

# Propiedades fotoconductoras de monocristales y láminas delgadas de $\text{SrTiO}_3$

Tesis de grado - Licenciado en Física

**Nicolás Bachi**

Tesista

Dr. Germán Bridoux

Director

Dra. Silvia Pérez

Co-director

Laboratorio de Física del Sólido  
Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología  
Universidad Nacional de Tucumán

Marzo de 2017



# Resumen

A temperatura ambiente, el titanato de estroncio  $\text{SrTiO}_3$  es un aislante con un gap indirecto de  $3,2 - 3,27$  eV y otro directo de  $\sim 3,7$  eV. En los últimos años, el interés en este material se acrecentó con el descubrimiento de un gas de electrones bidimensional de alta movilidad en la interfaz formada entre  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$ ; como así también, por la presencia de fotoconductividad persistente a temperatura ambiente en monocristales de  $\text{SrTiO}_3$ .

Por otro lado, se sabe que el  $\text{SrTiO}_3$  puede ser dopado tipo  $n$  generando vacancias de oxígeno mediante un simple tratamiento térmico en vacío. En consecuencia, es posible aumentar su densidad de portadores en varios órdenes de magnitud; incluso alcanzar un estado metálico. Siguiendo esta técnica, presentamos un estudio sobre las propiedades fotoconductoras en monocristales y láminas delgadas de  $\text{SrTiO}_3$  deficientes en oxígeno.

En el caso de los cristales, hemos encontrado fotoconductividad persistente a temperatura ambiente. Se observa que este efecto disminuye para muestras con resistividades menores, o bien, con densidad de portadores mayores. El análisis de los espectros de fotoconductividad muestra características distintivas relacionadas con el gap del  $\text{SrTiO}_3$ . Por ejemplo, estos espectros presentan un cambio abrupto cuando la energía de la luz incidente es  $\sim 3,2$  eV, es decir, la energía de la transición indirecta. En oscuro, la resistividad de los cristales muestra un comportamiento del tipo semiconductor con la temperatura. Sin embargo, bajo iluminación de  $\sim 3,4$  eV, se observa que la misma presenta una transición metal-aislante alrededor de 85 K. Los espectros de fotoconductividad a bajas temperaturas muestran que el origen de esta transición se debe a un aumento en la eficiencia para promover electrones al mínimo de la BC del gap indirecto.

En la caso de láminas delgadas, se observó la variación de respuesta fotoconductoras al someterlas a diferentes condiciones de presión y temperatura, como así también, para diversos voltaje de excitación. Al igual que en el caso de los cristales, los espectros de fotoconductividad de las láminas muestran un crecimiento pronunciado de la conductividad alrededor de 3,2 eV. Esta característica se presenta con independencia del campo eléctrico aplicado y de las condiciones de presión y temperatura. Sin embargo, el resto del espectro se ve alterado en condiciones de vacío, corriendo, hacia energías menores, el máximo de conductividad al aumentar el voltaje de excitación. La variación con el tiempo de la respuesta fotoconductoras con luz de  $\sim 3,7$  eV confirma una pérdida de eficiencia de la transición directa. Esta habilidad para controlar la respuesta fotoconductoras a través de parámetros externos se explica mediante un modelo que considera la deformación de bandas de energías generadas por las vacancias de oxígeno en la superficie de la película delgada.





# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Hipótesis y objetivos . . . . .	1
1.2. Estructura cristalina y electrónica . . . . .	2
1.3. Band bending . . . . .	3
1.4. Propiedades de transporte eléctrico . . . . .	6
<b>2. Procedimientos experimentales</b>	<b>9</b>
2.1. Deposición por láser pulsado (PLD) . . . . .	9
2.1.1. Características generales . . . . .	9
2.1.2. Procesos del PLD . . . . .	10
2.1.3. Componentes del sistema . . . . .	12
2.2. Mediciones de transporte eléctrico . . . . .	13
2.2.1. Contactos eléctricos . . . . .	13
2.2.2. Lámpara de xenón y monocromador . . . . .	14
2.2.3. Sistema criogénico, control de temperatura y sistema de vacío . . . . .	14
2.3. Equipamiento auxiliar . . . . .	15
2.3.1. Microscopio óptico . . . . .	15
2.3.2. Microscopio electrónico . . . . .	16
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>19</b>
3.1. Caracterización morfológica . . . . .	19
3.2. Caracterización eléctrica . . . . .	20
3.2.1. Monocristales reducidos de SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	20
3.2.2. Lámina delgada de SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	26
<b>4. Conclusiones</b>	<b>33</b>



# Capítulo 1

## Introducción

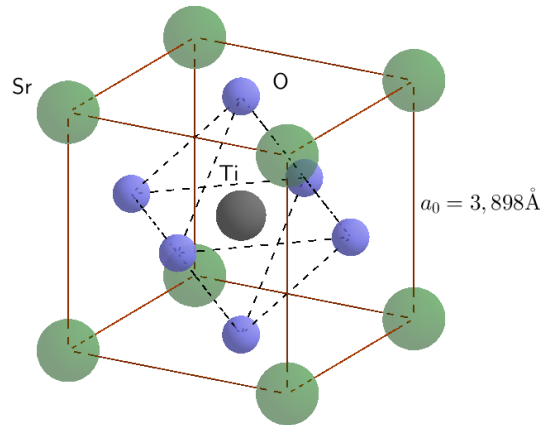
*En este capítulo se describen las motivaciones existentes para el estudio de las propiedades fotoconductoras de monocristales y láminas delgadas de  $\text{SrTiO}_3$ . Posteriormente, se estudiarán las estructuras cristalina y de bandas de dicho material. Finalmente, repasaremos los conceptos de band-bending y aquellos que conciernen a las propiedades de transporte eléctrico, herramientas necesarias para el estudio de los capítulos siguientes.*

### 1.1. Hipótesis y objetivos

Se ha descubierto que las películas delgadas de compuestos óxidos poseen funcionalidades interesantes para el campo de la electrónica, conocido también como "electrónica de óxidos". Este nuevo campo es una alternativa prometedora a la tecnología convencional de semiconductores basada en silicio [1, 2]. El titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ), por su excelente capacidad para el crecimiento epitaxial de una gran cantidad de semiconductores óxidos, surge como un candidato natural a reemplazar al silicio [1, 3]. Además de esta ventaja, el  $\text{SrTiO}_3$  posee otras propiedades atractivas, como por ser, facilidad para aumentar el número de electrones móviles mediante la generación de vacancias de oxígeno,  $V_O$  [4, 5], y la presencia de fotoconductividad persistente a temperatura ambiente en cristales deficientes en oxígeno [6]. Un fenómeno que ha potenciado el interés en el estudio de láminas delgadas crecidas sobre  $\text{SrTiO}_3$  es el descubrimiento de una gas bidimensional de alta movilidad (2DEG, *two-dimensional electron gas*) en la interfaz formada entre una lámina delgada del aluminato de lantano ( $\text{LaAlO}_3$ ) y un sustrato monocristalino de  $\text{SrTiO}_3$  [7]. Este gas 2D de electrones se está estudiando para el desarrollo de nuevos tipos de transistores, o bien, como base para dispositivos de almacenamiento de gran cantidad de datos [3].

Por otra parte, algunos descubrimientos recientes han demostrado la naturaleza compleja que existe sobre la superficie expuesta del  $\text{SrTiO}_3$ , donde se aloja un gas o líquido 2D de electrones [8, 9, 10]. Las propiedades de esta superficie pueden ser modificadas por la presencia de oxígeno adsorbido [11] o, como en el caso de cristales, por la generación de  $V_O$  [10, 12]; éstas últimas tienden a acumularse en la superficie, pronunciando de esta manera la curvatura de las bandas de energía (*band-bending*, sección 1.3) [10].

Las  $V_O$  en  $\text{SrTiO}_3$  se generan fácilmente mediante un tratamiento térmico en vacío [5]. El fenómeno de fotoconductividad persistente ha demostrado ser muy sensible a la presencia de niveles profundos dentro del *gap* generados por estas vacancias [6]. Por medio de esta propiedad y de la relevancia que tienen los niveles de defectos de las  $V_O$  dentro del *gap* en las propiedades ópticas y optoelectrónicas de los semiconductores óxidos, presentamos un estudio de la fotoconductividad en monocristales de  $\text{SrTiO}_3$  deficientes en oxígeno. En el



**Figura 1.1:** A temperatura ambiente el  $\text{SrTiO}_3$  posee una estructura cúbica simple con parámetro de red  $a_0 = 3,898 \text{ \AA}$ . Los átomos de Sr se acomodan en las esquinas del cubo y los de Ti en el centro de éste, siendo rodeado por un octaedro formado por 6 átomos de O.

caso de láminas delgadas, se espera que los efectos superficiales se vuelvan más pronunciados y sensibles a perturbaciones externas. En este sentido, fabricamos películas delgadas de  $\text{SrTiO}_3$  deficientes en oxígeno para estudiar la respuesta de sus propiedades fotoconductoras a parámetros externos como el voltaje de excitación, las condiciones ambientales y/o la temperatura.

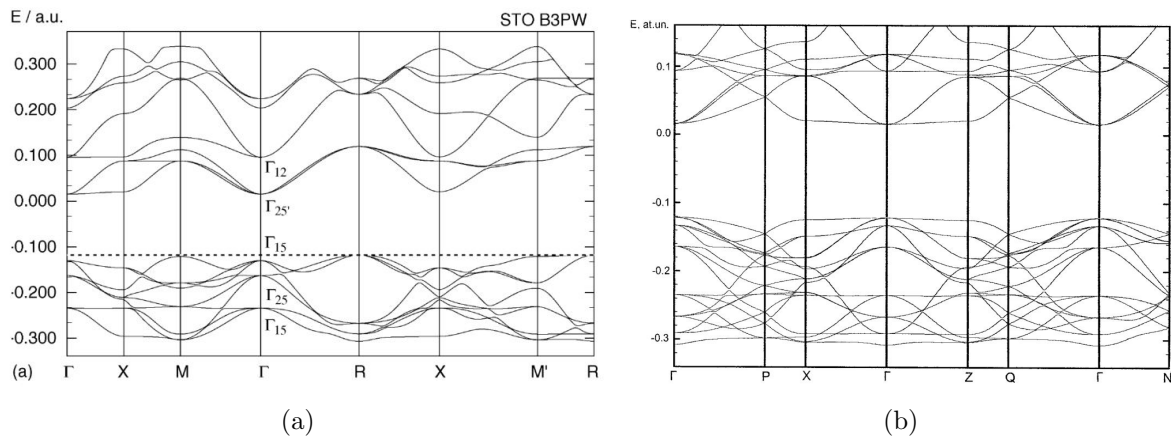
## 1.2. Estructura cristalina y electrónica

Diversos investigadores coinciden en que  $\text{SrTiO}_3$  posee una estructura cristalina sencilla e ideal para el estudio de los óxidos de metales de transición, ofreciendo un punto de partida natural para la investigación de estos materiales.

En estos óxidos metálicos los electrones  $s$  del metal de transición son transferidos a los iones de oxígeno, y los electrones  $d$  remanentes fuertemente correlacionados determinan sus propiedades físicas tales como transporte electrónico, magnetismo, respuesta óptica, conductividad térmica y superconductividad. Una estructura cristalina representativa de estos óxidos es la denominada perovskita, donde el ion metálico está rodeado por seis átomos de oxígeno, los cuales producen un campo cristalino sobre dicho ion con simetría cúbica [1].

A temperatura ambiente  $\text{SrTiO}_3$  presenta una estructura perovskita cúbica simple con cinco átomos por celda unitaria ( $O_h^1$ ), con parámetro de red  $a_0 = 3,898 \text{ \AA}$ . Presenta una coordinación oxígeno-titanio típica de varios óxidos metálicos de transición [13]. Los iones de  $\text{Sr}^{2+}$  se ubican en las esquinas del cubo y los iones de  $\text{O}^{2-}$  en el centro de sus caras, rodeando al ion de  $\text{Ti}^{4+}$  en el centro del cubo (octaedro  $\text{TiO}_6$ ). Los iones de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  presentan simetría cúbica, no así los iones de  $\text{O}^{2-}$  [14] (figura 1.1).

Se ha reportado una transición de fase estructural alrededor de los 105 K, de la fase cúbica a tetragonal ( $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18}$ ) [15, 16]. Esta fase presenta una red tetragonal centrada en el cuerpo con una inclinación de los octaedros de  $\text{TiO}_6$  a lo largo de uno de los ejes cristalinos, donde octaedros adyacentes se inclinan en direcciones opuestas. Esta rotación corresponde a una transición de fase de segundo orden. Dichos cambios estructurales se caracterizan por los parámetros,  $c/a = 1,00056$  y  $\alpha = 2,1^\circ$  [17]; donde  $c/a$  es una medida de la distorsión tetragonal y  $\alpha$  es el ángulo de rotación de los octaedros de  $\text{TiO}_6$  alrededor de un eje cristalino.



**Figura 1.2:** (a) Bandas de energía de la fase cúbica (tomada de S. Piskunov *et al*, Computational Materials Science, **29**, 165 (2004)). (b) Bandas de energía de la fase tetragonal (tomada de E. Heifets *et al*, J. Phys: Condens. Matter., **18**, 4845 (2006)).

Se sabe además que el SrTiO<sub>3</sub> posee una transición indirecta de  $\sim 3,2$  eV; la misma involucra ya sea la creación o destrucción de un fonón, con el fin de conservar el momento [18], y, además, una transición directa de  $\sim 3,7$  eV [19]. A partir de estas observaciones experimentales diversos grupos han intentado determinar las estructuras electrónicas del SrTiO<sub>3</sub> para ambas fases cristalinas.

Piskunov *et al* [20] determinaron que el máximo de la banda de valencia (BV) se desplaza del punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin (ZB) al punto R (ver figura 1.2.a. Los orbitales O – 2*p* constituyen la principal contribución a la BV. El mínimo de la banda de conducción (BC) cae en el punto  $\Gamma$ . Éste está formado por los orbitales Ti – 3*d*, siendo la principal contribución de la porción inferior del espectro. Los orbitales Sr – 5*s* contribuyen a las bandas de conducción con energías mayores. Las cargas netas de los iones de Ti y O difieren de la carga iónica de las perovskita ABO<sub>3</sub>: B<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup>. Esto se debe a un gran solapamiento de los orbitales Ti – 3*d* y O – 2*p*, dando lugar a un enlace covalente parcial Ti-O. Por otra parte, los iones de Sr permanecen con carga +2*e* aproximadamente, ya que no hay prácticamente enlace entre los átomos de O y Sr. Observaciones similares se encuentran en los cálculos pioneros realizados por Khan y Leyendeker [21].

Los cálculos en la fase tetragonal (figura 1.2.b), muestran un pliegue de la primera ZB debido a que se duplica la celda primitiva unitaria, produciendo de esta forma la unión de los puntos R y  $\Gamma$  de la estructura cúbica en el punto  $\Gamma$  de la ZB de la fase tetragonal [22]. Esto afectaría a la transición indirecta, convirtiéndose en una directa con la misma energía. Sin embargo, como se comprobará la sección 3.2.1, veremos que este escenario no es posible según nuestros resultados experimentales.

En la tabla 1.1 se resumen los resultados de esta sección.

### 1.3. Band bending

*Band bending* (BB) o curvatura de banda se refiere a los cambios locales en la estructura de bandas de energía de un semiconductor, próxima a una juntura o superficie, producida por una distribución espacial de carga eléctrica, produciendo un desequilibrio localizado en la neutralidad del semiconductor. Prácticamente todos los tipos de interfaces producen un desequilibrio de carga eléctrica, como pueden ser:

**Tabla 1.1:** Parámetros de red de la fase cúbica y tetragonal, determinados experimentalmente y mediante cálculo numérico. Energías de las transiciones indirectas y directas del SrTiO<sub>3</sub>; valores teóricos y experimentales.

		Teórico	Exp.	Gap	Teórico (eV)	Exp. (eV)
Cúbica	$a_0$ (Å)	3,912 [22]	3,898	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3,96 [20]	3,75 - t. directa
				$R \rightarrow \Gamma$	3,63 [20]	3,25 - t. indirecta
Tetragonal	$a$ (Å)	3,910 [22]	3,894	$\Gamma \rightarrow \Gamma$	3,72 [22]	
	$c$ (Å)	3,912 [22]	3,898			
	$\alpha$	1,95° [22]	2,10°			

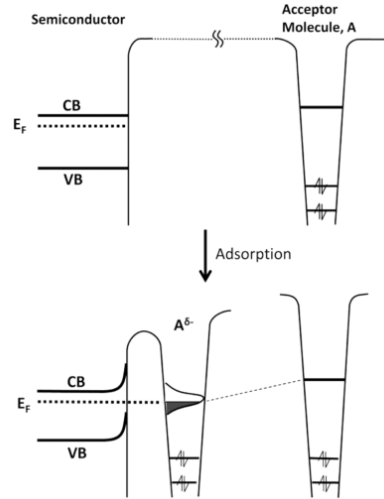
- Homojuntura. Unión de un mismo material semiconductor pero con portadores de diferentes tipos; por ejemplo, una juntura p-n. En este caso existen dopantes que están distribuidos en ambas porciones y son los que producen el desequilibrio de carga.
- Heterojuntura. Unión entre dos semiconductores diferentes. En esta situación existe un cambio abrupto en las bandas de energía al pasar de un material a otro, deformándose.
- Juntura entre un semiconductor y un metal. En este caso existe un flujo de electrones entre dichos materiales de modo tal que los niveles de Fermi del semiconductor y del metal queden alineados.
- Superficie de un semiconductor. En este caso el nivel de vacío (debido al potencial electrostático) está dado por la función de trabajo del material y su nivel de Fermi. Generalmente esto también vale para la juntura entre un semiconductor y un aislante.

Adicionalmente, *un campo eléctrico puede inducir BB* próximo a la superficie del semiconductor. Es decir, si en la proximidad de la superficie del semiconductor, cuya banda podemos considerarla inicialmente plana, se aplica un campo eléctrico, existirá una penetración del mismo debida al apantallamiento insuficiente de los portadores de carga presente. Por ejemplo, si el campo apunta en dirección normal a la superficie y hacia su interior, se produce una acumulación de electrones en ella, deformando de esta manera las bandas de energía hacia abajo.

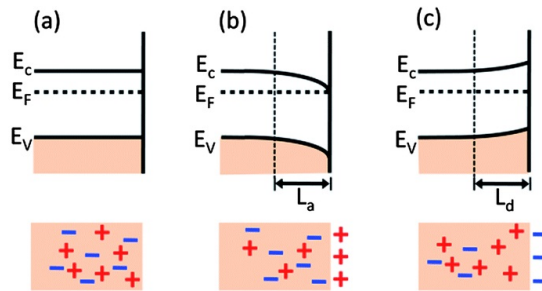
Otra causa, es la existencia de *estados superficiales* [23]. Sobre la superficie de un semiconductor, pueden existir estados superficiales debido a la terminación de la periodicidad de la red cristalina. En este caso, el BB dependerá de si el semiconductor se encuentra dopado y también del tipo de dopaje. Evidentemente, los estados superficiales estarán determinados por la estructura atómica de la superficie del semiconductor. En consecuencia, el BB inducido en un mismo material puede ser diferente para diferentes terminaciones superficiales.

Finalmente, el fenómeno de *adsorción* sobre la superficie de un semiconductor puede inducir BB (figura 1.3) [23]. A medida que las moléculas se aproximan a la superficie, los orbitales moleculares desocupados interactúan con el semiconductor, deformando la banda hacia arriba mientras los orbitales moleculares aceptan electrones de la superficie. Para el caso de moléculas donores, los electrones serán transferidos de la molécula al semiconductor y se producirá una deformación de bandas hacia abajo.

En la figura 1.4 se muestra el BB en la superficie de un semiconductor.  $L_a$  y  $L_b$  son las longitudes de acumulación y reducción, respectivamente. El primer caso tiene lugar cuando se induce BB hacia abajo, esto es, cuando las carga positivas existen en la superficie del semiconductor y las negativas se acumulan en la región próxima a ésta (figura 1.4.b) La condición de BB hacia arriba (figura 1.4.c), se da en el caso contrario.



**Figura 1.3:** Diagrama del fenómeno de adsorción de una molécula aceptora (A) sobre la superficie de un semiconductor tipo  $n$ . (Z. Zhang *et al*, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 2185 (2010)).



**Figura 1.4:** Band bending. Diagrama de niveles de energía en la superficie de un semiconductor tipo  $n$ .

La deformación de las bandas hacia arriba o abajo, según sea el caso, se puede estudiar mediante las ecuaciones de Maxwell. Considere para ello, la ley de Gauss,  $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho/\epsilon_r\epsilon_0$ . Donde,  $\rho$  es la densidad de carga eléctrica presente en la región próxima a la superficie del semiconductor, mientras que  $\epsilon_r$  y  $\epsilon_0$  son la constante dieléctrica relativa del material y la permitividad del vacío, respectivamente. Dado que  $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ , siendo  $\phi$  el potencial eléctrico, tenemos que,

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\epsilon_r\epsilon_0} \quad (1.1)$$

Para encontrar una solución a la ecuación 1.1 se considerará un modelo simplificado. Este considera que la superficie se extiende hasta el infinito de modo que  $\rho$  se distribuye homogéneamente en el planos paralelos a ésta. En consecuencia,  $\phi$  tan solo varía en la dirección normal a la superficie. También supondremos que  $\rho$  es esencialmente constante en la región de acumulación o reducción, e igual a  $eN$ , siendo  $N$  la densidad de portadores en exceso. Luego, la solución de la ecuación 1.1 para este modelo simplificado es,

$$\phi = -\frac{eN}{2\epsilon_r\epsilon_0}(z - L)^2 \quad (1.2)$$

siendo  $z$  la distancia normal a la superficie del semiconductor y  $L = L_{a,b}$ , según fuera el caso. Se observa que  $\phi(0) = -eNL^2/(2\epsilon_r\epsilon_0)$ .

## 1.4. Propiedades de transporte eléctrico

La aplicación de un campo eléctrico o magnético, o de un gradiente térmico a un cristal resulta en una variedad de fenómenos de transporte. Estos fenómenos están asociados con el movimientos de electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia. La ecuación que describe los fenómenos de transporte eléctrico es la ecuación de Boltzmann [24]. Esta ecuación describe la tasa de cambio total de ocupación de los estados permitidos como resultado de campos externos y dispersión de portadores. Diferentes tipos de procesos de dispersión están presentes en un cristal. Si el cambio en energía de un portador después de sufrir una dispersión es tal que  $\Delta\varepsilon < k_B T$ , es posible tratar la solución de la ecuación de Boltzmann en el marco de la *aproximación del tiempo de relajación*  $\langle\tau\rangle$ . En este caso, el tiempo de relajación es un parámetro útil en la descripción de los fenómenos de transporte.

El tiempo de relajación se define como el tiempo promedio en el cual un portador se mueve libremente entre colisiones o eventos de dispersión. En la mayoría de los procesos de dispersión,  $\langle\tau\rangle$  es función de la energía del portador. La dependencia particular de  $\langle\tau\rangle$  con la energía del portador se manifiesta por medio de la dependencia con la temperatura de la movilidad  $\mu$ , definida como la velocidad del portador en la dirección del campo eléctrico por unidad de campo eléctrico.

Cuando los portadores viajan a través de un semiconductor, encuentran varios mecanismos de dispersión que gobiernan la movilidad de éstos. La movilidad está relacionada al tiempo de relajación mediante la expresión,

$$\mu = \frac{e \langle\tau\rangle}{m^*} \quad (1.3)$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva del portador,  $e$  es la carga electrónica y  $\langle\tau\rangle$  se promedia sobre la distribución de energía de dicho portador.

El tiempo de relajación total  $\tau_T$ , cuando existen varios mecanismo de dispersión, está dado por la regla de Matthiessen,

$$\frac{1}{\tau_T} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (1.4)$$

donde  $i$  representa cada proceso de dispersión. En esta expresión se supone que el portador se encuentra bajo la acción de un solo mecanismo de dispersión a la vez. Experimentos de transporte eléctrico en función de la temperatura pueden ser usados para determinar los parámetros fundamentales del material y entender los mecanismos de dispersión de los portadores. El entrapamiento es un proceso fundamental para almacenar energía en la mayoría de los sólidos. Esta energía se debe a la localización espacial de un electrón o hueco excitado, por lo que le esta prohibido moverse libremente a través del cristal sin alguna excitación óptica o térmica. Las regiones del cristal que son capaces de capturar electrones o huecos, y mantenerlos en un volumen restringido, son llamadas trampas. Cuando un electrón o hueco atrapado es liberado, se mueve libremente hasta recombinarse o ser capturado por otra trampa.

Aquellas trampas que se llenaron durante una excitación se vaciarán, al quitar la fuente de excitación, luego de un tiempo dependiente de la sección eficaz y la energía de ionización. Excepto en ciertos semiconductores donde los efectos de entrapamiento pueden ser despreciados, un análisis del crecimiento y decaimiento de la fotoconductividad debe incluir la contribución de las trampas. Si asumimos la hipótesis de que la cantidad de recapturas de portadores libres es despreciable, entonces se esperaría un decaimiento exponencial de la densidad de portadores y por lo tanto de la conductancia.



La probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón escape de una trampa con profundidad  $\varepsilon$  y sección eficaz  $S$  a una temperatura  $T$  es,

$$P = (N_{\text{ef}} S) \nu e^{-\varepsilon/k_B T} \quad (1.5)$$

siendo  $N_{\text{ef}}$  la densidad efectiva de portadores en la BC, y  $\nu$  la frecuencia de escape.

Si despreciamos la posibilidad de recaptura de electrones libres por trampas vacías la tasa de cambio de electrones atrapados durante el decaimiento será,

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t P \quad (1.6)$$

Con solución,

$$n_t = n_{t0} e^{-Pt} \quad (1.7)$$

La fotoconductividad (proporcional a la densidad de portadores) también viene dada por una expresión exponencial. Si varios tipos diferentes de trampas están presentes en el material, con distintas secciones eficaces y energías de ionización, la curva de decaimiento tendrá una dependencia con el tiempo que se puede expresar en la mayoría de los casos como,

$$G = \sum_i G_i e^{-t/\tau_i} \quad (1.8)$$

Por lo tanto la detección de trampas y sus tiempos de relajación característicos pueden ser detectados al medir el decaimiento de conductancia en función del tiempo después de retirar la fuente de excitación.

Cuando un semiconductor se encuentra a bajas temperaturas y existen niveles localizados en el interior del gap, introducidos por defectos, la conducción eléctrica se puede dar a través de otros mecanismos que no sean portadores libre. En la conducción por saltos los electrones capturados en una trampa saltan a otra mediante efecto túnel. La probabilidad de que un electrón salte de una trampa a otra depende de la distancia media entre trampas y de la energía de activación.



## Capítulo 2

# Procedimientos experimentales

*En esta sección se estudiarán las características generales de la deposición por láser pulsado (PLD, pulsed laser deposition), junto con las ventajas que presenta esta técnica. Adicionalmente, se observarán en forma global los procesos que entran en juego y el detalle del equipamiento necesario. Posteriormente, se detallará los instrumentos utilizados en las mediciones de transporte eléctrico y se mencionarán algunos detalles del equipamiento microscópico auxiliar para la caracterización morfológica de las muestras estudiadas.*

### 2.1. Deposición por láser pulsado (PLD)

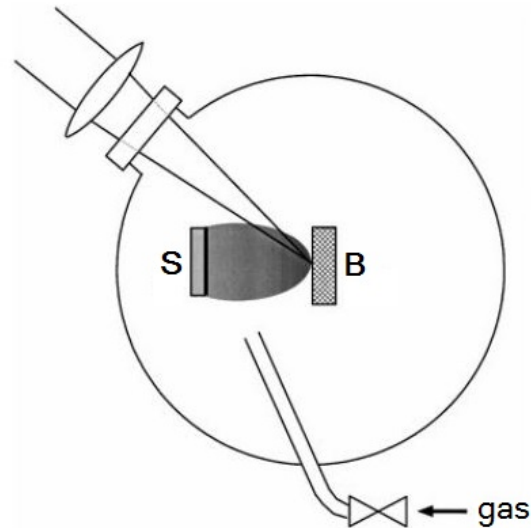
#### 2.1.1. Características generales

Poco después de su incorporación en 1962, se reconoció que los láseres pulsados de gran potencia podrían utilizarse como una herramienta flexible para el estudio de la interacción de campos electromagnéticos intensos con materiales sólidos. Sin embargo, el uso de éstos para llevar a cabo crecimientos de láminas delgadas tuvo que esperar hasta 1987, cuando Dijkkamp *et al* [25] lograron depositar con éxito  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre sustrato monocristalino. A partir de esa fecha esta técnica de crecimiento generó un verdadero interés, produciendo láminas delgadas no sólo de materiales superconductores sino también de una gran variedad de óxidos complejos, incluidos aquellos materiales que no pueden obtenerse de un proceso de equilibrio termodinámico.

La deposición por láser pulsado (PLD, *pulsed laser deposition*) es una técnica de crecimiento en la cual la energía de los pulsos es absorbida por el material de partida mediante procesos electrónico. El principio del PLD se muestra en la figura 2.1. Un pulso láser intenso atraviesa una ventana óptica de una cámara de vacío, enfocándose sobre una superficie sólida o líquida (blanco; en la figura B), donde es parcialmente absorbido. Por encima de cierta densidad de potencia, ocurre una remoción significativa de material del blanco en forma de una pluma luminosa. El umbral de densidad de potencia necesaria para producir tal pluma depende del material del blanco, su morfología, la longitud de onda del pulso láser y su duración. Las especies que conforman la pluma condensan sobre un sustrato (S), donde se desea crecer la película. El proceso de crecimiento puede ser complementado con gases o una fuente de iones pasivos o reactivos, los cuales pueden afectar las especies de la pluma en la fase gaseosa o reaccionar en la superficie del sustrato.

La ablación láser para el crecimiento de láminas delgadas presenta muchas ventajas:

- La fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de alto vacío, lo cual proporciona un mayor grado de flexibilidad en el uso de materiales y arreglos geométricos.



**Figura 2.1:** Principio de funcionamiento de la técnica PLD.

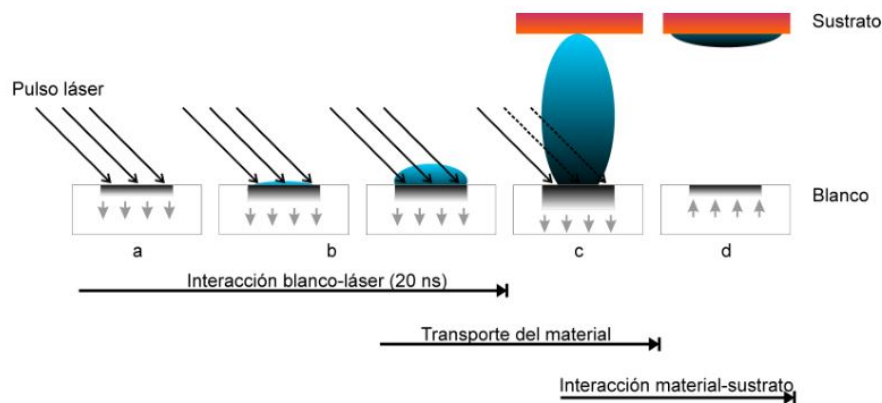
- Posibilita el crecimiento de materiales que no pueden obtenerse mediante procesos de equilibrio termodinámico, incluso de aquellos que posean alta temperatura de fusión, y sobre cualquier sustrato.
- Los depósitos se obtienen con una alta tasa de deposición ( $\sim 0,1 \text{ \AA}/\text{pulso}$ ) que además puede ser controlada fácilmente, con lo cual permite controlar su espesor.
- La cantidad de material fuente evaporada se localiza solo sobre el área definida por el foco láser.
- Alta reproducción estequiométrica de materiales complejos en películas delgadas.
- Las energías cinéticas de las especies ablacionadas cae principalmente en el rango que promueve la movilidad superficial y evita desplazamientos en el volumen del sustrato.
- El material del blanco no requiere procesamiento previo especial.

Aunque presenta inconvenientes técnicos y fundamentales:

- Producción de material expulsado de tamaño macroscópico durante el proceso de ablación.
- Impurezas en el blanco.
- Flujo y distribución angular de la energía de la pluma inhomogénea.
- Los mecanismos dependientes de los parámetros de deposición no se conocen adecuadamente para todos los materiales.

### 2.1.2. Procesos del PLD

El en proceso de fabricación de láminas delgadas pueden diferenciarse básicamente 3 grandes etapas: (i) interacción de la radiación con material del blanco y formación del plasma, (ii) expansión de la pluma de ablación, (iii) interacción de las especies eyectadas con el sustrato y crecimiento laminar, ver figura 2.2. La física de los fenómenos involucrados en cada una de las etapas es de alta complejidad. Explicarlo va más allá de los propósitos de este trabajo; nos limitaremos a una exposición sencilla de cada uno de ellos.



**Figura 2.2:** Esquema de los procesos involucrados en la deposición por láser pulsado. a) Absorción inicial de la radiación y fundición del blanco. b) Formación del plasma. c) Absorción de la energía del pulso láser por parte del plasma y deposición sobre sustrato. d) Solidificación del blanco e interacción depósito sustrato.

### Interacción de la radiación con el blanco y formación de plasma

Como se mencionó, anteriormente, el mecanismo de interacción de la radiación láser con la materia depende de las características del haz láser y del material. Los parámetros del láser son longitud de onda ( $\lambda$ ), intensidad, coherencia temporal y espacial, polarización, ángulo de incidencia y duración del pulso láser ( $\tau$ ). El material se caracteriza por su composición química y microestructura.

La energía electromagnética del pulso láser se absorbe en la superficie del blanco provocando la excitación de estados electrónicos, generando rápidamente ( $\sim 1$  ps) plasmones, electrones libres y excitones (para el caso de blancos no conductores). En esta conversión rápida tiene lugar el calentamiento del sólido, que en el caso de materiales no conductores ocurre dentro de la profundidad de penetración óptica del material  $1/\alpha$ , siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción óptica. De modo que se deposita una gran cantidad de energía en un volumen muy pequeño y durante un tiempo muy corto ( $\sim 10$  ns), elevando la temperatura superficial del blanco, dando lugar a una interfaz sólido-líquido que se mueve hacia su interior.

La absorción electromagnética por parte del material ablacionado da origen a la formación de un plasma, constituido por iones, átomos neutros, particulados e incluso pequeñas gotas eyectadas.

### Expansión de pluma

En la proximidad de la superficie del blanco las especies del plasma colisionan entre sí. A partir de ese punto, la pluma comienza su expansión en la dirección perpendicular a la superficie del blanco con velocidades que superan la barrera del sonido.

La expansión de la pluma es diferente en vacío o en presencia de determinados gases. En vacío, la pluma puede considerarse como una expansión adiabática. Mientras que en presencia de gases, se produce dispersión, se atenúa la pluma y se thermaliza. Además, la dispersión en atmósfera reactiva puede producir clusters y/o moléculas que son esenciales para mantener la estequiometría durante el crecimiento.

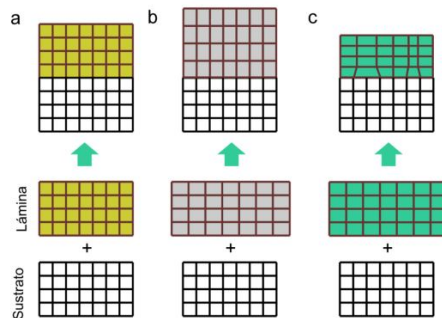
## Crecimiento

Existen varios mecanismos de crecimientos de láminas delgadas sobre sustratos monocristalinos. Tanto la nucleación y como el crecimientos de islas juegan un rol importante en el crecimiento epitaxial de láminas, esto es, en el crecimiento ordenado de un material sobre otro. En estos procesos entran en juego los fenómenos de adsorción y difusión superficial, como también los enlaces químicos.

El crecimiento epitaxial se produce si existen correlación cristalográfica entre el material que se desea crecer y el sustrato. Este tipo de crecimiento se consigue mediante la elección adecuada del sustrato monocristalino y el material a depositar, de manera tal de minimizar la energía de la interfaz aumentando la densidad de enlaces a lo largo de ésta. En consecuencia, el crecimiento epitaxial será energéticamente favorable siempre que el grado de desajuste entre lámina-sustrato no sea demasiado grande, y que no tengan demasiada influencia la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica. Se define grado de desajuste como sigue,

$$\delta = \frac{a_s - a_l}{a_l} \cdot 100 \quad (2.1)$$

siendo  $a_l$  y  $a_s$  los parámetros de red de la lámina y el sustrato, respectivamente, en el plano de la interfaz. Si  $\delta < 0$ , el desajuste se denomina compresivo, esto es las celdas de las láminas son estiradas en la dirección del crecimiento y comprimidas en el plano. Si  $\delta > 0$ , se tiene una deformación expansiva; las celdas se estiran en el plano y se comprimen en la dirección del crecimiento. En general, para obtener un crecimiento epitaxial se requiere que  $\delta < 10\%$ ; para valores mayores se tienen pocos enlaces en la interfaz y el depósito no crece epitaxialmente. Para depósitos tales que no haya desajuste entre lámina y sustrato, el crecimiento se denomina homoepitaxial (figura 2.3.a), mientras que para distintos materiales se denomina heteroepitaxial (figura 2.3.b y c).



**Figura 2.3:** Esquemas de crecimiento epitaxial. Crecimiento a) homoepitaxial, heteroepitaxial b) compresivo y c) expansivo.

### 2.1.3. Componentes del sistema

#### Láser

Láser de Nd:YAG de estado sólido. Los iones de  $\text{Nd}^{3+}$  están presentes como impurezas en el núcleo de YAG (*yttrium aluminum garnet*). Dichos iones son excitados ópticamente a estados superiores mediante una lámpara pulsada. La utilización de dos varillas YAG, en una configuración oscilador/amplificador, permite la obtención de energías de 2J/pulso con un límite de 30Hz como tasa de repetición. La emisión principal de este tipo de láser ocurre en 1064

nm, lejos del rango de trabajo. El uso de cristales no lineales hace que la salida de 1064nm puede ser duplicada en frecuencia dando una salida de 532nm, reducida al 50 % de la potencia inicial. Para producir radiación UV, los 532nm se mezclan con la luz residual de 1064nm, resultando pulsos de 355nm o 266nm con eficiencias de  $\sim 20\%$  y  $15\%$ , respectivamente.

### Sistema óptico

El sistema óptico consta de una lente convergente doble menisco (convexa-cóncava) de cuarzo que permite proyectar los pulsos láser a un sistema de espejos para dirigirlo hacia la cámara de alto vacío atravesando una ventana de cuarzo.

### Cámara de alto vacío

La cámara de alto vacío está construida de acero inoxidable y presenta geometría esférica, con la finalidad de distribuir en forma uniforme el calor a través de su superficie. Posee una ventana óptica por donde ingresan los pulsos del láser y en su interior se encuentran un sistema multiblancos giratorios y un calefactor (en contacto con una platilla donde se coloca el sustrato). El calefactor permite la deposición a altas temperaturas. Además cuenta con diversos puertos para el sistema de vacío e ingresos de gases, y con una ventana de observación.

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica incorporada a bombas turbomoleculares, siendo éstas últimas idóneas para el crecimiento de películas delgadas de gran pureza.

## 2.2. Mediciones de transporte eléctrico

### 2.2.1. Contactos eléctricos

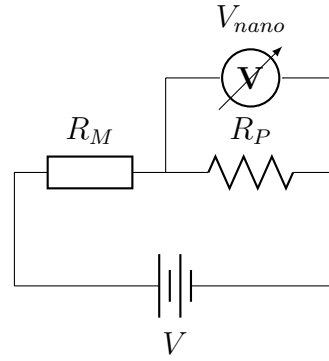
Un contacto eléctrico es una unión entre dos superficies cuyo fin es el de transferir cargas eléctricas a través de ésta. Los contactos eléctricos deben poseer una resistencia suficientemente baja, una impedancia despreciable respecto a la del circuito, presentar carácter óhmico, ser inertes y asegurar una unión mecánica permanente.

Para minimizar la resistencia en una conexión es necesario maximizar el área de contacto entre ambas superficies. Una limpieza adecuada de las muestras garantizaría este requerimiento. Para tal fin se realizaron sobre cada una de las muestras baños sucesivos de alcohol etílico, acetona e isopropanol, cada uno con duración de un minuto.

La conexión entre un metal y un semiconductor genera una barrera de potencial en la interface (*barrera Schottky*). Esta tiene propiedades de rectificación, y en consecuencia, el contacto no presentaría carácter óhmico. Para evitar algún tipo de "ruido" en las mediciones, una posibilidad es trabajar con un metal que minimice este tipo de señal no deseada. El metal que cumple con estas condiciones es el oro, un metal noble. Éste elemento es de gran utilidad ya que su superficie no forma óxido y no reacciona con la mayoría de los productos químicos.

Sobre las muestras se depositaron pistas de oro mediante la técnica de pulverización catódica por bombeo de iones (*sputtering*). Una máscara de aluminio situada por encima de las muestras permite el depósito de estas pistas en zonas deseadas. Finalmente, se repite el proceso de limpieza arriba mencionado.

La muestra con pistas de oro van colocadas en el soporte del sistema criogénico (sección 2.2.3), donde se conecta al sistema de medición mediante hilos de oro. La unión se lleva a cabo con pintura de plata diluida en acetato de butilo. Los alambres de oro se conectan a las terminales de comunicación mediante la aplicación de la misma pintura.



**Figura 2.4:** Configuración utilizada para la medición de resistencia eléctrica de la muestra.

La figura 2.4 corresponde al circuito utilizado en la medición de resistencia eléctrica de la muestra. En éste, la resistencia a mediar  $R_M$  se conecta en serie con una de valor conocido  $R_P$  (resistencia patrón de  $9800\Omega$ ). La intensidad de la corriente que atraviesa la muestra se determina mediante un nanovoltímetro Keithley modelo 182, en paralelo con  $R_P$ . La fuente de alimentación Agilent modelo 6643B es de tensión regulable, con alcance 0 - 100 V y 0 - 1 A. La resistencia  $R_M$  se determina mediante la expresión,

$$R_M = \frac{V - V_{nano}}{V_{nano}/R_P} \quad (2.2)$$

La ventaja de esta configuración es evitar un paralelo entre la muestra y el nanovoltímetro, en especial cuando presentan valores de resistencias comparables.

En el caso de las películas delgadas también se utilizó el método de cuatro puntas. Este presentó resultados similares a los medidos con la primera configuración.

### 2.2.2. Lámpara de xenón y monocromador

La respuesta fotoconductor de las muestras se llevaron con una lámpara de xenón Newport 66921 y un monocromador Newport 74000 en el rango de longitudes de onda de 250 a 650 nm. Este último permite filtrar radiación de longitud de onda deseada proveniente de la fuente.

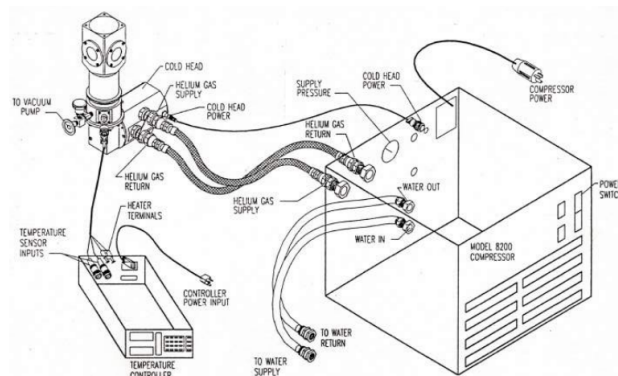
### 2.2.3. Sistema criogénico, control de temperatura y sistema de vacío

El criogenerador básicamente es un sistema de enfriamiento, donde la región que se desea enfriar permanece aislada del medio exterior. El sistema de refrigeración utilizado cuenta con un circuito cerrado de helio (marca Janis modelo CCR-350; figura 2.5). Sus partes constitutivas son:

1. Cabezal. Región donde se efectúa el enfriamiento a temperatura requerida por el usuario. En esta región el helio de alta presión se expande, disminuyendo su temperatura y enfriando la muestra. Posee un sensor de temperatura próximo al lugar al donde se sitúa la muestra. Se precisa de que esta región se encuentra aislada herméticamente. Esto se logra mediante una doble pared de acero inoxidable dentro de la cual se realiza un alto vacío con el objeto de minimizar las pérdidas por convección. La pared interna es un pantalla de radiación que evita las pérdidas de este tipo.



2. Compresor. Es el encargado de realizar el proceso de compresión de helio gaseoso. Puesto que en el mismo existe un aumento de la temperatura el sistema de compresión es refrigerado con aire.
3. Sistema de control de temperatura. Permite fijar o variar de manera controlada la temperatura en el cabezal. Este sistema cuenta con: a) dos sensores de temperatura. Diodos GaAlAs modelo TG-120CU4L. Al producirse un cambio de temperatura, el diodo experimenta una diferencia de potencial. Los sensores están calibrados en un rango de temperatura de 4 a 325 K. Se sitúan en el cabezal del criogenerador próximo a la muestra. b) Calefactor. Consiste en una resistencia de  $25\Omega$  situada en el cabezal. c) Dispositivo electrónico de control de temperatura. Control de temperatura LakeShore modelo 330. Se encarga de variar la potencia del calefactor de manera que la temperatura cambie o queda anclada a determinado valor, con el compresor en funcionamiento. El controlador permite realizar un control de temperatura tipo P (proporcional), PI (proporcional e integral) y PID (proporcional, integral y derivativo). Este dispositivo muestra también en un display el valor de la temperatura en el cabezal.
4. Sistema de vacío. Mediante éste se logra ambientes de baja presión en el interior del cabezal, aislándolo del medio exterior. El sistema de vacío está constituido por una bomba mecánica de vacío medio Speedivac modelo ED-250. Su entrada se conecta al cabezal (recinto a vaciar) y por medio de un cilindro rotatorio con paletas situado en una cámara interna, se aspira el aire del recinto hacia la salida de la bomba a presión atmosférica. Un manómetro Pirani se utiliza para controlar la presión en el interior del cabezal.

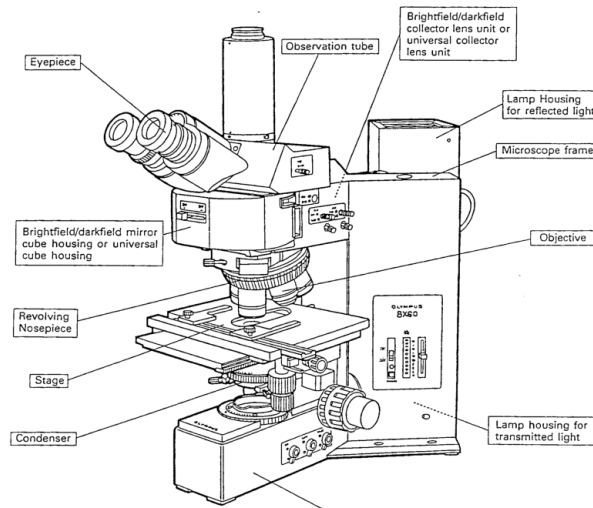


**Figura 2.5:** Componentes del sistema criogénico y sus conexiones.

## 2.3. Equipamiento auxiliar

### 2.3.1. Microscopio óptico

Microscopio metalográfico frontal Olympus BX60M del Laboratorio de Física del Sólido (LAFISO) fig.2.6. Este es un microscopio de reflexión. Básicamente un haz de luz proveniente de la fuente se refleja en un vidrio plano, colocado a  $45^\circ$ , y dirigiéndose hacia la muestra. La radiación reflejada por la misma pasa a través de un sistema de lentes (objetivo), continúa a través de un vidrio plano y luego es amplificada al pasar por un sistema superior de lentes (ocular).



**Figura 2.6:** Componentes del microscopio metalográfico del LAFISO.

Este instrumento, además, cuenta con cinco objetivos de distintos aumentos (5X, 10X, 20X, 50X y 100X). Además el microscopio es trinocular; donde uno de los oculares cuenta con un aumento de 2,5X y está conectado a una cámara de vídeo con conexión a un ordenador que permite almacenar las imágenes.

Con las imágenes obtenidas se determinaron la distancia entre las pistas de oro depositadas sobre las caras planas de la muestra, con el fin de determinar su resistividad.

### 2.3.2. Microscopio electrónico



**Figura 2.7:** Microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 55VP, del Centro Integral de Microscopía Electrónica (CIME).

Microscopio electrónico de barrido Zeiss Supra 55VP, del Centro Integral de Microscopía Electrónica (CIME). El microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características

microestructurales de objetos sólidos. Una de las razones para ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å) y otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, resultado de su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) y la sencilla preparación de las muestras. La técnica ha sido perfeccionada con las facilidades derivadas de la digitalización y tratamiento de las imágenes.

Estos microscopios funcionan con un haz de electrones acelerados por una gran diferencia de potencial. Cuando el haz de electrones tiene una energía suficiente como para arrancar electrones de los átomos de la muestra, estos últimos pueden ser aprovechados para formar una imagen usando el principio de escaneo: los electrones incidentes son enfocados en una pequeña región y utilizando bobinas deflectoras se lo hace barrer sobre una zona de interés. Si se recolecta estos electrones emitidos, y en función de su cantidad, se modula la intensidad de electrones en un tubo de rayos catódicos, se obtiene en una pantalla la imagen correspondiente a la topografía de la superficie.



# Capítulo 3

## Resultados y discusión

*En el presente capítulo se exponen las características morfológicas de los monocristales de SrTiO<sub>3</sub> y láminas delgadas del mismo material. Adicionalmente, presentamos los resultados obtenidos en las mediciones de fotoconductividad y el análisis de los mismos.*

### 3.1. Caracterización morfológica

En este trabajo se utilizaron monocristales comerciales (100) de SrTiO<sub>3</sub>. En primer lugar, se estudiaron las propiedades fotoconductoras de dichos cristales tratados térmicamente en atmósferas reductoras, con una presión base  $10^{-7}$  Torr y temperaturas fijas entre 500 y 800 °C, durante un intervalo de tiempo de 30 min. El objetivo de este tratamiento era generar V<sub>O</sub> de manera tal de dopar estos cristales y, por tanto, aumentar la densidad de portadores [4]. En general, la distancia entre contactos era de < 1 mm, mientras que las pistas de oro tenían un largo promedio de 2,5 mm; el espesor de cada cristal era de 0,5 mm (figura 3.1).

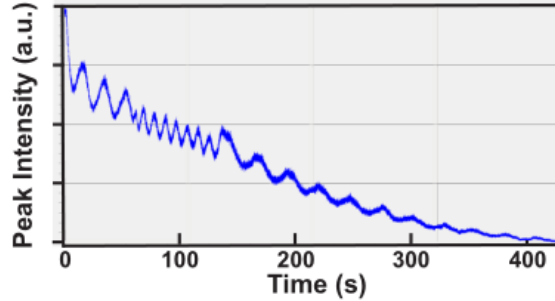
Para crecer láminas delgadas homoepitaxiales, se utilizaron como sustratos, monocristales comerciales (001) de SrTiO<sub>3</sub>, de manera de disminuir al máximo el desajuste. En la figura 3.2 se muestra las oscilaciones típicas de RHEED y la morfología de la película obtenida, notando que la misma presentaba una superficie plana y ausencias de particulados. También se observa que la frecuencia del pulso láser utilizada fue de 2 – 6 Hz.

Cabe destacar que los sustratos, previo al crecimiento, fueron dopados fuertemente alcanzando un estado metálico [5]. Al igual que antes, esto se realizó mediante un tratamiento térmico a 700 °C y a una presión de  $10^{-7}$  Torr, durante un tiempo igual a 30 min. El creci-



**Figura 3.1:** Cristal de SrTiO<sub>3</sub>. Como se observa, las muestras son traslúcidas a la luz visible. Las zonas oscuras corresponden a las pistas depositadas de oro, realizadas en ambas caras planas. Figura tomada con microscopio metalográfico; aumento 12,5X.

miento se llevó a cabo en la cámara de reacciones del sistema PLD, con una temperatura fija de 685 °C y una presión base de  $7 \times 10^{-5}$  Torr. Posteriormente, la lámina crecida fue tratada térmicamente con la misma presión y a 500 °C, durante 30 min. El espesor del film estudiado se encuentra entre los 7 y 9 nm.



**Figura 3.2:** Oscilaciones RHEED de la lámina delgada de SrTiO<sub>3</sub> crecida sobre sustrato metálico del mismo material. Las primeras tres oscilaciones corresponde a una frecuencia de pulso láser de 3 Hz, las siguientes siete, de 6 Hz y las restantes de 2 Hz.

## 3.2. Caracterización eléctrica

### 3.2.1. Monocristales reducidos de SrTiO<sub>3</sub>

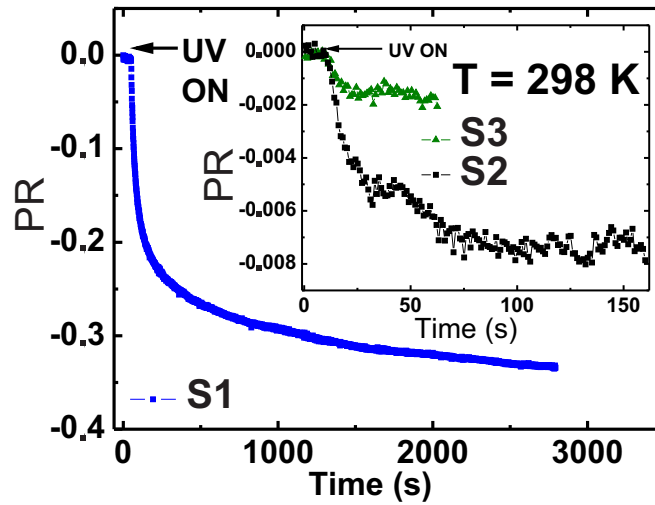
En la tabla 3.1 se resumen las propiedades eléctricas de las muestras monocristalinas estudiadas a temperatura ambiente y en oscuro. Siendo  $n_0$  la densidad de portadores bajo iluminación nula, extraídas de las mediciones de efecto Hall y  $PR_s$  la correspondiente fotoresistividad de saturación definida como,

Muestra	$\rho_{dark}$ ( $\Omega$ cm)	$n_0$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$PR_s$ (%)
S1	$1,7 \times 10^8$	$< 1 \times 10^{11}$	33,0
S2	$1,8 \times 10^6$	$4 \times 10^{11}$	0,8
S3	$8 \times 10^5$	$1 \times 10^{12}$	0,1

**Tabla 3.1:** Propiedades eléctricas a temperatura ambiente de monocristales reducidos de SrTiO<sub>3</sub>.

$$PR = \frac{\rho_s - \rho_{dark}}{\rho_{dark}} \quad (3.1)$$

A temperatura ambiente y con luz de 365 nm, el comportamiento típico de la fotoresistividad para las diferentes muestras se presenta en la figura 3.3. Se observa que la fotoresistencia es mayor cuanto mayor es la resistividad de la muestra, alcanzando un valor de 33% para el cristal con  $\rho_{dark} = 1,7 \times 10^8 \Omega\text{cm}$  (S1). Nuestras observaciones muestran que  $PR$  decrece cuando la densidad de portadores  $n$  aumenta, o bien cuando  $\rho_{dark}$  disminuye. Algunas de las muestras estudiadas, no presentadas aquí, alcanzaron un estado metálico, según su densidad de portadores [5]. Para las mismas no se observó respuesta fotoconductoras apreciable dentro de nuestras incertezas experimentales.



**Figura 3.3:** Fotoresistividad en función del tiempo a temperatura ambiente para la muestra S1 (línea azul). La longitud de onda de la luz incidente fue  $\lambda = 365\text{nm}$  ( $\sim 3,4\text{eV}$ ). La gráfica también muestra (ver inset) la fotoresistividad para las muestras S2 y S3 a temperatura ambiente.

La disminución de la fotoresistencia cuando la densidad de portadores aumenta puede explicarse suponiendo que la fotocorriente, definida como,

$$PC = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (3.2)$$

es proporcional a  $\Delta n/n_0$ , donde  $n_0$  es la densidad de portadores bajo iluminación nula y  $\Delta n$  es el número portadores fotogenerados. Bajo este supuesto y considerando que  $\Delta n$  es la misma para ambas muestras, tenemos que  $PC_{S2}/PC_{S3} \propto n_{0S3}/n_{0S2} = 2,5$ . La razón entre

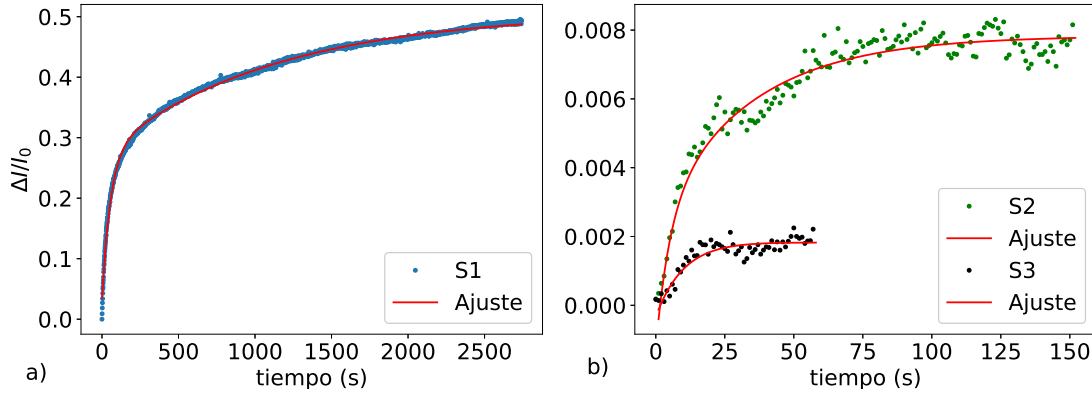
$$\left[ \frac{PC_{S2}}{PC_{S3}} \right]_{\text{medida}} = \frac{7,6 \times 10^{-3}}{1,77 \times 10^{-3}} \simeq 4$$

según se puede observar de la figura 3.4.b. Este valor supera ligeramente al estimado en base a nuestras suposiciones.

Por otra parte, se estudiaron los tiempos de recuperación de las muestras una vez retirada la luz. Estos estudios se observan mediante las curvas decaimiento de la corriente eléctrica a temperatura ambiente (ver figura 3.5). En primer lugar, puede notarse que mayores tiempos de relajación  $\tau_i$  se obtienen para cristales con mayores fotocorrientes. Esto concuerda con la proporcionalidad entre  $PC$  y  $\tau$  en un semiconductor con propiedades fotoconductoras [24]. Por otra parte, los resultados se pueden describir adecuadamente mediante dos parámetros característicos, denominados tiempos de relajación,  $\tau_i$ ,  $i = 1, 2$  [24, 26]. Estos parámetros se resumen en la tabla 3.2. Se observa que para cada una de las muestras, la razón  $\tau_2/\tau_1$  permanece aproximadamente igual.

Se sabe que estos tiempos de relajación involucran diversos centros de atrapamiento [24], los cuales desarrollan un papel importante en las curvas de decaimiento de la fotocorriente. La localización de estos niveles de defectos relativos al mínimos de la banda de conducción (BC) puede estimarse mediante la ecuación,

$$E_t \simeq k_B T \ln(\nu\tau) \quad (3.3)$$



**Figura 3.4:** Fotocorriente en función del tiempo con aplicación de luz de longitud de onda  $\lambda = 365\text{nm}$  ( $\sim 3,4\text{eV}$ ) a temperatura ambiente. a) Para la muestra S1. b) Para las muestras S2 (verde) y S3 (negro). Los resultados fueron ajustados para todos los casos con una suma de dos funciones exponenciales (líneas rojas). Los parámetros de ajuste se muestran en la tabla 3.2.

donde  $E_t$  es la energía del nivel de defecto con respecto al mínimo de la BC,  $\nu$  la frecuencia de escape del centro de atrapamiento correspondiente a dicho nivel. Utilizando los tiempos de relajación obtenidos y una frecuencia de escape de  $\nu = 5 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$ , tenemos que

$$E_t \sim 0,76 - 0,90\text{eV}$$

por debajo de la BC.

Algunos trabajos teóricos [27] proponen que esos niveles se originan por las vacancias de oxígeno  $V_{\text{O}}$ . Existen evidencias experimentales de estados intermedios a  $\sim 1\text{eV}$  por debajo del mínimo de BC [28]. Por otra parte, según cálculos teóricos [29], un defecto más complejo basados en pares de vacancias Ti-O,  $V_{\text{Ti-O}}$ , las cuales tienen una energía de formación muy baja en cristales de  $\text{SrTiO}_3$  reducidos, pueden también generar niveles profundos, los cuales son muy eficientes como centros de atrapamientos, como se confirma por espectroscopia de aniquilación de positrones [6].

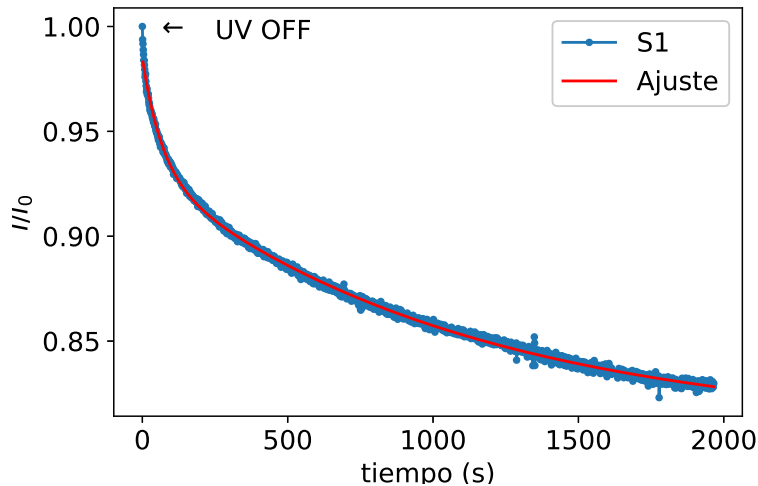
A partir de esta discusión, podemos suponer que  $V_{\text{Ti}}$  preestablecidas producen centros de atrapamientos cuando se combinan con una concentración moderada de  $V_{\text{O}}$  [6], resultando en tiempos de relajación mayores, como es el caso de la muestra S1. En la medida que la concentración de  $V_{\text{O}}$  superan a la de Ti, las trampas producidas por las  $V_{\text{Ti-O}}$ , con estados de carga  $-2$ , son de algún modo apantalladas por la carga  $+2$  de  $V_{\text{O}}$ , disminuyendo de esta forma el efecto de atrapamiento y, en consecuencia, el tiempo de relajación, como en los casos de las muestras S2 y S3.

Por otra parte, en semejanza con otros semiconductores con transiciones indirectas, la

Muestra	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_1/\tau_2$
S1	60	1100	$\sim 18$
S2	10	200	20
S3	3	40	$\sim 13$

**Tabla 3.2:** Parámetros de ajustes de las curvas de decaimiento exponencial. Se observa que la razón entre ambos parámetros permanece aproximadamente igual en todos los casos.





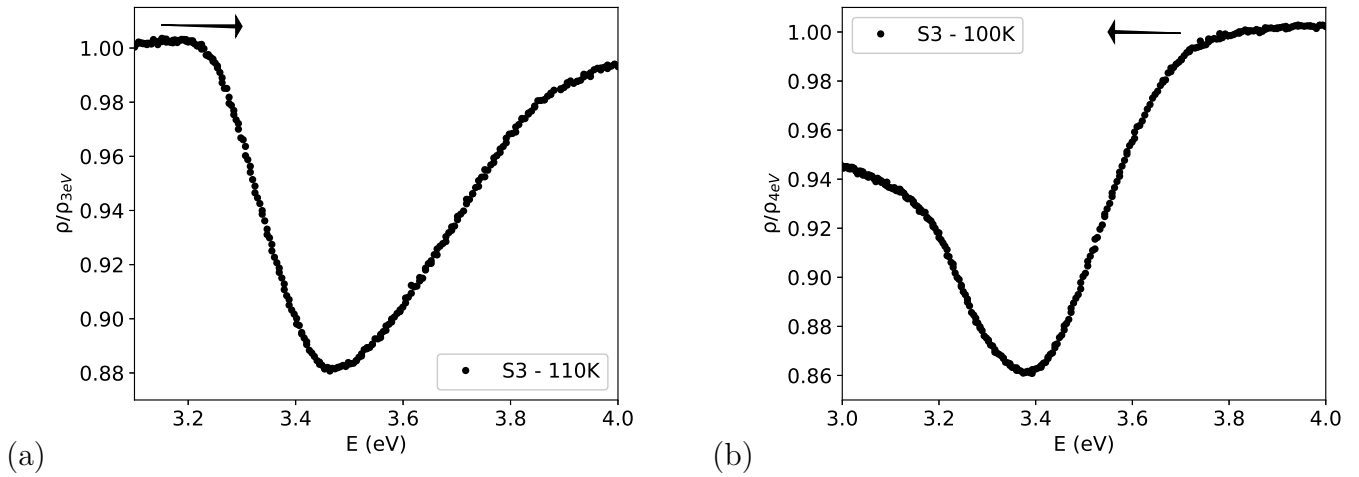
**Figura 3.5:** Evolución de la corriente eléctrica en la muestra S1 una vez que se retirada la fuente de luz y a temperatura ambiente. Además, se observa la curva de ajuste, que al igual que las curvas de fotocorriente, se utilizó una suma de dos funciones exponenciales.

respuesta temporal lenta  $\tau_2$ , se puede atribuir a una transición indirecta asistida por un fonón [30], mientras que la respuesta rápida  $\tau_1$  podría ser causada por una transición directa. Si cada uno de estos tiempos de relajación son afectados por las mismas trampas con niveles profundos, la razón  $\tau_2/\tau_1$  debería permanecer inalterable en cristales con propiedades fotoconductoras, lo cual estaría de acuerdo con nuestras observaciones.

El estudio de los espectros de fotoresistividad puede arrojar mayores precisiones a la descripción anterior. En los espectros de las figuras 3.6 se observa la variación en la resistividad normalizada a 3.0 eV (fig. 3.6.a) y a 4.9 eV (fig. 3.6.b) de la muestra S3 a  $T = 110$  K. Este comportamiento resulta ser representativo de los restantes cristales en el rango entre 85 K y 300 K. Las velocidades de los barridos realizados fueron de 0,1 – 0,5 nm/s. En cualquier caso se observaron comportamientos similares. Dentro de estas observaciones, diferenciaremos entre barridos en energías crecientes (3.6.a), o equivalentemente, en longitudes de onda, de largas a cortas, de la luz incidente, y barridos en energías decrecientes (3.6.b).

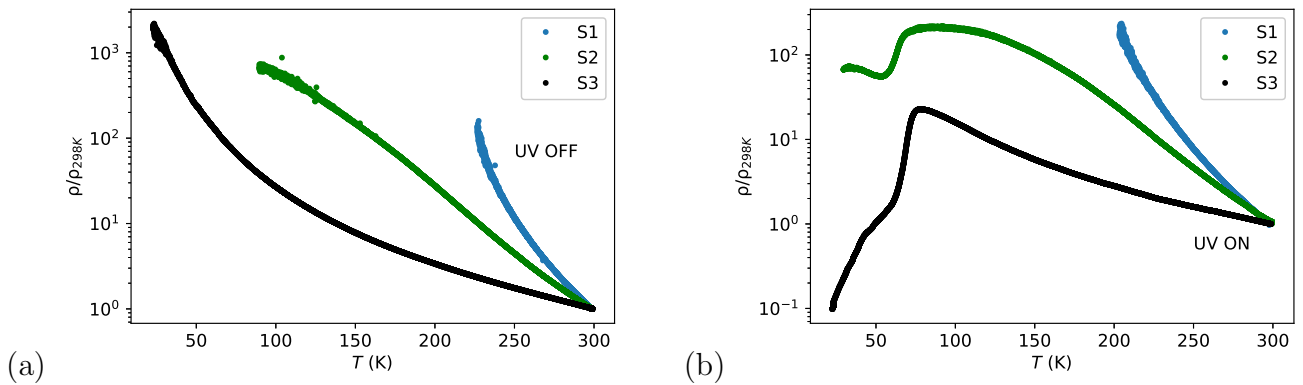
En el primer caso (figura 3.6.a), se observa que para  $E < 3,25$  eV (energía de la transición indirecta del SrTiO<sub>3</sub>), la resistividad permanece constante. Esto se debe a la ausencia de estados eficientes con energías necesarias para promover significativamente electrones al mínimo de BC. Sin embargo, cuando se alcanza la energía de la transición indirecta, se observa claramente una caída abrupta en la resistividad. La posición correspondiente a dicha caída se encuentra en  $(3,25 \pm 0,02)$  eV. Si se aumenta la energía a valores por encima de una transición eficiente, la tasa de recombinación se vuelve dominante, un mínimo se alcanza alrededor de los 3,40 eV y eventualmente la resistividad comienza a crecer.

En los barridos en energías decrecientes (figura 3.6.b), se puede notar que la resistividad disminuye con la energía, lo cual está de acuerdo con el régimen de altas energías del primer espectro. Se alcanza un mínimo en  $(3,40 \pm 0,02)$  eV. Si la energía decrece a partir de este valor, la tasa de recombinación comienza a dominar y la resistividad aumenta. En esta situación, la eficiencia de 3,25 eV del gap indirecto para generar foto-electrones es bastante baja y no puede evitar el aumento en la resistividad de la muestra. La observación de un mínimo en 3,40 eV, podría estar relacionado con una transición directa ( $X_{5'} \rightarrow X_3$ ) de acuerdo con los experimentos de absorción óptica [18].



**Figura 3.6:** Variación de la resistividad con respecto a la energía de la luz incidente. (a) Espectro de fotoresistividad correspondiente a la muestra S3, a 110 K. El barrido se realiza aumentando la energía de los fotones incidentes. Se observa, una caída abrupta de la resistividad en  $(3,25 \pm 0,02)$  eV, y un mínimo  $\sim 3,40$  eV. (b) En este caso, el barrido se realiza disminuyendo la energía de la radiación incidente. Se puede visualizar claramente un mínimo se alcanza en  $(3,40 \pm 0,02)$  eV.

El estudio de la resistividad eléctrica a bajas temperaturas arroja algunos resultados interesantes. En primer lugar, destacamos que la resistividad de las diferentes muestras presenta un comportamiento del tipo semiconductor cuando se disminuye la temperatura desde ambiente a 30 K, y sin aplicación de luz (ver fig. 3.7.a).



**Figura 3.7:** (a) Resistividad como función de la temperatura sin iluminación. Todas las muestras presentan un comportamiento con la temperatura tipo semiconductor. (b) Resistividad en función de  $T$  bajo iluminación con  $\lambda = 365$  nm. Las muestras S2 y S3 presentan una transición metal-aislante  $\sim 85$  K.

En el rango de temperaturas entre 200 y 300 K, las curvas pueden ser ajustadas a una expresión del tipo  $\rho \propto e^{\varepsilon/k_B T}$ , donde  $\varepsilon$  es la diferencia de energías entre los niveles donores creados por  $V_O$  y el mínimo de la BC. Para las diferentes muestras los valores de  $\varepsilon$  se resumen en la tabla 3.3. Se observa claramente que al aumentar la concentración de  $V_O$ , los valores de  $\varepsilon$  disminuye. En consecuencia, los niveles donores se encuentran más próximos al mínimo de la BC. Si consideramos que la sección eficaz de captura de estos defectos,  $S(= \pi r^2)$ , puede

Muestra	$\varepsilon$ (meV)	$\tau_2$ (s)	$E_t$ (meV) (ec. 3.3)	$S_{V_O}/S_{V_{Ti-O}}$
S1	$\simeq 300$	1100	$\sim 910$	$\sim 9$
S2	$\simeq 200$	200	$\sim 860$	$\sim 19$
S3	$\simeq 60$	40	$\sim 820$	$\sim 190$

**Tabla 3.3:** Valores de energías entre niveles donores y el mínimo de la BC, debido a las  $V_O$ , y comparación entre las secciones eficaces producidas por dichos niveles y por los niveles profundos debido a las  $V_{Ti-O}$ .

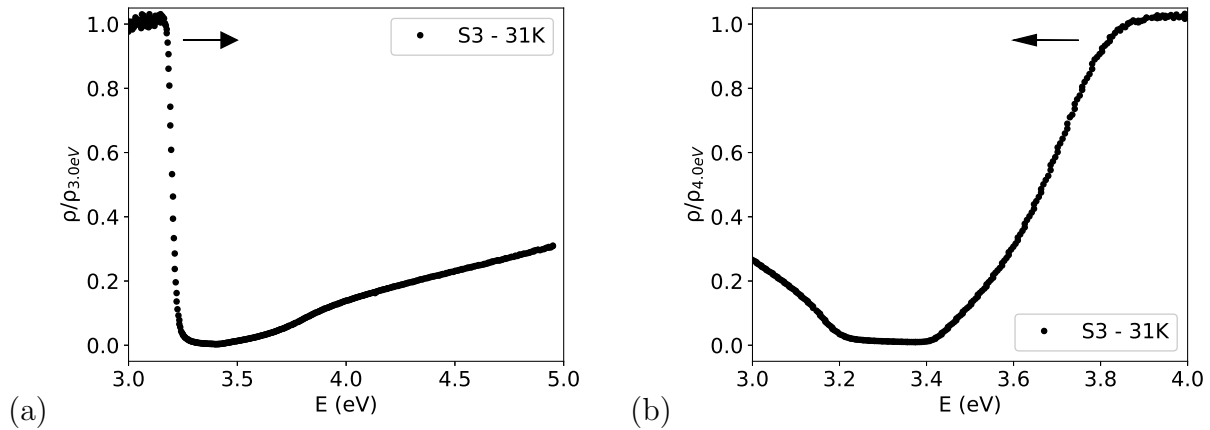
expresarse en términos de la energía coulombiana,

$$\varepsilon = \frac{e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 r^2} \quad (3.4)$$

donde  $\epsilon_r$  es la permitividad eléctrica del  $SrTiO_3$ , es posible, entonces, comparar la sección eficaz de estos niveles donores con la correspondiente sección de los niveles profundos de  $V_{Ti-O}$ . Esto es,

$$\frac{S_{V_O}}{S_{V_{Ti-O}}} = \left( \frac{E_t}{\varepsilon} \right)^2 \quad (3.5)$$

En la tabla 3.3 se muestran estimaciones de esta cantidad para las diferentes muestras. Se observa que la sección eficaz de captura debido al exceso de las vacancias de  $V_O$  es por lo menos un orden mayor que la correspondiente a las  $V_{Ti-O}$ , confirmando de esta manera que las primeras son capaces de apantallar las últimas, y disminuyendo de esta forma las capacidades para atrapar portadores al aumentar concentración de  $V_O$ .



**Figura 3.8:** Espectros de fotoresistividad de la muestra S3 a 31K.

Por otra parte, el comportamiento de la resistividad con la temperatura bajo iluminación es notablemente diferente al observado más arriba (ver figura 3.7.b). En las muestras S2 y S3 ocurre una transición metal-aislante inducida por luz  $\sim 85$  K. En el caso de la muestra S1, los valores de resistividad superan el alcance de los instrumentos por debajo de los 200 K. Se observa, además, que por debajo de 85 K, existe una caída en la resistividad de las muestras. Esto puede ser como consecuencia del aumento de la movilidad  $\mu$  de los portadores y/o de un aumento repentino en la promoción de electrones al mínimo de la BC. Si consideramos que la movilidad  $\mu$  en  $SrTiO_3$  aumenta al disminuir la temperatura, mediante una ley de la

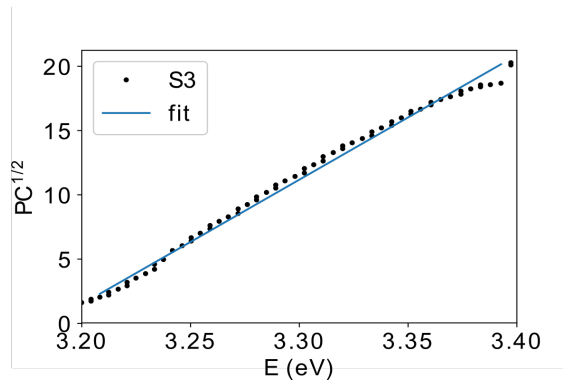
forma  $\mu \propto T^{-2,7}$ , con  $T \gtrsim 150$  K, y que por debajo de ésta,  $\mu$  alcanza un valor de saturación [31], podemos concluir que se da un aumento en la promoción de electrones al mínimo de la BC. Para reforzar esta hipótesis, se realizaron barridos en longitudes de onda para  $T < 85$  K (figura 3.8). El barrido en energías crecientes a  $T = 31$  K muestra una máxima pendiente en  $(3,25 \pm 0,04)$  eV, confirmando que la transición indirecta es aún eficiente para promover electrones al mínimo de la banda de conducción.

Por otra parte, el barrido con energías decrecientes muestra un plateau entre  $(3,25 \pm 0,04)$  eV y  $(3,40 \pm 0,04)$  eV (figura 3.8.b). En consecuencia, la recombinación comienza a ser dominante apenas por debajo de la energía de la transición indirecta. Evidentemente, para bajas temperaturas, esta transición resulta ser un vía más eficiente para promover electrones a la BC.

Ahora, varios experimentos han demostrado la aparición de un fonón óptico a temperaturas por debajo de los 77 K [18, 32], el cual puede ser el responsable de la eficiencia a bajas temperaturas de la transición indirecta. Considerando que  $PC$  es proporcional al coeficiente de absorción [24], encontramos que, para temperaturas por debajo de la transición metal-aislante, un comportamiento lineal entre  $PC^{1/2}$  y la energía de la luz incidente (fig. 3.9). Este es el comportamiento esperado para una transición indirecta. Esto es,

$$PC^{1/2} \propto \alpha^{1/2} = a(E - E_g) \quad (3.6)$$

siendo  $\alpha$  el coeficiente de absorción y  $E_g$  la energía de la transición involucrada. Del ajuste lineal de la fig. 3.9, se extrae un valor de  $E_g = 3,20$  eV.

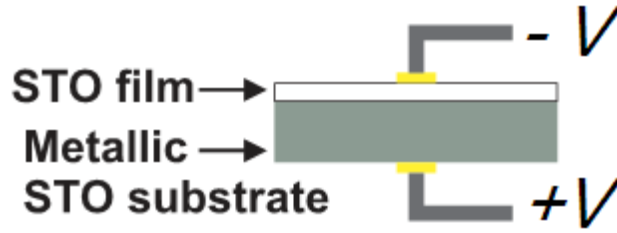


**Figura 3.9:**  $PC^{1/2}$  en función de la energía de la radiación incidente. Se observa que un ajuste lineal es posible en el rango entre 3,2 y 3,4 eV.

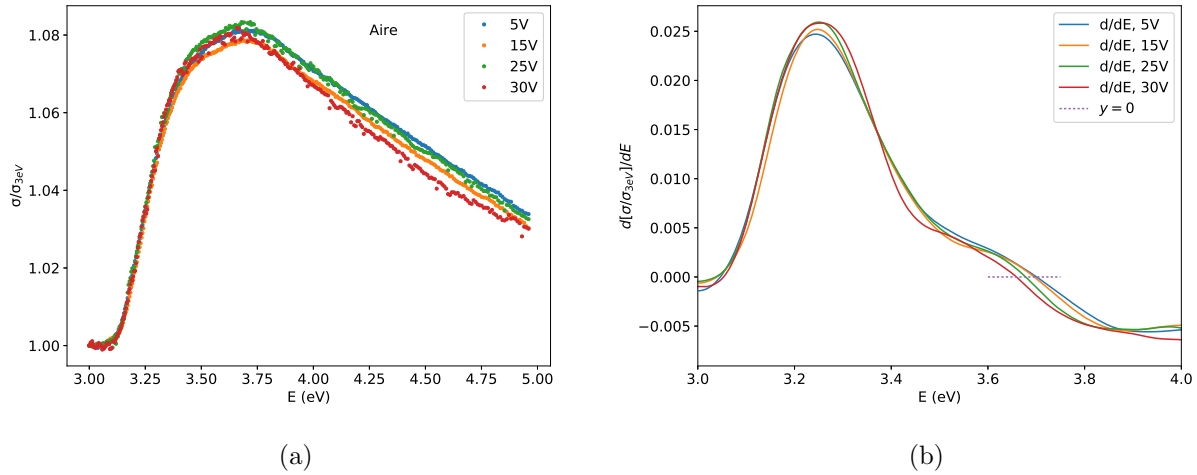
### 3.2.2. Lámina delgada de SrTiO<sub>3</sub>

La resistencia medida sobre la cara de la lámina presenta valores típicos de  $\sim 3 \times 10^4 \Omega$  (esquemas de contactos en la fig. 3.10). La correspondiente resistencia sobre la cara del sustrato es de  $\sim 1,5 \times 10^3 \Omega$ , con un comportamiento del tipo metálico con la temperatura y una respuesta fotoconductoras despreciable. Las mediciones, en general, se realizaron en una configuración perpendicular a la cara de la lámina.

A temperatura y presión ambiente, la respuesta fotoconductoras de la lámina delgada cuando se varía la energía de la luz incidente de menor a mayor se representa en la figura 3.11.a. En este caso la velocidad de barrido fue de 0,5 nm/s. A velocidades de barrido menores se presentan los mismos resultados globales. Como se observa existe un cambio abrupto en la fotoconductividad  $\sim 3,2$  eV, la cual corresponde a una transición indirecta del SrTiO<sub>3</sub>.



**Figura 3.10:** Esquemas de conexión para las medidas de resistencia de las películas delgadas.



**Figura 3.11:** (a) Espectros de fotoconductividad en condiciones de presión y temperatura ambiente. Todas las curvas se encuentran prácticamente solapadas. (b) Derivadas de cada una de las curvas anteriores. Se observa que la máxima pendiente, de cada uno de los espectros, cae en 3,25 eV.

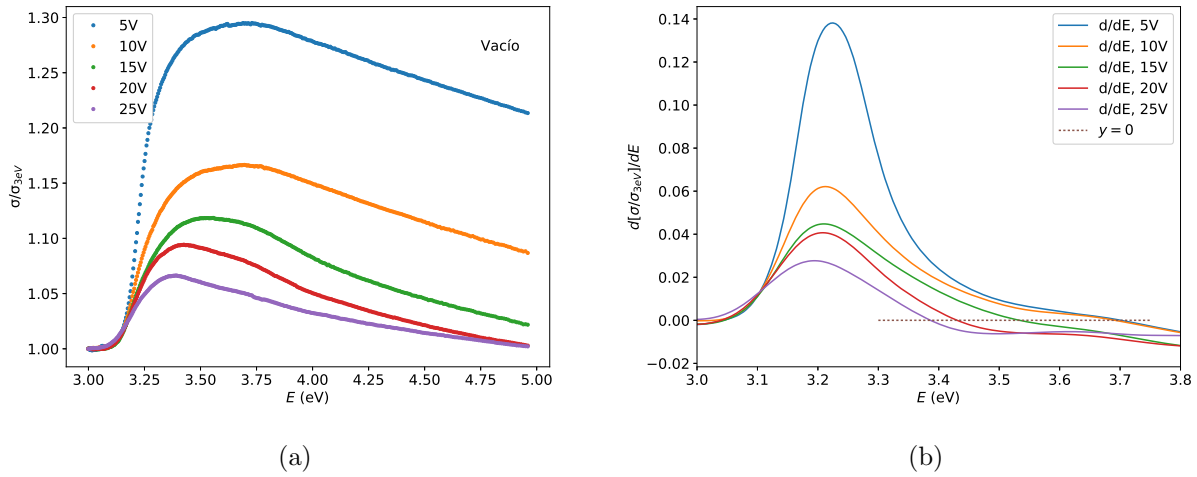
Si la energía se aumenta, se alcanza un máximo de conductividad  $\sim 3,7$  eV (el cual coincide con la transición directa del  $\text{SrTiO}_3$  en estas condiciones), por encima de este valor la fotoconductividad comienza a decrecer debido al hecho de que en este punto la tasa de recombinación sobrepasa la tasa de generación de foto-electrones. Los espectros de fotoconductividad para diferentes voltajes de excitación se mantienen inalterados por la influencia de éstos.

Se repitió este experimento en vacío ( $\sim 10^{-1}$  Torr). Los resultados se resumen en la figura 3.12.a.

Notablemente, muestran que el crecimiento de la fotoconductividad permanece inalterable bajo la influencia del campo eléctrico aplicado, pero por otra parte, el espectro restante es muy sensible a éste, corriéndose hacia energías menores para voltajes aplicados mayores. De hecho, si se extrae la máxima pendiente de cada espectro su posición permanece en  $\sim 3,2$  eV independientemente del campo aplicado (fig. 3.12.b), lo cual es una indicación de que la transición indirecta permanece inalterable a este parámetro externo.

A primera vista, también se puede observar que la fotoconductividad decrece con un aumento del campo eléctrico.

Para un análisis más profundo de la fotoconductividad, se consideró la fotocorriente  $PC$  en el rango de energías donde es más sensible al campo eléctrico. Se estudió la respuesta temporal bajo iluminación, con  $E \sim 3,7$  eV. Los resultados se muestran en la figura 3.13. A primera vista, se puede notar que después de un crecimiento rápido de la fotoconductivi-



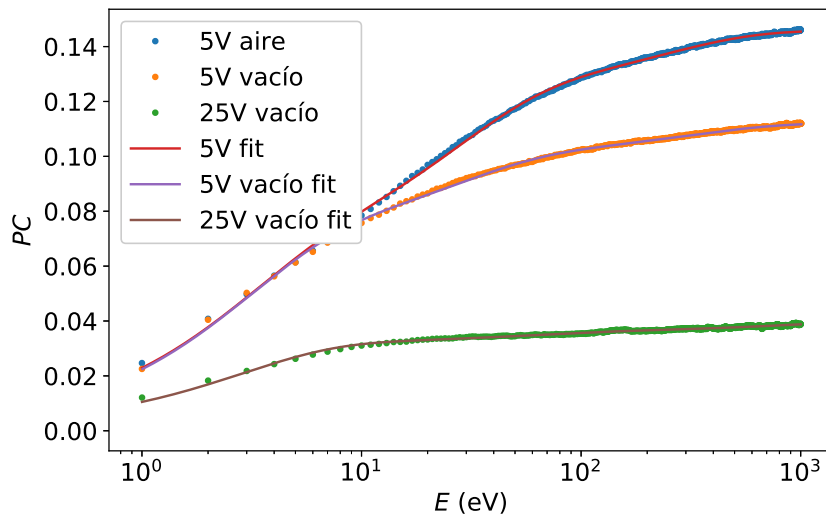
**Figura 3.12:** (a) Espectros de fotoconductividad a temperatura ambiente y en vacío. Se observa una respuesta fotoconductor que difiere para los distintos voltajes. (b) Sin embargo, como puede verse de las derivadas, la pendiente máxima de cada uno de los espectros, cae en 3,25 eV. Por otro lado, se puede notar claramente que los espectros no alcanzan el mismo máximo en todos los casos, corriéndose éste hacia energías menores al aumentar la intensidad del campo eléctrico.

dad, tiende lentamente a saturarse alcanzando un estado estacionario, en el cual existe un balance entre los procesos de foto-generación y recombinación. En aire  $PC$  es mayor que la correspondiente en vacío, mientras que el último caso es menor para campos eléctricos altos, confirmando las observaciones en la figura 3.12.a. El mejor ajuste a estos resultados se alcanzó con la suma de tres funciones exponenciales con tiempo de relajación  $\tau_i$ , donde  $i = 1, 2, 3$  [26]. Mientras los tiempos de respuestas rápidas son  $\tau_1 \sim 3$  s y  $\tau_2 \sim 35$  s para todas las curvas, los de respuestas lentas corresponden a  $\tau_3 \sim 230$  s para la curva en aire,  $\sim 300$  s y  $\sim 950$  s para las curvas en vacío con 5V y 25V, respectivamente.

A fin de explicar las características del comportamiento de la fotoconductividad expuestas, proponemos un modelo donde los efectos superficiales y el band-bending [23] juegan un papel principal en estas láminas delgadas. En este modelo, las vacancias de oxígeno creadas durante la fabricación de las láminas delgadas de  $\text{SrTiO}_3$  [5, 7] y aquellas, después del tratamiento térmico, generan una acumulación de carga positiva próxima a la superficie produciendo BB en condiciones de vacío como se describe en el diagrama de energías de la figura 3.14. De la ecuación 1.2, podemos estimar un valor de  $\phi \simeq 0,5$  eV. Donde  $L \simeq 1-5$  nm [10]. En aire, el oxígeno absorbido en la superficie [33, 34] equilibra el BB producido por las  $V_O$ , solo la transición de banda a banda tiene lugar en todo el espesor de la lámina (proceso etiquetado como 1 en el panel izquierdo de la fig. 3.14). En esta situación, los efectos de la aplicación de campos eléctricos altos son de algún modo bloqueados por las especies adsorbidas permaneciendo inalterados los espectros de fotoconductividad.

En vacío y a campos eléctricos bajos, el escenario es diferente (ver figura 3.14). El BB se recupera; lejos de la superficie, el proceso 1 aún ocurre, sin embargo, en una porción de ancho  $d$  próxima a la superficie este proceso es reemplazado por una transición a un nivel localizado próximo al mínimo de la banda de conducción (proceso 2). En estas condiciones la foto-generación es menos eficiente que el primer caso y en consecuencia, es esperable que la fotoconductividad en aire y a 5V sea mayor que aquella en vacío al mismo voltaje.

Por otra parte, si se aplican campos eléctricos mayores, el BB se pronuncia cada vez más



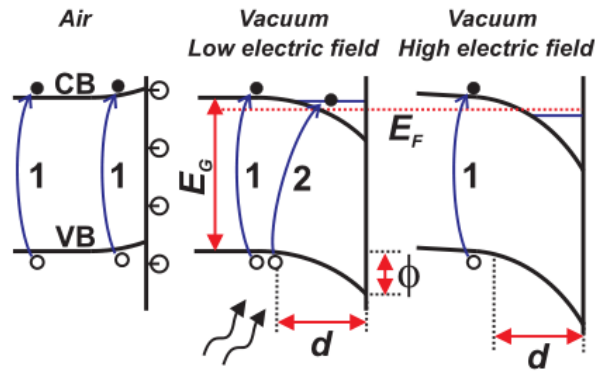
**Figura 3.13:** Variación de la fotocorriente con el tiempo, con luz  $E \sim 3,7$  eV, a temperatura ambiente, con 5V (azul), 5V vacío (rojo) y 25 V vacío (verde). Se observa también el ajuste realizado sobre dichas curvas. Se encontró que la suma de tres funciones exponenciales con tiempos característicos  $\tau_i$  reproduce adecuadamente los valores medidos.

(figura 3.14) y el mencionado nivel cae por debajo del nivel de Fermi,  $E_F$ . En esta situación, no es posible promover electrones a este nivel, el proceso 2 es inhibido en la región de ancho  $d$  próxima a la superficie y solo el proceso 1 tiene lugar a distancias mayores que  $d$ . Además, a medida que el voltaje es aumentando, la región en la cual se inhibe el proceso 2 crece. En consecuencia, se espera que la fotoconductividad total a campos eléctricos grandes se vuelva menor que aquellas con campos bajos y en vacío (panel central de figura 3.14), donde el proceso 2 aún tiene lugar en la región de ancho  $d$  próxima a la superficie. Esto está de acuerdo con el decrecimiento de la fotoconductividad (fig. 3.13) y con el corrimiento del máximo de los espectro (fig. 3.12) a energías menores cuando el voltaje aumenta, ya que este máximo tiene lugar aproximadamente en el valor de energías encima del cual el proceso de recombinación comienza a sobrepasar el de foto-generación.

Por otra parte, se estudió la respuesta fotoconductor a bajas temperaturas. Sin iluminación, la resistividad presenta un comportamiento del tipo semiconductor a  $T$  bajas (fig. 3.15). Por encima de los 80 K, aproximadamente, se observa un comportamiento metálico al variar  $T$ .

Ahora, si se aplica luz (inset de la fig. 3.15), la lámina presenta un comportamiento del tipo metálico en todo el rango de medición. Esta transición metal-aislante, al igual que en el caso de los cristales, podemos relacionarla con la aparición de un fonón óptico por debajo de los 77 K [18, 30], el cuál mejora la eficiencia de la transición indirecta.

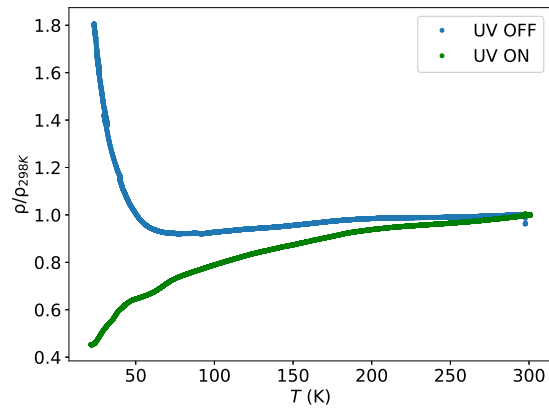
Finalmente se presenta el estudio de los espectros de fotoconductividad a bajas temperaturas (ver figura 3.16.a). Al igual que los espectros en condiciones de presión y temperatura ambiente, la conductividad presenta un crecimiento abrupto  $\sim 3,2$  eV. Y como en el caso de los cristales a bajas temperaturas, es posible ajustar una recta entre la  $PC^{1/2}$  y la energía de la luz incidente en dos regiones diferentes (fig. 3.16.b). La primera comprende energías entre 3,20 y 3,25 eV, donde el ajuste entrega un valor de  $E_g = 3,18$  eV; mientras que, del segundo rango que va desde 3,25 a 3,35 eV, se obtiene un valor de  $E_g = 3,23$  eV. Es decir, que la transición involucra la destrucción y/o creación de un fonón óptico de  $\sim 25$  meV,



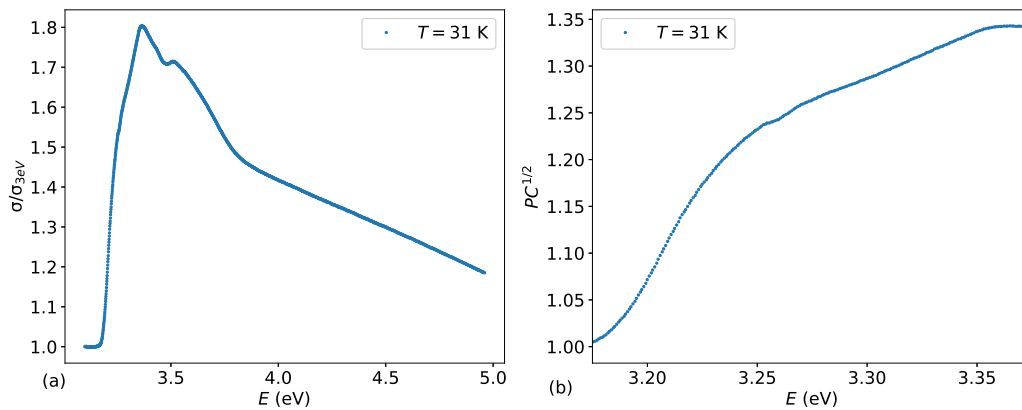
**Figura 3.14:** Esquema de badas de energía en láminas delgadas de SrTiO<sub>3</sub>. Se denotan, aquí, con VB y CB las bandas de valencia y de conducción respectivamente. En aire (panel izquierdo) el oxígeno adsorbido en la superficie del SrTiO<sub>3</sub> neutraliza el BB y la transición que toma lugar ocurre entre el máximo de la VB y el mínimo de la CB a una energía de  $\sim 3,7$  eV (transición 1). En vacío y con campos eléctricos bajos (panel central) el BB se recupera ( $\phi$ ) y no solo ocurre la transición 1 sino que tiene lugar también una transición (2) a un nivel localizado próximo al mínimo de la CB. A campos eléctricos grandes (panel derecho) el BB se incrementa y el nivel localizado cae por debajo del nivel de Fermi (línea punteada) inhibiendo la transición 2. (Imagen tomada de Appl. Phys. Lett. **110**, 091103 (2017))

respectivamente.





**Figura 3.15:** Variación de la resistividad con la temperatura sin iluminación (curva azul) y con luz  $\sim 3,4$  eV (curva verde).



**Figura 3.16:** (a) Variación de la conductividad con la energía de la luz incidente. Se observa un crecimiento abrupto alrededor de 3,2 eV. (b)  $PC^{1/2}$  en función de la energía. A primera vista, se pueden notar dos regímenes; el primero entre 3,20 y 3,25 eV y el segundo entre 3,25 y 3,35 eV. Para ambas regiones se obtienen valores de  $E_g$  que difieren del valor del gap indirecto del SrTiO<sub>3</sub> unos 25 meV, aproximadamente. Se atribuye este valor de energía a la aniquilación o creación de un fonón óptico, respectivamente.



# Capítulo 4

## Conclusiones

En primer lugar se destaca que fue posible variar la concentración de portadores, tanto de los monocristales como así también de la lámina delgada, mediante simples tratamientos térmicos en atmósfera reductoras. Constituyendo de esta manera un parámetro adicional a variar en el estudio de la respuesta fotoconductoras de las diferentes muestras.

Se observa además, que el estudio de los espectros de resistividad constituyó una herramienta clave para el entendimiento de los mecanismos presentes en la fotoconducción.

En estos estudios, fue posible observar que los monocristales presentan una pendiente máxima en 3,25 eV correspondiente a una transición indirecta. Además, se notó que estos espectros alcanzan un mínimo de resistividad en 3,40 eV. Está último podría relacionarse con una transición directa.

Por otra parte, se observó una transición metal-aislante inducida por luz toma lugar alrededor de los 85 K.

En el caso de láminas delgadas, los espectros mostraron que, en condiciones de aire y temperatura ambiente, poseen una pendiente máxima en 3,25 eV y un mínimo en 3,7 eV. Además, se observó que éste mínimo es sensible a los voltajes de excitación aplicados en condiciones de vacío. Siendo posible modificar la respuesta fotoconductoras en estas condiciones.

Adicionalmente, se planteó un modelo sencillo que considera los efectos de band-bending sobre la superficie de la lámina delgada, logrando explicar el comportamiento del mínimo de resistividad para las diferentes condiciones de presión, temperatura y voltaje de excitación.

## Perspectivas

Como se observa de las discusiones de este trabajo, los espectros de resistividad, ya sea en cristales como así también en lámina delgada, muestran una máxima pendiente alrededor de 3,2 eV. Siendo en el caso de la lámina delgada, invariante frente a las condiciones de presión y temperatura, y voltaje de excitación. Resulta interesante poder explicar el hecho de que esta transición permanece inalterada, siendo que aquella correspondiente a los 3,7 eV se ve sensiblemente modifica por las condiciones en que se encuentran la lámina.

Por otra parte, se observa que los mínimos de los espectros de resistividad muestran aparentes contradicciones en los casos de monocristales y láminas delgadas.

Es por ello que un trabajo a futuro que contemple estos hechos es esencial para alcanzar una comprensión más profunda de las propiedades fotoconductoras existente en  $\text{SrTiO}_3$ .

## Trabajos publicados

1. **Light-induced metal-insulator transition in SrTiO<sub>3</sub> by photoresistance spectroscopy**  
G. Bridoux, M. Villafuerte, J. M. Ferreyra, N. Bachi, C. A. Figueroa, and S. P. Heluani  
Phys. Rev. B **92**, 155202 – Published 7 October 2015.
2. **Surface effects on the photoconducting properties of SrTiO<sub>3</sub> thin films**  
N. Bachi, G. Bridoux, M. Villafuerte, J. M. Ferreyra, J. Kim, C. Figueroa, and S. P. Heluani  
Appl. Phys. Lett. **110**, 091103 (2017).

## Trabajos presentados en póster o conferencias

1. **Efectos de la temperatura sobre la fotoconductividad en SrTiO<sub>3</sub>**  
Bachi N., Bridoux G., Villafuerte M., Figueroa C. A., Ferreyra J., Heluani S. P.  
100 Reunión Nacional de Física de la Asociación de Física Argentina. 22 al 25 de Septiembre de 2015. Merlo, San Luis, Argentina.
2. **Propiedades fotoconductoras de films delgados de SrTiO<sub>3</sub> deficientes en oxígeno**  
Bachi N., Bridoux G., Villafuerte M., Ferreyra J. M., Figueroa C., Perez Heluani S. P.  
101 Reunión Nacional de Física de la Asociación de Física Argentina. 4 al 7 de Octubre de 2016. San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina.

# Bibliografía

- [1] H Y Hwang, Y Iwasa, M Kawasaki, B Keimer, N Nagaosa, and Y Tokura. Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nat Mater*, 11:103, 2012.
- [2] I Hamada, R Shimizu, T Ohsawa, K Iwaya, T Hashizume, M Tsukada, K Akagi, and T Hitosugi. Imaging the evolution of d states at a strontium titanate surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 136:17201, 2014.
- [3] J Heber. *Nature*, 459:28, 2009.
- [4] X Lin, G Bridoux, A Gourgout, G Seyfarth, S Krämer, M Nardone, B Fauqué, and K Behnia. Critical doping for the onset of a two-band superconducting ground state in  $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 112:207002, 2014.
- [5] A Spinelli, MA Torija, C Liu, C Jan, and C Leighton. Electronic transport in doped  $\text{SrTiO}_3$ : Conduction mechanisms and potential applications. *Phys. Rev. B*, 81:155110, 2010.
- [6] M C Tarun, F A Selim, and M D McCluskey. Persistent photoconductivity in strontium titanate. *Phys Rev Lett*, 111:187403, 2013.
- [7] A Ohtomo and H Y Hwang. A high-mobility electron gas at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterointerface. *Nature*, 427:423, 2004.
- [8] A F Santander-Syro, O Copie, T Kondo, F Fortuna, S Pailhes, R Weht, X G Qiu, F Bertran, A Nicolaou, A Taleb-Ibrahimi, et al. Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of  $\text{SrTiO}_3$ . *Nature*, 469:189, 2011.
- [9] N C Plumb, M Salluzzo, E Razzoli, M Månsson, M Falub, J Krempasky, C E Matt, J Chang, M Schulte, J Braun, et al. Mixed dimensionality of confined conducting electrons in the surface region of  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys Rev Lett*, 113:086801, 2014.
- [10] W Meevasana, P D C King, R H He, S K Mo, M Hashimoto, A Tamai, P Songsiriritthigul, F Baumberger, and Z X Shen. Creation and control of a two-dimensional electron liquid at the bare  $\text{SrTiO}_3$  surface. *Nat Mater*, 10:114, 2011.
- [11] S McKeown Walker, A De La Torre, F Y Bruno, A Tamai, T K Kim, M Hoesch, M Shi, M S Bahramy, P D C King, and F Baumberger. Control of a two-dimensional electron gas on  $\text{SrTiO}_3$  (111) by atomic oxygen. *Phys Rev Lett*, 113:177601, 2014.
- [12] R Di Capua, M Radovic, G M De Luca, I Maggio-Aprile, F M Granozio, N C Plumb, Z Ristic, U S di Uccio, R Vaglio, and M Salluzzo. Observation of a two-dimensional electron gas at the surface of annealed  $\text{SrTiO}_3$  single crystals by scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 86:155425, 2012.

- [13] M Cardona. Optical properties and band structure of SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev.*, 140:A651, 1965.
- [14] N W Ashcroft and N D Mermin. *Solid State Physics*. 1976.
- [15] PA Fleury, JF Scott, and JM Worlock. Soft phonon modes and the 110 k phase transition in SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 21:16, 1968.
- [16] E Courtens. Birefringence of SrTiO<sub>3</sub> produced by the 105 k structural phase transition. *Phys. Rev. Lett.*, 29:1380, 1972.
- [17] F W Lytle. X-ray diffractometry of low-temperature phase transformations in strontium titanate. *J. Appl. Phys.*, 35:2212, 1964.
- [18] M Capizzi and A Frova. Optical gap of strontium titanate (deviation from urbach tail behavior). *Phys. Rev. Lett.*, 25:1298, 1970.
- [19] P K Gogoi and D Schmidt. Temperature-dependent dielectric function of bulk SrTiO<sub>3</sub>: Urbach tail, band edges, and excitonic effects. *Phys. Rev. B*, 93:075204, 2016.
- [20] S Piskunov, E Heifets, R I Eglitis, and G Borstel. Bulk properties and electronic structure of SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> perovskites: an ab initio hf/dft study. *Computational Materials Science*, 29:165, 2004.
- [21] A H Kahn and A J Leyendecker. Electronic energy bands in strontium titanate. *Phys. Rev.*, 135:A1321, 1964.
- [22] E Heifets, E Kotomin, and V A Trepakov. Calculations for antiferrodistortive phase of srtio3 perovskite: hybrid density functional study. *J Phys : Condens Matter*, 18:4845, 2006.
- [23] Zhen Zhang and John T Yates Jr. Band bending in semiconductors: chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chem Rev*, 112:5520, 2012.
- [24] Richard H Bube. *Photoelectronic properties of semiconductors*. Cambridge University Press, 1992.
- [25] D Dijkkamp, T Venkatesan, XD Wu, SA Shaheen, N Jisrawi, YH Min-Lee, WL McLean, and M Croft. Preparation of y-ba-cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high t c bulk material. *Appl. Phys. Lett.*, 51:619, 1987.
- [26] SA Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Optical and electrical properties of undoped zno films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *J. Appl. Phys.*, 83:2104, 1998.
- [27] Anderson Janotti, Joel B Varley, Minseok Choi, and Chris G Van de Walle. Vacancies and small polarons in srtio 3. *Phys. Rev. B*, 90:085202, 2014.
- [28] T Higuchi, T Tsukamoto, K Kobayashi, Y Ishiwata, M Fujisawa, T Yokoya, S Yamaguchi, and S Shin. Electronic structure in the band gap of lightly doped srtio 3 by high-resolution x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 61:12860, 2000.
- [29] Tomohito Tanaka, Katsuyuki Matsunaga, Yuichi Ikuhara, and Takahisa Yamamoto. First-principles study on structures and energetics of intrinsic vacancies in srtio 3. *Phys. Rev. B*, 68:205213, 2003.

- [30] Yasuhiro Yamada and Yoshihiko Kanemitsu. Band-to-band photoluminescence in  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys. Rev. B*, 82:121103, 2010.
- [31] Junwoo Son, Pouya Moetakef, Bharat Jalan, Oliver Bierwagen, Nicholas J Wright, Roman Engel-Herbert, and Susanne Stemmer. Epitaxial  $\text{SrTiO}_3$  films with electron mobilities exceeding  $30,000 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . *Nat Mater*, 9:482, 2010.
- [32] WG Nilsen and JG Skinner. Raman spectrum of strontium titanate. *The Journal of Chemical Physics*, 48:2240, 1968.
- [33] EG Barbagiovanni, V Strano, G Franzò, and S Mirabella. The role of zn vacancies in uv sensing with zno nanorods. *Appl. Phys. Lett.*, 109:143104, 2016.
- [34] V Vonk, S Konings, GJ Van Hummel, S Harkema, and H Graafsma. The atomic surface structure of  $\text{SrTiO}_3$  (001) in air studied with synchrotron x-rays. *Surf Sci*, 595:183, 2005.





# Agradecimientos

En primer lugar, agradezco al Estado Argentino por brindarme esta oportunidad única para llevar a cabo mi formación profesional.

A mis directores, Germán Bridoux y Silvia Pérez. Ayudándome enormemente en la comprensión de este trabajo. Y a Manuel Villafuerte y al 'Chino' Ferreyra, presentes en numerosas discusiones realizadas durante el presente trabajo. Quisiera, además, destacar la labor de Germán como director e investigador. Realmente es admirable su labor.

Quisiera agradecer además a mis compañeros de carrera: a Vencha, Luis, Lucio, Pato, Javier, Bruno, Ana y el Chino. Año tras año hacíamos frente cada una de las materias de la carrera. Compañeros también de asados. Merece mención especial María Julia. Ella y sus 'cuadernitos' fueron fundamentales para estar aquí.

Agradezco a la banda del overol. Siempre presente los muchachos de mi querido IT. A Ivan, el Yankee, Tito, el Walter, el Gordo, Grillo, Villi, Mimi, Juan Pablo, Maxi Tolosa. Amigos para toda la vida!

A Javier Medina. Un tipo excelente, sano y siempre presente. Un amigo para toda la vida.

A mi abuelo y mis abuelas. A mis hermanas, Ale y Luly. A mis viejos y a Gisel. Sin ellos, nada de esto hubiera sido posible.