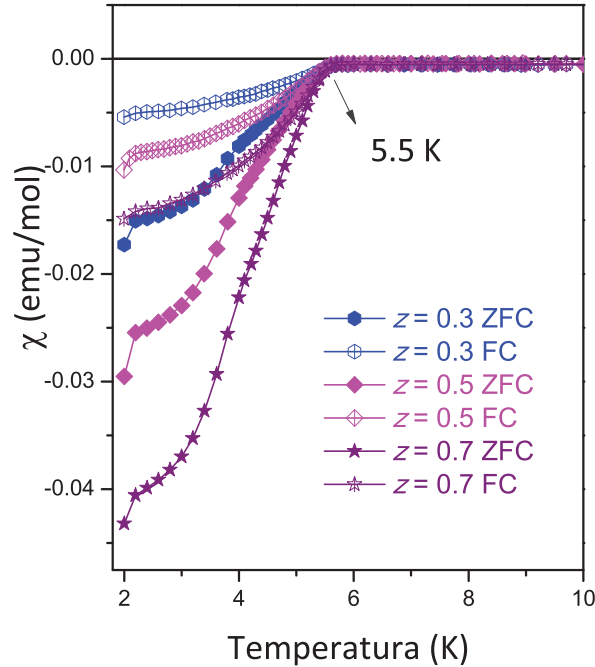


Figura 7.6: Susceptibilidad magnética en función de la temperatura, $H = 10 \text{ Oe}$. Se puede observar la transición al estado superconductor con una $T_c = 5.5 \text{ K}$.

temperatura. El comportamiento de las muestras es metálico y a baja temperatura (figura 7.7b) se puede observar la caída de la resistencia al presentarse la transición al estado superconductor. Todas las muestras dopadas ($\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ $z = 0.3, 0.5$ y 0.7) presentan la transición, sin embargo la resistencia de $\text{Pd}_{0.3}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ no es tan pequeña como la de $z = 0.5$ y $z = 0.7$. La caída en la resistencia eléctrica se presenta a la misma temperatura en la que el comportamiento diamagnético aparece ($T_c = 5.5 \text{ K}$, figura 7.6). Sin embargo, al igual que en los compuestos $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ la resistencia no se hace cero en el intervalo de temperatura medido, lo cual indica que la cantidad de material superconductor es pequeña (figura 7.7b).

Es importante notar que en las mediciones de resistencia eléctrica no se observa la presencia de ninguna otra fase además de $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$, esto puede ser debido a que no se alcanzó una temperatura menor a 2.4 K al hacer la medición, aunado a que el magnetómetro tipo

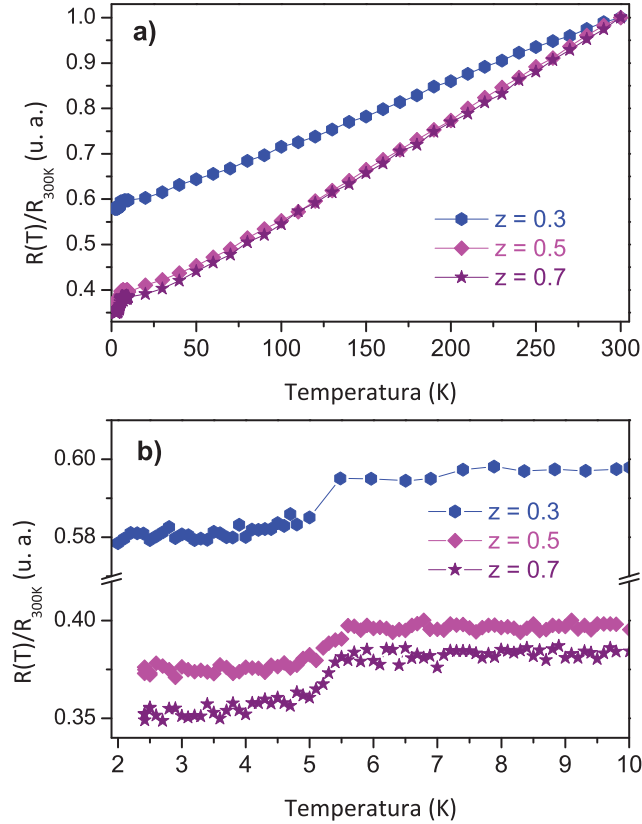


Figura 7.7: Mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura en el sistema $\text{Pd}_2\text{Bi}_2\text{Te}_3$ en el intervalo de temperatura a) 2–300 K y b) 2–10 K. La temperatura crítica corresponde a 5.5 K.

SQUID tiene mayor sensibilidad que el PPMS.

7.2.3. Magnetorresistencia.

La magnetorresistencia es el cambio en la resistencia eléctrica de un material con la aplicación de un campo magnético. En general este efecto depende tanto de la magnitud del campo magnético aplicado como de la dirección con respecto a la corriente eléctrica.

En este proyecto se efectuaron mediciones de resistencia en función del campo aplicado desde $-9 T$ hasta $9 T$ a diferentes temperaturas (300 a 2.5 K). Se calculó la magneto-

resistencia de acuerdo con $MR(\%) = \frac{R(H) - R(H_0)}{R(H_0)} * 100$, los resultados para el compuesto $\text{Pd}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ se muestran en la figura 7.8. Se puede ver que se tiene una magnetorresistencia positiva en todo el intervalo de medición. A altas temperaturas la magnetorresistencia es positiva y aumenta conforme aumenta el campo magnético aplicado, figura 7.8a. Asimismo, la MR aumenta al disminuir la temperatura.

En la figura 7.8b se muestra la magnetorresistencia por debajo de la temperatura crítica $T_c = 5.5 \text{ K}$. En un superconductor por debajo de su temperatura crítica la resistencia es cero por lo que al disminuir la temperatura en el $\text{Pd}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ la resistencia tiende a cero por lo que MR disminuye hasta un valor de cero.

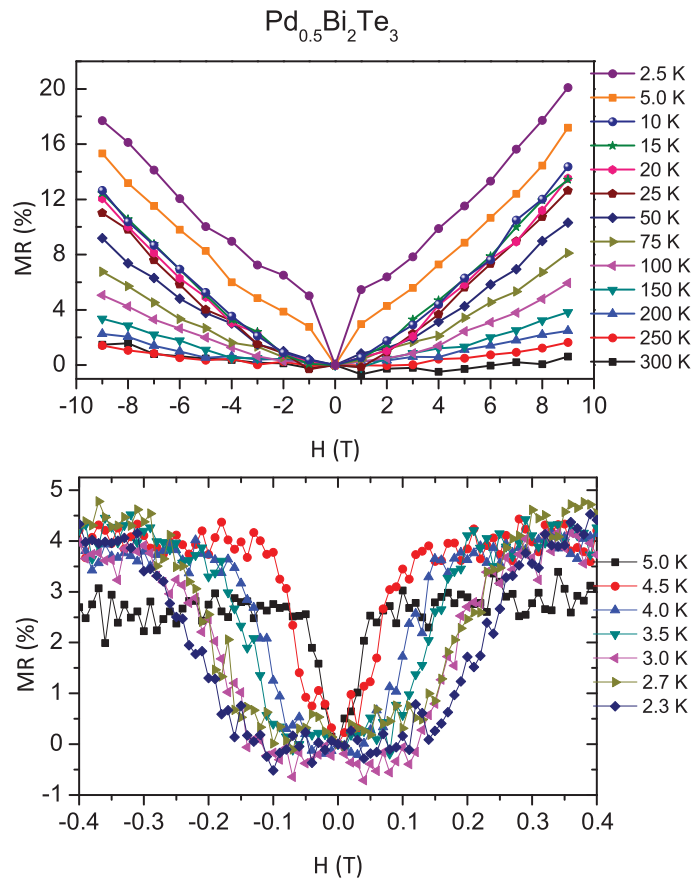


Figura 7.8: Magnetorresistencia del compuesto $\text{Pd}_{0.5}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ a) desde $H = -9$ hasta $H = 9 \text{ T}$ y b) desde -400 Oe a 400 Oe .

7.2.4. Mediciones termoeléctricas.

Como se ha mencionado anteriormente, la figura de mérito depende de tres parámetros: coeficiente de Seebeck (S), resistividad ($\rho = 1/\sigma$) y conductividad térmica (κ). La figura de mérito (ZT) se calcula de acuerdo con la relación $ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T$. Los resultados obtenidos de la mediciones de estos parámetros se muestran en la figura 7.9 para el compuesto $\text{Pd}_2\text{Bi}_2\text{Te}_3$. La resistividad muestra un comportamiento metálico (figura 7.9a), disminuye al disminuir la temperatura, a muy baja temperatura se puede observar la caída en la resistencia eléctrica, comportamiento típico en un superconductor al estar por debajo de la transición. El coeficiente de Seebeck se muestra en la figura 7.9b, se puede ver que es positivo, lo cual indica que los portadores de carga son huecos. El coeficiente de Seebeck disminuye al disminuir la temperatura y cerca de 5 K comienza a aumentar, lo cual puede ser atribuido al arrastre fonónico (“phonon drag”) similar a lo que le ocurre al coeficiente de Seebeck de bismuto elemental [93]. La conductividad térmica κ , mostrada en la figura 7.9c, disminuye su valor a baja temperatura (30 – 2 K). El valor resultante de la figura de mérito para este compuesto se muestra en la figura 7.9d. La eficiencia de los materiales termoeléctricos para refrigeración o generación de energía a una temperatura específica depende la figura de mérito [94], es claro que el Bi_2Te_3 dopado con paladio presenta muy bajas posibilidades de poder ser utilizado para tales fines en el intervalo de temperatura estudiado.

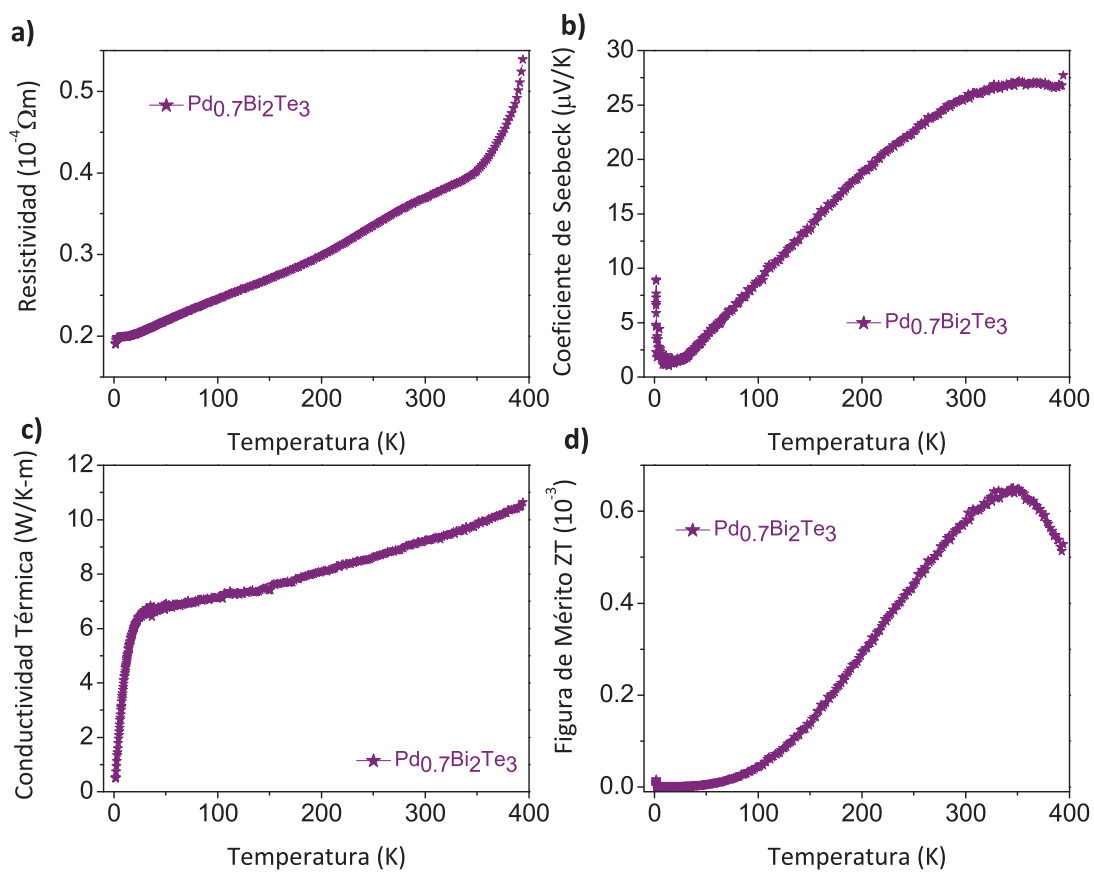


Figura 7.9: Propiedades termoeléctricas de $\text{Pd}_{0.7}\text{Bi}_2\text{Te}_3$: a) resistividad, b) coeficiente de Seebeck, c) conductividad térmica y d) figura de mérito.

Capítulo 8

Conclusiones

8.1. Conclusiones Generales.

Se logró, a través de reacciones en estado sólido con atmósfera inerte, la síntesis de dos familias de calcogenuros de bismuto: $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$. Las propiedades químicas y electrónicas del Bi_2Se_3 y Bi_2Te_3 pueden ser modificadas mediante la incorporación de pequeñas cantidades de Cu y Pd, respectivamente. En este tipo de sistemas la inserción de cobre y paladio dan origen al fenómeno de superconductividad. Los análisis estructurales sugieren no sólo la intercalación del dopante sino también la sustitución del dopante en sitios de bismuto.

8.2. Sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

El sistema $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ha sido estudiado con variaciones en x desde 0.11 hasta 0.20. Los compuestos obtenidos son cristales de ≈ 2 cm de largo. Mediante difracción de rayos X se corroboró la presencia de una sola fase cristalina, con celda cristalina romboedral $R\bar{3}m$ (No. 166). Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran homogeneidad de las muestras en lo referente a la morfología superficial, en concordancia con los análisis de difracción y espectroscopía.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X indica que el desplazamiento químico del orbital Bi $4f_{7/2}$ se ve modificado $-0.34 eV$ al colocar Cu en el Bi_2Se_3 , lo cual está asociado a la intercalación de cobre entre las capas quintuples del compuesto. Además se presenta otro estado químico asociado al orbital Bi $4f_{7/2}$ localizado en $159.95 eV$ el cual se asocia a la sustitución de cobre en sitios de bismuto.

Mediante XPS a bajas energías se estudió la banda de valencia, encontrándose que el incremento en la densidad electrónica al nivel de Fermi se debe a los electrones $3d$ del cobre en los compuestos $Cu_xBi_2Se_3$, lo cual podría encontrarse relacionado con la superconductividad en este tipo de sistema.

Las mediciones de magnetización y resistencia en función de la temperatura indican que todos los compuestos con cobre son superconductores con una temperatura de transición al estado superconductor de $T_c = 3.4 K$. No obstante, las propiedades termoeléctricas del Bi_2Se_3 disminuyen debido a la incorporación de cobre.

8.3. Sistema $Pd_zBi_2Te_3$.

Se sintetizó y estudió la familia de compuestos $Pd_zBi_2Te_3$ con $z = 0.3, 0.5$ y 0.7 . La caracterización mediante difracción de rayos X muestra la presencia de tres fases en las muestras. La fase mayoritaria corresponde a la fase cristalina deseada romboedra con grupo espacial $R\bar{3}m$ (No. 166), fase laminar que contiene la intercalación y sustitución de Pd. Mediante microscopía electrónica de barrido se observa homogeneidad en los compuestos, en lo referente a la morfología superficial.

De acuerdo con las mediciones de magnetización y resistencia en función de la temperatura los compuestos obtenidos presentan superconductividad con una $T_c = 5.5 K$. El valor de la figura de mérito del Bi_2Te_3 se ve afectado por la incorporación de paladio, disminuyendo las propiedades termoeléctricas del compuesto nativo.

Las propiedades electrónicas del Bi_2Te_3 se modifican por la inserción de Pd, dando origen al fenómeno de superconductividad en este compuesto.

Capítulo 9

Perspectivas

Debido a la estructura que presentan los calcogenuros de bismuto es posible realizar una amplia gama de modificaciones estructurales, las cuales repercuten en las propiedades electrónicas del material. En este trabajo inicialmente se buscaba un incremento de las propiedades termoeléctricas, un intento un tanto ingenuo al introducir metales en un compuesto semiconductor. Sin embargo, esta inserción de cobre y paladio dio origen a un nuevo fenómeno en el material: la superconductividad.

Uno de los retos en la optimización y mejora de los dispositivos termoeléctricos es incrementar la conductividad eléctrica del material. Esto se puede conseguir utilizando semiconductores que presenten una brecha prohibida pequeña con altas movilidades de portadores de carga. Dado que la conductividad eléctrica (σ) y la resistividad eléctrica (ρ) se encuentran relacionadas con la concentración de portadores de carga (n) mediante la movilidad de éstos: $\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu$, al tener altas movilidades de portadores de carga se favorece la conductividad eléctrica, por lo que la figura de mérito aumenta ($ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa}T$).

Otra forma de mejorar la figura de mérito es reducir la conductividad térmica mediante la dispersión fonónica dentro de la celda cristalina creando estructuras tipo sonaja o defectos puntuales como intersticios o vacancias. Además, se puede aprovechar la dispersión fonónica en las interfases, así al utilizar materiales nanoestructurados como superredes de películas

delgadas se minimizaría κ .

Finalmente se puede utilizar el desorden atómico dentro de la celda cristalina para reducir la conductividad térmica; por ejemplo, sintetizando aleaciones de Bi_2Te_3 en donde se intercambien cationes y aniones isoelectrónicos se logra reducir la conductividad térmica sin afectar la conductividad eléctrica [95]. Muchos de los materiales termoeléctricos que presentan altas figuras de mérito ($ZT > 1$) lo logran gracias al desorden dentro de la celda unitaria. El desorden se puede obtener con intersticios u ocupaciones parciales adicionales al desorden inherente en la aleación.

Todas estas posibles modificaciones abren un campo de estudio extremadamente amplio, en el cual cabe la posibilidad de crear dispositivos termoeléctricos con alta eficiencia en la conversión de energía eléctrica en térmica, y viceversa, teniendo así una forma de generación energética sustentable.

Apéndice A

Datos cristalográficos

Las fichas de datos utilizados en el análisis cualitativo de difracción de rayos X para cada uno de los compuestos sintetizados se muestran a continuación, este análisis se realizó con la ayuda del programa computacional *Match!* (Phase Identification from Powder Diffraction), el cual contiene la base de datos cristalográficos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD - PDF-2).

Para llevar a cabo el refinamiento por el método de Le Bail se tomaron los datos reportados por Nakajima [43] para las fases de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ y $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ y se ajustaron los parámetros de celda unitaria, perfil e intensidades de las reflexiones. Además, para la familia de compuestos $\text{Pd}_z\text{Bi}_2\text{Te}_3$ se consideraron otras dos fases PdBiTe [84] y BiPd [96].

Tabla A.1: Datos cristalográficos de Bi_2Se_3 , ficha ICSD 04-2545.

Collection Code	42545								
Rec Date	2000/07/15								
Mod Date	2002/04/01								
Chem Name	Bismuth Selenide (2/3)								
Structured	Bi_2Se_3								
SUM	Bi_2Se_3								
ANX	A_2X_3								
Mineral name	Paraguanajuatite								
D calc	7.66								
Title	The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - x\text{Se}_x$								
Author(s)	Nakajima, S.								
Reference	Journal of Physics and Chemistry of Solids (1963), 24, 479-485. Phase Transition (1992), 38, 127-220.								
Unit Cell	4.143(5)	4.143(5)	28.636(20)	90.	90.	120.			
Vol	425.67	Z		3					
Space Group	$\text{R}\bar{3}\text{mH}$			SG Number		166			
Cryst Sys	trigonal/rhombohedral								
Pearson	$hR5$			Wyckoff		$c2a$			
Red Cell	RH	4.143	4.143	9.840	77.847	77.847	60	141.89	
Trans red	1.000 0.000 0.000 / 1.000 1.000 0.000 / 0.667 0.333 0.333								
Comments	Stable up to 570 K (2nd ref.). Compound with mineral name: Paraguanajuatite. The structure has been assigned a PDF number: 33-214. X-ray diffraction (powder). No R value given in the paper. At least one temperature factor missing in the paper.								
Atom	#	OX	Site	x	y	z	SOF	H	
Bi	1	+3	$6c$	0	0	0.398	1.	0	
Se	1	-2	$3a$	0	0	0	1.	0	
Se	2	-2	$6c$	0	0	0.211	1.	0	

Tabla A.2: Datos cristalográficos de Bi_2Te_3 , ficha ICSD 04-2546.

Collection Code	42546							
Rec Date	2000/07/15							
Chem Name	Bismuth Telluride (2/3)							
Structured	Bi_2Te_3							
SUM	Bi_2Te_3							
ANX	A_2X_3							
Mineral name	Tellurobismuthite							
D calc	7.85							
Title	The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$							
Author(s)	Nakajima, S.							
Reference	Journal of Physics and Chemistry of Solids (1963), 24, 479-485. Canadian Mineralogist (1987), 25, 625-638.							
Unit Cell	4.386(5)	4.386(5)	30.497(20)		90.	90.	120.	
Vol	508.7			Z	3			
Space Group	$\text{R}\bar{3}\text{mH}$			SG Number	166			
Cryst Sys	trigonal/rhombohedral							
Pearson	$hR5$			Wyckoff	$c2a$			
Red Cell	RH	4.386	4.386	10.476	77.916	77.916	60	169.357
Trans red	1.000 0.000 0.000 / 1.000 1.000 0.000 / 0.667 0.333 0.333							
Comments	Compound with mineral name: Tellurobismuthite. The structure has been assigned a PDF number: 15-863. X-ray diffraction (powder). No R value given in the paper. At least one temperature factor missing in the paper.							
Atom	#	OX	Site	x	y	z	SOF	H
Bi	1	+3	$6c$	0	0	0.4	1.	0
Te	1	-2	$3a$	0	0	0	1.	0
Te	2	-2	$6c$	0	0	0.2095	1.	0

Tabla A.3: Datos cristalográficos de PdBiTe, ficha ICSD 07-0060.

Collection Code	70060							
Rec Date	1997/11/10							
Mod Date	1999/11/30							
Chem Name	Palladium Bismuth Telluride (1/1/1)							
Structured	PdBiTe							
SUM	Bi1Pd1Te1							
ANX	NO							
Mineral name	Michenerite							
D calc	10.04							
Title	The crystal structure of Michenerite, Pd Bi Te							
Author(s)	Childs, J. D.; Hall, S. R.							
Reference	Canadian Mineralogist (1973), 12, 61-65.							
Unit Cell	6.642(1)	6.642(1)	6.642(1)		90.	90.	90.	
Vol	293.02			Z	4			
Space Group	$P2_13$			SG Number	198			
Cryst Sys	cubic							
Pearson	cP_12			Wyckoff	$a3$			
Red Cell	P	6.642	6.642	6.642	90	90	90	293.02
Trans red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000							
	Compound with mineral name: Michenerite.							
	The structure has been assigned a PDF number: 25-92.							
Comments	Structure type : ZrOS.							
	Calculated density unusual but tolerable.							
Atom	#	OX	Site	x	y	z	SOF	H
Pd	1	+0	4a	0.0048(5)	0.0048(5)	0.0048(5)	1.	0
Bi	1	+0	4a	0.6270(3)	0.6270(3)	0.6270(3)	1.	0
Te	1	+0	4a	0.3684(2)	0.3684(2)	0.3684(2)	1.	0

Tabla A.4: Datos cristalográficos de BiPd, ficha ICSD 10-8171.

Collection Code	70060							
Chem Name	Bismuth Palladium (1/1)							
Structured	BiPd							
SUM	Bi1Pd1							
ANX	NO							
Mineral name	Sobolevskite							
D calc	11.88							
Title	Revised unit cell dimensions, space group, and chemical formula of some metallic minerals.							
Author(s)	Bayliss, P.							
Reference	Canadian Mineralogist (1990), 28, 751-755.							
Unit Cell	4.230(1)	4.230(1)	5.690(1)		90.	90.	120.	
Vol	88.17			Z	2			
Space Group	<i>P6₃/mmc</i>			SG Number	194			
Cryst Sys	hexagonal							
Pearson	<i>hP4</i>			Wyckoff	<i>ca</i>			
Red Cell	P	6.642	6.642	6.642	90	90	90	293.02
Trans red	1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000							
Comments	Compound with mineral name: Michenerite.							
	The structure has been assigned a PDF number: 25-92.							
	Structure type : ZrOS.							
	Calculated density unusual but tolerable.							
Atom	#	OX	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	SOF	H
Pd	1	+0	4 <i>a</i>	0.0048(5)	0.0048(5)	0.0048(5)	1.	0
Bi	1	+0	4 <i>a</i>	0.6270(3)	0.6270(3)	0.6270(3)	1.	0
Te	1	+0	4 <i>a</i>	0.3684(2)	0.3684(2)	0.3684(2)	1.	0

Apéndice B

Publicación en Revista Internacional

Structural and electronic characterization of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Paola Arévalo López, Francisco Morales Leal and Roberto Escudero Derat. *Journal of the Mexican Chemical Society* 2016, 60 (3), 101 – 107.

Structural and Electronic Characterization of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Paola Arévalo López,* Francisco Morales Leal and Roberto Escudero Derat

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F., México.

* Tel: (+52) 55 56 22 46 25. Email: paola.arevalo@iim.unam.mx

Received November 25th, 2015; Accepted May 13th, 2016.

Abstract. Topological insulator Bi_2Se_3 becomes superconductor when it is intercalated with copper. In this work, we present our studies related to the electronic and structural characterization of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ with Cu variation from $x = 0.11$ to 0.20. We show structural and chemical studies performed via X-ray diffraction and photoelectron spectroscopy. Cu insertion modifies the Bi and Se binding energies and induces superconductivity in the compound.

Key words: Thermoelectric materials; bismuth chalcogenides; superconductivity.

Resumen. El aislante topológico Bi_2Se_3 se vuelve superconductor cuando en él se intercala cobre. En este trabajo presentamos estudios relacionados con la caracterización electrónica y estructural de $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ con variaciones de Cu desde $x = 0.11$ hasta 0.20. Los resultados estructurales y químicos han sido obtenidos mediante estudios de difracción de rayos X y espectroscopia de fotoelectrones. La inserción de Cu modifica las energías de enlace de Bi y Se, induciendo superconductividad en el compuesto.

Palabras clave: Materiales termoeléctricos; calcogenuros de bismuto; superconductividad.

Introduction

In the last decade, thermoelectric materials have been widely investigated due to their potential applications in different processes: recovering of residual heat, refrigeration, heating, and generation of clean energy, without moving parts [1]. A good thermoelectric material, suitable for applications, must have a high figure of merit ($ZT > 1$) defined as: $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$, where S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, κ the total thermal conductivity, and T the temperature [2].

Bismuth chalcogenides Bi_2M_3 ($M = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) have layered structures that present good electrical and poor thermal conductivity [3, 4] therefore they are good for thermoelectric devices. Moreover, it has been discovered that they present topological insulator behavior and superconductivity [5-8].

Among thermoelectric materials, bismuth tellurides ($\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$) are the most studied compounds because ZT may reach values of 1 at room temperature [9]. Bi_2Se_3 is a narrow band gap material, which is used as solid-state cooler or generator, as well as a spintronic device when considered as a topological insulator [10-12].

Bi_2Se_3 crystallizes in a rhombohedral structure (space group $R\bar{3}m$, with parameters: $a = 4.143 \text{ \AA}$, and $c = 28.636 \text{ \AA}$, Fig. 1a). The structure can be described as a layered structure, formed by three double-layers of edge-sharing BiSe_6 octahedra (Fig. 1b) stacked along the [001] direction, equivalent to the Se1-Bi-Se2-Bi-Se1 quintuple layers as often referred in the literature [13, 14]. These double-layers are weakly bonded via van der Waals interactions, resulting in an easy cleavage material [13].

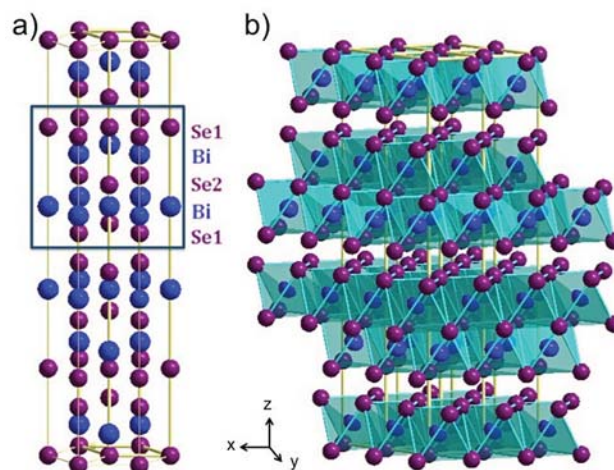


Fig. 1. a) Crystal structure of Bi_2Se_3 , consisting of stacked quintuple layers, in the order Se1-Bi-Se2-Bi-Se1. b) Double layers of BiSe_6 octahedra.

Bi_2Se_3 may accept many chemical modifications, either by Bi substitution, as in $\text{Bi}_{2-x-y}\text{Sb}_x\text{Pb}_y\text{Se}_3$ [15]; or by Se substitution, as in $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, forming a solid solution [13]. Intercalation between the double-layers is also possible and it has been recently reported that doping bismuth selenide with small amounts of copper, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, results in a superconducting compound [16-18].

In order to elucidate the role that higher doping concentration has on the structure of Bi_2Se_3 and its effect on the superconducting and thermoelectric properties we have prepared $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ with $x = 0.11$ to 0.20 we present chemical and

structural characterization, and the electronic properties of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Superconductivity was characterized via magnetization and resistivity measurements as a function of temperature. The chemical environment of the atoms was probed with X-ray photoelectron spectroscopy for the different compositions.

Results and Discussion

Samples were prepared as described in the experimental section. The crystal structure was confirmed by X-ray diffraction (Fig. 2), identified by comparison with X-ray patterns of rhombohedral Bi_2Se_3 in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD: 04-2545). The obtained patterns show that the crystals are single phase and the sharp reflections indicate their high crystallinity. These reflections correspond to the basal plane (00 l), obeying the expected systematic absences for the R-3 m rhombohedral space group and the total preferred orientation of the platelet-like crystals. Le Bail fits to the diffraction data confirm the Cu insertion with an increase of the c -axis from $c = 28.6495(6)$ Å, for Bi_2Se_3 to $c = 28.7100(7)$ Å, for $\text{Cu}_{0.20}\text{Bi}_2\text{Se}_3$. The shift of the cell parameter suggests that for high doping levels inter and intra-layer Cu substitution is taking place in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. The Cu atoms are incorporated either by Bi substitution or by intercalation between the double-layers. In the case of Bi substitution the lattice constant would be smaller due to smaller Cu^+ ion radius (0.77 Å, Bi^{3+} radii = 1.03 Å). In the case of intercalation between the double-layers there should be an increase in the c -axis lattice constant.

The crystal structure can be seen as alternating layers of bismuth and selenium along the c direction. The unit cell has three hexagonal “quintuple” layers. The stacking in each quintuple layer occurs in Se1-Bi1-Se2-Bi1-Se1 order, where 1 and 2 refers to different atomic positions as indicated in Fig. 1. Se1 and Bi1 are located on the 6 c site, (0, 0, z), ($z = 0.2115$ and

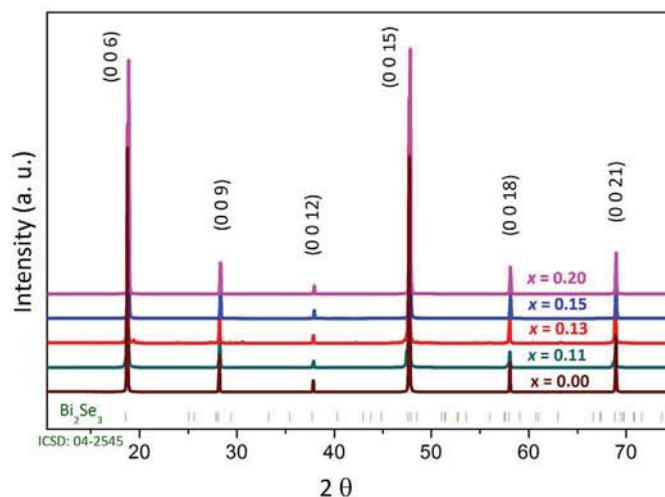


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of cleaved single crystals of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ at various Cu concentrations.

0.3985 respectively), and Se2 on the 3a site, (0, 0, 0) [19]. The chemical bonding intra-quintuple-layer has been shown to be covalent, while the bonding inter-quintuple-layer is weak predominantly by van der Waals interactions [13, 20]. These crystal properties make an easy-to-cleavage material due to its layered nature.

In order to study the surface morphology, scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were performed on the different chemical phases and composition.

The back scattering electron (BSE) images show homogeneity in the samples; no segregation or clusters of the dopant were found (Fig. 3a and 3c). As mentioned above the structures are layered due to the crystallographic nature of the bismuth chalcogenides. The EDS spectra indicate that Bi, Se and Cu are the only elements present in the samples, Fig. 3b and 3d.

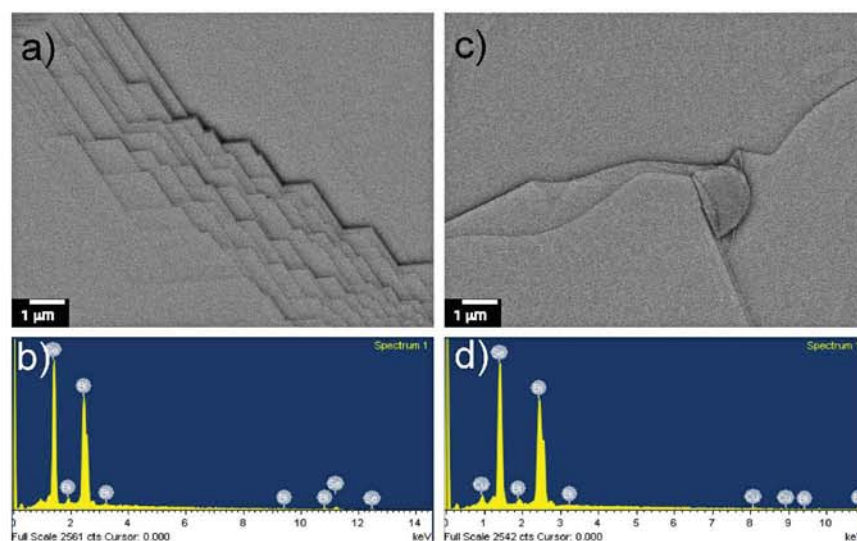


Fig. 3. Backscattered electron images and energy-dispersive X-ray spectroscopy performed on **a)** and **b)** Bi_2Se_3 and **c)** and **d)** $\text{Cu}_{0.13}\text{Bi}_2\text{Se}_3$, respectively.

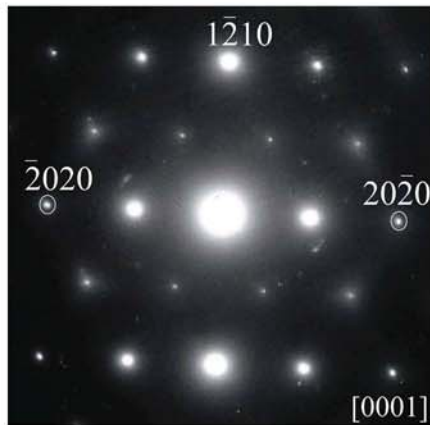


Fig. 4. SAED pattern obtained for $\text{Cu}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ along the $[0\ 0\ 1]$ zone axis.

Moreover, to confirm any possible superstructure, electron diffraction microscopy was performed. The sample preparation consisted of mechanical exfoliation, in a “graphene-like” manner. The selected area electron diffraction (SAED) pattern shown in Fig. 4 was taken from the $\text{Cu}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ sample, but is representative of all the series. The diffraction pattern is characteristic of a single domain and no diffuse scattering or extra maxima were observed, in contrast with Cu_xTiSe_2 where the Cu orders in between the layers doubling the a and c parameters [21]. The pattern can be identified as the $[0\ 0\ 1]$ zone axis projection of the hexagonal Bi_2Se_3 reciprocal lattice.

The X-ray photoelectron spectroscopy analyses are shown in Fig. 5, the XPS survey spectra were taken after etching samples for 5 min with Ar^+ . It is observed that after etching the surface is free of carbon and oxygen. The doped samples also show the characteristic binding energies for Cu orbitals, indicating that all of them have copper inside.

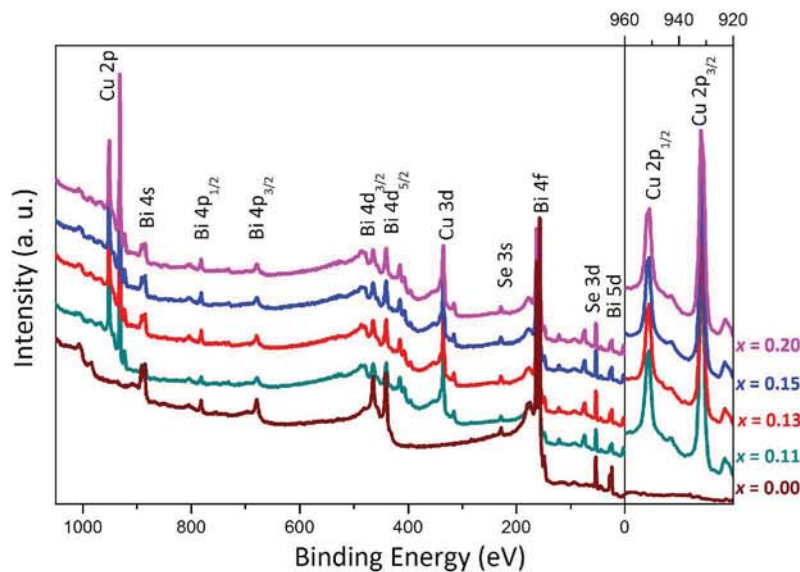


Fig. 5. X-ray photoelectron spectroscopy spectra of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ samples. Right side shows an enlargement of Cu $2p$ orbital.

To understand the role of chemical state via analysis of the binding energy (BE), we performed high-resolution XPS spectra core level for the Bi $4f$, Bi $5d$, Se $3d$ and Cu $2p$ orbitals, Fig. 6. The energy ranges corresponding to the Bi $4f$ and Bi $5d$ orbitals are shown in Fig. 6a and 6b, respectively. It is observed that the $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ samples do not have Bi metal or Bi_2O_3 impurities; except for a small amount when $x = 0.11$, where the peaks show a broadening at lower energies indicating that Bi metal is present. The BE of Bi $5d_{3/2}$ and Bi $5d_{5/2}$ are 27.40 eV and 24.30 eV in Bi_2Se_3 , respectively. It can be observed that there is a slight shift of the BE to lower energies for these orbitals with the insertion of copper in the samples; which could be explained if the incorporated copper atoms exist as Cu^+ ions, in agreement with other reports [22, 23].

The binding energies for the Se $3d_{3/2}$ and Se $3d_{5/2}$ orbitals are very close, Fig. 6c. The binding energy ranges for the Cu $2p_{1/2}$ and Cu $2p_{3/2}$ orbitals, depicted in Fig. 6d, show that copper is present as copper ions Cu^+ in all the doped samples.

The magnetic susceptibility χ of all the doped samples measured at 10 Oe in the temperature range from 2 to 8 K are shown in Fig. 7. These data show that all doped samples are superconducting, with a $T_{c\text{ onset}}$ of 3.4 K for $x = 0.13$, in agreement with other reports [16, 18, 23].

Resistance measurements were performed from 300 to 2 K. They show a metallic behavior (Fig. 8). The samples with composition $x = 0.15$ and $x = 0.20$ show a drop in the resistance, at the same temperature where the diamagnetic behavior appears, but the resistance does not drop to zero, indicating that the amount of superconducting material is quite small and the percolation limit is not reached. This observation is indicative of no bulk superconductivity. The ratio of the resistance from room temperature to about 4 K is small.

In addition we performed thermoelectric properties measurements; Seebeck coefficient S , resistivity ($\rho=1/\sigma$), and

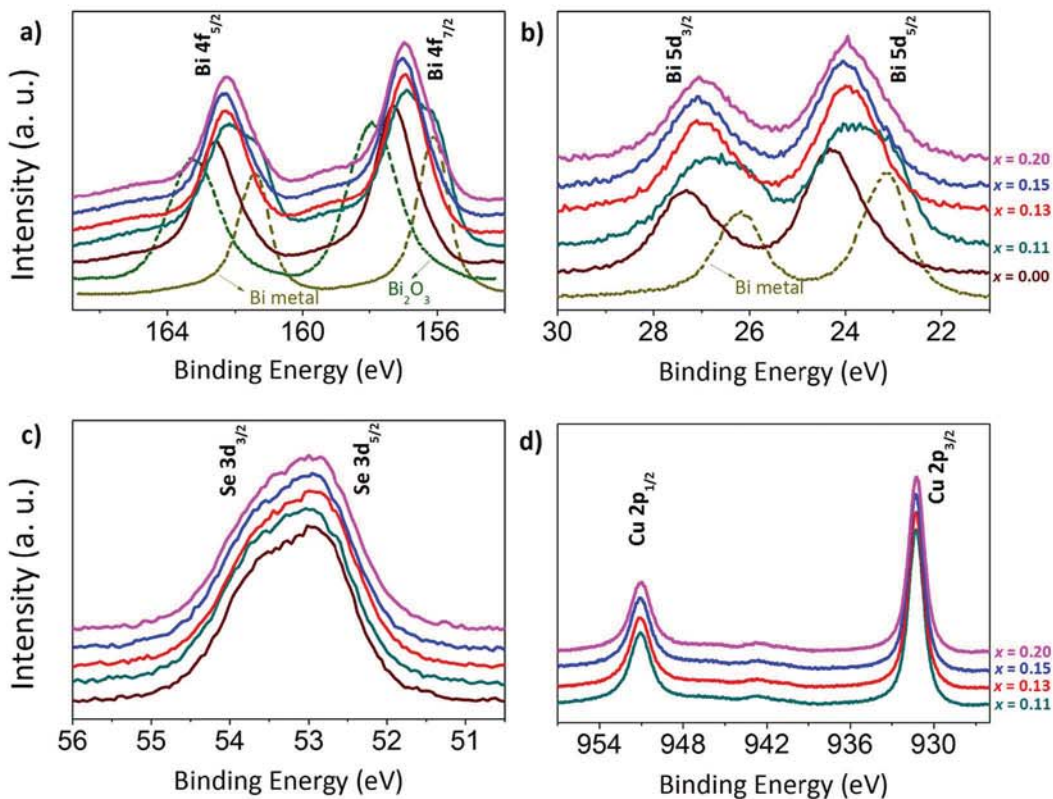


Fig. 6. High-resolution XPS spectra for the orbitals: a) Bi 4*f*, b) Bi 5*d*, c) Se 3*d*, and d) Cu 2*p*.

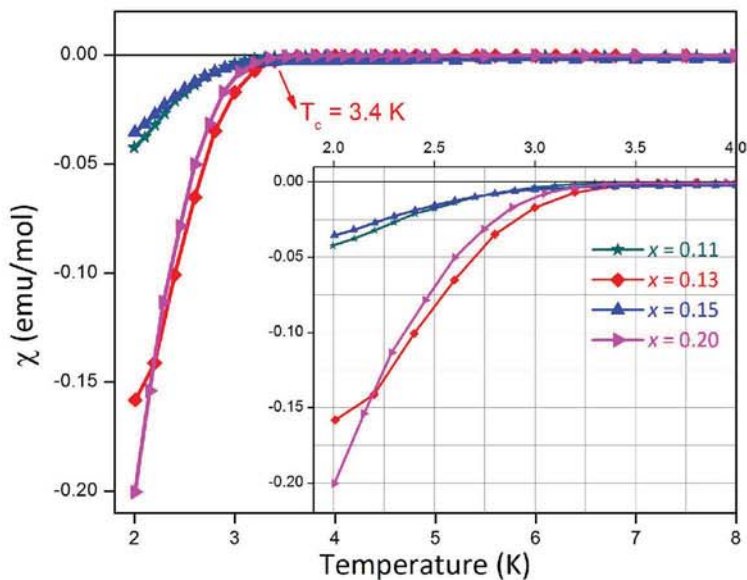


Fig. 7. Susceptibility as a function of temperature, from 2 to 8 K at an applied field $H = 10$ Oe. Note that the diamagnetic behavior indicates a $T_c = 3.4$ K. The inset shows a close view from 2 K to 4 K.

thermal conductivity κ . In order to obtain a good thermoelectric material it is necessary to have high values of S and σ , which implies a low resistivity value, and the lowest κ possible, resulting in a high ZT value. Therefore, we compare the thermoelectric properties of $\text{Cu}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_{0.20}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and Bi_2Se_3 ; Fig. 9 shows

the differences between these compounds. These results show that when doping bismuth selenide with copper the Seebeck coefficient is diminished, the thermal conductivity decreases its value at low temperature (2 – 100 K) and the resistivity has no significant modification. Accordingly, the figure of merit drops

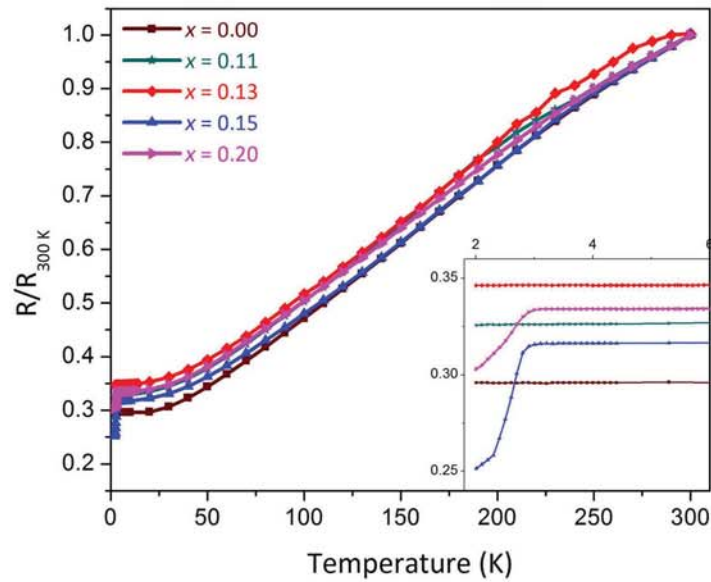


Fig. 8. Resistance measurements in the temperature range from 300 to 2K, normalized at 300 K. The inset shows the low temperature region where the drop in the resistance for $x = 0.15$ and $x = 0.20$ can be clearly observed.

down to zero in all the temperature range measured, resulting in a material with poor thermoelectric properties for applications in the temperature region studied. The apparent semiconductor behavior observed for $x = 0.20$ in resistivity data (Fig. 9a) is probably due to non-ohmic contact resistance. It is worth noting

that in the analogue compound $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$, the thermoelectric properties are improved with the insertion of Cu nanoparticles [24], which is opposed to what we observed in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Ideally, one would like to have independence between the electrical and the thermal transport, and that is the success on

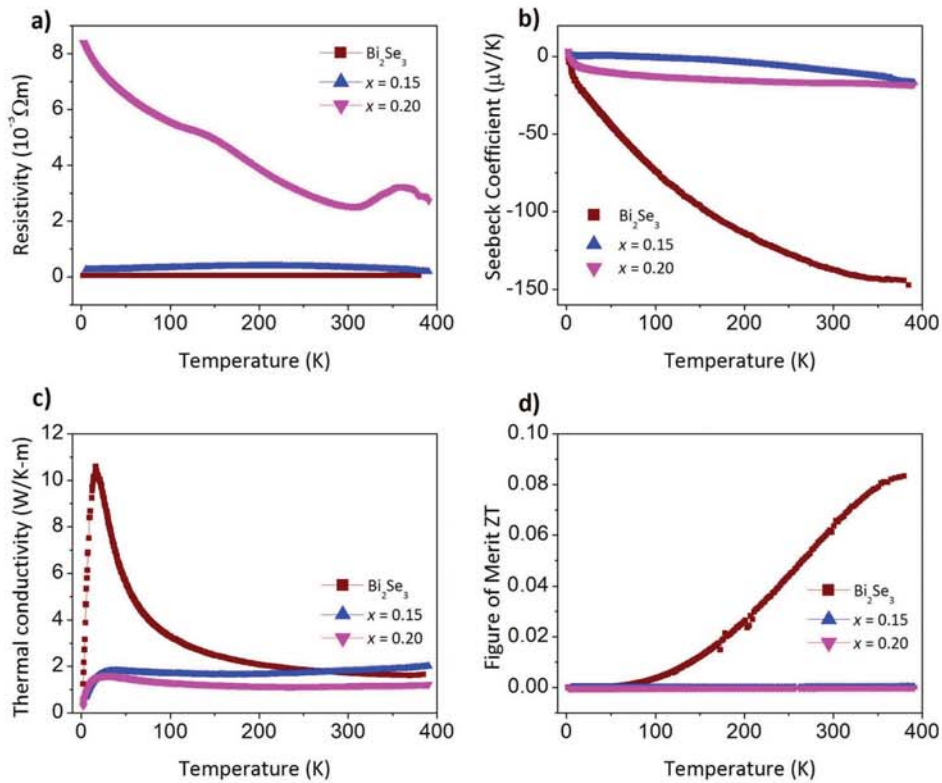


Fig. 9. Thermoelectric properties of Bi_2Se_3 and $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, the measurements were recorded in the temperature range from 390 to 2 K.

the use of layered compounds as thermoelectric materials, their structure favors this independence [25]. At first glance, copper doping on Bi_2Se_3 looks like a naive approach in order to reach a high ZT value, since its metallic character will increase both electrical and thermal transport. However, if Cu is just inserted (inter-quintuple-layer) and not substituted (intra-quintuple-layer), *i.e.* keeping an independence between *ab*-plane and *c*-axis, the electrical transport will be increased along the *ab*-plane but with a big anisotropy regarding the *c*-axis, and vice versa for the thermal transport. XPS results show a reduction on the Bi binding energy, which increases with Cu insertion; this is due to a change on the bismuth chemical environment (intra-quintuple-layer). Therefore, we propose that both intercalation and substitution are present in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$, resulting in a decrement of the thermoelectric transport values as the Cu content increases.

Conclusions

In summary we have studied the system $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ with $x = 0.11$ to 0.20. X-ray and electron diffraction confirm the crystallinity and crystallographic orientation of the compounds. SEM images show homogeneity in the surface morphology. The chemical analyses (XPS) indicate that Cu is present as Cu^+ in doped Bi_2Se_3 . Bi *4f* and *5d* orbitals, as well as Se *3d* on the doped samples show a similar chemical environment as in Bi_2Se_3 sample, although there is a slight displacement on the Bi_2Se_3 binding energy of Bi and Se orbitals due to copper insertion.

Magnetization measurements indicate that all the doped compounds are superconductors with a $T_{c \text{ onset}} = 3.4$ K. Nevertheless, the thermoelectric properties values are reduced due to copper intercalation. Chemical and electronic properties are modified by the incorporation of small amounts of Cu and suggest not only intercalation but also substitution on Bi_2Se_3 .

Experimental

Stoichiometric amounts of high purity Bi (Sigma-Aldrich 99.999%), Se (Alfa Aesar 99.999%) and Cu (Sigma-Aldrich 99.99%) were ground together, pressed into pellets and sealed in evacuated quartz tubes. The sample was heated (9 h) to a maximum temperature of 850°C and held at that temperature for 24 h. After this procedure samples were slowly cooled to 630°C and annealed for 24 h. The last step of the synthesis was the quenching of the tubes into water at room temperature; this was needed for the copper intercalation to occur in between the double octahedral layers. Single crystals were obtained with a platelet-like shape.

The phase identification was done with an X-ray diffractometer Bruker D8 using $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406$ Å) radiation with a Ni filter, under operating conditions of 30 keV and 30 mA, in a Bragg-Brentano geometry. Surface morphology studies were performed with a scanning electron microscope FEG JEOL-7600F at 15 keV of accelerating voltage equipped with

X-ray energy dispersive analyzer Oxford INCA X-Act. Selected-area electron diffraction (SAED) patterns were obtained in a transmission electron microscope JEOL JEM-1200EX operated at an accelerating voltage of 120 keV. X-ray photoelectron spectroscopy analyses were performed in an ultra high vacuum (UHV) system VG-Scientific Microtech Multilab ESCA2000, with Mg $\text{K}\alpha$ X-ray source ($h\nu = 1253.6$ eV), and a CLAM4 MCD analyzer. The surface of the samples were etched for 5 min with 3.0 kV Ar^+ at $0.10 \mu\text{A mm}^{-2}$. The XPS spectra were obtained at 55° to the normal surface in the constant pass energy mode (CAE), $E_0 = 50$ and 20 eV for surface and high resolution narrow scan, respectively. The peak positions were referenced to the background silver $3d_{5/2}$ photopeak at 368.20 eV, having a FWHM of 1.00 eV, and C *1s* hydrocarbon groups in 284.50 eV central peak core level position. The XPS spectra were fitted using the SDP v 4.1 program [26]. The XPS error was based on a detection limit estimated to be 0.1%. For the deconvolution analyses the estimated error was 5% (*i.e.* ± 0.05 eV) of uncertain propagation.

Electrical transport and figure of merit measurements were performed in a commercial physical properties measurement system (PPMS, Quantum Design) in the 300 – 2 K temperature range. Magnetization measurements were done using a SQUID based magnetometer (MPMS, Quantum Design) from 2 to 8 K with an applied magnetic field of 10 Oe.

Acknowledgments

This work was supported by CONACyT (Scholarship number 216073 and Project 129293), BISNANO Scientific Collaboration Project, DGAPA-UNAM (Project IN106014) and, ICYT-DF (Project PICCO 11-7). We thank Fís. Lázaro Huerta for his assistance in obtaining the XPS spectra, Dr. Omar Novelo for technical support in SEM images, Ing. Carlos Flores for obtaining TEM micrographs and Dr. Ángel Arévalo-López for his valuable comments.

References

- Bell, L. *Science* **2008**, 321, 1457-1461.
- Ioffe, A. F. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch, London, 1st edition, 1957.
- Goldsmid, H. J.; Douglas, R. W. *Br. J. Appl. Phys.* **1954**, 5, 386-390.
- Goldsmid, H. J. in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, Vol. 69, Academic Press, New York, 1st edition, 2001.
- Kane, C.; Mele, E. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 226801.
- Fu, L.; Kane, C.; Mele, E. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 106803.
- Zhang, H.; Liu, C. X.; Qi, X. L.; Dai, X.; Fang, Z.; Zhang, S. C. *Nat. Phys.* **2009**, 5, 438-442.
- Hsieh, D.; Xia, Y.; Qian, D.; Wray, L.; Dil, J. H.; Meier, F.; Osterwalder, J.; Patthey, L.; Checkelsky, J. G.; Ong, N. P.; Fedorov, A. V.; Lin, H.; Bansil, A.; Grauer, D.; Hor, Y. S.; Cava, R. J.; Hasan, M. Z. *Nature* **2009**, 460, 1101-1105.
- Tritt, T. M.; Subramanian, M. A. *Mater. Res. Bull.* **2006**, 31, 188-194.

10. Wolf, S. A.; Awschalom, D. D.; Buhrman, R. A.; Daughton, J. M.; von Molnár, S.; Roukes, M. L.; Chtchelkanova, A. Y.; Treger, D. M. *Science* **2001**, *294*, 1488-1495.
11. Pesin, D.; MacDonald, A. H. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 409-416.
12. Cha, J. J.; Koski, K. J.; Cui, Y. *Phys. Status Solidi-R* **2013**, *7*, 15-25.
13. Wiese, J. R.; Muldrew, L. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *15*, 13-16.
14. Zhang, G.; Qin, H.; Teng, J.; Guo, J.; Dai, X.; Fang, Z.; Wu, K. H. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 053114.
15. Zhang, Y.; Chang, C. Z.; He, K.; Wang, L. L.; Chen, X.; Jia, J. F.; Ma, X. C.; Xue, Q. K. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 194102.
16. Hor, Y. S.; Williams, A. J.; Checkelsky, J. G.; Roushan, P.; Seo, J.; Xu, Q.; Zandbergen, H. W.; Yazdani, A.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 057001.
17. Wray, L. A.; Xu, S.-Y.; Xia, Y.; Hor, Y. S.; Qian, D.; Fedorov, A. V.; Lin, H.; Bansil, A.; Cava, R. J.; Hasan, M. Z. *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 855-859.
18. Hor, Y. S.; Checkelsky, J. G.; Qu, D.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 572-576.
19. Feutelais, Y.; Legendre, B.; Rodier, N.; Agafonov, V. *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 591-596.
20. Mishra, S. K.; Satpathy, S.; Jepsen, O. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 461-470.
21. Morosan, E.; Zandbergen, H. W.; Dennis, B. S.; Bos, J. W. G.; Onose, Y.; Klimczuk, T.; Ramirez, A. P.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 544-550.
22. Kriener, M.; Segawa, K.; Ren, Z.; Sasaki, S.; Wada, S.; Kuwabata, S.; Ando, Y. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 054513.
23. Sasaki, S.; Kriener, M.; Segawa, K.; Yada, K.; Tanaka, Y.; Sato, M.; Ando, Y. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 217001.
24. Han, M.-K.; Ahn, K.; Kim, H. J.; Rhyee, J.-S.; Kim, S.-J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11365-11370.
25. Li, J. F.; Liu, W. S.; Zhao, L. D.; Zhou, M. *NPG Asia Mater.* **2010**, *2*, 152-158.
26. 2004 sdp v4.1 (32bit). Copyright XPS International, LLC, Compiled 17 January 2004.

Referencias

- [1] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science* 2006, 314 (5806), 1757–1761, 314(5806):1757–1761, 2006.
- [2] L. Fu, C. Kane, and E. Mele. Topological Insulators in three dimensions. *Physical Review Letters*, 98(10):106803, 2007.
- [3] L. Fu and C. Kane. Topological insulators with inversion symmetry. *Physical Review B*, 76(4):045302, 2007.
- [4] M. Z. Hasan and C. L. Kane. Colloquium: Topological insulators. *Reviews of Modern Physics*, 82(4):3045–3067, 2010.
- [5] D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase. *Nature*, 452(7190):970–974, 2008.
- [6] E. Altenkirch. Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung. *Physikalische Zeitschrift*, 12:920–924, 1911.
- [7] A. F. Ioffe. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*. Infosearch, London, 1st edition, 1957.
- [8] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, 5(11):386–390, 1954.

-
- [9] G. A. Slack and V. G. Tsoukala. Some properties of semiconducting IrSb₃. *Journal of Applied Physics*, 76(3):1665–1671, 1994.
- [10] L. Bell. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321(5895):1457–1461, 2008.
- [11] T. M. Tritt and M. A. Subramanian. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird’s Eye View. *MRS Bulletin*, 31:188–194, 2006.
- [12] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473(7345):66–69, 2011.
- [13] H. J. Goldsmid. *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, volume 69 of *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, New York, 1st edition, 2001.
- [14] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials. *Science*, 272(5266):1325–1328, 1996.
- [15] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, D. Mandrus, and J. W. Sharp. Atomic displacement parameters and the lattice thermal conductivity of clathrate-like thermoelectric compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 146(2):528–532, 1999.
- [16] M. G. Kanatzidis. Chapter 3 The role of solid-state chemistry in the discovery of new thermoelectric materials. *Semiconductors and Semimetals*, 69:51–100, 2001.
- [17] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka. An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air. *Japanese Journal of Applied Physics. Pt 2, Letters*, 39(2):L-1127–1129, 2000.
- [18] S. J. Poon. Chapter 2 Electronic and thermoelectric properties of half-Heusler alloys. *Semiconductors and Semimetals*, 70:37–71, 2001.

-
- [19] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 303(5659):818–821, 2004.
- [20] E. Quarez, K. F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis, and M. G. Kanatzidis. Nanostructuring, compositional fluctuations, and atomic ordering in the thermoelectric materials AgPbmSbTe_{2+m} . The myth of solid solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 127(25):9177–9190, 2005.
- [21] J.-P. Fleurial, A. Borshchevsky, T. Caillat, D. T. Morelli, and G. F. Meisner. High figure of merit in Ce-filled skutterudites. *Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics*, pages 91–105, 1996.
- [22] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. IV Littleton, and T. M. Tritt. High figure of merit in partially filled ytterbium skutterudite materials. *Applied Physics Letters*, 77(12):1855–1857, 2000.
- [23] B. C. Chakoumakos, B. C. Sales, D. G. Mandrus, and G. S. Nolas. Structural disorder and thermal conductivity of the semiconducting clathrate $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 296(1-2):80–86, 2000.
- [24] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, and G. A. Slack. Glasslike heat conduction in high-mobility crystalline semiconductors. *Physical Review Letters*, 82(4):779–782, 1999.
- [25] S. Sakurada and N. Shutoh. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of $(\text{ZrHf})\text{NiSn}$ half-Heusler compounds. *Applied Physics Letters*, 86(8):082105, 2005.
- [26] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856):597–602, 2001.

-
- [27] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, and B. E. LaForge. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 297(5590):2229–2232, 2002.
- [28] H. Böttner, G. Chen, and R. Venkatasubramanian. Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications. *Materials Research Bulletin*, 31:211–217, 2006.
- [29] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science*, 320(5876):634–638, 2008.
- [30] L. Mückler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, and C. Felser. Topological insulators and thermoelectric materials. *Physica Status Solidi - RRL*, 7(1-2):91–100, 2013.
- [31] J. E. Moore. The birth of topological insulators. *Nature*, 464(7286):194–198, 2010.
- [32] J. E. Moore and L. Balents. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures. *Physical Review B*, 75(121306), 2007.
- [33] C. Kane and E. Mele. Quantum spin Hall effect in graphene. *Physical Review Letters*, 95(22):226801, 2005.
- [34] L. Fu and C. L. Kane. Time reversal polarization in a z_2 adiabatic spin pump. *Physical Review B*, 74(195312), 2006.
- [35] X. L. Qi and S. C. Zhang. Topological insulators and superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 83(4):1057–1110, 2011.
- [36] D. Kong and Y. Cui. Opportunities in chemistry and materials science for topological insulators and their nanostructures. *Nature Chemistry*, 3:845–849, 2011.

- [37] H. Zhang, C. X. Liu, X. L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S. C. Zhang. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5(6):438–442, 2009.
- [38] Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh, L. Wray, A. Pal, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5(6):398–402, 2009.
- [39] Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu, Z. K. Liu, S.-K. Mo, X. L. Qi, H. J. Zhang, D. H. Lu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, I. R. Fisher, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 . *Science*, 325(5937):178–181, 2009.
- [40] N. J. Cook, C. L. Ciobanu, T. Wagner, and C. J. Stanley. Minerals of the system Bi–Te–Se–S related to the tetradymite archetype: review of classification and compositional variation. *The Canadian Mineralogist*, 45(4):665–708, 2007.
- [41] J. R. Wiese and L. Muldrew. Lattice constants of Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 solid solution alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2):13–16, 1960.
- [42] G. Zhang, H. Qin, J. Teng, J. Guo, X. Dai, Z. Fang, and K. H. Wu. Quintuple-layer epitaxy of thin films of topological insulator Bi_2Se_3 . *Applied Physics Letters*, 95(5):053114, 2009.
- [43] S. Nakajima. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(3):479–485, 1963.
- [44] S. A. Semiletov. An electron diffraction study of films of Bi–Se and Bi–Te prepared by evaporation. *Trudy Instituta Kristallografii, Akademiya Nauk SSSR*, 10:76–83, 1954.
- [45] M. S Whittingham and R. R. Chianelli. Layered compounds and intercalation chemistry. An example of chemistry and diffusion in solids. *Journal of Chemical Education*, 57(8):569–574, 1980.

- [46] F. R. Gamble, F. J. DiSalvo, R. A. Klemm, and T. H. Geballe. Superconductivity in layered structure organometallic crystals. *Science*, 168(3931):568–570, 1970.
- [47] B. A. Bernevig and S.-C. Zhang. Quantum spin Hall effect. *Physical Review Letters*, 96(10):106802, 2006.
- [48] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. L. Qi, and S.-C. Zhang. Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*, 318(5851):766–770, 2007.
- [49] Y. S. Hor, J. G. Checkelsky, D. Qu, N. P. Ong, and R. J. Cava. Superconductivity and non-metallicity induced by doping the topological insulators Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72(5):572–576, 2011.
- [50] Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava. Superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ and its implications for pairing in the undoped topological insulator. *Physical Review Letters*, 104(5):057001, 2010.
- [51] Y. S. Hor, P. Roushan, H. Beidenkopf, J. Seo, D. Qu, J. G. Checkelsky, L. A. Wray, D. Hsieh, Y. Xia, S.-Y. Xu, D. Qian, M. Z. Hasan, N. P. Ong, A. Yazdani, and R. J. Cava. Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $\text{Bi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Te}_3$. *Physical Review B*, 81(195203):1–7, 2010.
- [52] T. Sato, Kouji Segawa, K. Kosaka, S. Souma, K. Nakayama, K. Eto, T. Minami, Yoichi Ando, and T. Takahashi. Unexpected mass acquisition of Dirac fermions at the quantum phase transition of a topological insulator. *Nature Physics*, 7(11):840–844, 2011.
- [53] A. Marcinkova, J. K. Wang, C. Slavonic, Andriy H. Nevidomskyy, K. F. Kelly, Y. Filinchuk, and E. Morosan. Topological metal behavior in GeBi_2Te_4 single crystals. *Physical Review B*, 88:165128, Oct 2013.

- [54] Z. Ren, A. A. Taskin, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. *Physical Review B*, 82(241306):1–4, 2010.
- [55] Y.-S. Fu, T. Hanaguri, S. Yamamoto, K. Igarashi, H. Takagi, and T. Sasagawa. Memory effect in a topological surface state of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. *ACS Nano*, 7(5):4105–4110, 2013. PMID: 23560470.
- [56] C.-K. Lee, C.-M. Cheng, S.-C. Weng, W.-C. Chen, K.-D. Tsuei, S.-H. Yu, M. Chou, C.-W. Chang, L.-W. Tu, H. D. Yang, C. W. Luo, and M. Gospodinov. Robustness of a topologically protected surface state in a $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ single crystal. *Scientific Reports*, 6(36538), 2016.
- [57] K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye, S. V. Eremeev, Yu. M. Koroteev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, S. Hiramoto, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Miyamoto, T. Okuda, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Ueda, and A. Kimura. Experimental verification of PbBi_2Te_4 as a 3d topological insulator. *Physical Review Letters*, 108:206803, 2012.
- [58] D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky, N. P. Ong, A. V. Fedorov, H. Lin, A. Bansil, D. Grauer, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature*, 460(7259):1101–1105, 2009.
- [59] L. Fu and C. L. Kane. Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator. *Physical Review Letters*, 100(9):096407, 2008.
- [60] F. Wilczek. Majorana returns. *Nature Physics*, 5(9):614–618, 2009.
- [61] R. F. Service. Search for Majorana fermions nearing success at last? *Science*, 332(6026):193–195, 2011.

- [62] J. G. Analytis, Y. Chu, J. and Chen, F. Corredor, Z. X. McDonald, R. D. and Shen, and I. R. Fisher. Bulk Fermi surface coexistence with Dirac surface state in Bi_2Se_3 : A comparison of photoemission and Shubnikov-de Haas measurements. *Physical Review B*, 81(20):205407, 2010.
- [63] A. Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospective. *Powder Diffraction*, 20(4):316–326, 2005.
- [64] XPS international web site. Copyright XPS International, LLC, Compiled 17 January 2004, 1997-2007.
- [65] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 192(1-2):55 – 69, 1993.
- [66] S. K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen. Electronic structure and thermoelectric properties of bismuth telluride and bismuth selenide. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(2):461–470, 1997.
- [67] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751–767, 1932.
- [68] Y. Feutelais, B. Legendre, N. Rodier, and V. Agafonov. A study of the phases in the bismuth - tellurium system. *Materials Research Bulletin*, 28(6):591 – 596, 1993.
- [69] V. V. Atuchin, V. A. Golyashov, K. A. Kokh, I. V. Korolkov, A. S. Kozhukhov, V. N. Kruchinin, S. V. Makarenko, L. D. Pokrovsky, I. P. Prosvirin, K. N. Romanyuk, and O. E. Tereshchenko. Formation of inert Bi_2Se_3 (0001) cleaved surface. *Crystal Growth & Design*, 11(12):5507–5514, 2011.
- [70] S. Tougaard. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Encyclopedia of Analytical Science. Academic Press, 2nd edition, 2005.

- [71] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, 2nd edition, 1995.
- [72] C. Xiao, X. Qin, J. Zhang, R. An, J. Xu, K. Li, B. Cao, J. Yang, B. Ye, and Y. Xie. High thermoelectric and reversible $p - n - p$ conduction type switching integrated in dimetal chalcogenide. *Journal of the American Chemical Society*, 134(44):18460–18466, 2012.
- [73] H. Xu, G. Chen, R. Jin, D. Chen, J. Pei, and Y. Wang. Electrical transport properties of microwave-synthesized $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ nanosheet. *CrystEngComm*, 15(28):5626–5632, 2013.
- [74] N. Pauly, S. Tougaard, and F. Yubero. Determination of the Cu $2p$ primary excitation spectra for Cu, Cu_2O and CuO. *Surface Science*, 620:17 – 22, 2014.
- [75] R. P. Vasquez. CuO by XPS. *Surface Science Spectra*, 5(4):262–266, 1998.
- [76] R. P. Vasquez. Cu_2O by XPS. *Surface Science Spectra*, 5(4):257–261, 1998.
- [77] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. St. C. Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3):887–898, 2010.
- [78] A. Mekki, D. Holland, and C.F. McConville. X-ray photoelectron spectroscopy study of copper sodium silicate glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 215(2 - 3):271 – 282, 1997.
- [79] M. Kriener, K. Segawa, Z. Ren, S. Sasaki, and Y. Ando. Bulk superconducting phase with a full energy gap in the doped topological insulator $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Physical Review Letters*, 106(12):127004, 2011.
- [80] K. J. Koski, J. J. Cha, B. W. Reed, C. D. Wessells, D. Kong, and Y. Cui. High-density chemical intercalation of zero-valent copper into Bi_2Se_3 nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 134(18):7584–7587, 2012.

-
- [81] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 5(1175-1204), 108.
- [82] G. A. Bain and J. F. Berry. Diamagnetic corrections and Pascal's constants. *Journal of Chemical Education*, 85(4):532–536, 2008.
- [83] S. Sasaki, M. Kriener, K. Segawa, K. Yada, Y. Tanaka, M. Sato, and Y. Ando. Topological superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Physical Review Letters*, 107(21):217001, 2011.
- [84] J.D. Childs and S.R. Hall. The crystal structure of michenerite, PdBiTe . *Canadian Mineralogist*, 12:61–65, 1973.
- [85] J. Brasier and W. Hume-Rothery. The equilibrium diagram of the system bismuth-palladium. *Journal of the Less Common Metals*, 1(2):157–164, 1959.
- [86] G. R. Miller and C. Y. Li. Evidence for the existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 26(1):173–177, 1965.
- [87] J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, and S. Scherrer. Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride Part I: Experimental characterization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49:1237–1247, 1988.
- [88] F. Hulliger. New compounds with cobaltite structure. *Nature*, 198:382–383, 1963.
- [89] Bhanu Joshi, A. Thamizhavel, and S. Ramakrishnan. Superconductivity in noncentrosymmetric BiPd. *Physical Review B*, 84(6):064518, 2011.
- [90] Z. Sun, M. Enayat, A. Maldonado, C. Lithgow, E. Yelland, D. C. Peets, A. Yaresko, A. P. Schnyder, and P. Wahl. Dirac surface states and nature of superconductivity in noncentrosymmetric BiPd. *Nature Communications*, 6(6633):1–6, 2015.

-
- [91] F. Hulliger and J. Mueller. Superconductivity and semiconductivity in cobaltite- and pyrite-type compounds. *Physics Letters*, 5(4):226–227, 1963.
- [92] F. Hulliger. Crystal structure and electrical properties of some cobalt-group chalcogenides. *Nature*, 204:644–646, 1964.
- [93] J. Boxus and J. P. Issi. Giant negative phonon drag thermopower in pure bismuth. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 10(15):L397, 1977.
- [94] G. J. Snyder and E. S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7(2):105–114, 2008.
- [95] D. A. Wright. Thermoelectric properties of bismuth telluride and its alloys. *Nature*, 181(4612):834–834, 1958.
- [96] P. Bayliss. Revised unit cell dimensions, space group, and chemical formula of some metallic minerals. *Canadian Mineralogist*, 28:751–755, 1990.