



Foconductividad persistente en fibras de titanato de estroncio, estimación de trampas superficiales y profundas

Persistent photoconductivity in strontium titanate fibers, estimation of surface and deep traps

Diego A. Landínez^a; Jorge-Enrique Rueda-P^b; Antonio Carlos Hernández^c

^a Universidad del Valle, Colombia

^b Departamento de Física, Universidad de Pamplona, CP 543050, Pamplona, Colombia

^c Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, CEP 13566-970, SP, Brazil

Correspondencia: landinex@gmail.com; jruedap2003@unipamplona.edu.co

Recibido: Abril 01, 2023. Aceptado: Mayo 13, 2023. Publicado: Junio 10, 2023

Resumen

Se reporta el crecimiento de fibras monocristalinas de SrTiO₃ utilizando la técnica LHPG, en las cuales se observó fotoconductividad persistente (PPC). El estudio se realizó en tres casos de inducción de fotoconductividad persistente. Se determinó el tiempo medio de la PPC en cada caso, a partir de la estimación de los tiempos de vida de los portadores de carga en los estados de recombinación y de trampas. También se estimó la presencia de trampas superficiales y profundas, junto con sus respectivas energías de activación.

Palabras clave: Fotoconductividad persistente; Técnica LHPG; Titanato de estroncio; Crecimiento de fibras monocristalinas.

Abstract

The growth of single-crystalline fibers of SrTiO₃ using the LHPG technique is reported, in which persistent photoconductivity (PPC) was observed. The study was conducted for three cases of PPC induction. The average PPC time was determined for each case by estimating the carrier lifetimes in the recombination and trap states. The presence of surface and deep traps, along with their respective activation energies, was also estimated.

Keywords: Persistent photoconductivity; LHPG technique; Strontium titanate; Growth of single crystal fibers.

1. Introducción

La fotoconductividad persistente (persistent photoconductivity: PPC) es un fenómeno que ha despertado gran interés en la comunidad científica, especialmente en áreas como la ciencia de materiales y la optoelectrónica. Se trata del comportamiento fotoconductor que se manifiesta en ciertos materiales y heteroestructuras, donde la conductividad eléctrica puede aumentar significativamente después de haber sido expuestas a la luz, y que persiste durante un período de tiempo después de que se interrumpe la luz; efecto que puede durar desde segundos hasta días, dependiendo del material y de las condiciones del entorno. En otras palabras, la PPC es el aumento metaestable de la conductividad en la oscuridad causada posterior a una corta iluminación del material. Este fenómeno puede ser utilizado en diversas aplicaciones, p.e., en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de alta sensibilidad y memorias ópticas, entre otras. A pesar de los avances en la comprensión de este fenómeno, todavía existen muchos desafíos por resolver en cuanto a la

mejora de su eficiencia y estabilidad en diferentes materiales. Por lo tanto, la investigación continua en este campo es fundamental para abrir todo el potencial de la fotoconductividad persistente en la industria y en la investigación científica.

El titanato de estroncio (STO) es un óxido transparente con estructura cristalina perovskita. A temperatura ambiente, tiene un ancho de banda indirecto de 3.2-3.27 eV y uno directo de 3.7 eV. A temperaturas inferiores a 105 K, sufre una transición estructural tetragonal. El STO suele ser de tipo n, pero su conductividad depende de la concentración de defectos por vacancias de oxígeno [3].

El interés por estudiar las propiedades del STO se ha incrementado por el descubrimiento de un gas de electrones de alta movilidad en la interfaz formada entre *LaAlO₃* y *SrTiO₃*. Los monocristales de STO son materiales incoloros y transparentes en la región visible [17]-[19]. La aparición de colores (termocromismo) en las fibras cristalinas de STO,

colores que van desde el amarillo al marrón, violeta o negro, consecuencia de vacantes de oxígeno generadas en el material por la alta tasa de gradiente térmico durante el crecimiento de la fibra. Sin embargo, es posible revertir este efecto mediante el recocido en una atmósfera rica en oxígeno o enfriando lentamente a temperatura ambiente desde cualquier temperatura superior a 850°C . Además, es conocido que las vacantes de oxígeno también pueden modificar las propiedades de transporte y absorción óptica de los cristales de STO. [6] .

La PPC fue observada en monocristales de titanato de estroncio SrTiO_3 , crecidos mediante la técnica de Verneuil.[5], [7] Durante el experimento, las muestras de los cristales fueron expuestas a luz con una energía de 2.9 eV a temperatura ambiente, lo que resultó en un aumento en la concentración de electrones libres en dos órdenes de magnitud. Interrumpida la luz, la conductividad persistió durante varios días con un decaimiento despreciable. En ese trabajo se concluyó que el efecto se debía a la excitación de un electrón de una vacante de titanio dentro de la banda de conducción, con una tasa de recaptura muy baja.[7]

De la revisión referencial se encontró que la PPC se ha observado principalmente en semiconductores de los grupos III-V o II-V y en semiconductores orgánicos cristalinos. A temperatura ambiente, la PPC se ha encontrado en semiconductores como GaN y GaInNAs, entre otros materiales, como se indicó antes, en el SrTiO_3 en estado cristalino y en estructuras de $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ también se ha encontrado fotoconductividad persistente a temperatura ambiente, donde el aumento de la conductividad es de aproximadamente 5 órdenes de magnitud.

También se ha demostrado que la fotoconductividad persistente en cristales semiconductores II-IV puede ser atenuada por radiación infrarroja. Este hallazgo respalda la teoría de que la fotoconductividad persistente es causada por fluctuaciones en el potencial aleatorio local. Esta información ha dado pie para desarrollar detectores infrarrojos más eficientes y precisos. Estos avances podrían tener aplicaciones en la detección de luz y la fabricación de dispositivos electrónicos de alta sensibilidad. [1].

En películas altamente porosas de ZnO, preparadas por deposición electroquímica, se ha encontrado que son altamente sensibles a ciertas moléculas, lo que las hace una alternativa interesante para la construcción de sensores de gas o bio-sensores. Se observó que los largos periodos de fotoconductividad en estas películas siguen una ley exponencial si la iluminación se cambia rápidamente en una atmósfera seca. Este hallazgo puede tener implicaciones importantes en el diseño de sensores más precisos y eficientes, con aplicaciones en la detección de gases y sustancias biológicas.[2].

En el trabajo de la Ref.[3] proponen que la fotoconductividad persistente podría utilizarse en nuevos dispositivos de almacenamiento, siempre que se mantuviera la temperatura

a 108 K. Para probar esta teoría, realizaron mediciones de resistencia entre dos puntos de monocristales de titanato de estroncio a temperatura ambiente. Utilizando un láser, como lápiz óptico, escribieron un camino de baja resistencia entre dos contactos, lo que podría tener aplicaciones en la industria de la foto-litografía.

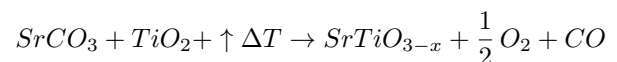
En las investigaciones sobre los mecanismos detrás del fenómeno de la fotoconductividad persistente, se ha descubierto que las moléculas de oxígeno pueden inducir defectos en la banda prohibida de semiconductores orgánicos, actuando como trampas para los electrones foto-generados. Estas trampas causan procesos de relajación lentos después de la iluminación, lo que resulta en la fotoconductividad persistente. Este hallazgo puede llevar a nuevas aplicaciones en la creación de sensores de oxígeno utilizando la fotoconductividad persistente.[4]

En el presente trabajo, se crecieron fibras monocristalinas de SrTiO_3 mediante la técnica LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) [9]-[20]; se caracterizaron eléctricamente y se encontró en ellas PPC a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos demuestran la importancia de producir defectos por vacantes en las fibras, esto como mecanismo de inducir PPC a temperatura ambiente. A partir de los tiempos de relajación se estimó la existencia de trampas profundas y superficiales en tres tipos de muestras, así también se estimó la densidad de estados en la banda de conducción.

2. Método y Materiales

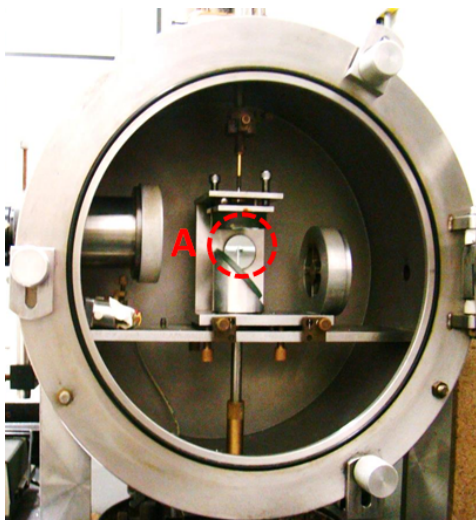
2.1 Técnica LHPG

La Fig.1 presenta dos imágenes del reactor LHPG, utilizado en el crecimiento de las fibras monocristalinas de STO, obtenidas para el propósito de estudiar su respuesta PPC. La imagen de la Fig.1 (b) es la zona donde suceden los procesos de fundido, nucleación y crecimiento de la fibra; en esta zona tiene lugar la reacción química entre los precursores, y donde se produce SrTiO_3 en estado líquido:

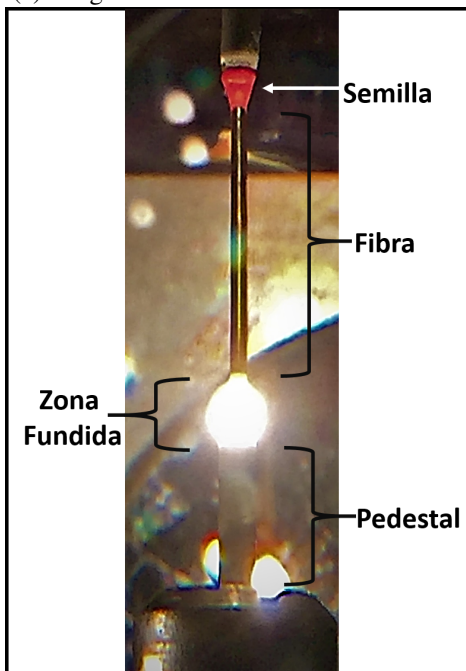


El sistema LHPG utilizado tiene un láser de CO_2 (potencia 100 W /marca 125-Evolution) como fuente de calor, operando en la longitud de onda de 10.6 μm . El proceso de producción de la fibra requiere construir pedestales (nutrientes); en este trabajo se utilizó la técnica de estado sólido y extrusión en frío para construir pedestales de 40 mm de longitud y de 1.8 mm de diámetro. Los pedestales son la mezcla de los precursores $\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{Alcohol polivinílico (PVA)}$; los precursores SrCO_3 y TiO_2 en polvo son marca Vetec, con pureza 99,8 %; como semilla se utilizó pedestal de STO de 10 mm de longitud. El crecimiento de la fibra inicia con la inserción de la semilla en la zona fundida para producir el efecto de nucleación semilla-zona fundida; luego, a una velocidad constante, adecuada para el diámetro de fibra requerido, se desplaza de manera controlada la semilla en sentido

vertical, desde la fase líquida hacia la zona de enfriamiento de la fibra, a temperatura ambiente. La cristalización se produce en el contacto de la interfaz sólida-líquida, en la medida que la semilla y nutriente se desplazan en la misma dirección vertical. En este reactor LHPG, se crecieron fibras monocristalinas de SrTiO_3 , de aprox. 650 μm de diámetro y 20 mm de longitud (ver en la Fig.2 imágenes de cuatro fibras de STO crecidas en el reactor LHPG); se crecieron a lo largo del eje c-cristalográfico.



(a) Imagen de la cámara del reactor LHPG



(b) Imagen de la zona A del LHPG, tomada en situación de suspensión del sistema durante el crecimiento de una fibra de STO.

Figura 1: Imagen del reactor LHPG.
Fuente: Autores.

2..2 Generación de vacantes: métodos de recocido de la fibra en SrO

Es conocido que el recocido de cristales de STO en SrO, a altas temperaturas, puede producir defectos por vacantes, que podrían ser de VSr , VTi o VO . En el trabajo de la Ref.[7] utilizaron el método de recocido, en polvo de SrO, a alta temperatura, de cristales de tamaño $10 \times 10 \times 0.5$ mm, crecidos mediante la técnica de Verneuil.[5], [7]; proponen que este método probablemente llevó a la formación de vacantes VTi-O y también de vacantes de oxígeno aisladas (VO). A partir de sus resultados, concluyeron que VTi-O es principalmente el defecto responsable de PPC a temperatura ambiente.

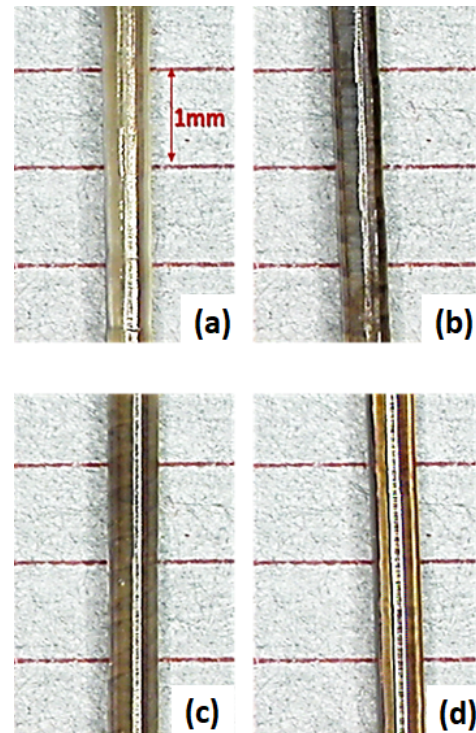


Figura 2: Fibras de STO crecidas en el LHPG. Se puede apreciar en las fibras (b),(c) y (d) coloración debida al efecto termocrómico.

Fuente: Autores.

En nuestro trabajo, el recocido se realizó en un horno tubular horizontal, y se utilizaron dos métodos de recocido de las muestras; Método 1: cubrir la fibra en el polvo de SrO en un portamuestras cerámico, e introducir en el horno para recocer a 1160 °C durante una hora, en atmósfera de aire, luego dejar en reposo hasta temperatura ambiente. Método 2: introducir la fibra y el polvo de SrO en una ampolla de cuarzo, hacer vacío de 50 mTorr, sellar la ampolla mediante soplete, e introducir en el horno para recocer a 1160 °C durante una hora. Finalizado el tiempo de recocido, en ambos casos, la muestra se dejó en reposo en el horno hasta alcanzar la temperatura ambiente, y sin presencia de iluminación externa sobre la muestra. La Fig.3 representa la temperatura y el gradiente térmico a lo largo del horno tubular, y la posición de la ampolla.

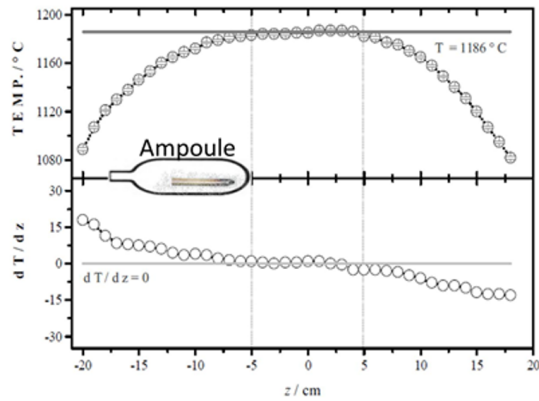


Figura 3: Curva de distribución de la temperatura del horno tubular horizontal; obsérvese la ubicación del porta muestras en el interior del horno.
Fuente: Autores.

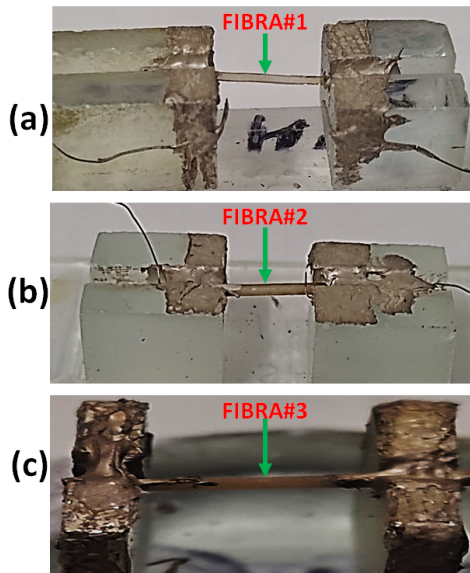


Figura 4: Imagen de las tres fibras de STO sometidas a medición de su respuesta PPC: (a) fibra sin recocido; (b) fibra con recocido en atmósfera de aire -Método 1-; (c) fibra con recocido en atmósfera de 50 mTorr -Método 2-.
Fuente: Autores.

La Fig.4 presenta tres de las muestras sometidas a medición de su respuesta PPC; La Fig.5 es un esquema del arreglo utilizado en la medición de la fotoconductividad en las tres fibras de la Fig.4.

3. Resultados

Generalmente los cristales de titanato de estroncio son incoloros, sin embargo, las fibras crecidas en un reactor LHPG es usual que adopten un rango de colores desde amarillo a tonos marrones -efecto termocrómico-, el cual podría atenuarse o aumentar mediante tratamiento térmico de la fibra; este efecto se debe a vacantes de oxígeno, que se producen durante el crecimiento, debido a las altas tasas de enfriamiento (43 °C/min); ver efecto en las tres fibras Fig.2(b)-(d). De otra parte, mediante los

Métodos 1 y 2 de tratamiento térmico, se indujo la creación de defectos por vacantes, probablemente VTi-O.

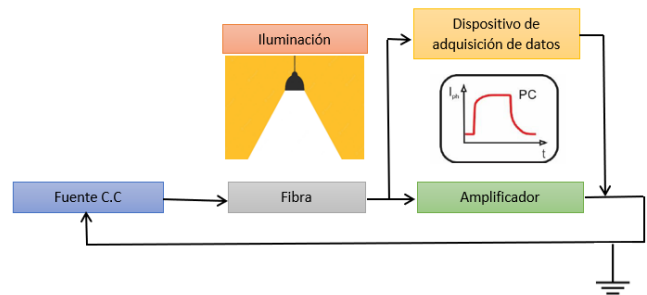


Figura 5: Esquema del arreglo utilizado para la medición de la respuesta PPC.
Fuente: Autores.

3.1 Medición de la fotocorriente

Las mediciones de la fotocorriente en las fibras se realizó utilizando un arreglo como el esquematizado en la Fig.5. El montaje experimental consta de una amplificador de corriente, una fuente de corriente, una lámpara de mercurio y un dispositivo de adquisición de la fotocorriente en función del tiempo. Debido al orden de magnitud de las fotocorrientes medidas, el sistema de medición fue provisto de un sistema de apantallamiento de la electrostática y del ruido electromagnético del laboratorio. La lámpara de mercurio utilizada para iluminar la fibra, emite en la banda espectral 300nm-400nm, banda en la que las fibras dieron respuesta fotoconductor. La fotogeneración se obtuvo mediante iluminación de la muestra durante 10 minutos y se suspendió luego la iluminación; Las Fig.6 a Fig.8 son la evolución característica de las respuestas de PPC observadas en cada una de las fibras de la Fig.4, una vez se suspendió la iluminación.

3.2 Ajuste multi-exponencial del decaimiento de la fotocorriente.

La cinética de los portadores de carga bajo condiciones de no equilibrio es un tema complejo. Esto se debe a que los procesos de recombinación pueden ser lineales, cuadráticos o una combinación de los dos. En el caso de la recombinación lineal, la solución del conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales está determinada por la suma de varios términos exponenciales. Cuando se cumplen las condiciones de recombinación lineal, las curvas de excitación (Con-Iluminación) y relajación (Suspensión-Iluminación) de la fotocorriente, vienen expresadas por las Ecs.(1)-(2), respectivamente.

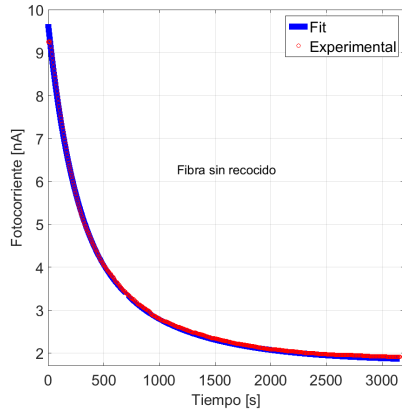


Figura 6: Comportamiento de la PPC en la fibra sin recocido, después de suspender la iluminación..
Fuente: Autores.

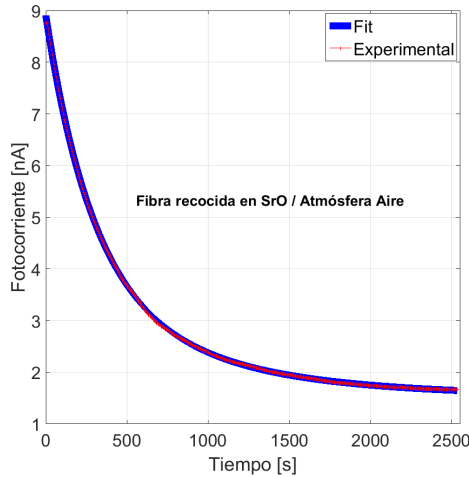


Figura 7: Comportamiento de la PPC en la fibra recocida mediante el Método 1, después de suspender la iluminación.
Fuente: Autores.

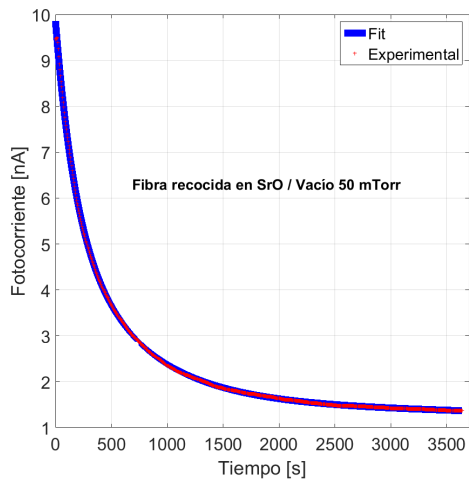


Figura 8: Comportamiento de la PPC en la fibra recocida mediante el Método 2, después de suspender la iluminación.
Fuente: Autores.

$$I_{ph}(t) = \sum_{i=1}^m I_i(1 - e^{-t/\tau_i}) \quad \text{Con - Iluminación} \quad (1)$$

$$I_{ph}(t) = \sum_{i=1}^m I_i e^{-t/\tau_i} \quad \text{Suspensión - Iluminación}, \quad (2)$$

siendo I_{ph} la fotocorriente y τ_i las constantes de tiempo de un proceso particular; donde m es el número de componentes que contribuyen a la fotocorriente, que generalmente son tres o cuatro.

El la Ref.[8] se propone un ajuste de la fotocorriente mediante tres términos exponenciales, uno relacionado con la fotocorriente debida a procesos de recombinación y los otros dos términos relacionados con la fotocorriente debida a trampas *superficiales* y *profundas*; un término exponencial para cada tipo de trampa. Bajo estas consideraciones, el decaimiento de la fotocorriente viene expresada por la Ec.(3),

$$I_{ph}(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_3 e^{-\frac{t-\tau_0}{\tau_3}}, \quad (3)$$

donde I_1 es la fotocorriente debida a procesos de recombinación, y τ_1 la respectiva constante de tiempo de vida de los portadores antes de la recombinación. I_2 es la fotocorriente debida a los procesos de recombinación en estados de trampas *superficiales*, y τ_2 las respectiva constante de tiempo de vida de portadores en una trampa *superficial*. I_3 es la fotocorriente en estados de trampas *profundas*, y τ_3 es la constante de tiempo de vida de portadores de carga en una trampa *profunda*; el parámetro τ_0 representa un retardo en la activación de las trampas *profundas* con respecto a las *superficiales*.

La Ec.(3) se utilizó para determinar las constantes de tiempo de recombinación y de trampas, para cada uno de los resultados experimentales de PPC dados en las Fig.6 a Fig.8

3..2.1 Análisis de las constantes de tiempo

En las Fig.6 a Fig.8, los trazos de color azul son las curvas de ajuste utilizando la Ec.(3); de ellas se estimaron los parámetros presentados en las Tablas 1, 2 y 3; en los tres casos el intervalo de confianza es del 95 %.

De la Tabla 1 se evidencia que la PPC total medida en la fibra no recocida fue de 9.692 nA, siendo la mayor contribución a la PPC debida a I_1 (48 % de la corriente total medida), mientras que la contribución debida a las corrientes I_2 e I_3 fue del 33 % y 19 %, respectivamente. Esto quiere decir que los procesos que tienen como mediador a los centros de recombinación, prevalecen sobre los procesos de recombinación en centros de trampas, sin embargo, los procesos de recombinación en trampas

superficiales son más frecuentes que en las trampas profundas.

De otra parte, los tiempos de vida de los portadores en los procesos de recombinación son los esperados, así, τ_1 es menor que τ_2 y que τ_3 . El valor de τ_3 es el tiempo de vida de los portadores en las trampas profundas, estas son responsables de la persistencia de la fotocorriente; las trampas profundas retardan los procesos de recombinación de portadores por horas e incluso por días, esta situación es la manifestación de la fotoconductividad persistente en la fibra. Entonces en la fibra no recocida, la estimación indica que la PPC puede perdurar un tiempo medio de 6.4 días.

Intervalo de confianza: 95 %		
I_1 (nA)	4.665	(4.312, 5.017)
I_2 (nA)	3.186	(2.992, 3.38)
I_3 (nA)	1.841	(1.647, 2.036)
τ_1 (s)	227.9	(217.2, 238.7)
τ_2 (s)	802.3	(679.4, 925.2)
τ_3 (s)	552400	(-8.531e+06, 9.636e+06)

Tabla 1: Coeficientes de ajuste multi-exponencial de los datos experimentales de la Fig.6; caso fibra sin recocido.

En la tabla 2 se presentan los parámetros de ajuste de los datos experimentales de la Fig.7, que corresponden a la fibra sometida a recocido mediante el Método 1; en este caso, las contribuciones a la PPC vienen dadas por los siguientes porcentajes, la I_1 contribuye con 55 %, la I_2 con el 27 % y la I_3 con 18 %. También en este caso, los procesos de recombinación suceden con mayor frecuencia, que portadores en las trampas superficiales y profundas; y ocurren con mayor frecuencia en la fibra recocida SrO mediante este Método 1, que en la fibra no recocida; sin embargo, el tiempo medio de generación de la PPC es 9 veces menor que el tiempo medio de generación de la PPC en la fibra no recocida.

Intervalo de confianza: 95 %		
I_1 (nA)	4.872	(4.252, 5.492)
I_2 (nA)	2.411	(2.038, 2.784)
I_3 (nA)	1.623	(1.353, 1.893)
τ_1 (s)	279.6	(265.3, 293.9)
τ_2 (s)	757.9	(544.6, 971.2)
τ_3 (s)	60240	(-1.196e+05, 2.4e+05)

Tabla 2: Coeficientes de ajuste multi-exponencial de los datos experimentales de la Fig.7; caso fibra recocida mediante el Método 1.

La tabla 3 contiene los parámetros de ajuste de los datos experimentales de la Fig. 8, que corresponden a la fibra sometida a recocido mediante el Método 2. En este caso, las contribuciones a la fotocorriente son: I_1 contribuye en un 41.41 %, I_2 con un 42.46 % e I_3 con 16.11 %. Estos valores indican que los procesos de recombinación y los que existen en las trampas superficiales están equilibrados. Se observa que los tiempos de vida de los

tres procesos de recombinación, en esta fibra, son menores que los obtenidos para las otras dos fibras; con respecto a la fibra sin recocido, el tiempo medio de generación de la PPC es 22 veces menor.

Intervalo de confianza: 95 %		
I_1 (nA)	4.081	(3.926, 4.235)
I_2 (nA)	4.184	(4.062, 4.306)
I_3 (nA)	1.588	(1.539, 1.637)
τ_1 (s)	172.6	(167.4, 177.8)
τ_2 (s)	624.8	(599.7, 649.9)
τ_3 (s)	22340	(1.781e+04, 2.687e+04)

Tabla 3: Coeficientes de ajuste multi-exponencial de los datos experimentales de la Fig.8; caso fibra con recocido mediante el Método 2.

De los tres casos se puede establecer que los tiempos de vida en las trampas profundas τ_3 es significativamente mayor que en las superficiales, y que las tres fibras presentan PPC.

3.2.2 Estimación de la energía de activación de las trampas

La energía de activación de los estados de trampas son dos para cada tipo fibra estudiada, se estima que se generan dos regiones: la *región de atrapamiento I* para las trampas superficiales y la *región de atrapamiento II* para las trampas profundas. Las constantes de tiempo determinadas para cada tipo de trampa determinan los valores de las energías de activación mediante la siguiente expresión:

$$E_t = k_B T \ln(\nu\tau) \quad (4)$$

Donde E_t es la energía de activación de las trampas, k_B la constante de Boltzman en electrón-voltios, T la temperatura ambiente, τ el tiempo de vida del portador en un estado de captura y ν es conocida como la frecuencia de escape, para cristales de titanato de estroncio se propone el valor $\nu = 5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. [5]

La densidad de estados en la banda de conducción N_c para cada tipo de trampas viene dado por la expresión:

$$N_c = N_{cM} \exp\left(\frac{E_t}{kT}\right) \quad (5)$$

Estas ecuaciones Ec.(4) y Ec.(5) son válidas para la fotoconductividad extrínseca, caso estable, donde se considera que todos los estados de trampas están llenos y por lo tanto la concentración de electrones en las trampas es igual a la densidad de estados asociadas a las trampas. Para cristales perovskitas como lo es el STO, el valor N_{cM} es del orden de 10^{11} cm^{-3} [8]. A partir de las ecuaciones Ec.(4) y Ec.(5) y las constantes de tiempo (Tablas 1 a 3), se calcularon las energías de activación y las respectivas densidades de estados en la banda de conducción (ver Tablas 4 a 6).

Fibra SR	E_t (eV)	N_{cM} (cm ⁻³)	N_c (cm ⁻³)
TS	0.907598	10 ¹¹	4.0115 × 10 ²⁶
TP	1.072671	10 ¹¹	2.762 × 10 ²⁹

Tabla 4: Estimación de la energía de activación de las trampas superficiales (TS) y de las trampas profundas (TP), caso fibra sin recocido (SR).

Fibra RM1	E_t (eV)	N_{cM} (cm ⁻³)	N_c (cm ⁻³)
TS	0.90616	10 ¹¹	3.7895 × 10 ²⁶
TP	1.016693	10 ¹¹	3.012 × 10 ²⁸

Tabla 5: Estimación de la energía de activación de las TS y de las TP, caso fibra recocida mediante el Método 1 (RM1)

Fibra RM2	E_t (eV)	N_{cM} (cm ⁻³)	N_c (cm ⁻³)
TS	0.901281	10 ¹¹	3.124 × 10 ²⁶
TP	0.9916	10 ¹¹	1.117 × 10 ²⁸

Tabla 6: Estimación de la energía de activación de las TS y de las TP, caso fibra recocida mediante el Método 2 (RM2)

La Tabla 4 muestra que las trampas profundas tienen mayor energías de activación, siendo lo esperado; la distribución de estados en la banda de conducción de 10²⁶ y 10²⁹ cm⁻³ para la contribución de estados generadas por las trampas superficiales y profundas, respectivamente. La Tabla 5 muestra que el valor de la energía de activación de trampas profundas es ligeramente menor que el caso presentado en la Tabla 4. En cambio es notable la reducción en la distribución de estados en la banda de conducción, de 10²⁶ y 10²⁸ cm⁻³, esto en comparación con los encontrados para el caso de la fibra sin recocido Tabla 4; es razonable el resultado, porque al aumentar la cantidad de vacantes en las fibras como consecuencia del tratamiento térmico con SrO, también se espera que aumente la cantidad de portadores capturados y por ende una disminución de la cantidad de portadores libres en la banda de conducción.

Los resultados de la Tabla 6 muestran mayor disminución en la energía de activación de las trampas profundas, en comparación con los dos casos anteriores, reduciendo la brecha entre estos niveles, esto trae como consecuencia que las transiciones de electrones ocurran más rápido, y a su vez que la PPC tenga menor duración. Por otro lado, la contribución de estados en la banda de conducción por las trampas también se ven disminuidas con respecto a lo encontrado en los dos casos anteriores -ver Tablas 4 y 5-, indicando esto que el tratamiento térmico con SrO en ampolla fue más eficiente en la generación de defectos por vacantes, que en los otros dos casos.

4. Conclusiones

Se crecieron fibras monocristalinas de titanato de estroncio mediante la técnica LHPG, y se caracterizó la fotoconductividad a tres tipos de muestras, así: fibra sin recocido; fibra recocida en polvo de SrO, en atmósfera de aire, y sometida a 1160°C durante

1 hora; y la tercera muestra, fibra recocida en polvo de SrO, en ampolla de cuarzo cerrada a un vacío de 50 mTorr, y sometida a 1160°C durante 1 hora. A partir de las curvas de la PPC se estimaron las energías de activación de trampas superficiales y profundas, resultado consistente con la respuesta PPC encontrada en las tres muestras; como es conocido, estas trampas dan cuenta de la existencia de defectos por vacantes; en este trabajo no determinamos el respectivo tipo de vacantes, sin embargo, estimamos que en las fibras recocidas en SrO (FIBRA#2 y FIBRA#3) presentan vacantes VTi-VO, y que la FIBRA#1 vacantes de oxígeno aisladas VO, que actúan como aceptores profundos; estos defectos serían los responsables de la PPC obtenida. Se encontró que la densidad de estados en la banda de conducción es de un orden de magnitud superior en la muestra no recocida en SrO, esto con respecto a las muestras recocidas en SrO; el resultado concuerda con el hecho de que el tiempo de vida media de los portadores de carga en las trampas profundas de la muestra sin recocido, es 9 veces mayor con respecto al tiempo de la muestra recocida mediante el método 1, y 22 veces mayor con respecto al tiempo de la muestra recocida mediante el método 2; en este sentido, los resultados revelan que en fibras crecidas mediante la técnica LHPG no es necesario aplicar recocido para inducir la PPC. Es importante destacar que el caso de la muestra sin recocido, las vacantes y posibles defectos estructurales generados en la fibra son causados durante su crecimiento debido a las altas tasas de enfriamiento.

Reconocimientos

FAPESP 2013/07296-2, INCTMN 2008/57872-1, and CNPq 573636/2008-7. El crecimiento de las fibras fue realizado por el autor J.E. Rueda, en el Laboratorio de Nanomateriales y Cerámicas Avanzadas, localizado en el instituto de Física de São Carlos de la Universidade de São Paulo (USP)-Brazil. La caracterización de la PPC se realizó en el laboratorio de óptica del Grupo Óptica Moderna, Universidad de Pamplona - Colombia.

Referencias

- [1] Jiang, Persistent photoconductivity in II-VI and III-V semiconductor alloys and a novel infrared detector, *Journal of Applied Physics* 69(9) (1991) 6701-6703, DOI: 10.1063/1.348889
- [2] Reemts, Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films, *Journal of Applied Physics* 101(1) (2007) 013709, DOI: 10.1063/1.2407264
- [3] Poole, Large Persistent Photoconductivity in Strontium Titanate at Room Temperature, *MRS Proceedings* 1792 (2015) mrs15-2090706, DOI: 10.1557/opl.2015.531
- [4] Jia, Unraveling the Mechanism of the Persistent Photoconductivity in Organic Phototransistors, *Advanced Functional Materials* 29(45) (2019) 1905657, DOI: 10.1002/adfm.201905657
- [5] Bachí, Propiedades fotoconductoras de monocristales y láminas delgadas de titanato de estroncio, Universidad Nacional de Tucumán, 2017.
- [6] Reyes, Single-crystal SrTiO₃ fiber grown by laser heated pedestal growth method: influence of ceramic feed rod preparation in fiber quality, *Materials Research* 1(1) (1998) 11-17, DOI: 10.1590/S1516-14391998000100004
- [7] Tarun, Persistent Photoconductivity in Strontium Titanate, *Physical Review Letters* 111(18) (2013) 187403, DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.187403

- [8] Guzmán, Estudio de trampas y centros de recombinación en películas delgadas de compuestos híbridos orgánicos/inorgánicos con estructura Perovskita, Universidad Nacional, 2019.
- [9] Rueda J.E, Hernandes A.C., Growth of monocrystalline strontium titanate fibers by laser melting, en Iberoamerican congress on surface, materials and vacuum applications and xxxv brazilian congress on vacuum applications in industry and science (Congresso) 1(1) (2015).
- [10] Rueda J.E, Hernandes A.C., Monocrystalline fiber growth technique: New critical radius consider, Journal of Crystal Growth 5 (2021). DOI: j.jcrysro.2021.126199
- [11] V.V. Prokofiev, J.P. Andreeta, C.J. de Lima, M.R.B. Andreeta, A.C. Hernandes, J.F. Carvalho, A.A. Kamshilin, T. Jaaskelainen, The influence of temperature gradients on structural perfection of single-crystal sillenite fibers grown by the LHPG method, Optical Materials 4 (1995) 521-527. DOI: 0925-3467(94)00123-5
- [12] M.R.B. Andreeta, E.R.M. Andreeta, A.C. Hernandes, R.S. Feigelson, Thermal gradient control at the solid-liquid interface in the laser-heated pedestal growth technique, Journal of Crystal Growth 234 (2002) 754-761. DOI: S0022-0248(01)01736-5
- [13] G. Boulon, M. Ito, C. Goutaudier, Y. Guyot, Advances in growth of fiber crystal by the LHPG technique. Application to the optimization of Yb³⁺-doped CaF₂ laser crystals, Journal of Crystal Growth 292 (2006) 230-235. DOI: j.jcrysro.2006.04.020
- [14] P-Y Chen, C-L Chang, C-W Lan, W-H Cheng, S-L Huang, Two-Dimensional simulations on heat transfer and fluid flow for yttrium aluminium garnet single-crystal fiber in Laser-Heated Pedestal Growth System, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009) 115504-115507. DOI:10.1143/JJAP.48.115504
- [15] M.R.B. Andreeta, A.C. Hernandes, Laser-Heated Pedestal Growth of Oxide Fibers, Handbook of Crystal Growth, Part.B Crystal Growth from Melt Techniques, Springer, (2010) 393-432. DOI: 978-3-540-74761-1 13
- [16] Bera, S., Ohodnicki, P., Collins, K., et al, Liu, B., Buric, M., Dopant segregation in YAG single crystal fibers grown by the laser heated pedestal growth technique, Journal of Crystal Growth 547 (2020), 125801. DOI: j.jcrysro.2020.125801.
- [17] Y. Lu, D. Jia, F. Gao, T. Hu, Z. Chen, Solid, First-principle calculations of the thermal properties of SrTiO₃ and SrO(SrTiO₃)_n (n=1,2), State Communications, 201(2015)25-30. DOI: j.ssc.2014.09.011
- [18] K. Nassau, A.E. Miller, Strontium titanate: an index to the literature on properties and the growth of single crystals, Journal of Crystal Growth 91 (1988) 373-381. DOI: 0022-0248(88)90254-0
- [19] F. Kamutzki, C. Guguschev, D. J. Kok, R. Bertram, U. Juda and R. Uecker, The influence of oxygen partial pressure in the growth atmosphere on the coloration of SrTiO₃ single crystal fibers, CrystEngComm, 2016, 18, 5658. DOI: 10.1039/C6CE01109H
- [20] Rueda-P,Jorge-E ; Hernandes, C.A. Crecimiento de fibras monocristalinas de titanate de estroncio utilizando la técnica LHPG . Revista Bistua.2015.13(2):24-28