

Técnica Rápida De Producción De Monocristales De Titanato De Estroncio Con Fotoconductividad Persistente

Jorge Enrique Rueda.
Antonio C. Hernandez.

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

Resumen

Fibras mono-cristalinas de titanato de estroncio fueron crecidas mediante la técnica LHPG (Laser Heated Pedestal Growth). Las fibras fueron sometidas a un tratamiento térmico con $SrCO_3$ policristalino con el objetivo de generar defectos en la estructura cristalina del $SrTiO_3$. Los defectos causados son vacancias de oxígeno, las cuales consideramos son responsables de las propiedades fotoconductoras observadas en las fibras crecidas, después de excitar la muestra con luz de 450 nm, durante 10 minutos. Encontramos que las fibras crecidas y tratadas térmicamente con carbonato de estroncio presenta fotoconductividad que persiste por más de 24 horas.

Abstract

Mono-crystalline strontium titanate fibers were grown using the LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) technique. The fibers were subjected to a heat treatment with polycrystalline $SrCO_3$ in order to generate defects in the crystalline structure of $SrTiO_3$. The defects caused are oxygen vacancies, which we consider to be responsible for the photoconductive properties observed in the grown fibers, after exciting the sample with 450 nm light, for 10 minutes. We found that the fibers grown and heat treated with strontium carbonate present photoconductivity that persists for more than 24 hours.

Introducción

El titanato de estroncio ($SrTiO_3$) es un cristal oxido conductor transparente (TCOs), esto implica que con una gran transmitancia óptica en el rango visible (lo cual requiere una energía del gap mayor a 3,3 eV) puede presentar un comportamiento de cristal semiconductor (Poole, 2016). Esta transición de aislante a conductor en los TCOs se le relacionan generalmente a imperfecciones en la red cristalina que generan vacancias, estas afectan el gap en el cristal dando origen a nuevos estados donores o aceptores dentro de este (Springer, 2017). En el caso del titanato de estroncio las imperfecciones en la red cristalina están relacionadas con vacancias de oxígeno (Marianne C. Tarun, 2013),(CA Estrada Rodriguez, 2017), (Silva, AB; Rueda-P,Jorge-E, 2015).

A temperatura ambiente el $SrTiO_3$ presenta una estructura perovskita cúbica simple con cinco átomos por celda unidad, con parámetro de red $a_0 = 3,898 \text{ \AA}$ (Bachi, 2017). Además en su estructura de bandas el titanato de estroncio posee una transición indirecta de $\sim 3,2 \text{ eV}$ y una transición directa de $\sim 3,7 \text{ eV}$ (Pranjal Kumar Gogoi, 2016). Se han hecho reportes de una transición de la estructura cristalina cerca a los 105 K de la fase cúbica a la tetragonal (Courtens, 1972).

Estas características del titanato de estroncio($SrTiO_3$), lo hacen candidato importante en la fabricación de sensores de oxígeno a altas temperaturas, sensores de radiación UV y memorias ópticas (Jorge Rueda, 2014) (Violet M. Poole, 2017). Por otra lado, se ha reportado la aparición de un fenómeno de conductividad residual en los cristales de $SrTiO_3$ a temperatura ambiente, conocido como fotoconductividad persistente (PPC). Este fenómeno consiste en la mejora en la conductividad eléctrica del cristal al ser iluminados persistiendo por prolongados periodos de tiempo, incluso después de ser retirada la fuente de iluminación. La PPC en los cristales de $SrTiO_3$, también lo han hecho candidato para fotolitografía en la fabricación circuitos integrados (Violet M. Poole, 2017) (Poole, 2016).

En este artículo presentamos el método de crecimiento LHPG y los resultados de caracterización eléctrica de fotoconductividad medida en las fibras monocristalinas crecidas (Jorge Rueda, 2014), y tratadas térmicamente mediante recocido con carbonato de

estroncio para la generación de vacancias de oxígeno (A. Spinelli, 2010), vacancias responsables de la magnitud de la PPC (Marianne C. Tarun, 2013).

Materiales y métodos

➤ Técnica laser heated pedestal growth

Las fibras fueron crecidas por esta técnica LHPG, procedimiento descrito por (Jorge Rueda, 2014). El sistema de crecimiento consiste de un montaje óptico cuya fuente de radiación es un láser de CO_2 . El láser es enfocado sobre el pedestal para crear la zona fundida (Molten Zone). Para iniciar el proceso de producción de la fibra mono-cristalina, la semilla se inserta dentro de la zona fundida, luego a velocidad constante adecuada, se desplaza la semilla de manera controlada de la superficie de la fase líquida. Esto permite la cristalización del compuesto en el contacto de la interface solida-líquida, en la medida que la semilla y nutriente (pedestal) se desplazan en la misma dirección vertical. La Figura 1 muestra una fotografía del reactor LHPG utilizado.

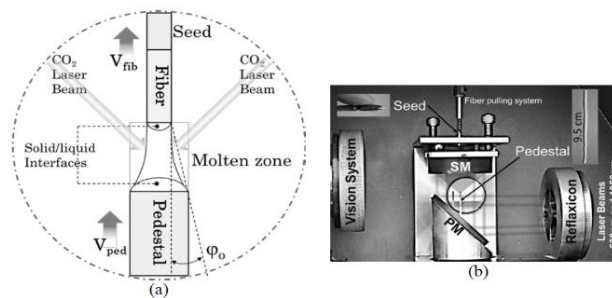


Fig. 1. (a) esquema grafico del sistema LHPG. (b). fotografía dentro de la cámara de crecimiento LHPG

Fuente: (Jorge Rueda, 2014).

El proceso de crecimiento es monitoreado constantemente por operario humano y controlado mediante un sistema automatizado; este sistema controla la velocidad de crecimiento (v_{fib} = velocidad de la fibra), la potencia del laser CO_2 y la velocidad del nutriente (v_{ped} = velocidad del pedestal); tiempos promedios para obtener 1 cm de fibra es de aproximadamente 20 min. El proceso de crecimiento es resumido en la Figura 2, en él ocurren sinterización, síntesis y producción de la fibra por estiramiento.

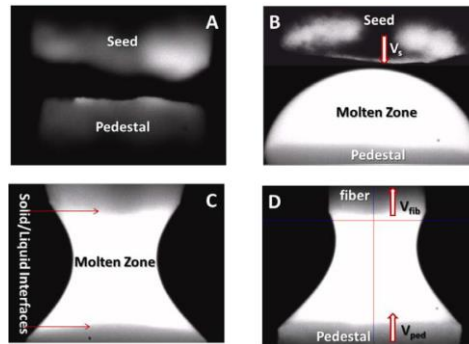


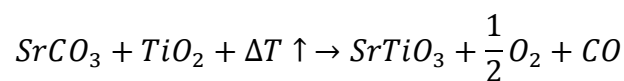
Fig 2. Imágenes del crecimiento de las fibras mono-cristalinas mediante el sistema LHPG. a). alineación mecánica del pedestal y la semilla. b). creación de una pequeña zona de fusión en la parte superior del pedestal. c). contacto de la semilla con la región del pedestal derretida. d) situación de crecimiento de la fibra.

Fuente: (Jorge Rueda, 2014).

El sistema LHPG opera a través de cuatro pasos básicos descritos por (Jorge Rueda, 2014):

- 1). Alineamiento mecánico de la semilla y el pedestal, ambas alineaciones sobre el eje óptico del haz cónico del láser de CO₂.
- 2). Creación de una pequeña zona de fundido en la parte superior del pedestal.
- 3). Nucleación semilla-zona fundida mediante inserción de la semilla en la zona fundida.
- 4). Producción de la fibra mediante extracción de la semilla a velocidad adecuada en función del diámetro de fibra esperado.

El pedestal tiene una sección transversal circular (diámetro aproximado: 1.65 mm). Este formato es el adecuado para la técnica LHPG. En el proceso de crecimiento de la fibra la siguiente reacción toma lugar:



➤ Tratamiento de recocido térmico de la fibra

Una fibra de SrTiO₃ y carbonato de estroncio (SrCO₃) policristalino fue depositada en una ampolla de cuarzo a un vacío de 50 mTorr. La ampolla fue puesta en un horno tubular horizontal a 1160 °C durante una hora. Después del tiempo de recocido, la ampolla fue retirada del horno y enfriada a temperatura ambiente. La Fig 3 representa la temperatura y el gradiente térmico a lo largo del horno tubular, y la posición de la ampolla.

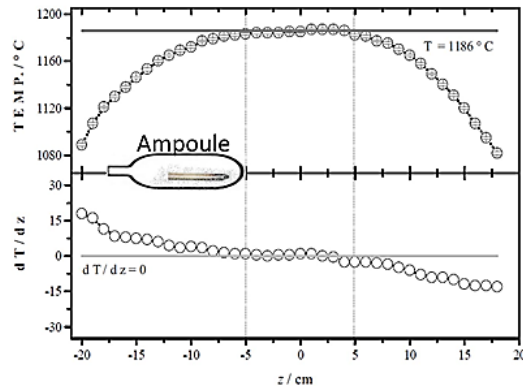
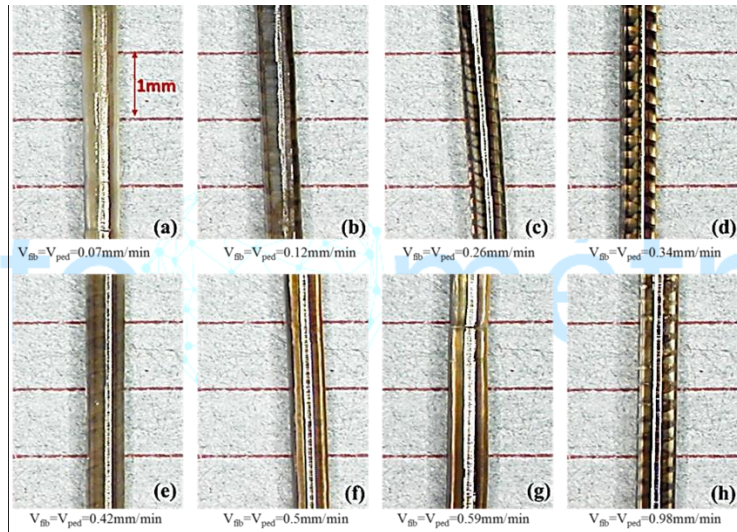
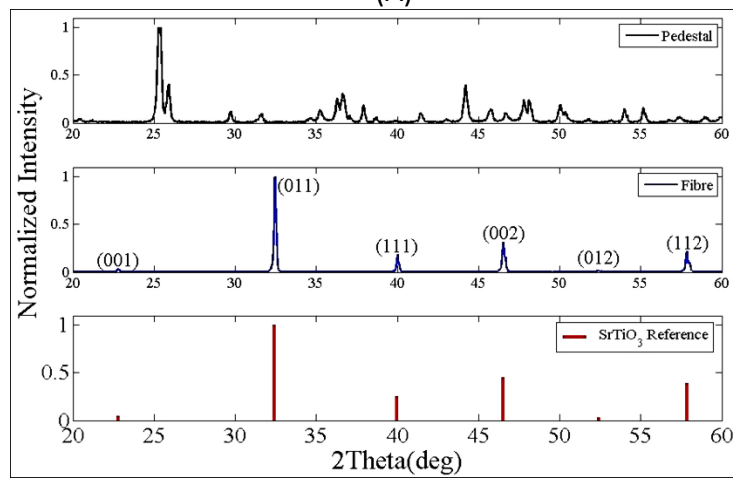


Fig 3. Características térmicas del horno tubular y posición de la ampolla dentro del horno. Fuente: (Jorge Rueda, 2014).

Resultados



(A)



(B)

Figura 4. (A)Fibras de titanato de estroncio crecidas mediante la técnica LHPG. (B) patrones de Rx del pedestal ($\text{SrCO}_3 + \text{TiO}_2$) fabricado mediante la técnica de estado sólido y extrusión en frío, y Rx de una muestra de las fibras. Fuente: (Jorge Rueda, 2014).

En la Fig 4 se muestran imágenes de las fibras mono-cristalinas de titanato de estroncio crecidas mediante la técnica LHPG, a diferentes velocidades de crecimiento (Jorge Rueda, 2014). También se muestran los patrones de Rx del pedestal y de una muestra de fibra obtenida, sin proceso de recocido. Fig 5 es la curva de caracterización eléctrica en función del tiempo, de la fibra de la figura 6, la cual fue sometida a tratamiento térmico indicado. La gráfica corresponde al antes y después de ser sometida a 10 minutos de iluminación con luz láser de $\lambda=450\text{ nm}$ y potencia de 350 mW, procedimiento a temperatura ambiente. La Fig 5 muestra un testeo de 7 horas, sin embargo, el efecto remanente se observó durante 24 horas.

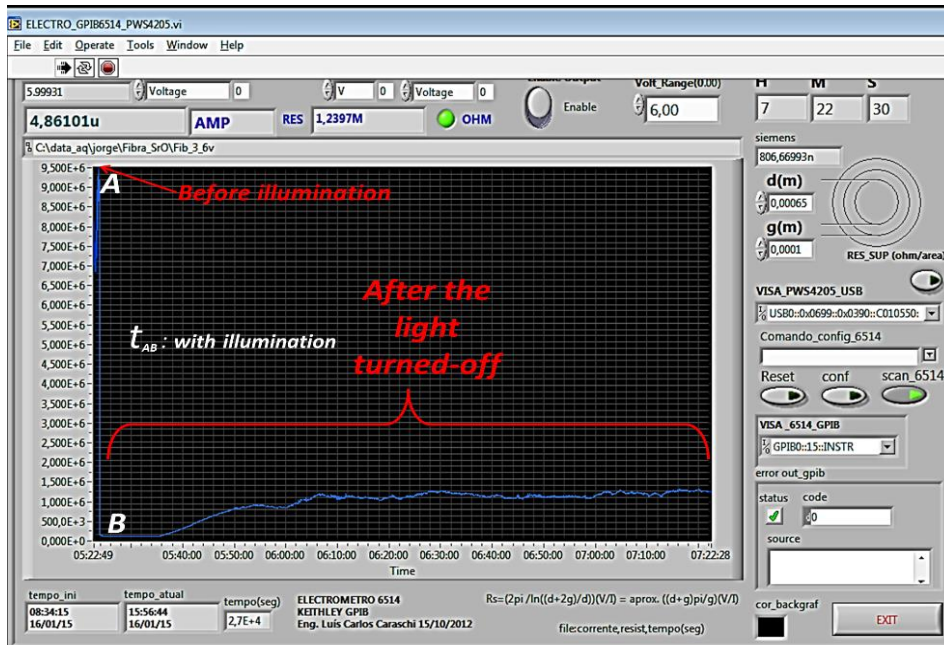


Fig 5. Gráfico de la resistencia en función del tiempo, obtenido a partir del electrómetro 6514 Keithley GPIB, tomadas en el instituto Sao Carlos, en la universidad de Sao pablo, Brazil. Fuente: (Jorge Rueda, 2014).

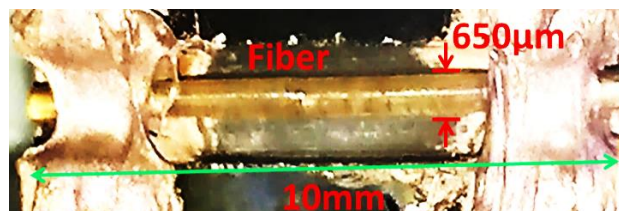


Fig 6. Fibras con fotoconductividad persistente y con tratamiento térmico.

Fuente: (Jorge Rueda, 2014).

Análisis de resultados

Al detallar la Fig. 4, se puede apreciar que las fibras poseen una tonalidad de colores desde el amarillo hasta el rojo. Generalmente los cristales de titanato de estroncio son incoloros cuando contiene ciertas cantidades de oxígeno, sin embargo, este presenta un interesante comportamiento cromático, el cual es activado térmicamente y depende marcadamente de la temperatura de cocido. Este comportamiento es producido por las vacancias de oxígeno que se producen en el cristal, haciendo que los cristales adopten un rango de colores desde amarillo a tonos marrones (D. Reyes Ardila, 1998). En la región donde la fibra es iluminada se observa la rápida respuesta de la fibra a la iluminación, manifiesta con una disminución de la resistencia en de tres órdenes de magnitud; pasó de $9.5 \times 10^6 \Omega$ a $120 \times 10^3 \Omega$. En la técnica LHPG está presente una alto gradiente térmico de enfriamiento de $43 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, aproximadamente. Este gradiente térmico es responsable de la generación de vacancias de oxígeno en el proceso de crecimiento de la fibras mono-cristalinas mediante la técnica LHPG, a su vez también es responsable de aparición de grietas en la fibra (Fig. 4 (c), (d) y (h)). Sin embargo, es importante mencionar, que las fibras Fig.4 (A), las cuales no fueron tratadas térmicamente con recocido en carbonato de estroncio, en ellas no observamos fotoconductividad persistente, aún con la presencia de vacancias de oxígeno en todas ellas (efecto cromático), producto del método de crecimiento LHPG.

Conclusiones

Utilizamos la técnica LHPG para crecer fibras monocristalinas de titanato de estroncio con propiedad de fotoconductividad persistente. Se comprobó que la producción de vacancias de oxígeno en la fibra debidas al método LHPG no es suficiente para producir fibras con fotoconductividad persistente detectable. Encontramos que la técnica de recocido de la fibra inmersa en polvo carbonato de estroncio es efectiva para producir esta propiedad eléctrica de fotoconductividad persistente. En la producción de la fibra utilizamos pedestales fabricados con polvo de titanato de estroncio comercial de alta pureza (99,999%), sin embargo, no encontramos diferencia en los resultados con respecto a las fibras producidas mediante pedestales fabricados usando la mezcla de los precursores carbonato de estroncio

y óxido de silicio. La propiedad de fotoconducción se estudió en términos de la variación de resistividad por acción de iluminación láser de 450 nm, en condiciones de temperatura ambiente; obtuvimos fibras con variación en tres órdenes de magnitud en sus propiedades eléctricas por acción de la iluminación. Mediante Rx se comprobó que las fibras producidas monocristalinas de titanato de estroncio. En sumario, concluimos que el crecimiento de fibras mono-cristalinas de titanato de estroncio es posible mediante la técnica LHPG y que mediante un proceso de recocido en carbonato de estroncio se logra crear en la fibra la propiedad de fotoconductividad persistente con respuesta en la región óptica de 450 nm.

Referencias

- A. Spinelli, M. A. (2010). Electronic Transport in doped SrTiO₃: Conduction mechanisms and potential applications. *Physical Review*, 155110-1 to 155110-14.
- Bachi, N. (2017). Propiedades fotoconductoras de monocristales y laminas delgadas de SrTiO₃. Tucuman: Universidad Nacional de Tucuman.
- Courtens, E. (1972). Birefringence of SrTiO₃ produced by the 105 K structural phase transition. *Physical review letters*, 1380-1383.
- CA Estrada Rodriguez. (2017). Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas en el sistema Na_{0.25} Ba_{0.75}CoO₃. *Bistua Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 15(1), pp.1-16. <https://doi.org/10.24054/01204211.v1.n1.2017.2557>
- D. Reyes Ardila, M. A. (1998). Single-Crystal SrTiO₃ Fiber Grown by Laser Heated Pedestal Grown Method: Influence of ceramic Feed Rod Preparation in Fiber Quality. *Materials Research*, Vol 1. No. 1, 11-17.
- Rueda-P, Jorge-E ; Hernandez, C.A. (2015). Crecimiento de fibras mono-cristalinas de titanate de estroncio utilizando la técnica LHPG . *BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 13(2), pp.24-28. DOI: <https://doi.org/10.24054/01204211.v2.n2.2015.1796>
- Rueda J, Hernández A. (2015). Growth of single-crystalline strontium titanate fibers using LHPG. *BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 13(2), pp. 24-28. <https://doi.org/10.24054/01204211.v2.n2.2015.1796>
- Marianne C. Tarun, F. A. (2013). Persistent photoconductivity in strontium titanate. *Physical Review Letters*, 187403-1 a187403-5.

Páez-Amaya, D., Arias-Hernandez, N.A. and Molina-Prado, M.L. (2016). Interfaz gráfica para el análisis de las fuerzas de captura en una pinza óptica usando las aproximaciones de Rayleigh y Mie. Bistua Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, 14(2), pp. 182-193. DOI: 10.24054/01204211.v2.n2.2016.2192

Poole, V. M. (2016). Persisten Photoconductivity of stronium Titanate. Washintong: Washiyntong state university.

Pranjal Kumar Gogoi, D. S. (2016). Temperature-dependent dielectric function of bulk SrTiO₃: Urbach tail, band edges, and excitones effects. PHYSICAL REVIEW, 075204-1 a 075204-11.

Silva, AB; Rueda-P, Jorge-E ; Gomes K. Q. (2017). Effect of zirconia in the density and ionic conductivity properties of Bi₄V_{1.8}Cu_{0.1}Zn_{0.1}O_{10.7} compound. Bistua Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, 13(1), pp. 27-34. <https://doi.org/10.24054/01204211.v1.n1.2015.1665>

Springer. (2017). Springer handbook of electronic and photonic materials. Springer international publishing.

Violet M. Poole, S. J. (2017). Using persistent photoconductivity to write a low-resistance path ins SrTiO₃. nature, 1-6.

