



Fotoconductividad persistente y crecimiento de fibras
monocristalinas de titanato de estroncio mediante la
técnica LHPG.

Diego Armando Landínez Capacho

Universidad de Pamplona
Programa de Física
Pamplona, Colombia
2022

Fotoconductividad persistente y crecimiento de fibras
monocristalinas de titanato de estroncio mediante la
técnica LHPG.

Diego Armando Landínez Capacho

Trabajo de investigación presentado como requisito para obtener el
título de:

Físico

Director:

Dr. C.N.F Jorge Enrique Rueda Parada

Línea de investigación:

Óptica de materiales

Grupo de investigación:

Óptica moderna

Universidad de Pamplona

Programa de Física

Pamplona, Colombia

2022

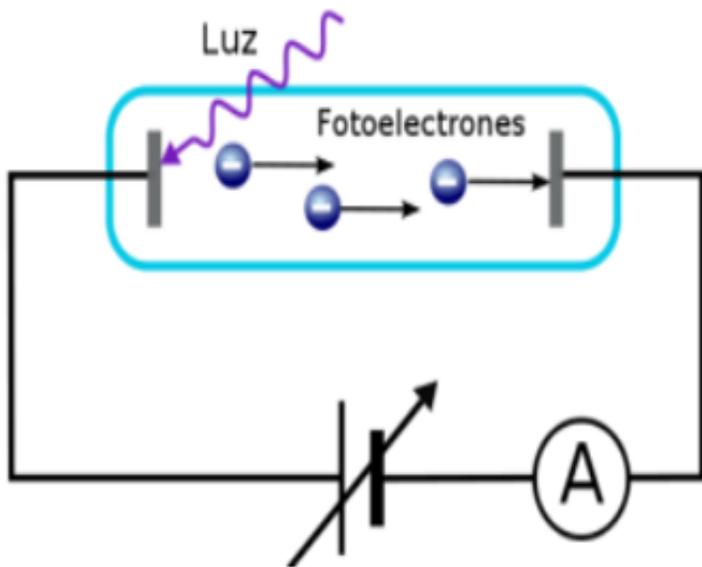


Índice general

1	INTRODUCCIÓN	7
2	CONCEPTOS FUNDAMENTALES EN LOS SEMICONDUCTORES	15
2.1	Cristal semiconductor	15
2.2	Impurezas en el cristal semiconductor	18
2.3	Estructuras de bandas típicas en un semiconductor	19
2.4	Distribución de estados	20
2.5	Número de portadores en equilibrio térmico	22
2.6	Población de niveles de impurezas en equilibrio térmico	24
2.7	Densidad de portadores en equilibrio térmico considerando las impurezas	25
2.8	Aspectos físicos generales en el caso de no equilibrio	27
3	FOTOCONDUCTIVIDAD	31
3.1	Absorción fundamental	31
3.1.1	Transiciones directas permitidas	32
3.1.2	Transiciones indirectas	33
3.1.3	Absorción de excitones	35
3.1.4	Procesos de absorción que involucran impurezas	36
3.2	Trampas superficiales y profundas	37
3.3	Conceptos físicos de captura y recombinación de portadores	38
3.3.1	Tasas de captura y sección transversal de captura	39
3.3.2	Tasa de recombinación y sección transversal de recombinación	40

3.4	Rendimiento cuántico y eficiencia cuántica para la fotoconducción	41
3.5	Generación de portadores en condición de no equilibrio	43
3.6	Tiempos de vida de portadores en condición de no equilibrio	45
3.6.1	Recombinación lineal	45
3.6.2	Recombinación cuadrática	47
3.7	Procesos de fotoconducción	48
3.7.1	Fotoconducción intrínseca	49
3.7.2	Fotoconducción extrínseca	49
4	FOTOCONDUCTIVIDAD PERSISTENTE	51
4.1	Interpretaciones físicas de la fotoconductividad persistente	53
4.1.1	Modelos macroscópicos	54
4.1.2	Modelos microscópicos de relajación en la red	54
4.1.3	Modelos de separación en el espacio de momentum	55
4.2	Aplicaciones de la fotoconductividad persistente	55
5	<i>SrTiO₃</i> UN ÓXIDO CONDUCTIVO TRANSPARENTE (TCO's)	57
5.1	Óxidos transparentes conductivos	58
5.1.1	Conductividad eléctrica en TCO's	58
5.1.2	Transparencia en TCO's	60
5.1.3	Materiales implementados para el diseño de TCO's	62
5.2	Diagramas de bandas del titanato de estroncio	63
6	TÉCNICA LHPG PARA EL CRECIMIENTO DE FIBRAS DE <i>SrTiO₃</i>	65
6.1	Detalles experimentales	65
6.1.1	Laser de CO ₂ de 50-100 W	65
6.1.2	Óptica del enfoque del haz	66
6.1.3	Mecanismos de obtención de la fibra mono-cristalina	66
6.1.4	Cámara de control atmosférico	67
6.2	Condiciones de crecimiento	67
6.2.1	Potencia del láser	68
6.2.2	Velocidades de tracción y empuje	68
6.2.3	Longitud de la zona fundida	69
6.2.4	Forma de la zona fundida	69
6.3	Crecimiento de fibras monocristalinas de titanato de estroncio	69
6.3.1	Tratamiento de cocido térmico de las fibras	72
7	CARACTERIZACIÓN FOTOCONDUCTORA EN LAS FIBRAS DE <i>SrTiO₃</i>	73
7.1	Medición de la fotocorriente transiente	74

7.2	Ajuste multi-exponencial del decaimiento de la fotocorriente	77
7.3	Análisis de las constantes de tiempo ajustadas	80
7.4	Resistividad transiente en las fibras	82
7.5	Estimación de la energía de activación de las trampas	83
8	Conclusiones	87



1. INTRODUCCIÓN

La optoelectrónica desempeña un rol importante en la industria de los semiconductores, varios dispositivos optoelectrónicos son muy comunes en la sociedad moderna, entre estos dispositivos encontramos los diodos LED, laser, sensores ópticos, celdas solares y sus aplicaciones continúan creciendo en nuestros tiempos.

El desarrollo de los dispositivos opto electrónicos surge a comienzos de 1960 con el desarrollo del LED y poco tiempo después del láser semiconductor. Holonyak estuvo experimentando con aleaciones de GaAsP, para producir luz visible vía emisión espontánea (SE) y pudo producir luz visible roja LED'S. El desarrollo en dispositivos láseres fabricados con materiales semiconductores dio origen a múltiples investigaciones en campo de la optoelectrónica tales como láseres sintonizables monolíticos, amplificadores ópticos semiconductores (SOA), moduladores ópticos y avances en foto-detectores [1].

La investigación en foto-detectores fue crucial para el desarrollo de las celdas foto-voltaicas, esto llevo a trabajar con variadas hetero-estructuras semiconductoras para mejorar la eficiencia de las celdas foto-voltaicas. A mediados del siglo XX investigaciones referentes al comportamiento de la fotoconductividad en sólidos, evidenciaron el surgimiento de un fenómeno de polarización interna persistente en diferentes cristales relacionado con la influencia de distribución de cargas espaciales internas en el cristal al ser excitados con iluminación.

Entre esta primeras investigaciones en 1955 Hartmut Kallman y Barnett Ronsenberg estudiaron varias sustancias cristalinas sólidas con características foto sensitivas electrónicamente, entre las sustancias de muestra se encontraba [Zn:Cd]S, fosforo y antraceno; las mediciones que fueron reportadas se elaboraron en el rango ultravioleta, visible y luz infrarroja. Estos autores concluyen que esta polarización persistente que surge al excitar con iluminación las diferentes muestras cristalinas, se debe a una separación parcial causada por el campo eléctrico aplicado por los portadores de carga libres producidos por la radiación

que incide sobre el material y a sus trampas localizadas. También notaron estos autores que la polarización generada perduraba por varios días si se mantenían en la oscuridad después de que el campo eléctrico aplicado era removido [2].

En 1961 J.R. Freeman y H.P Kallman proveen más evidencia experimental sobre la magnitud, distribución y descarga de la polarización interna persistente en relación a la estructura interna del cristal y el tipo de excitación (lumínica). Los autores resaltan que existe una gran diferencia entre los fenómenos de polarización ya conocidos como la polarización en dieléctricos y la de ferro-eléctricos. En este caso, el vector polarización eléctrica \mathbf{P} es producido por un alineamiento de dipolos de dimensión molecular. Concuerdan también con (Harmut Kallman, 1955) al decir que el origen de esta polarización es consecuencia de los portadores libres que generan una distribución de cargas espaciales internas en el cristal al ser excitada por radiación. Un importante aspecto de esta investigación es la comparación de los efectos de la polarización interna en fotoconductores orgánicos e inorgánicos [3].

En 1969 E. Mollow y G. Pensl junto con C. Klinhshirn en 1972. Experimentarón con mono-cristales de ZnO con el objetivo de estudiar los fenómenos de polarización en cristales debido a la fotoconductividad. Estos autores notaron que el comportamiento de la movilidad de los portadores libres generados en la fotoconductividad, dependía de cómo incidía la radiación con respecto a los ejes cristalográficos principales (en el caso de ZnO el eje c). Este fenómeno de anisotropía en la movilidad de los portadores en próximos trabajos se demostraría que está relacionado con el fenómeno de la polarización interna persistente [4][5].

En 1973 S. Hells, estudió teóricamente la persistencia interna del momento cuadripolar que había sido observado antes en cristales de ZnO. En su tratamiento teórico del fenómeno expresa el momento cuadripolar en termino de parámetros como los coeficientes de relajación y la sección transversal de captura efectiva, caracterizando la dispersión y procesos de captura de los foto-portadores. Además, se encontró que hay una relación entre el momento cuadripolar persistente con la anisotropía de la movilidad de los portadores en el cristal y la persistencia de la polarización interna [6].

En 1975 A. Ya. Shik estudió el fenómeno de la fotoconductividad en semiconductores no-homogeneos en los cuales sus bandas de energía son modeladas por un potencial aleatorio. La presencia de dichos potenciales causa la separación parcial de livianos pares electron-hueco y esto resulta en un fuerte incremento del tiempo de vida de los portadores en condiciones de no equilibrio. El autor propuso un modelo que puede ser usado para explicar las principales características de los largos periodos de relajación y el fenómeno de conductividad residual encontrado en semiconductores amorfos [7].

En 1976 M.K. Sheinkman Y Alexander Shik, realizaron una investigación sobre las características foto-eléctricas en semiconductores no-homogéneos. Concluyeron que las separaciones de portadores inducidas por campos eléctricos en semiconductores no-homogéneos dan lugar a que los tiempos de vida de los portadores de carga sean anormalmente largos y que dependan en gran medida de la temperatura. Comentaron además que los efectos producidos por estas anomalías son responsables de varios fenómenos, principalmente a

los relacionados con largos de tiempos de relajación y fotoconductividad residual [8].

En 1978 D.V. Lang y R.A. Logan, midieron la foto-capacitancia para determinar la foto polarización de electrones en la sección transversal de los centros de captura responsables de la foto-conductividad persistente en Te-doped $Al_xGa_{1-x}As$. Los datos obtenidos con las mediciones concuerdan con el modelo de gran relajación en la red de la fotoconductividad persistente, por otro lado, la dependencia de las propiedades de los centros responsables de la fotoconductividad persistente sobre el dopaje donador de las muestras esclarece de que estos centros involucran un átomo donador, porque los centros no tienen masa efectiva parecida, piensa el autor que estos centros son complejos de interpretar y además involucran otros constituyentes. A estos centros se les da el nombre de centros DX [9].

En 1979 H.L Stömer y R. Dingle reportaron la primera observación de un gas de electrones bidimensional en una interfaz de una hetero- estructura semiconductora (GaAs-AlGaAs) y se percataron de un efecto de fotoconductividad persistente en el semiconductor. Comentaron que el origen de este foto-efecto persistente, que tiene una duración constante y es reversible por el calentamiento de la muestra a 100 K o más, no es completamente comprendido. Sin embargo, la dependencia de la temperatura con la relajación de la muestra, sugirió que el fenómeno de persistencia está relacionado a los entonces llamados centros-DX, que se piensan están presentes en las capas de AlGaAs [10].

En 1983 M.I. Nathan y T.N. Jackson investigaron la dependencia de la energía del foton en la fotoconductividad persistente en hetero-estructuras de gran movilidad de $Al_{0,3}Ga_{0,7}As - GaAs$, cuya mediciones fueron hechas a temperaturas por debajo de los 80 K. Una reducción en la conductividad de la muestra debido a la exposición a una luz de longitud de onda después de que la muestra fuera expuesta a luz de otra longitud de onda *photo-quenching*- fue observada. Se concluyó que centros profundos en GaAs y AlGaAs son los centros DX en AlGaAs, estos se consideraron los principales responsables de la fotoconductividad persistente (por sus siglas en ingles PPC) [11].

En 1985 S. Nojima, Reportó un nuevo tipo de lenta relajación encontrado en la fotoconductividad a bajas temperaturas en muestras de GaAs sin dopar. La irradiación por una fuente de luz secundaria después de haber sido iluminada por la fuente de luz primaria induce un rápido incremento de la conductividad, seguido por un rápido decrecimiento exponencial en la fotoconductividad. Concluyó que este fenómeno no podría ser explicado por la convencional teoría de fatiga en ferro eléctricos, a pesar de que hay similitudes en los dos fenómenos. El autor propone un modelo para explicar este fenómeno, involucrando transiciones dinámicas de portadores para la irradiación primaria y secundaria [12].

En 1986 Harol.P Hjalmarson y T.J Drummond, proponen un nuevo modelo llamado donador profundo para explicar la fotoconductividad persistente. Este modelo pretendía dar una explicación alternativa de los efectos de baja razón de captura de portadores a bajas temperaturas, como también a la activación térmica de la tasa de captura a altas temperaturas y a la forma de la foto-excitación de la sección transversal, que por lo general fueron vinculados a los centros DX. Sin embargo, en contraste con el modelo de los centros DX, el modelo de donador profundo propuesto por el autor no requiere una gran concentración

de vacancias de captura para explicar el fenómeno de la fotoconductividad persistente en semiconductores altamente dopados [13].

En 1996 Tineke Thio, realizo mediciones de la conductividad y efecto Hall en ZnSe dopado con galio indicando que el estado donador del Ga forma estados DX en ZnSe, relacionados con a la fotoconductividad persistente. Cuando los portadores permanecen en la capa ZnSe:Ga la fotoconductividad es persistente hasta $T_a = 100K$, debido a una barrera para la re-captura de los foto- portadores. Bajo ciertas condiciones de crecimiento, hay un gran desplazamiento en la banda de conducción en la hetero-unión con el sustrato Ga. Se empieza a remarcar la importancia en parámetros como crecimiento del cristal y los tratamientos térmicos como características importantes en el origen de la fotoconductividad persistente [14].

En 1997 S.D Ganichev, elaboró un análisis de la ionización de los centros profundos de las impurezas para grandes intensidades de radiación en el infrarrojo lejano y radiación de sub- milimétrica longitud de onda con energías de fotón diez veces por debajo que la energía de ionización de la impureza. Bajo ciertas condiciones especificadas por el autor, los centros profundos de ionización pueden ser descritos como *-multiphonon-assisted tunneling-*, en la cual la emisión de portadores es acompañada por defectos debidos al efecto túnel en la configuración espacial y efecto túnel en el campo eléctrico. El autor concluye que la existencia de la fotoconductividad persistente en muestras de $Al_xGa_{1-x}Sb$ fue observada, además la ionización por múltiples fonones por el efecto túnel de los centros DX, estimula la captura de portadores por estos centros. La iluminación de la muestra en la rango del visible a bajas temperaturas ($T < 100$ K) resulta en un electrón separado de los centros DX y respectivamente en un incremento de la conductividad de la muestra [15].

En el 2001 S.I. Dorozhkin y V.B Tomofeev, estudiaron abruptos cambios en la capacitancia entre las regiones p y n de una hetero-estructura de GaAs-AlGaAs con dos túneles cuánticos acoplados expuestos a irradiación laser ($\lambda = 633nm$), los cambios mencionados pueden ser ocasionados por variaciones en la temperaturas y en el campo eléctrico aplicado. El autor registró un efecto de memoria, este efecto se manifestó con largos periodos de tiempo en anomalías que se presentaban después de que la muestra fuera iluminada. La hetero-estructura semiconductora presentaba una impureza donara en la capa de AlGaAs; esta impureza es la responsable del origen de los centro DX que dan producen la fotoconductividad persistente [16].

En las últimas décadas la fotoconductividad persistente se ha manifestado en variedad de hetero-estructuras semiconductoras, por mencionar algunas investigaciones encontramos:

En el 2001 V.A. Kulbachinskii y R.A. Lunin investigaron sobre la conductividad de puntos cuánticos en capas de InAs/GaAs en el rango de temperaturas de los 300 K a los 0.05 K en la oscuridad y usando dos tipos de iluminación en campo magnéticos de hasta 6T. Los autores reportan que todas las muestras exhibieron la fotoconductividad persistente a temperaturas $T > 250K$ [17].

En 2005 V.Ya. Aleshkin y V.I. Gavrilenko estudiaron la fotoconductividad a $T = 4.2K$ en

hetero-estructuras de AlSb(InAsAlSb) con un gas de electrones de dos dimensiones en pozos cuánticos presentes en InAs. Reportaron también el surgimiento de una fotoconductividad persistente negativa al trabajar con longitudes de ondas cortas [18].

En 2009 A.Y. Polyakov y N.B. Smirnov investigaron las características eléctricas y efectos de fotoconductividad persistente en MgZnO:P crecidos por el método de deposición pulsada por láser sobre un sustrato no dopado de n-ZnO. Entre sus observaciones destacan una pronunciada presencia de fotoconductividad persistente y foto-capacitancia persistente relacionada con la presencia de una gran barrera de trampas de electrones observadas en las capas sin ningún tratamiento térmico [19].

En 2009 Shiva Hullavarad y Nilima Hulluvarad resaltan la importancia del fenómeno de la fotoconductividad persistente en dispositivos a micro y nano-escala, y que debido a la falta de disponibilidad de sistemas de materiales y configuraciones de dispositivos capaces de proporcionar información completa, no es muy claro el funcionamiento de este fenómeno. Las mediciones hechas de la foto-respuesta en hetero-estructuras de ZnO que funcionan como sensores UV, indican una conductividad persistente debido a condiciones de vacancias de oxígeno [20].

En 2010 V.I. Gavrilenko, A.V. Ikonnikov siguieron los efectos de la fotoconductividad persistente en InAs-AlSb con una cubierta de GaSb y un gas de electrones bidimensional en dos pozos cuánticos en el InAs a $T=4.2\text{K}$. Los cálculos realizados de los perfiles de energía del doble pozo cuántico y las concentraciones de donores ionizados sobre ambos lados del pozo fueron determinados, lo cual les permitió a los autores conocer previamente los mecanismos responsables de la fotoconductividad persistente [21].

Ya en 2013 gracias a las investigaciones de Marianne C. Tarun y Farida A. Selim, presenciaron el fenómeno de la fotoconductividad persistente en mono-cristales de Titanato de estroncio $SrTiO_3$. Las muestras fueron expuestas a luz a 2.9 eV a temperatura ambiente, la concentración de electrones libres incremento en dos órdenes de magnitud. Cuando la luz fue interrumpida, el mejoramiento de la conductividad persistió por varios días, con un decaimiento despreciable. Esta fotoconductividad persistente afirma Tarum, es atribuida a la excitación de un electrón de una vacancia de titanio dentro de la banda de conducción, con una muy baja razón de re-captura [22].

En el año 2014 Jorge Rueda y Antonio Hernandez, crecieron fibras monocristalinas de titanato de estroncio mediante la técnica de crecimiento por calentamiento con láser del pedestal o conocida por sus siglas en inglés LHPG (Laser Heated Pedestal Growth). Las fibras fueron sometidas a un tratamiento térmico con SrO poli-cristalino con el objetivo de generar defectos en la estructura cristalina del $SrTiO_3$. Dichos defectos consideraron estos autores son vacancias de oxígeno, que son responsables de las propiedades fotoconductoras observadas en las fibras. También observaron que después de excitar la fibra con luz de una longitud de onda de 450 nm, durante 10 minutos, la muestra tratada térmicamente manifestó fotoconductividad persistente por más de 24 horas [23].

El trabajo anteriormente mencionado es la razón principal de esta monografía. A dichas

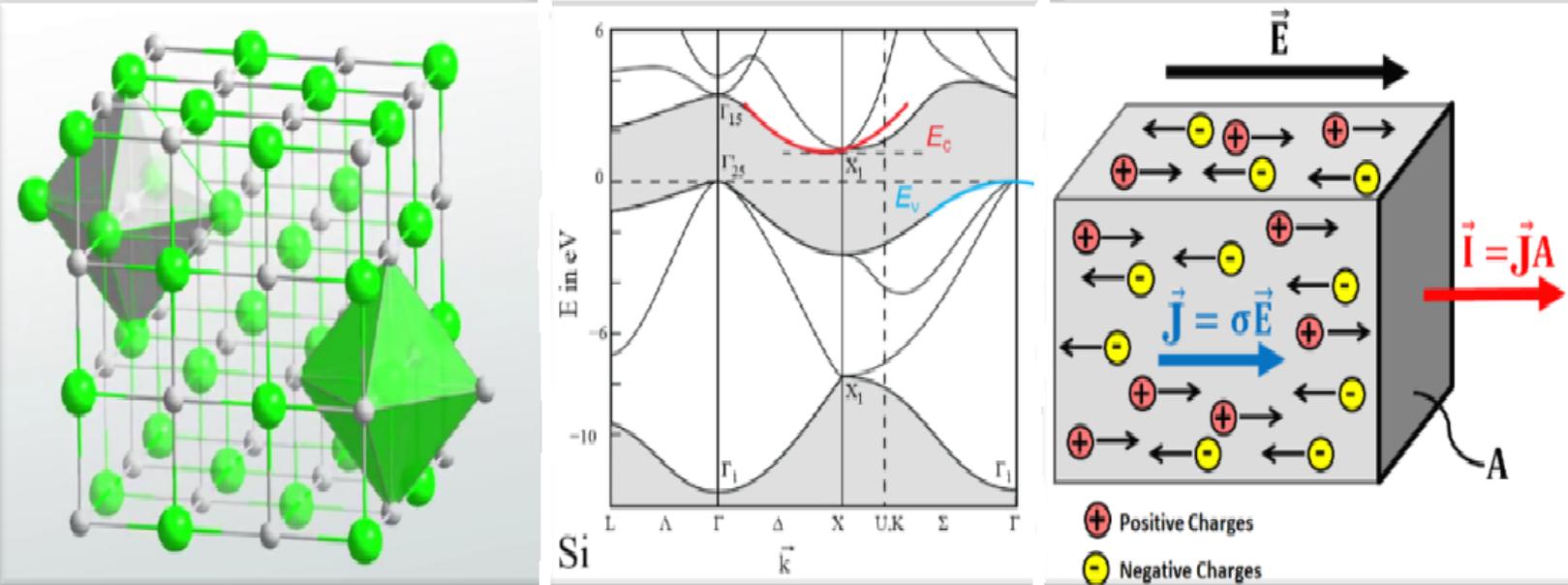
fibras monocristalinas de titanato de estroncio $SrTiO_3$ se les realizó mediciones de sus respectivas repuestas fotoconductoras, con el objetivo de caracterizar los tiempos de relajación de la fotocorriente generada, que esta relacionada a los procesos de recombinación y captura en estados de trampa de los portadores de carga. Para la determinación de los parámetros que permitieron la caracterización de la respuesta fotoconductora se adoptaron técnicas basadas en los trabajos de Francisco Enrique Castiblanco [24], Alici Serfaty [25] y Joshi [26]. Su técnica propone que mediante un ajuste multi-exponencial de las curvas de decaimiento de la fotocorriente trasiente, se puede determinar el comportamiento de las constantes de tiempo que describen el tiempo de vida de los portadores en procesos de recombinación y en los estados de trampas.

Como se mencionó anteriormente en los trabajos de Jorge Rueda [23] a las fibras se les aplicó dos tipos de tratamientos térmicos diferenciados como tratamiento con ampolla y tratamiento en crisol. Estos tratamientos térmicos tenían como objetivo incrementar la cantidad de vacancias de oxígeno en las fibras que en principio son las responsables de la fotoconductividad persistente. En ese sentido se caracterizó las respuesta fotoconductora de tres fibras una sin tratamiento térmico, otra con tratamiento térmico en crisol y la otra con tratamiento térmico con ampolla. Al determinar la constante de tiempo de las curvas de relajación de estas tres fibras se puede determinar una relación entre el tipo de tratamiento térmico y la fotoconductividad persistente.

Hasta este momento el fenómeno de fotoconductividad persistente no tiene una explicación única y definitiva, en la actualidad se investigan las posibles causas que pueden generar este fenómeno. La importancia de la investigación de dicho fenómeno, además de enriquecer con el conocimiento áreas de la física como la del estado sólido, es aprovecharlo para el diseño de nuevos dispositivos opto electrónicos u otras aplicaciones en que pueda ser aplicado (foto-litografía). También se ha reportado a la fotoconductividad persistente como responsable del mal funcionamiento de transistores de efecto campo, al originar corrientes parásitas, por lo tanto, es conveniente nuevas técnicas de diseño y fabricación de estos dispositivos, que desaparezca o atenué este efecto; para esto es necesario conocer el funcionamiento de este fenómeno.

Esta monografía se presenta de la siguiente forma: en el capítulo 2 llamado *Conceptos fundamentales en los semiconductores* se pretende dar un abordaje a los conceptos básico relacionados con la física de semiconductores, con el objetivo de interpretar de la mejor manera los conceptos presentados en el capítulo 3 *fotoconductividad*. En el capítulo 4 *fotoconductividad persistente* se exponen las diferentes propuestas que dan una explicación física a los mecanismos que dan origen a este fenómeno, para el capítulo 5 *$SrTiO_3$ un óxido conductor transparente* se exponen las características representativas de este cristal bajo la premisa de que pertenece a la familia de cristales TCO's (Transparent Conductive Oxides). En el capítulo 6 *Técnica LHPG para el crecimiento de fibras de $SrTiO_3$* en este capítulo se explica el método de crecimiento LHPG para la obtención de las fibras monocristalinas de titanato de estroncio. En el capítulo 7 *Caracterización fotoconductora en las fibras de $SrTiO_3$* se presenta el método que se usó para la caracterización de la curva de fotocorriente trasiente y que permitió la estimación de parámetros como la energía de activación de las trampas y la densidad de estados en la banda de conducción que proveen dichas trampas, además, en

este capítulo se realiza un análisis de los resultados y se concluye al final que impacto tienen los tratamientos térmicos aplicados a las muestras sobre la fotoconductividad persistente y la respuesta foto-conductiva de las fibras.



2. CONCEPTOS FUNDAMENTALES EN LOS SEMICONDUCTORES

2.1 Cristal semiconductor

En el siglo XVII se obtuvieron los primeros reportes de propiedades semiconductoras en cristales de sulfuro de plomo por Seebeck y en sulfuro de plata por Faraday en 1822 y 1833 correspondientemente [27]. En 1874 Ferdinand Braun exploró las propiedades de rectificación de una unión metal-semiconductor realizando una contribución importante en los campos de la electrónica y la tecnología inalámbrica [28]. En 1908 Königsberger clasificó la conductividad eléctrica en sólidos como metales, aislantes y conductores variables, acuñó por primera vez el término de semiconductores [29]. Solo hasta la mitad del siglo XX otros materiales cobraron gran interés, como, Ge, Si, CdS, GaAs y otros compuestos.

La invención del transistor por Shockley, Bardeen y Brattain en 1947 debe ser considerado como el nacimiento de la electrónica moderna. Años después con el descubrimiento de la conmutación electrónica, otras clase de semiconductores amorfos, las lentes de calcogenuro y mas recientemente con el amplio desarrollo de las celdas solares, las hetero-estructuras de silicio tomaron una gran relevancia. Hoy en día se investiga con nuevos semiconductores compuestos para que describan propiedades específicas, tales como, una gran movilidad de portadores, una apropiada absorción y emisión óptica o superconductividad a grandes temperatura.

Los semiconductores son generalmente clasificados por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente, con valores en el rango de 10^{-2} a $10^9 \Omega \cdot cm$ y fuerte dependencia por la temperatura; en el cero absoluto un semiconductor será un aislante [30].

Para entender el comportamiento de los semiconductores se debe considerar lo que sucede cuando átomos similares son reunidos para formar una estructura cristalina; cuando dos átomos similares se aproximan uno al otro sus funciones de onda que corresponden a

los electrones comienzan a solaparse, para satisfacer el principio de exclusión de Pauli ¹, los estados de todos los electrones con espines emparejados adquieren energías que son ligeramente diferentes de sus valores en el átomo aislado. Así si N átomos son agrupados en un rango de interacción los electrones pueden ocupar $2N$ diferentes estados, formando una banda de estados en lugar de niveles discretos como sucedería en un átomo aislado [31].

Los electrones en una banda completamente llena no pueden generar corriente; dentro del modelo de electrón independiente, este resultado es la base para la distinción entre aislantes y conductores. En el estado base de un aislante todas las bandas están completamente llenas o vacías y en el estado base de un metal por lo menos una banda estará parcialmente llena [32].

La distribución de energía en los estados que puede ocupar un electrón depende fuertemente de las distancias inter-atómicas. En la figura 2.1, Para un ensamble de átomos de carbono, se puede apreciar que algunos de los estados de energía mas grandes ($2p$) se combinan con la bandas de estados ($2s$), como resultado de la mezcla de estados, las bandas mas bajas contienen muchos estados de energía. Esta banda es llamada *banda de valencia* y se caracteriza por el hecho que está completamente llena de electrones; esta banda no puede generar corriente. La banda mas alta que contiene electrones, es llamada la banda de conducción. Si un electrón es ubicado en esta banda, podría adquirir una deriva neta bajo la influencia de un campo eléctrico. Claramente, como en la energía prohibida (band-gap) E_g no hay estados permitidos, no se debería esperar encontrar un electrón en esta zona [31].

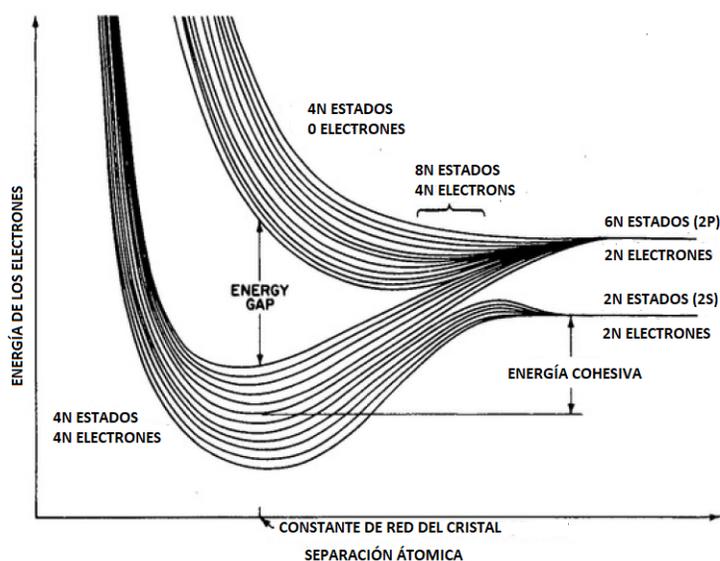


Figura 2.1: Bandas de energía de los niveles permitidos en el diamante en función del espacio entre los átomos, Fuente: [31]

¹El principio de exclusión de Pauli establece que solo dos electrones pueden ocupar el mismo orbital, estos electrones deben tener opuesto espín

Como se mencionó anteriormente la diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción es conocida como la zona prohibida y es llamada *banda prohibida*. Para que un electrón en la banda de valencia sea excitado a la banda de conducción una cierta cantidad de energía es necesaria, la energía de la banda prohibida. Cuando un electrón deja la banda de valencia, un hueco, el cual tiene carga positiva, es dejado atrás. La posibilidad de que un electrón gane la energía necesaria incrementa con el aumento de la temperatura. El electrón en la banda de conducción es análogo a un electrón libre en un conductor y puede generar corriente, entonces el hueco en la banda de valencia actuando además como un portador de carga positiva, se mueve entre los átomos vecinos libremente [33].

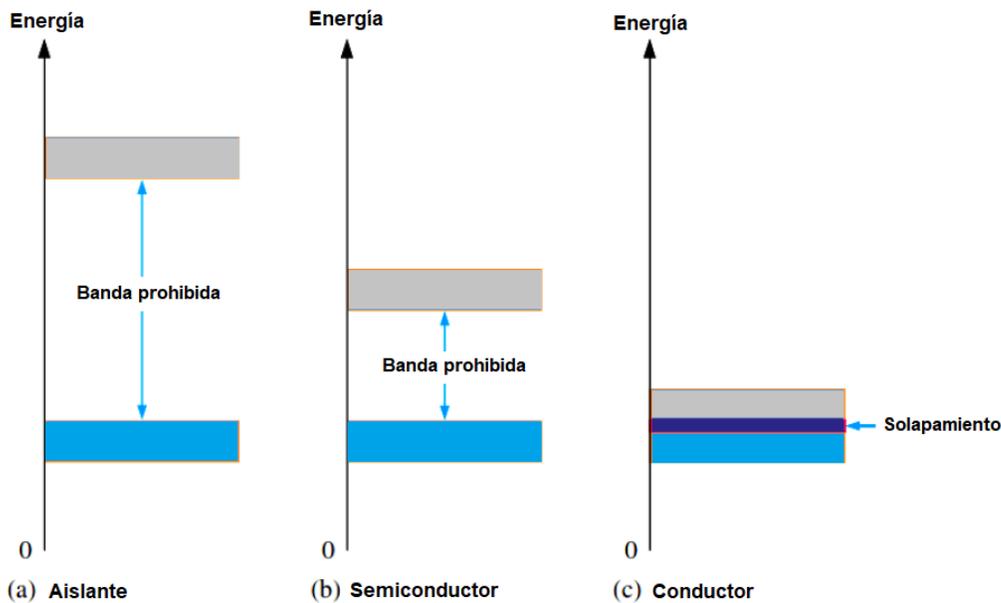


Figura 2.2: Esquema de bandas para: a). aislantes, b). semiconductores y c). conductores

En la figura 2.2 se representa como dependiendo del ancho de la banda prohibida podemos clasificar los materiales como: aislantes si el ancho de la banda prohibida es muy grande $E_g > 2eV$, semiconductores si el ancho de la banda prohibida es intermedio $0 \geq E_g \geq 2eV$ y metales si la banda prohibida no existe o incluso si las banda de conducción y de valencia se combinan [32].

La recolección de información pertinente a los semiconductores en su inicios estuvo impedida en gran medida a que los datos tienen gran sensibilidad a la concentración de impurezas en el cristal semiconductor. Para una cierta concentración de impurezas dadas, la resistividad eventualmente cae en el cristal semiconductor cuando la temperatura incrementa en éste. Los semiconductores se pueden clasificar según sus impurezas como semiconductores **intrínsecos** y **extrínsecos**. Si las propiedades electrónicas son dominadas por electrones que son excitados térmicamente de la banda de valencia a la banda de conducción, se hace referencia a un semiconductor **intrínseco**, por otro lado, si las propiedades electrónicas son dominadas por electrones aportados a la banda de conducción por

impurezas (o capturados desde la banda de valencia mediante impurezas), en este caso se estaría describiendo un semiconductor **extrínseco** [32].

2.2 Impurezas en el cristal semiconductor

Tanto los defectos intrínsecos (nativos) y extrínsecos (impurezas) deben cambiar el estado de carga global; esta característica es de gran relevancia para las propiedades electrónicas de los semiconductores.

Los átomos impurezas que sustituyen a un átomo en una red cristalina se pueden describir con facilidad cuando son de una columna en la tabla periódica de elementos adyacente con respecto al del elemento del átomo reemplazado, por ejemplo, un átomo de boro o de fósforo que reemplaza a un átomo de silicio en una cristal de silicio. El átomo **P** es penta-valente, esto quiere decir, que tiene un electrón mas en su capa exterior que el de la red cristalina nativa figura 2.3.a . Cuando un átomo **P** reemplaza a uno en la red cristalina de silicio, este electrón extra esta ligado débilmente y puede ser separado fácilmente del átomo **P**. Por lo tanto, **P** actúa como un *donor* en el cristal nativo de silicio; si el átomo impureza es un donador el cristal semiconductor es *tipo-n*. De forma similar, la incorporación de un tri-valente átomo **B** sobre algún lugar de la red cristalina de silicio causa la deficiencia de un electrón figura 2.3.b . Este electrón perdido puede ser considerado como un hueco perdido ligado al átomo **B**. El hueco puede ser reemplazado por un electrón de valencia adyacente y de este modo moverse a través del cristal, el átomo **B** actúa como un *acceptor*; si el átomo impureza es acceptor el cristal semiconductor es de *tipo-p* [27].

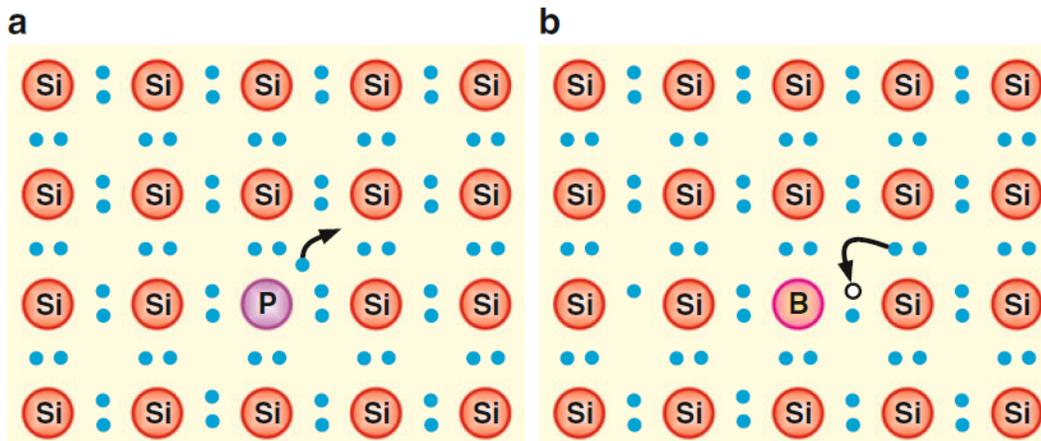


Figura 2.3: Representación bidimensional de un enlace covalente en un cristal de silicio con átomos ionizados (rojo) y electrones de valencia (azul). **a**). Sustitución de un fósforo P como donador con electrón extra (*punto azul con flecha*). **b**). Sustitución de un átomo de boro B como acceptor con un electrón extraviado (*circulo*) para completar el enlace en un átomo de Boro B; la flecha indica la ionización. Fuente: [27]

Como se puede observar en la figura 2.4, las impurezas de tipo donador introducen niveles electrónicos adicionales con una energía E_d correspondientes a niveles mas bajos en el fondo

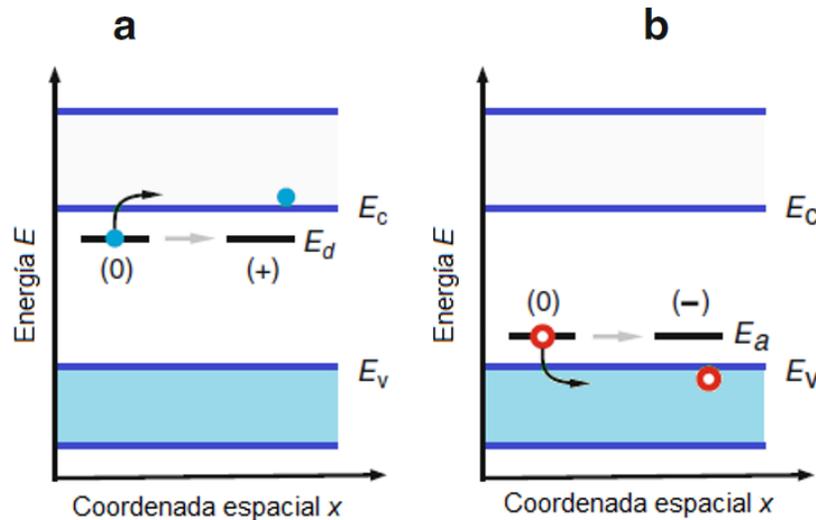


Figura 2.4: Modelo de banda de un típico semiconductor con **a)** un donador **b)** un aceptor, indicando el nivel de energía y su respectivo portador de carga. Fuente [27].

de la banda de conducción E_c , dicha energía es pequeña en comparación con la energía de la banda prohibida E_g . En una impureza aceptor (tipo-p), el hueco ligado se debería representar como un nivel electrónico con una energía E_a ligeramente por encima de la banda de valencia (el hueco está ligado cuando el nivel está vacío). La energía de ionización del hueco es solo la energía $E_a - E_v$, la cual es la energía necesaria para excitar un electrón desde la parte superior de la banda de valencia a un nivel aceptor, dando origen así a un hueco en la vecindad del aceptor y creando un hueco libre en la banda de valencia.

El efecto que generan los estados de las impurezas, ubican muy cerca de las fronteras de las bandas prohibidas; esto tiene como consecuencia que sea mucho más fácil excitar térmicamente un electrón en la banda de conducción desde un nivel donador, o un hueco dentro de la banda de valencia desde un nivel aceptor. A menos que la concentración de impurezas del donador y aceptor sea muy menor, serán una fuente mucho más importante de portadores que el mecanismo intrínseco de excitar a los portadores en toda la banda prohibida [32].

2.3 Estructuras de bandas típicas en un semiconductor

Las propiedades electrónicas de los semiconductores son determinadas por un número comparativamente pequeño de electrones excitados dentro de la banda de conducción y huecos que han dejado atrás en la banda de valencia. Los electrones deberán ser encontrados en niveles cercanos al mínimo de la banda de conducción, mientras que los huecos serán confinados a las vecindades del máximo de la banda de valencia. Por lo tanto, las relaciones entre la energía y el vector de onda para los portadores de carga puede generalmente ser aproximada para la forma cuadrática como:

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon_c + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_\mu (\mathbf{M}^{-1})_{\mu\nu} k_\nu && \text{(Electrones)} \\ \varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\nu} k_\mu (\mathbf{M}^{-1})_{\mu\nu} k_\nu && \text{(Huecos)}\end{aligned}\quad (2.1)$$

Donde ε_c es la energía en el mínimo de la banda de conducción, ε_v es la energía en el máximo de la banda de valencia y se considera como origen del espacio- k al mínimo de la banda de conducción o al máximo de la banda de valencia. Si existe mas de un mínimo o un máximo se opta por poner un origen del espacio- k en cada uno de los puntos extremos. Como el tensor \mathbf{M}^{-1} es real y simétrico ², se puede encontrar un conjunto de ejes principales ortogonales, en termino de los cuales las energías tienen la forma diagonal [32].

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon_c + \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right) && \text{(Electrones)} \\ \varepsilon(\mathbf{k}) &= \varepsilon_v - \hbar^2 \left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3} \right) && \text{(Huecos)}\end{aligned}\quad (2.2)$$

El tensor M^{-1} esta definido como:

$$M^{-1} = \frac{1}{M^*} = \begin{pmatrix} m_{xx}^{-1} & m_{xy}^{-1} & m_{xz}^{-1} \\ m_{yx}^{-1} & m_{yy}^{-1} & m_{yz}^{-1} \\ m_{zx}^{-1} & m_{zy}^{-1} & m_{zz}^{-1} \end{pmatrix}$$

En la figura 2.5 se representa el esquema de la banda de valencia y de conducción bajo la aproximación cuadrática, para el caso en que $k_2 = k_3 = 0$.

2.4 Distribución de estados

En el espacio- k la densidad de puntos permitidos es uniforme. Las superficies de energía constante son a primera aproximación esféricas (medio isotrópico), entonces el volumen del espacio- k entre esferas de energía ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ es $4\pi k^2 dk$, como se muestra en la figura 2.6, en este caso E es medida con respecto al borde de la banda parabólica. El volumen que ocupa un único estado en el espacio- k es $8\pi^2/V$ (siendo V el volumen real del cristal). El número de estados de energía que se encuentran en el intervalo ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ es

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} (2m^*\varepsilon)^{2/3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \quad (2.3)$$

Donde m^* es la masa efectiva del electrón, por simplicidad V es tomado por unidad de volumen (por ejemplo 1 cm^3). La densidad total de estados hasta cierta energía ε es

²La inversa de la matriz de coeficientes en la ecuación 2.1 es llamada \mathbf{M} por que es un caso especial del tensor general de masa efectiva. El tensor de masa para los electrones no será el mismo que el tensor de masa de huecos [32]

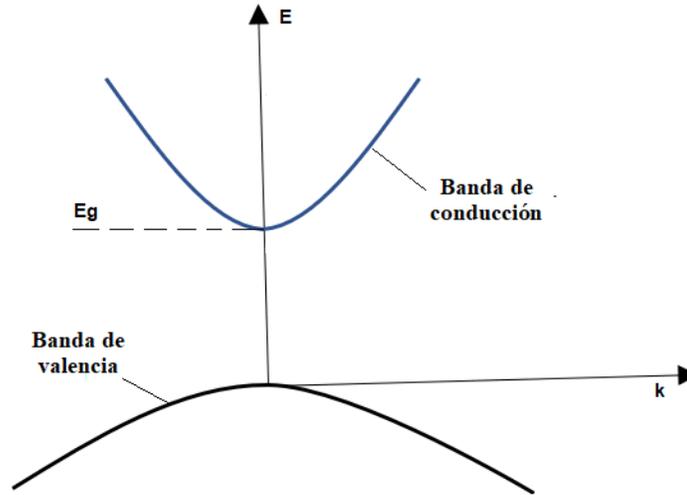


Figura 2.5: Representación gráfica de la aproximación cuadrática para las banda de valencia y de conducción en la condición $k_2 = k_3 = 0$

$$g = \frac{1}{3\pi^2} \frac{1}{\hbar^3} (2m^*\varepsilon)^{3/2} \quad (2.4)$$

por lo general los mínimos en la banda de conducción corresponden a elipsoides y no a superficies esféricas debido a que la masa efectiva no es isotrópica y se debe usar una densidad de masa efectiva

$$m^* = m_l^* m_{l1}^* m_{l2}^* \quad (2.5)$$

Donde m_l^* es la masa efectiva longitudinal, m_{l1}^* y m_{l2}^* son las dos masas efectivas transversales.

Los diferentes mínimos presentes en las banda de conducción contribuyen entre sí a su propio conjunto de estados, por lo tanto, cada nivel de energía debe consistir de estados de los distintos mínimos. En consecuencia, para encontrar la densidad de estados se debe agregar la contribución de todos los mínimos presentes en la banda. Para un semiconductor con múltiples mínimos tendrá un número de estados entre el fondo de la banda de conducción y alguna energía E dada por

$$g = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \sum_j z_j (2m_j^*)^{3/2} (\varepsilon - \varepsilon_j)^{3/2} \quad (2.6)$$

Donde z_j es el número de mínimos en la banda de conducción de tipo j , m_j^* es la masa efectiva promedio de un pico j y ε_j es la energía en el mínimo- j . Un estado similar aplica para los estados en la banda de valencia [31].

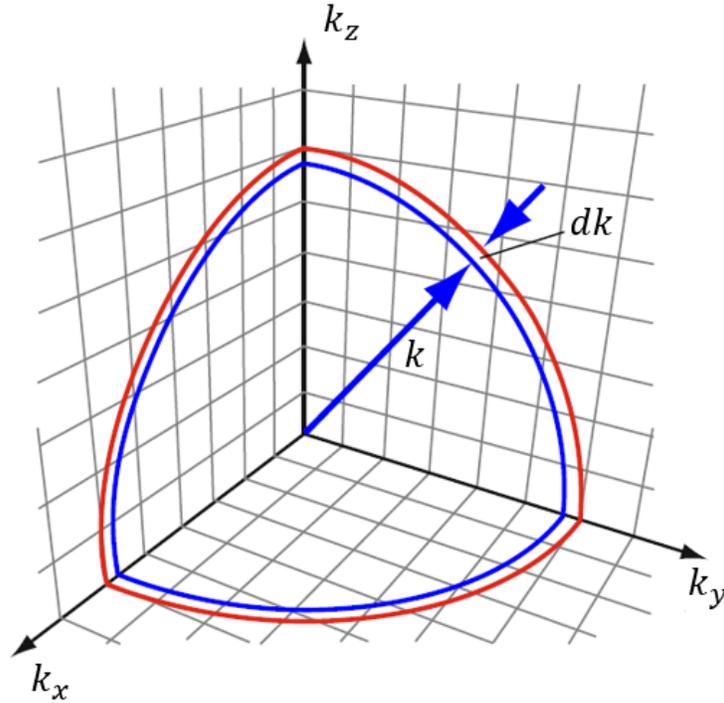


Figura 2.6: Superficies esféricas equi-energéticas en el diagrama- k . Fuente [27]

2.5 Número de portadores en equilibrio térmico

La propiedad más importante de cualquier semiconductor a temperatura T es el número de electrones por unidad de volumen de la banda de conducción n_c y el número de huecos por unidad de volumen de la banda de valencia p_v . Los valores de $n_c(T)$ y $p_v(T)$ son críticamente dependientes de la presencia de impurezas, sin embargo, hay ciertas relaciones generales que se mantienen independientemente de la pureza de la muestra. Al considerar que la densidad de estados de energía es $g_c(\varepsilon)$ en la banda de conducción y $g_v(\varepsilon)$ en la banda de valencia, y al ignorar la concentración de impurezas, el número de portadores presentes a temperatura T tanto en la banda de conducción como en la de valencia deberá ser determinada por:

$$\begin{aligned} n_c(T) &= \int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon g_c(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} \\ p_v(T) &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon g_v(\varepsilon) \frac{1}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} + 1} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Las impurezas afectan la determinación de n_c y p_v solo a través de potencial químico μ . Para determinar μ se debe tener información de los niveles energéticos agregados por las impurezas en el cristal, sin embargo, se puede extraer información útil de la ecuación 2.7, siempre que satisfaga las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned}\varepsilon_c - \mu &\gg k_B T \\ \mu - \varepsilon_v &\gg k_B T\end{aligned}\quad (2.8)$$

Habr  un rango de valores de μ en que los valores de la ecuaci3n 2.8 se mantienen (incluso para las energías prohibidas $E_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$) tan pequeño como unas décimas de electr3n voltios a temperaturas tan altas como la temperatura ambiente. Asumiendo la validez de las desigualdades 2.8 para simplificar la ecuaci3n 2.7, se obtiene los valores de n_c y p_v . Además, con una informaci3n apropiada sobre los posibles niveles de impurezas, se puede determinar el valor de potencial químico con el que se comprueba si realmente se encuentra en el rango dado, de ser así, el semiconductor es descrito como "no degenerado" y la aproximaci3n será válida; sino, se estará tratando con un "semiconductor degenerado" y se debe proceder directamente con la ecuaci3n 2.7.

Aplicando la aproximaci3n sobre la ecuaci3n 2.8 en la ecuaci3n 2.7 se obtienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1} &\approx e^{-(\varepsilon-\mu)/k_B T} & \varepsilon > \varepsilon_c \\ \frac{1}{e^{(\mu-\varepsilon)/k_B T} + 1} &\approx e^{-(\mu-\varepsilon)/k_B T} & \varepsilon < \varepsilon_v\end{aligned}\quad (2.9)$$

por lo tanto la ecuaci3n 2.7 se reduce a:

$$\begin{aligned}n_c &= N_c(T) e^{-(\varepsilon_c-\mu)/k_B T} \\ p_v &= P_v(T) e^{-(\mu-\varepsilon_v)/k_B T}\end{aligned}\quad (2.10)$$

Donde

$$\begin{aligned}N_c &= \int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon g_c(\varepsilon) e^{-(\varepsilon-\varepsilon_c)/k_B T} \\ P_v &= \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon g_v(\varepsilon) e^{-(\varepsilon_v-\varepsilon)/k_B T}\end{aligned}\quad (2.11)$$

En los valores dentro de las exponenciales en los integrandos de la ecuaci3n 2.11, solo las energías en los bordes de las bandas son las que contribuyen en mayor parte al termino de la concentraci3n de portadores y en este rango la aproximaci3n cuadrática de la ecuaci3n 2.2 es generalmente buena. Tomando la densidad de estados de la ecuaci3n 2.6 e integrando la ecuaci3n 2.11 tenemos:

$$\begin{aligned}N_c(T) &= \frac{1}{4} \left(\frac{2m_c k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \\ p_v(T) &= \frac{1}{4} \left(\frac{2m_v k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}\end{aligned}\quad (2.12)$$

Donde m_c^3 es el producto de los valores principales del tensor masa efectiva en la banda de conducci3n (su determinante) y m_v^3 es definida similarmente [32].

2.6 Población de niveles de impurezas en equilibrio térmico

Para evaluar la medida en que los portadores pueden ser térmicamente excitados de los niveles de impurezas, se debe calcular el número medio de electrones en estos niveles a una temperatura y potencial químico dados. Al asumir que la densidad de impurezas lo suficientemente baja tal que la interacción de electrones (o huecos) ligados a diferentes impurezas se pueda despreciar, se puede calcular el número de la densidad de electrones n_d (o huecos p_a) ligados a una impureza tipo donora (o aceptora) multiplicando por la densidad de donores N_d (o aceptores N_a) al número medio de electrones (o huecos) que habría si hubiese únicamente una impureza. Por simplicidad se asume que las impurezas introducidas solo tienen un nivel orbital de un solo electrón.

Nivel donador: Al no considerar las interacciones electrón-electrón el nivel podría estar vacío, también podría contener un electrón de cualquier espín o dos electrones de espines opuestos. Sin embargo, la repulsión de coulomb de dos electrones localizados eleva la energía del nivel doblemente ocupado tan alto que la doble ocupación es esencialmente prohibida. En general, el número medio de electrones en un sistema en equilibrio térmico es dado por:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}} \quad (2.13)$$

Donde la suma sobre todos los estados del sistema E_j y N_j , son la energía y el número de electrones en el estado j . Para este caso, el sistema está constituido por una única impureza con solo tres estados: Uno sin electrones y por lo tanto no contribuyen a la energía, los otros dos con un solo electrón presente de energía ϵ_d , por lo tanto, la ecuación 2.13 se expresa como:

$$\langle n \rangle = \frac{2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}}{1 + 2e^{-\beta(\epsilon_d - \mu)}} = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{\beta(\epsilon_d - \mu)} + 1} \quad (2.14)$$

tal que

$$n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2}e^{\beta(\epsilon_d - \mu)} + 1} \quad (2.15)$$

Nivel aceptor: En comparación con el nivel donador, un nivel aceptor cuando es visto como un nivel electrónico puede estar individual o doblemente ocupado, pero no vacío. Una impureza aceptora puede ser considerada como un centro fijo que atrae cargas negativas, sumado a un átomo huésped con carga neutra, esta carga adicional $-e$ se puede unir débilmente a un hueco (correspondiente a un electrón ocupando el nivel aceptor). La energía de enlace del hueco es $\epsilon_a - \epsilon_v$ y cuando el hueco es ionizado un electrón adicional se mueve dentro del nivel aceptor. Sin embargo, la configuración en la cual ningún electrón está en un nivel aceptor que corresponde a dos huecos que están localizados en una impureza aceptora posee una energía que es muy grande debido a la mutua repulsión de Coulomb de los huecos.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, se puede calcular el número medio de electrones en un nivel aceptor de la ecuación 2.13, notando que el estado sin ningún

electrón es prohibido, mientras que el estado de dos electrones tiene una energía que es ε_a mas grande que los dos estados de un electrón.

$$\langle n \rangle = \frac{2e^{\beta\mu} + 2e^{-\beta(\varepsilon_a - 2\mu)}}{2e^{\beta\mu} + e^{-\beta(\varepsilon_a - 2\mu)}} = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_a)} + 1}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mu - \varepsilon_a)} + 1} \quad (2.16)$$

El número medio de huecos en un nivel aceptor es la diferencia entre el número máximo de electrones que el nivel puede contener (dos) y el actual número medio de electrones en el nivel ($\langle n \rangle$): $\langle p \rangle = 2 - \langle n \rangle$ y por lo tanto $p_a = N_a \langle p \rangle$ es dada por

$$p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mu - \varepsilon_a)} + 1} \quad (2.17)$$

2.7 Densidad de portadores en equilibrio térmico considerando las impurezas

Si se considera un semiconductor dopado con N_d impurezas donoras y N_a impurezas aceptoras por unidad de volumen, si se requiere determinar la densidad de portadores se debe generalizar la restricción $n_c = p_v$ que permite encontrar dicha densidad en el caso intrínseco. Esto se logra al considerar primero la configuración electrónica en el caso $T = 0$, suponiendo que $N_a \geq N_d$ (en el caso $N_a \leq N_d$ el procedimiento es similar y se obtiene el mismo resultado). Entonces en una unidad de volumen de semiconductor N_a de los N_d electrones suministrados por las impurezas donoras pueden caer de los niveles donantes dentro de niveles aceptores, esto da un estado base de configuración electrónica en el cual la banda de valencia y los niveles aceptores están llenos, $N_d - N_a$ de los niveles donores están llenos y los niveles en la banda de conducción están vacíos.

En equilibrio térmico a temperatura T los electrones serán redistribuidos entre estos niveles, pero como su número total se mantiene igual, el número de electrones en la banda de conducción o niveles donores, $n_c + n_d$, debe exceder el valor en $T = 0$ en la cantidad $N_d - N_a$, considerando también el número de niveles vacíos (huecos), $p_v + p_a$, en la banda de valencia y niveles aceptores.

$$n_c + n_d = N_d - N_a + p_v + p_a \quad (2.18)$$

Esta ecuación permite junto con la forma explícita definir los parámetros n_c , p_v , n_d y p_a como función de μ y T , posibilitando el encontrar μ como una función de T y por lo tanto encontrar la densidad de portadores en equilibrio térmico a cualquier temperatura. Un análisis general es bastante complicado, es así que se considerará solo un caso simple particular e importante.

suponiendo que

$$\begin{aligned} \varepsilon_d - \mu &\gg k_B T \\ \mu - \varepsilon_a &\gg k_B T \end{aligned} \quad (2.19)$$

Como ε_d y ε_a están cerca de los bordes de la banda prohibida, estas consideraciones son ligeramente más restrictivas que la asunción de no degeneración en la ecuación 2.8. La ecuación 2.19 y las expresiones en las ecuaciones 2.15 y 2.17 para n_d y p_a garantizan que la excitación térmica ioniza completamente las impurezas, dejando sólo una pequeña fracción despreciable con electrones o agujeros ligados: $n_d \ll N_d$, $p_a \ll N_a$. La ecuación 2.18 se convierte en

$$\Delta n = n_c - p_v = N_d - N_a \quad (2.20)$$

La densidad de portadores y el potencial químico como funciones de la temperatura se representan con las siguientes expresiones³:

$$\begin{cases} n_c \\ p_v \end{cases} = \frac{1}{2} \left[(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2 \right] \pm \frac{1}{2} [N_d - N_a] \quad (2.21)$$

$$\frac{N_d - N_a}{n_i} = 2 \sinh \beta(\mu - \mu_i) \quad (2.22)$$

Si la banda prohibida es mucho más grande en comparación con la energía $k_B T$, la suposición en la ecuación 2.19 debería seguir siendo válida para μ lo bastante lejos de μ_i (el potencial químico en el caso de un semiconductor intrínseco) sobre la escala $k_B T$, considerando la ecuación 2.22 esto debería suceder cuando $[N_a - N_d]$ está varios órdenes de magnitud por encima de la densidad de portadores intrínsecos n_i . Es así que la ecuación 2.21 describe correctamente la transición del comportamiento intrínseco predominante ($n_i \gg |N_d - N_a|$) bien adentro de la región de predominancia extrínseca ($n_i \ll |N_d - N_a|$). Expandiendo la ecuación 2.21, se observa que a una baja concentración de impurezas la corrección para la densidad de portadores es el caso completamente intrínseco.

$$\begin{cases} n_c \\ p_v \end{cases} \approx n_i \pm \frac{1}{2} (N_d - N_a) \quad (2.23)$$

Mientras que para un rango considerable la concentración de portadores en el régimen extrínseco es representada por:

$$\begin{aligned} \left. \begin{aligned} n_c &\approx N_d - N_a \\ p_v &\approx \frac{n_i^2}{N_d - N_a} \end{aligned} \right\} N_d > N_a \\ \left. \begin{aligned} n_c &\approx \frac{n_i^2}{N_a - N_d} \\ p_v &\approx N_a - N_d \end{aligned} \right\} N_a > N_d \end{aligned} \quad (2.24)$$

La ecuación 2.24 es muy importante en la teoría de dispositivos semiconductores. Esta enuncia que el exceso neto de electrones (o huecos) $N_d - N_a$ introducido por las impurezas es casi en su totalidad donado a la banda de conducción (o valencia); La otra banda tiene

³Estas expresiones son derivadas del caso intrínseco en el que la densidad de portadores intrínseca al cuadrado es equivalente a la concentración de huecos en la banda de valencia por la concentración de portadores en la banda de conducción $n_i^2 = p_v n_c$, para más información se recomienda revisar el capítulo 28 de Ashcroft Merbin [32]

una densidad de portadores muy pequeña $n_i^2 / (N_d - N_a)$.

Si la temperatura es lo suficientemente baja (o la concentración de impurezas demasiado grande), la condición en la ecuación 2.19 eventualmente no se mantiene y ya sea n_d / N_d o p_a / N_a (pero no ambos) deja de ser despreciable, esto quiere decir, uno de los tipo de impurezas ya no esta completamente ionizado por la excitación térmica. Como resultado, la densidad de portadores dominante declina con la temperatura [32].

2.8 Aspectos físicos generales en el caso de no equilibrio

En el caso de no equilibrio ($V \neq 0$) se requiere un análisis mas detallado para construir un modelo que represente a la densidad de portadores en las vecindades de la región de transición. Observando que en presencia de un campo eléctrico F y un gradiente de densidad de portadores, la densidad de corriente puede ser escrita como la suma de un término proporcional al campo eléctrico (*la corriente de deriva*) y un término proporcional al gradiente de densidad de portadores (*la corriente de difusión*):

$$\begin{aligned} J_e &= -\mu_n n_c F - D_n \frac{dn_c}{dx} \\ J_h &= \mu_p p_v F - D_p \frac{dp_v}{dx} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Las constantes de proporcionalidad positivas μ_n y μ_p son conocidas como las movilidades del electrón y el hueco. Las movilidades son incluidas en la ecuación 2.25 para que la corriente de deriva no quede expresada en términos de las conductividades y de esta manera hacer mas explicito, la forma en que la corriente de deriva depende de la densidad de portadores. Si solo electrones con densidad uniforme están presentes, $\sigma E = j = -eJ_e = e\mu_n nE$. Usando la forma de Drude para la conductividad $ne^2\tau/m$ se encuentra que

$$\mu_n = \frac{e\tau_n^{coll}}{m_n} \quad (2.26)$$

y similarmente,

$$\mu_p = \frac{e\tau_p^{coll}}{m_p} \quad (2.27)$$

Donde m_n y m_p son las respectivas masas efectivas, τ_n^{coll} y τ_p^{coll} son los tiempos de colisión de los portadores.

Las constantes de proporcionalidad D_n y D_p que aparecen en la ecuación 2.25 son conocidas como las *constantes de difusión*. Ellas están relacionadas con las movilidades por las *relaciones de Einstein*:

$$\mu_n = \frac{eD_n}{k_B T}, \quad \mu_p = \frac{eD_p}{k_B T} \quad (2.28)$$

Las relaciones de Einstein surgen del hecho de que las corrientes de electrones y las corrientes de huecos deben desvanecerse en equilibrio térmico, solo si las constantes de movilidad y difusión están relacionadas por la ecuación 2.28 la corriente dada por la ecuación 2.25 será cero cuando las densidades de los portadores tengan la forma de equilibrio.

Cuando $V \neq 0$ y las corrientes fluyen, se requiere una ecuación adicional que puede ser vista como la generalización para el caso de no equilibrio de la condición de equilibrio de las corrientes que se desvanecen. Si el número de portadores se conserva, la ecuación requerida debería ser simplemente la ecuación de continuidad

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_c}{\partial t} &= -\frac{\partial J_e}{\partial x} \\ \frac{\partial p_v}{\partial t} &= -\frac{\partial J_h}{\partial x}\end{aligned}\quad (2.29)$$

La ecuación 2.29 resalta el hecho de que el cambio en el número de portadores en una región es enteramente determinado por la tasa a la que fluye dentro y fuera de la región. Sin embargo, el número de portadores no se conserva. Un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia pueden ser generados por la excitación térmica de un electrón en un nivel fuera de la banda de valencia. Además, un electrón en la banda de conducción y un hueco de la banda de valencia pueden recombinarse (esto quiere decir, el electrón puede caer dentro de un nivel no ocupado, o sea un hueco), dando como resultado la desaparición de un portador de cada tipo. A la ecuación de continuidad se le deben agregar unos términos que describan otras formas en las que el número de portadores puede cambiar:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_c}{\partial t} &= \left(\frac{\partial n_c}{\partial t}\right)_{g-r} - \frac{\partial J_e}{\partial x} \\ \frac{\partial p_v}{\partial t} &= \left(\frac{\partial p_v}{\partial t}\right)_{g-r} - \frac{\partial J_h}{\partial x}\end{aligned}\quad (2.30)$$

Para determinar las formas $(dn_c/dt)_{g-r}$ y $(dp_v/dt)_{g-r}$ se debe tener presente que la generación y recombinación actúan para restablecer el equilibrio térmico cuando la densidad de portadores se desvía de sus valores en equilibrio. En las regiones donde n_c y p_v exceden sus valores de equilibrio, la recombinación ocurre mas rápido que la generación, permitiendo un decrecimiento en la densidad de portadores, mientras que en regiones donde las densidades caen por debajo de sus valores de equilibrio, la generación ocurre mas rápido que la recombinación, permitiendo un incremento en la densidad de portadores. En los modelos mas simples estos procesos son descritos por los tiempos de vida del electrón y del hueco, τ_n y τ_p . La tasa en la cual cada densidad de portadores cambia debido a la recombinación y a la generación se establece como una relación proporcional a su desviación desde la forma determinada para la densidad de portadores y la ley de acción de masa:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{g-r} &= -\frac{(n_c - n_c^0)}{\tau_n} \\ \left(\frac{dp_v}{dt}\right)_{g-r} &= -\frac{(p_v - p_v^0)}{\tau_p} \end{aligned} \quad (2.31)$$

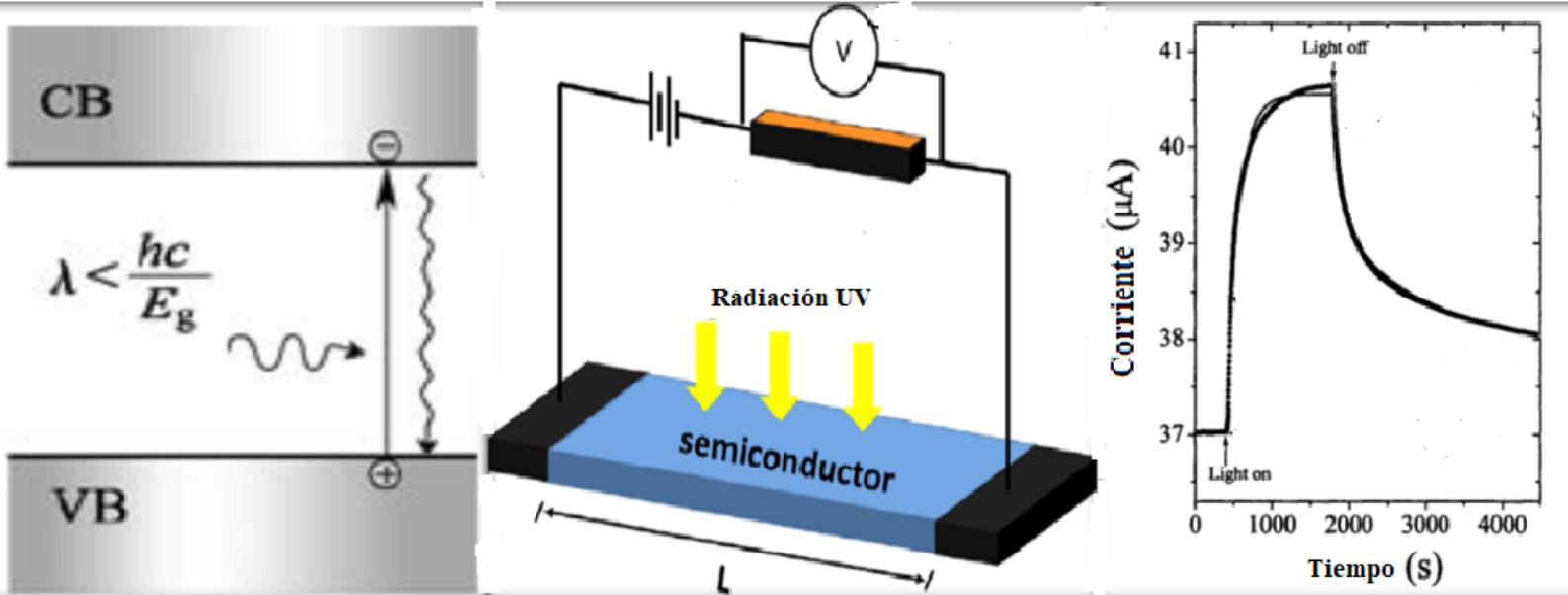
Donde $n_c^0 = n_i^2 / p_v$ y $p_v^0 = n_i^2 / n_c$.

Para interpretar estas ecuaciones se debe notar primero, por ejemplo, el cambio de la densidad de portadores del electrón debido a la generación o recombinación en un tiempo infinitesimal dt como

$$n_c(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau_n}\right) n_c(t) + \left(\frac{dt}{\tau_n}\right) n_c^0 \quad (2.32)$$

El primer término de la derecha de la ecuación 2.32 expresa la destrucción a través de la recombinación en una fracción dt/τ_n de los electrones; en otras palabras, τ_n es el tiempo de vida promedio electrónico antes de que ocurra la recombinación. El segundo término de la derecha representa la creación mediante la generación térmica de n_c^0/τ_n de electrones por unidad de volumen por unidad de tiempo. Se puede notar que la ecuación 2.31 da la densidad de portadores de carga que decrece cuando se exceden los valores de equilibrio, incrementa cuando la densidad es menor que la de sus valores de equilibrio y no cambian cuando ellas son iguales a los de sus valores en condiciones de equilibrio.

Los tiempos de vida τ_n y τ_p son generalmente mucho mas grandes que los tiempos de colisión de electrones o hueco, τ_n^{coll} y τ_p^{coll} , para la recombinación (o generación) de un electrón y un hueco en una transición inter-banda (el electrón va desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (*generación*) o de la banda de conducción a la banda de valencia (*recombinación*)). Comúnmente las colisiones que conservan el número de portadores ocurren dentro de las bandas mismas. El rango típico de tiempo de vida esta entre los 10^{-3} y 10^{-8} segundos, mientras que los tiempos de colisión similares a los encontrados en metales están en rangos entre 10^{-12} o 10^{-13} segundos [32].



3. FOTOCONDUCTIVIDAD

El fenómeno de fotoconducción fue descubierto por primera vez en un cristal de selenio por Willoughby Smith en 1873; como dicho fenómeno es un proceso cuántico no tuvo interpretación física hasta 1911, por R. Pohl. La fotoconductividad en un material es inducida por la absorción de fotones, tales como rayos gamma, rayos X, rayos ultravioleta, luz visible o luz infrarroja. Esta ha sido observada en materiales con resistividades de menos de $1 \Omega \cdot cm$ hasta mas de $10^8 \Omega \cdot cm$. El tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados va desde segundos a 10^{-13} segundos y los tiempos de respuesta de los fotoconductores son fuertemente dependientes de la densidad de varios estados generados por defectos en el material semiconductor [34].

El exceso de portadores de carga libres en el cristal debido a la foto-excitación causan un incremento en la conductividad y estos pueden ser generados ya sea intrínsecamente por una absorción de banda a banda o extrínsecamente por estados generados por las impurezas en el cristal ubicados dentro de la región de la banda prohibida. Los fotoconductores pueden ser sensibilizados por el dopado mediante centros de recombinación lentos; un tiempo de permanencia excesivamente grande para los portadores capturados en trampas debe inducir la fotoconductividad persistente [27].

3.1 Absorción fundamental

La absorción fundamental se refiere a transiciones banda a banda, esto quiere decir, transiciones necesarias para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La absorción fundamental que se manifiesta en un rápido aumento de la absorción se puede utilizar para determinar el ancho de la brecha de energía del semiconductor.

El momentum del fotón, h/λ (siendo λ la longitud de onda de la luz comparado con el momentum del cristal h/a (a es la constante de la red) es muy pequeña, el proceso de

absorción del fotón debería conservar el momentum del electrón. El coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ para la energía del fotón dada como $h\nu$ es proporcional a la probabilidad P_{if} de que ocurra una transición del estado inicial al estado final, a la densidad de electrones en el estado inicial, n_i , y también a la densidad de estado finales (vacíos) disponibles, n_f . Este proceso debe ser sumado para todas las transiciones entre estados separados por una diferencia de energía igual a $h\nu$ [31].

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (3.1)$$

En lo que sigue, por simplicidad se deberá asumir que todos los estados inferiores están llenos y que todos los estados superiores están vacíos, una condición que es cierta para semiconductores sin dopar a una temperatura de 0K.

3.1.1 Transiciones directas permitidas

Considerando transiciones de absorción entre dos valles directos, representada en la figura 3.1, donde todas las transiciones que conserven el momentum son permitidas, esto quiere decir, la probabilidad de transición P_{ij} es independiente de la energía del fotón. Todos los estados iniciales en E_i son asociados a un estado final en E_f tal que

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (3.2)$$

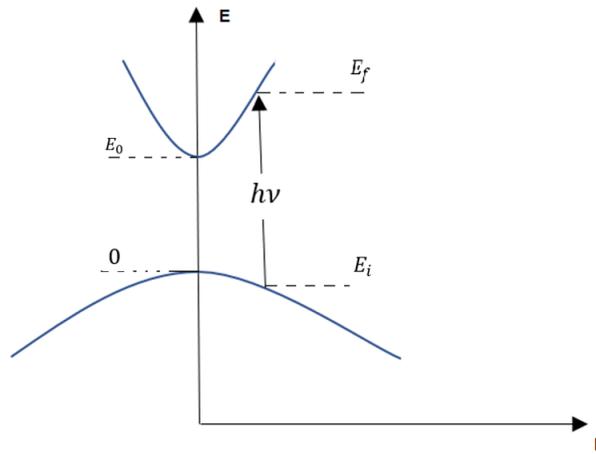


Figura 3.1: Diagrama de bandas de energía en función del número de onda para una transición directa

Aplicando la aproximación parabólica para modelar las bandas y considerando E_g como la energía de la banda prohibida, tenemos

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (3.3)$$

y

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (3.4)$$

por lo tanto,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.5)$$

La ecuación 3.5 relaciona la energía del fotón con la energía de la banda prohibida, indicando que la energía del fotón tiene que ser mayor que la banda prohibida para que ocurra una transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

La densidad de estados directamente asociados puede ser encontrada mediante la ecuación 2.3, dada por:

$$g(h\nu)d(h\nu) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (3.6)$$

Donde m_r es la masa reducida dada por $1/m_r = (1/m_e^*) + (1/m_h^*)$ por lo tanto el coeficiente de absorción es

$$\alpha(h\nu) = A^*(T) (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.7)$$

Donde $A^*(T)$ es una constante que contiene parámetros relacionados con las bandas y la temperatura.

3.1.2 Transiciones indirectas

Cuando una transición requiere un cambio tanto de energía como de momentum, se requiere un proceso de dos pasos debido a que el fotón no puede proveer un cambio en el momentum. El momentum es conservado por la interacción vía fonón como se ilustra en la figura 3.2, (un fonón es un quantum de vibración de la red). Aunque un amplio espectro de fonones es permitido, solo los que tengan el cambio de momentum requerido son empleados, por lo tanto, existen dos tipos de fonones: acústicos longitudinales y transversales, cada uno de estos fonones característicos tiene una energía E_p , por lo tanto, para completar las transiciones E_i y E_f , un fonón será emitido o absorbido como se representa en la figura 3.2. Estos procesos son determinados respectivamente por:

$$\begin{aligned} h\nu_e &= E_f - E_i + E_p \\ h\nu_a &= E_f - E_i - E_p \end{aligned} \quad (3.8)$$

En las transiciones indirectas, todos los estados ocupados de la banda de valencia pueden vincularse a todos los estados vacíos de la banda de conducción para que ocurra la transición de un electrón. La densidad de estados inicial para una energía E_i es

$$g(E_i) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} (2m_h^*)^{3/2} |E_i|^{1/2} \quad (3.9)$$

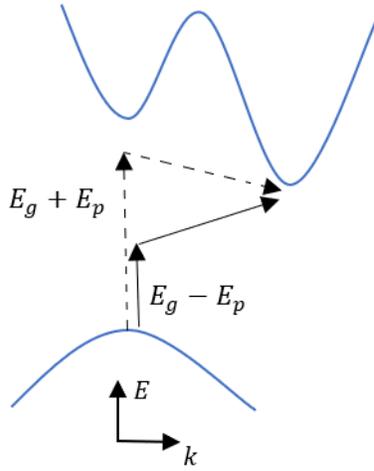


Figura 3.2: Esquema de bandas energía en función del número de onda para las transiciones indirectas mediante la absorción y emisión de un fonón.

La densidad de estados final E_f es

$$g(E_f) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} (E_f - E_g)^{1/2} \quad (3.10)$$

Remplazando la ecuación 3.8 en 3.10 se obtiene

$$g(E_f) = \frac{1}{2\pi^2\hbar^3} (2m_e^*)^{3/2} (h\nu - E_g \mp E_p - E_i)^{1/2} \quad (3.11)$$

El coeficiente de absorción es proporcional al producto de las densidades de estados iniciales dados por la ecuación 3.9 y los estados finales dados por la ecuación 3.11, al integrar sobre todas las posibles combinaciones de estados separados por $h\nu \pm E_p$; el coeficiente de absorción α es proporcional a la probabilidad de interacción con los fonones que son una función $f(N_p)$ del número de fonones N_p con una energía del fonón E_p . El número de fonones es dado por la estadística de Bose-Einstein.

$$N_p = \frac{1}{e^{\frac{E_p}{k_B T}} - 1} \quad (3.12)$$

Por lo tanto

$$\alpha(h\nu) = Af(N_p) \int_0^{-(h\nu - E_g \mp E_p)} |E_i|^{1/2} (h\nu - E_g \mp E_p + E_i)^{1/2} dE_i \quad (3.13)$$

Después de integrar y sustituir la ecuación 3.12 en la ecuación 3.13, el coeficiente de absorción para una transición con absorción de un fonón es:

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A (h\nu - E_g + E_p)^2}{e^{\frac{E_p}{k_B T}} - 1} \quad (3.14)$$

Para $h\nu > E_g - E_p$.

La probabilidad de emisión de un fonón es proporcional a $N_p + 1$; por lo tanto el coeficiente de absorción para una transición con la emisión de un fonón es:

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A (h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-\frac{E_p}{k_B T}}} \quad (3.15)$$

Como la emisión y absorción de un fonón son posibles cuando $h\nu = E_g + E_p$, el coeficiente de absorción es

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) - \alpha_e(h\nu) \quad (3.16)$$

3.1.3 Absorción de excitones

En la absorción fundamental, se asume que el electrón excitado se convierte en una partícula libre en la banda de conducción, al igual, que el hueco dejado atrás. Cuando el electrón y el hueco se atraen pueden formar un estado ligado, en el cual las dos partículas giran una alrededor de la otra (es decir giran alrededor de su centro de masa), tal estado es llamado *excitón*.

La energía de enlace del excitón es pequeña cercana a $0,01 \text{ eV}$ y por lo tanto los niveles del excitón caen ligeramente por debajo del borde de la banda de conducción como se observa en la figura 3.3. El nivel del excitón esta en las mismas cercanías de un nivel donador.

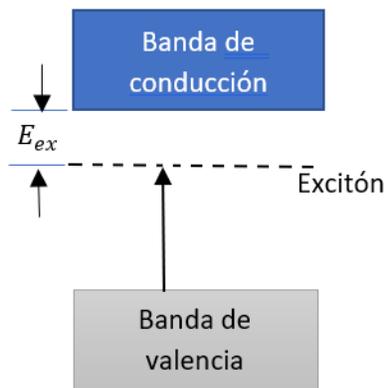


Figura 3.3: Nivel del excitón y absorción asociada

La energía del fotón involucrado en la absorción del excitón es dada por

$$h\nu = E_g - E_{ex} \quad (3.17)$$

Donde E_{ex} es la energía de enlace del excitón. La absorción de excitones introduce dificultades dentro del espectro fundamental de absorción, particularmente cerca de los

bordes, por otro lado, también dificulta el cálculo de la energía de la banda prohibida en semiconductores. Sin embargo, la absorción de excitones es importante en la discusión de las propiedades ópticas de aislantes en la región ultravioleta del espectro.

3.1.4 Procesos de absorción que involucran impurezas

Los procesos de absorción que involucran impurezas a menudo suceden en semiconductores. Los tipos de grados de absorción dependen sobre el tipo de impurezas presentes y de sus concentraciones.

La figura 3.4 muestra las clases general de estos procesos, para radiación de baja energía un donar neutral absorbe un fotón y el electrón hace una transición a un nivel mas alto en la impureza misma o la banda de conducción. En la figura 3.4.b muestra la transición desde la banda de valencia a un aceptor neutral, el cual es análogo a la transición donar-banda de conducción con en el caso de la figura 3.4.a.

La figura 3.4.c representa un proceso en el cual un electrón es excitado desde la banda de valencia a un donar ionizado o desde un aceptor ionizado a la banda de conducción tales procesos conducen a un tipo de absorción cerca a la absorción fundamental.

La figura 3.4.d ilustra un proceso de absorción que involucra una transición desde un aceptor ionizado a un donar ionizado. La energía del fotón en este caso es

$$h\nu = E_g - E_d - E_a \quad (3.18)$$

Las impurezas deben afectar el espectro de absorción de otras formas indirectas, con frecuencia sucede que un electrón se encuentra capturado por una impureza convirtiéndose en un centro de carga que atrae un hueco mediante las fuerzas de Coulomb, así ambos electrón y el hueco son capturados por la impureza. El espectro de este excitón es diferente en comparación con el excitón libre, debido a la interacción con la impureza [35].

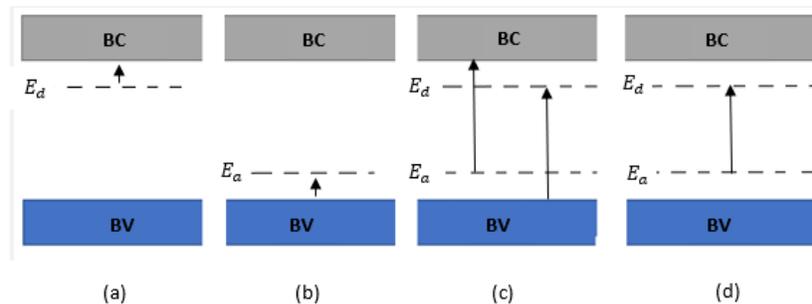


Figura 3.4: Procesos de absorción que involucran impurezas

Al considerar que ningún cristal es perfecto y por tal razón estos integran imperfecciones que generan estados considerados como trampas porque capturan a los portadores de carga. Estos estados de captura de portadores son importantes al caracterizar la cinética de

la fotoconductividad, es por esta razón que a continuación discutiremos algunos aspectos importantes sobre las trampas.

3.2 Trampas superficiales y profundas

Para cristales moleculares se han reportado dos tipos de trampas de portadores:

- Trampas confinadas en niveles discretos de energía dentro de la banda prohibida.
- Trampas con una distribución quasi-continua de niveles de energía (normalmente siguiendo una forma exponencial o una forma Gaussiana) con una densidad de trampas máxima cercana a los bordes de las bandas.

Varios métodos pueden ser implementados para determinar experimentalmente los parámetros cinéticos y energéticos (niveles o distribuciones de energía) de trampas de portadores, como el método de corriente límite por la carga espacial, el método de la corriente estimulada térmicamente y el método de foto-emisión. Estos métodos no proveen información al respecto de la naturaleza física de las trampas. Algunas consideraciones generales se toman en cuenta para relacionar los niveles discretos de las trampas a impurezas químicas introducidas dentro de la red (trampas químicas) y relacionar la distribución de trampas quasi-continuas a las imperfecciones en la estructura cristalina (trampas estructurales).

La probabilidad para que un electrón sea capturado por una trampa sigue la estadística de Fermi-Dirac ¹

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + g_n^{-1} \text{Exp}[(E - E_{Fn})/kT]} \quad (3.19)$$

La probabilidad para que un hueco sea capturado por una trampa sigue

$$f_p(E) = \frac{1}{1 + g_p \text{Exp}[(E_{Fp} - E)/kT]} \quad (3.20)$$

Basándose en los niveles de energía, las trampas pueden ser clasificadas como superficiales o profundas. Las llamadas *trampas superficiales* se refieren a trampas cuyos niveles de energía $E = E_{tn}$ están localizados por encima de los quasi-niveles de Fermi E_{Fn} para trampas de electrones y para trampas cuyos niveles de energía $E = E_{tp}$ están localizados por debajo de los quasi-niveles de Fermi E_{Fp} para los huecos. Se puede deducir de las ecuaciones 3.19 y 3.20 que $f_n(E) \ll 1$ o $f_p(E) \ll 1$ si $(E_{tn} - E_{Fn})$ ó $(E_{Fp} - E_{tp})$ son $\gg kT$. Esto quiere decir que la mayoría de las trampas deben estar vacías. Contrariamente, si E_{tn} está por debajo de E_{Fn} o E_{tp} por arriba de E_{Fp} , las trampas son llamadas *trampas profundas*, en las cuales $f_n \rightarrow 1$ o $f_p \rightarrow 1$ si $(E_{Fn} - E_{tn})$ ó $(E_{tp} - E_{Fp}) \gg kT$. Esto implica que la mayoría de las trampas están llenas con portadores capturados (captura de electrones o huecos). La figura 3.5 muestra un esquema de lo anteriormente discutido para el caso de los electrones.

¹Los términos g_n^{-1} y g_p se conocen como los factores de degeneración, para más información se recomienda la lectura de las referencias [36] en el capítulo tres y [37] en el anexo B.

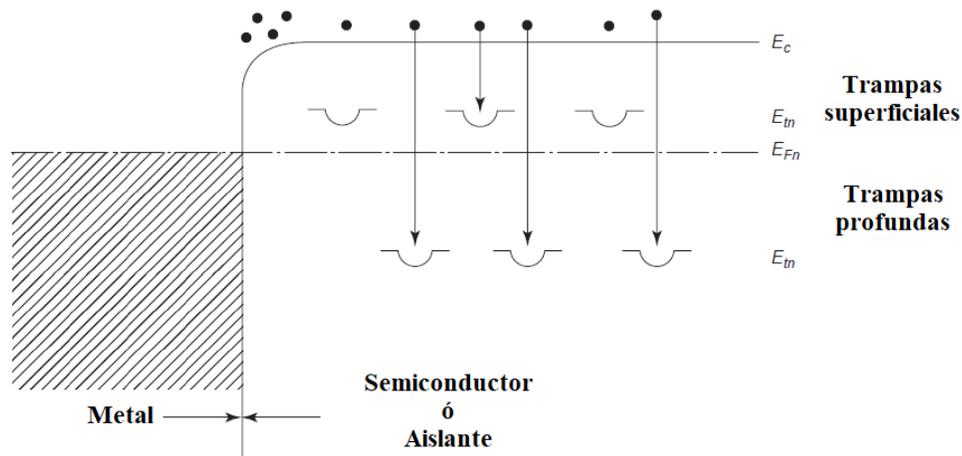


Figura 3.5: Esquema de la distribución de estados de las trampas superficiales y profundas en el caso de los electrones. Fuente [34]

3.3 Conceptos físicos de captura y recombinación de portadores

Teniendo en cuenta que ningún cristal es perfecto existen siempre trampas asociadas a defectos dentro del sólido. La aplicación súbita de un voltaje constante a través del espécimen forzará a los electrones a introducirse desde el contacto óhmico dentro de la banda de conducción (o agujeros dentro de la banda de valencia) del espécimen, produciendo el crecimiento de una gran corriente. Si no hay trampas, la distribución de carga espacial creada por la inyección de portadores se mantendrá en la banda de conducción (o de valencia), el valor pico de la corriente transiente no debería decaer y la corriente debería continuar con un valor estable. Dicho caso es ideal, por lo tanto, nunca sucede. En especímenes reales siempre están presente las trampas, entonces después de introducir los portadores libres estos deberán ser capturados por la trampas, causando que la corriente caiga gradualmente a un valor estable. En general la concentración de trampas (es usualmente del orden de 10^{15}cm^{-3}) es más grande que la concentración de portadores libres.

Cuando la distribución de la densidad de portadores es perturbada de sus valores de equilibrio térmico, ella tiende a regresar al equilibrio a través de procesos de recombinación (en el caso de inyección de portadores) o a través de procesos de generación (en el caso de extracción de portadores). Los portadores introducidos al material deberán ser capturados temporalmente por centros de captura (trampas) o perdidos permanentemente mediante centros de recombinación. Como los cristales perfectos no existen, los materiales siempre contienen estados localizados que deben ser confinados en niveles discretos o distribuidos en la región de la banda prohibida. Estos estados localizados son llamados centros de *captura* y de *recombinación*. Los procesos de captura y recombinación juegan un papel importante en los fenómenos de fotoconducción y de luminiscencia en sólidos (aislantes o semiconductores) y en todos los dispositivos electrónicos de estado sólido.

un *centro de captura* o (simplemente trampas) es un centro que captura un portador libre, al poco tiempo, este portador capturado tiene una gran probabilidad de ser térmica-

mente reexcitado a la banda permitida mas cercana para convertirse en un portador libre de nuevo que se pueda recombinar con un portador de signo opuesto. Centros de captura que capturen electrones únicamente son llamados *trampas de electrones* y los que capturan huecos únicamente son llamados *trampas de huecos*.

Un *centro de recombinación* es un centro que además de capturar un portador libre, dicho portador tiene la probabilidad de recombinarse con uno de signo opuesto, resultando en la aniquilación de ambos antes de ser térmicamente reexcitado a la banda más cercana permitida. Los centros de recombinación en los cuales los estados localizados están normalmente vacíos primero capturan un electrón que luego se recombina con un hueco; por el contrario, los estados localizados que están normalmente llenos, capturan huecos primero (o en otras palabras, da electrones a la banda de valencia) y luego se recombinan con un electrón. La ocupación de estos defectos esta gobernada por la cinética en los procesos de recombinación.

Un estado localizado debe actuar como una trampa o un centro de recombinación, dependiendo de su ubicación de la banda prohibida (gobernada por la naturaleza de las impurezas, defectos y la temperatura), las concentraciones de electrones y huecos libres, tanto como de la sección transversal de captura de los electrones y los huecos. Así, la distinción entre un centro de captura y de recombinación es cuantitativa mas allá que una cualitativa.

Para analizar problemas de transporte de portadores es importante establecer un criterio cuantitativo para separar los centros de recombinación de los centros de captura. Un criterio es los llamados *niveles de demarcación* para separar dichos centros, el nivel de demarcación para las trampas de electrones, E_{Dn} , es definido como el nivel en el cual un electrón capturado tiene igual probabilidad de ser excitado a la banda de conducción y de recombinarse con un hueco en la banda de valencia. De manera similar, el nivel de demarcación de las trampas de huecos, E_{Dp} , es definido como el nivel en el cual un hueco capturado tiene la misma probabilidad de ser excitado dentro de la banda de valencia y de recombinarse con un electrón desde la banda de conducción. Los estados localizados entre E_c y E_{Dn} actúan predominantemente como trampas para electrones y los localizados entre E_v y E_{Dp} actúan predominantemente como trampas para huecos, éstos están localizados entre E_{Dp} y E_{Dn} actúan predominantemente con centros de recombinación. Lo anteriormente comentado se ilustra en la figura 3.6.

3.3.1 Tasas de captura y sección transversal de captura

La tasa de captura es definida como la tasa a la cual los electrones son capturados desde la banda de conducción por trampas siguiendo la ecuación

$$\frac{dn}{dt} = -C_n n N_n \quad (3.21)$$

Donde n es la densidad de electrones libres en la banda de conducción, N_n es la densidad de trampas de electrones vacías y C_n es la constante de la tasa de captura del electrón (o simplemente el coeficiente de captura del electrón). La sección transversal de un centro

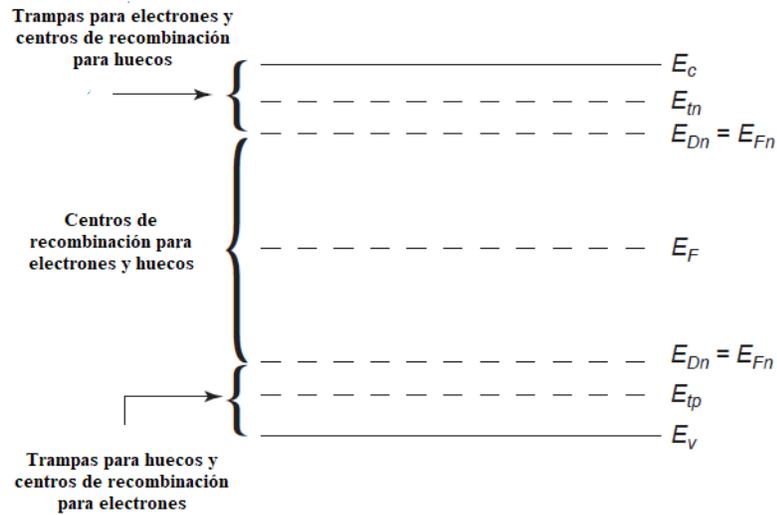


Figura 3.6: Criterio de niveles de demarcación, E_F representa la energía de Fermi y E_{Fn} los quasi niveles de Fermi. Fuente [34]

de captura de electrones σ_n es definido como una sección transversal a través de la cual un electrón en movimiento debe llegar al centro para ser capturado. La sección transversal de captura de electrones generalmente citada en la literatura es la raíz media cuadrática de la sección transversal.

$$\sigma_n(r, m, s) = C_n / (3kT / m_e^*)^{1/2} \quad (3.22)$$

con m_e^* la masa efectiva del electrón.

3.3.2 Tasa de recombinación y sección transversal de recombinación

Los procesos de recombinación ocurren por:

- Recombinación directa banda a banda de electrones y huecos libres, no involucra centros de recombinación.
- Recombinación indirecta mediante centros de recombinación como un peldaño: los portadores libres de un tipo son capturados primero en los centros y entonces se recombinan con portadores libres de signo opuesto.

Teóricamente ambos mecanismos de recombinación existen simultáneamente, pero en la mayoría de los casos la recombinación indirecta es predominante. La recombinación directa banda a banda se vuelve importante solo cuando ambas densidades de electrones y huecos son grandes.

La tasa de recombinación banda a banda directa R puede ser definida por la siguiente ecuación:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} = -R = -C_r np \quad (3.23)$$

La constante para la tasa de recombinación directa banda a banda C_r se puede expresar como

$$C_r = \langle v\sigma_R \rangle \quad (3.24)$$

Donde v en este caso es la velocidad relativa microscópica de un electrón y un hueco, σ_R es la sección transversal de recombinación. Así, el valor medido de C_r es el valor promedio de $v\sigma_R$ sobre las dos distribuciones de velocidades.

Para recombinación indirecta mediante un conjunto de centros de recombinación tipo aceptor, los centros capturarán primero los electrones y luego se recombinan con los huecos. La tasa de captura de electrones en los centros debe ser igual a la tasa de captura de los huecos en los centros para la recombinación, así la tasa de recombinación es

$$\begin{aligned} R_a &= \langle v\sigma_n \rangle n(N_{ra} - n_{ra}) \\ &= \langle v\sigma_p \rangle p n_{ra} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Donde N_{ra} y n_{ra} son respectivamente la densidad total de centros de recombinación tipo aceptor, incluyendo estados localizados ocupados (o llenos) y desocupados (o vacíos) y los electrones capturados (estados localizados llenos).

Si los centros de recombinación son de tipo donador, los centros deberán capturar primero los huecos y luego se recombinan con electrones, para este caso la tasa de recombinación es

$$\begin{aligned} R_d &= \langle v\sigma_n \rangle n n_{rd} \\ &= \langle v\sigma_p \rangle p(N_{rd} - n_{rd}) \end{aligned} \quad (3.26)$$

Donde N_{rd} y n_{rd} son respectivamente la densidad total de centros de recombinación tipo donador, incluyendo estados localizados ocupados (o llenos) y desocupados (o vacíos) y huecos capturados (estados localizados vacíos).

3.4 Rendimiento cuántico y eficiencia cuántica para la fotoconducción

El rendimiento cuántico η se refiere generalmente a:

- El número de pares electrón-hueco generados por cuanto de luz absorbido (para fotoconducción extrínseca).
- El número de electrones o huecos libres por cuanto de luz absorbido.

La eficiencia cuántica g_{ph} es definida con la relación entre el número de portadores de carga generados por foto-excitación pasando a través de un sólido entre dos electrodos y el número de cuantos de luz absorbidos por este sólido durante el mismo período de tiempo. Al suponer que en estado estable la densidad de electrones libres viene dada por Δn y la de huecos libres Δp que son generados continuamente por foto excitación. Entonces se puede escribir

$$\begin{aligned}\Delta n &= G_n \tau_n \\ \Delta p &= G_p \tau_p\end{aligned}\quad (3.27)$$

Donde G_n y G_p son respectivamente, la tasa de generación de electrones y huecos por unidad de volumen y τ_n y τ_p son respectivamente el tiempo de vida de electrones y huecos. Para cristales perfectos, tanto la excitación como la recombinación están dominados por procesos banda a banda, en tal caso, $\Delta n = \Delta p$, $G_n = G_p$ y por lo tanto, $\tau_n = \tau_p$ (*fotoducción intrínseca*). En contraste para cristales reales en los que hay trampas y centros de recombinación introducidos por imperfecciones (químicas o estructurales), entonces, $\Delta n \neq \Delta p$, $G_n \neq G_p$ y por lo tanto $\tau_n \neq \tau_p$ (*fotoducción extrínseca*).

En general, la densidad de fotocorriente puede ser escrita como

$$J_{ph} = q \left[\frac{G_n \tau_n d}{t_{tn}} + \frac{G_p \tau_p d}{t_{tp}} \right] \quad (3.28)$$

o

$$J_{ph} = q [G_n X_n + G_p X_p] \quad (3.29)$$

Donde t_{tn} y t_{tp} son respectivamente el tiempo de tránsito para un electrón y un hueco al viajar a través del espécimen de espesor d , y X_n y X_p son la distancia que un electrón y un hueco tienden a recorrer en dirección de un campo eléctrico F durante su tiempo de vida antes de ser capturado; ya que

$$\begin{aligned}X_n &= \tau_n \mu_n F, & t_{tn} &= d / \mu_n F \\ X_p &= \tau_p \mu_p F, & t_{tp} &= d / \mu_p F\end{aligned}\quad (3.30)$$

Puede verse que para campos eléctricos bajos, $J_{ph} = q(\mu_n n + \mu_p p)F$, es proporcional a F . Esto es porque en este caso, $X_n, X_p < d$ y $\tau_n, \tau_p < t_{tn}, t_{tp}$. Para campos en los cuales $X_n, X_p > d$ y $\tau_n, \tau_p > t_{tn}, t_{tp}$ la fotocorriente tiende a saturarse (independiente del campo aplicado). Esto es porque en este caso, la migración de un gran número de portadores fotogenerados en la dirección opuesta formará una distribución de cargas espaciales, si el cátodo y el ánodo son de *contactos bloqueados*. Esto quiere decir que un contacto que recolecta huecos no puede inyectar electrones o viceversa.

La eficiencia cuántica g_{ph} (también llamada la *ganancia fotoconductiva*) puede ser expresada como

$$\begin{aligned}
g_{ph} &= \frac{J_{ph}/q}{(G_n/\eta_n + G_p/\eta_p)d} \\
&= \frac{G_n X_n + G_p X_p}{(G_n/\eta_n + G_p/\eta_p)d} \\
&= \frac{G_n(\tau_n/t_{tn}) + G_p(\tau_p/t_{tp})}{G_n/\eta_n + G_p/\eta_p}
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Donde η_n y η_p son respectivamente el rendimiento cuántico para electrones y huecos. Es fácil observar que con contactos bloqueados, el máximo valor de $X_n + X_p$ es d . Si se asumen que $G_n = G_p$ y $\eta_n = \eta_p = \eta$ la ganancia máxima es $g_{ph} = \eta$.

En un cristal real que contiene trampas, el voltaje umbral para la activación de la corriente limitada por carga espacial (o por sus siglas en inglés **SCL**) se incrementa, porque la presencia de trampas reduce la movilidad promedio de los portadores y trae como consecuencia la observación experimental del tiempo de decaimiento de la fotocorriente (después de remover la excitación) es mayor que el tiempo de vida de los portadores (En un cristal perfecto libre de trampas, el tiempo de decaimiento observado es igual al tiempo de vida de portadores). Esto es debido a dos razones:

- Los portadores liberados térmicamente desde las trampas prolongan el tiempo de decaimiento observado de la fotocorriente si n_t y p_t (concentración de electrones y huecos en las trampas) son mayores que las correspondientes Δn y Δp .
- Las trampas reducen la movilidad de deriva y el tiempo de vida del portador.

3.5 Generación de portadores en condición de no equilibrio

En equilibrio térmico la concentración de electrones n_0 y de huecos p_0 térmicamente generados siguen la ley de acción de masa

$$n_0 p_0 = n_i^2 \tag{3.32}$$

Donde n_i es la concentración de portadores intrínseca. Cuando tal condición de equilibrio es cambiada a la de no equilibrio debido a una fuerza externa tal como una fotoexcitación, la concentración del exceso de electrones Δn y huecos Δp generados por la fotoexcitación son

$$\begin{aligned}
\Delta n &= n - n_0 \\
\Delta p &= p - p_0
\end{aligned} \tag{3.33}$$

y la concentración de electrones n y la de huecos p no son mas grandes de las que gobierna la ley acción de masa

$$np \neq n_i^2 \tag{3.34}$$

Varios procesos deben ocurrir simultáneamente en competencia en la absorción de energía de los fotones penetrando dentro del fotoconductor.

Proceso 1: La energía del fotón para la foto-excitación es igual o ligeramente más grande que la E_g (energía de la banda prohibida), esto producirá Δn y Δp mediante procesos de transición banda a banda. Δn y Δp pueden ser escritos como

$$\begin{aligned}\Delta n &= \eta_n \alpha I \tau_n \\ \Delta p &= \eta_p \alpha I \tau_p\end{aligned}\quad (3.35)$$

Donde η_n y η_p son respectivamente el rendimiento cuántico para electrones y huecos, α es el coeficiente absorción, I es la intensidad de la luz y τ_n y τ_p son respectivamente los tiempos de vida del exceso de electrones y el exceso de huecos.

Proceso 2: La energía del fotón absorbida por el material causa una transición permitida dentro de la banda, por ejemplo, un electrón debe elevarse desde un nivel mas bajo a uno alto en la banda de conducción como se muestra en la figura 3.7

Proceso 3: Similar al proceso 2, un electrón en la banda de valencia debe ser elevado desde un nivel mas bajo a ocupar un hueco disponible cerca del borde la banda de valencia.

Proceso 4: La energía del fotón absorbido por el material causa una transición de un electrón capturado en el centro de recombinación a la banda de conducción, produciendo un electrón de más. Este proceso es uno en que se reintegran los portadores de carga.

Proceso 5: La energía del fotón absorbida por el material causa la transición de un electrón de la banda de valencia a ocupar un estado en el centro de recombinación, produciendo un hueco excedente. Este es un proceso de reintegración del portador. Los procesos 2, 3, 4 y 5 tienden a reducir la rendimiento cuántico η_n y η_p por debajo de la unidad.

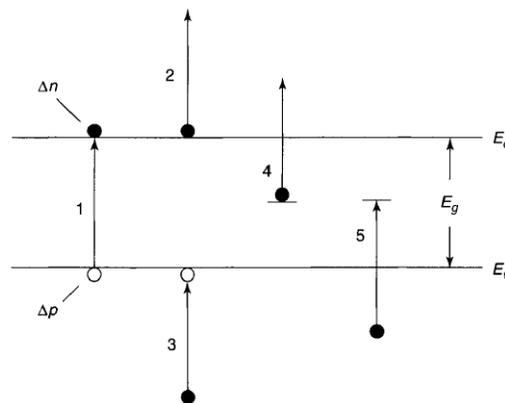


Figura 3.7: procesos que compiten en la fotoconducción. Fuente [34]

3.6 Tiempos de vida de portadores en condición de no equilibrio

Si no hay otros procesos que afecten la foto-generación de portadores de no equilibrio, el exceso de concentración de portadores se incrementará con el tiempo sin límite. Como el número de portadores fotogenerados aumenta, la tasa de recombinación también se incrementa. Finalmente, la tasa de generación de portadores se iguala a la tasa de recombinación de portadores. En equilibrio térmico, la tasa de generación de portadores G_{th} es igual a la tasa de recombinación R_{th} . En este orden de ideas, se puede escribir que

$$G_{th} = R_{th} = C_r n_0 p_0 = C_r n_i^2 \quad (3.36)$$

Donde C_r es el coeficiente de recombinación. En condición de no equilibrio, se puede escribir que $G = R$, similar al equilibrio térmico

$$G = R = C_r n p = C_r (n_0 + \Delta n)(p_0 + \Delta p) \quad (3.37)$$

Entonces la tasa de recombinación para solo los excesos de portadores en condición de no equilibrio Δn y Δp puede ser escrita como

$$\begin{aligned} \Delta R &= R - R_{th} = G - G_{th} \\ &= R_{th} \left[\frac{n_0 \Delta p + p_0 \Delta n + \Delta p \Delta n}{n_i^2} \right] \end{aligned} \quad (3.38)$$

Cada portador en condición de no equilibrio (un electrón) experimentará movimiento térmico. Mientras se mueve en la banda de conducción, este deberá recombinarse con un hueco libre o un hueco capturado en una trampa en el centro de recombinación. Las ecuaciones 3.39 y 3.40 se utiliza para calcular el tiempo de vida de portadores en condición de no equilibrio

$$\tau_n = \frac{\Delta n}{\Delta R} = \frac{1}{R_{th}} \left[\frac{n_i^2 \Delta n}{n_0 \Delta p + p_0 \Delta n + \Delta n \Delta p} \right] \quad (3.39)$$

$$\tau_p = \frac{\Delta p}{\Delta R} = \frac{1}{R_{th}} \left[\frac{n_i^2 \Delta p}{n_0 \Delta p + p_0 \Delta n + \Delta n \Delta p} \right] \quad (3.40)$$

En breve se discutirán varios casos en la recombinación de portadores.

3.6.1 Recombinación lineal

Cuando la foto-excitación es baja, entonces $n_0 + p_0 \Delta n$ y $\Delta n = \Delta p$. En este caso (recombinación lineal), la velocidad de recombinación esta linealmente relacionada a Δn , entonces se tiene

$$\Delta R = R_{th} \frac{(n_0 + p_0) \Delta n}{n_i^2} \quad (3.41)$$

y

$$\tau_n = \tau_p = \frac{1}{R_{th}} \left(\frac{n_i^2}{n_0 + p_0} \right) \quad (3.42)$$

Para la recombinación lineal, la tasa de recombinación es proporcional a la concentración de portadores en no equilibrio. Así, el cambio de la concentración de portadores en no equilibrio (para electrones por ejemplo) debe ser escrita como

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta n)}{dt} &= \text{tasa de generacion} - \text{tasa de recombinacion} \\ &= \eta_n \alpha I - \frac{\Delta n}{\tau_n} \end{aligned} \quad (3.43)$$

En el periodo de incremento de la fotocorriente, se implementan las condiciones iniciales: cuando $t = 0$, $\Delta n = 0$. Entonces, la solución de la ecuación 3.43 da como resultado

$$\begin{aligned} \Delta n(t) &= \eta_n \alpha I \tau_n (1 - e^{-t/\tau_n}) \\ &= (\Delta n)_{st} (1 - e^{-t/\tau_n}) \end{aligned} \quad (3.44)$$

Donde $(\Delta n)_{st}$ es el valor en estado estable de Δn . Después, se utilizará Δn en lugar de $(\Delta n)_{st}$ para el valor de estado estable de Δn y $\Delta n(t)$ para el valor transitorio de Δn .

Cuando $\Delta n(t)$ tiende a alcanzar un valor en estado estable $(\Delta n)_{st}$ y el haz de luz es desactivado entonces (Δn) inicia el decaimiento en el tiempo. De esta manera, usando como condiciones de frontera cuando $t' = 0$, $I = 0$ y $(\Delta n)_{st}$, la solución de la ecuación 3.43 da

$$\begin{aligned} \Delta n(t') &= \eta_n \alpha I \tau_n (e^{-t'/\tau_n}) \\ &= (\Delta n)_{st} (e^{-t'/\tau_n}) \end{aligned} \quad (3.45)$$

La variación de $\Delta n(t)$ con el tiempo es mostrado en la figura 3.8. El incremento y decaimiento de la curva de relajación para este caso son similares. La constante de tiempo de estas curvas exponenciales es el tiempo de vida del exceso de portadores en condiciones de no equilibrio. Este caso de recombinación lineal prevalece cuando los huecos o estados vacíos en los centros de impurezas están disponibles para la recombinación con electrones en condición de no equilibrio. Similarmente, este caso prevalece cuando electrones o estados ocupados en los centro de impurezas están disponibles para la recombinación con los huecos en estado de no equilibrio. La figura 3.8 representa el comportamiento de la densidad de portadores (electrones) en función del tiempo en el caso de procesos con recombinación lineal.

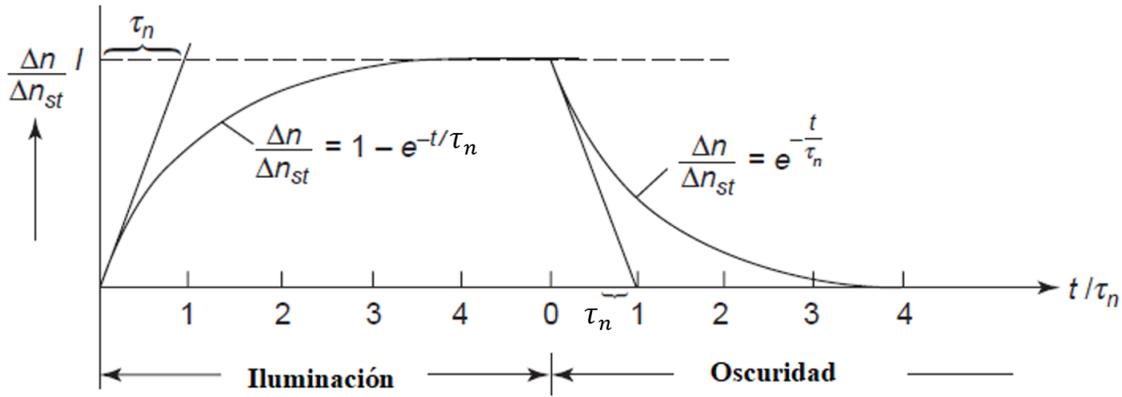


Figura 3.8: El cambio en la concentración de portadores (electrones) Δn en función del tiempo en el caso de recombinación lineal. Fuente [34]

3.6.2 Recombinación cuadrática

Cuando la foto-excitación es grande entonces, $\Delta n \gg n_0 + p_0$ y $\Delta n = \Delta p$. En este caso, la tasa de recombinación R y ΔR se pueden escribir como

$$\begin{aligned} R &= C_r n p = C_r (n_0 + \Delta n) (p_0 + \Delta p) \\ \Delta R &= R - R_{th} = C_r \Delta n \Delta p = C_r (\Delta n)^2 \end{aligned} \quad (3.46)$$

La tasa recombinación es cuadrática relacionada con Δn (recombinación cuadrática). Entonces el cambio de la concentración de portadores en la condición de no equilibrio (para electrones como ejemplo) debe ser escrita como

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \eta_n \alpha I - C_r (\Delta n)^2 \quad (3.47)$$

Usando el mismo procedimiento como en la recombinación lineal, se puede obtener Δn como función del tiempo para la recombinación cuadrática.

$$\Delta n(t) = (\eta_n \alpha I / C_r)^{1/2} \tanh[(C_r \eta_n \alpha I)^{1/2} t] \quad (3.48)$$

Durante el periodo de decaimiento, se obtiene

$$\Delta n(t) = (\eta_n \alpha I / C_r^{1/2})^{1/2} [(C_r \eta_n \alpha I)^{1/2} t + 1]^{-1} \quad (3.49)$$

En este caso las curvas de incremento y decaimiento no son simétricas. La curva de decaimiento cambia mas lentamente que la curva de crecimiento de la fotocorriente, esto implica que los tiempos de vida no son valores constantes. Estos varían con la intensidad de la luz como también del tiempo. Durante el periodo de incremento, los tiempos de vida son

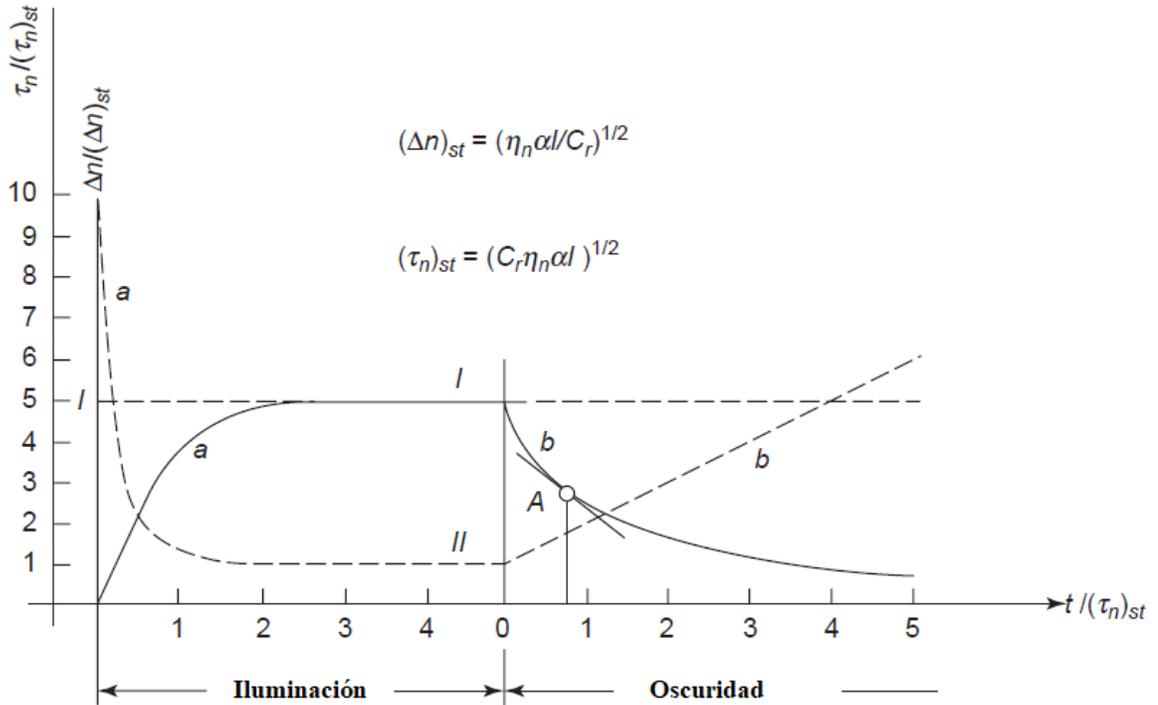


Figura 3.9: Δn en función del tiempo en el caso de recombinación cuadrática, en la curva I, a es el periodo de incremento y b el decaimiento de Δn . La curva II muestra los tiempos de vida instantáneos durante el periodo de incremento a y el periodo de decaimiento b . Fuente [34]

$$\begin{aligned} \tau_n(t) &= \frac{1}{C_r \Delta p} = \frac{1}{C_r \Delta n} \\ &= \frac{1}{(C_r \eta_n \alpha I)^{1/2}} \coth[(C_r \eta_n \alpha I)^{1/2} t] \end{aligned} \quad (3.50)$$

Durante el decaimiento los tiempos de vida son

$$\tau_n(t) = \frac{1}{(C_r \eta_n \alpha I)^{1/2}} [(C_r \eta_n \alpha I)^{1/2} t + 1] \quad (3.51)$$

En la figura 3.9 se muestran el cambio de la concentración de portadores (electrones) en función del tiempo en el caso de la recombinación cuadrática.

3.7 Procesos de fotoconducción

La movilidad de portadores μ_n y μ_p se asume generalmente que no son afectadas por la excitación lumínica. Algunos cambios deberán ocurrir bajo ciertas condiciones, pero estos

son pequeños e insignificantes. Si el campo eléctrico aplicado es pequeño y si el fotoconductor excitado es homogéneo (entonces la distribución de portadores fotogenerados se mantiene uniforme), la fotocorriente depende únicamente de la cantidad de portadores libres fotogenerados. La fotocorriente depende de la longitud de onda y la intensidad de la luz excitada, el campo eléctrico o magnético aplicado, la temperatura, las condiciones superficiales y el ambiente atmosférico, por que los foto-generado Δn y Δp dependen de estos parámetros. La fotoconducción puede ser intrínseca o extrínseca, dependiendo de los procesos de foto-generación de portadores.

3.7.1 Fotoconducción intrínseca

El fenómeno de fotoconducción se define como la excitación de un electrón dentro de la banda de conducción por la absorción de la energía desde un fotón incidente en el fotoconductor. La fotoconducción es intrínseca si estos electrones son originados desde un banda de valencia llena, mediante transiciones banda a banda. En este caso, tanto los electrones como los huecos contribuyen a la generación de una fotocorriente. Cuando los fotones incidentes sobre el fotoconductor tienen energía por encima de la absorción fundamental ($> E_g$), la densidad de fotocorriente intrínseca puede ser expresada como

$$\begin{aligned} J_{ph} &= \sigma_{ph}F = q(\mu_n\Delta n) + \mu_p\Delta pF \\ &= q(\mu_n + \mu_p)\Delta nF \end{aligned} \quad (3.52)$$

Siendo F el campo eléctrico pequeño, J_{ph} es proporcional a F . Al considerar campos grandes, la distribución espacial de lo portadores ya no es uniforme por el efecto de la carga espacial. Dicho caso no cumplen con la ley de Ohm y la corriente se satura.

Las transiciones directas banda a banda generalmente ocurren en cristales inorgánicos y en menor medida en cristales orgánicos. La absorción intrínseca para un único fotón puede suceder solo cuando la energía del fotón excede la absorción óptica umbral. Sin embargo, en los cristales orgánicos, los portadores son generalmente producidos vía pasos intermedios que involucran excitones.

Los procesos de generación de portadores a través de dos fotones, son directamente asociados con la generación de dos estados foto-excitados (estos quiere decir por excitones), que interactúan, resultando en una interacción directa de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción o en una auto-ionización del estado por encima de E_c . Existen varios posibles procesos que permiten generar intrínsecamente pares electrón-hueco.

3.7.2 Fotoconducción extrínseca

La fotoconductividad extrínseca es generalmente unipolar, esto quiere decir, que involucra principalmente un tipo de portador (ya sea un electrón o huecos como portadores dominantes).

En la sección 3.6 se discutió acerca del tiempo de incremento y decaimiento de los portadores foto-generados Δn y Δp . La captura de portadores libres causa que los tiempos de incremento y decaimiento de la densidad de portadores sean mucho mas grandes que los tiempos de vida de los portadores. El tiempo de incremento es el tiempo requerido para que las trampas capturen los portadores libres foto-generado y para que el estado estable sea establecido entre la nueva densidad de portadores libres y la nueva ocupación de trampas después de encendida la luz. El tiempo de decaimiento es el tiempo requerido para que los portadores capturados sean liberados térmicamente después de que la excitación lumínica haya pasado.

El tiempo de decaimiento observado (o tiempo de respuesta) puede ser relacionado al tiempo de vida de los portadores mediante la siguiente ecuación:

$$\tau_{rn} = \tau_n(1 + n_t/n) \quad (3.53)$$

$$\tau_{rp} = \tau_p(1 + p_t/p) \quad (3.54)$$

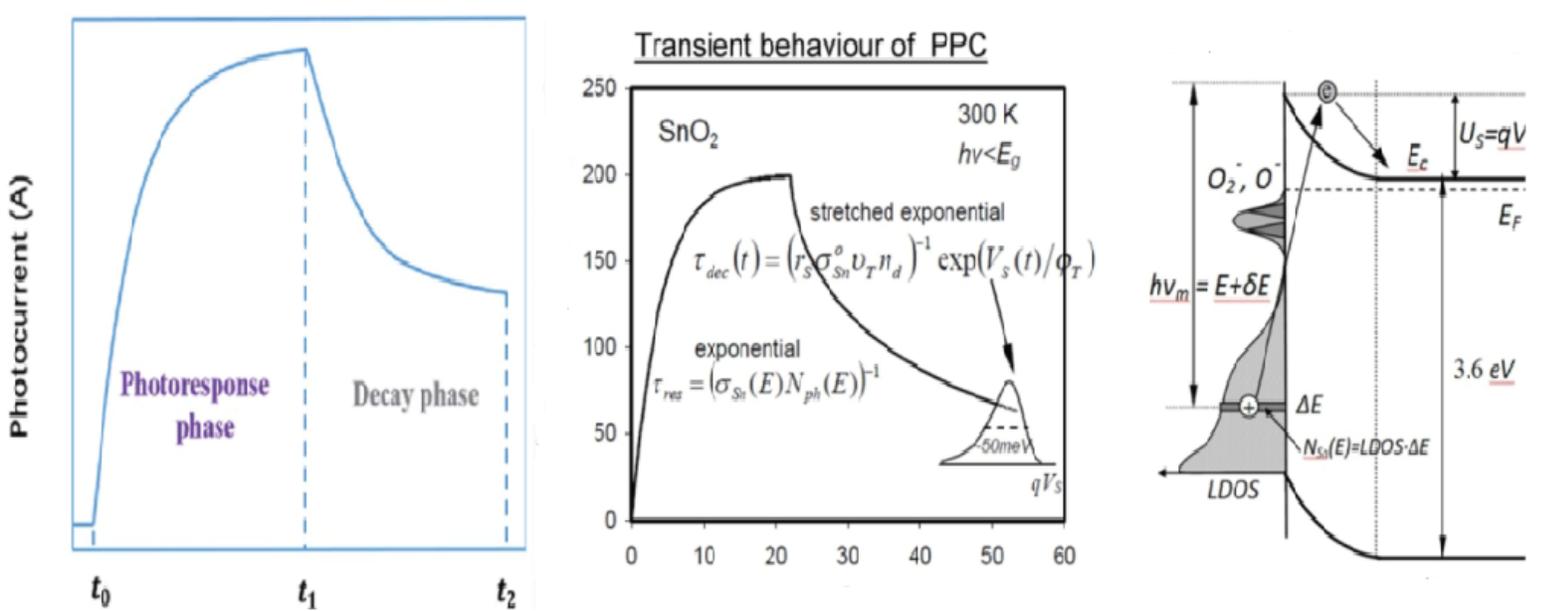
Dependiendo de si los electrones o los huecos son los portadores dominantes. Para cristales perfectos libres de trampas, el tiempo de decaimiento es igual al tiempo de vida. En general, los tiempo de vida τ_n y τ_p no son sensibles a la intensidad de la luz. Si $p_t \approx p$ para fotoconductores con huecos dominantes, la ecuación 3.55 se reduce a

$$\tau_{rp} = \tau_p(p_t/p) \quad (3.55)$$

Asumiendo que $\Delta p = p - p_0 \approx p$ utilizando la ecuación 3.27 se obtiene

$$p_t = G_p \tau_{rp} \quad (3.56)$$

De esta manera se puede determinar la concentración de portadores fotogenerados. Como p_t es bastante sensible a la temperatura y a la energía del fotón, se espera que τ_{rp} se reduzca con el incremento en la temperatura y el incremento de la energía del fotón. Medidas del decaimiento de la fotocorriente como función del tiempo para varias temperaturas, longitudes de onda e intensidades de la luz de excitación permiten, la determinación de los parámetros de las trampas.



4. FOTOCONDUCTIVIDAD PERSISTENTE

En el capítulo anterior se describió la fotoconductividad como un fenómeno complejo que involucra muchas características de un semiconductor, como por ejemplo, la absorción óptica, la recombinación cinética de portadores de carga, defectos de los cuales dependen los tiempos de vida de electrones y otras propiedades de transporte. Un efecto encontrado en materiales que manifiesta el fenómeno de la fotoconductividad y es responsable del mal funcionamiento de dispositivos donde fue encontrada es la *fotoconductividad persistente*, esta se manifiesta como la persistencia de un exceso de conductividad fotogenerada, que puede durar por largo periodos de tiempo después de apagar la fuente de iluminación. La carga es almacenada aparentemente en regiones de la muestra y puede permanecer deslocalizada entre las bandas de valencia y de conducción debido a que algunos mecanismos obstaculizan la recombinación, mientras que las transiciones en las trampas localizadas son saturadas o insignificantes [38].

CONTINUIDAD DE CORRIENTE : La generación, recombinación, la extracción y reposición de portadores de carga requiere un análisis más detallado de la corriente dentro del fotoconductor. Cuando un campo eléctrico está actuando, los electrones generados en un elemento de volumen son llevados hacia otro mediante una corriente de deriva, donde ellos se recombinan. Después, el cambio neto en la población de portadores dentro de ese elemento de volumen es dada por la diferencia entre las tasas de nacimiento (generación) y muerte (recombinación) adicionando la diferencia neta entre el tráfico de entrada y salida (densidad de corriente) desde un electrodo a otro en la dirección del campo eléctrico; por lo tanto, para electrones y huecos se obtiene que

$$\frac{dn}{dt} = g_n - r_n - \frac{1}{e} \frac{dj_n}{dx} \quad \text{o} \quad \frac{dp}{dt} = g_p - r_p - \frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx} \quad (4.1)$$

Estas son ecuaciones básicas que permiten un análisis del comportamiento cinético de los portadores. Para un estado estable, se obtiene *las ecuaciones de continuidad de corriente en estado estable*:

$$\frac{1}{e} \frac{dj_n}{dx} = g_n - r_n \quad y \quad \frac{1}{e} \frac{dj_p}{dx} = g_p - r_p. \quad (4.2)$$

Al considerar que solo uno de los portadores fotogenerados se mantiene móvil y el otro esta capturado. El balance en la carga requiere la continuidad en la corriente de los portadores foto-generados; Por lo tanto, para un fotoconductor tipo n ,

$$\frac{dj}{dx} = \frac{dj_n}{dx} \equiv 0 \quad (4.3)$$

Todos los portadores generados deben recombinarse dentro del fotoconductor, típicamente después de pasar varias veces por el circuito externo. En realidad, algunos de los huecos generados se están moviendo, desde que sucede la ionización térmica desde los activadores hasta que sucede la captura en los centro de recombinación, aunque con tiempos de vida diferentes; para un tipo de fotoconductor tipo- n con $\tau_p \ll \tau_n$. Con cualquier polarización, algunos de estos huecos pueden dirigirse a uno de los electrodos y recombinarse fuera del fotoconductor al exterior del circuito con portadores proporcionados desde el otro electrodo manteniendo así la neutralidad. Esto hace $dj_n/dx \neq 0$, para hacer que la corriente esté libre de divergencias, se requiere un número finito de dj_p/dx de la misma magnitud y de signo opuesto, lo cual produce

$$\frac{dj_n}{dx} + \frac{dj_p}{dx} \equiv 0 \quad (4.4)$$

Esta situación es despreciable en semiconductores homogéneos, pero juega un rol importante es estructuras que contienen regiones de cargas especiales.

LA FOTOCONDUCTIVIDAD PERSISTENTE es una consecuencia importante de la continuidad de corriente en fotoconductores con activadores con una sección transversal de captura considerablemente pequeña [39]. A temperaturas bajas, se ha observado que la fotoconductividad persiste por días o incluso meses, después que la excitación óptica se haya interrumpido. Los portadores inicialmente generados son extraídos desde el fotoconductor y se reponen repetidamente, la corriente continua para mantener la neutralidad ya que la recombinación es demasiado lenta. Un ejemplo pertinente es el de un donador profundo en $Al_xGa_{1-x}As$ con una profundidad térmica de $0,1eV$, que muestra una sección transversal de recombinación de $s_n < 10^{-30} cm^2$ a $77K$. Dichas secciones transversales de recombinación considerablemente pequeñas son difíciles de explicar con centros repulsivos de Coulomb [39][40].

Se ha estudiado varios tipos de centros profundos entre ellos unos denominados *centros DX*, cuando el estado de carga de esta impureza cambia, su relajación causa una gran barrera efectiva para la captura de portadores que no pueden ser superada a bajas temperaturas por la excitación térmica. La probabilidad de formación de túneles a través de esta barrera es lo suficientemente pequeña como para explicar la extremadamente pequeña sección transversal de recombinación.

La conductividad persistente fotoinducida depende de la dosis de fotones irradiados; mediciones del efecto Hall en un tipo $n GaAs : Cr$ muestra un incremento lineal de la

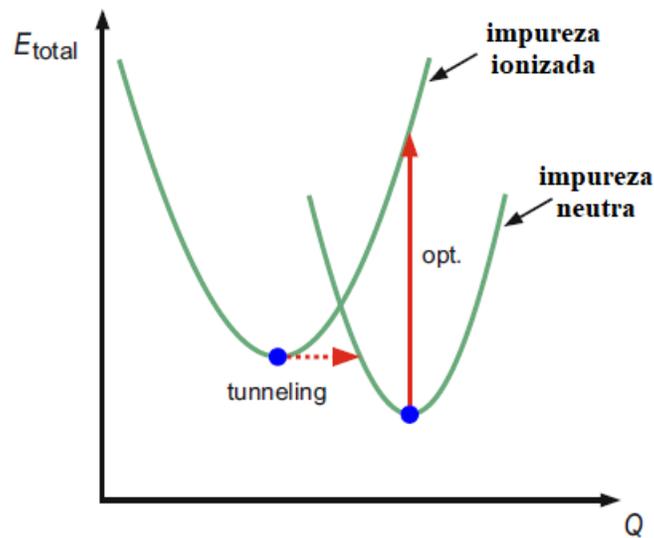


Figura 4.1: Diagrama de coordenada de configuración para una impureza con un gran acoplamiento a la red, contando con una sección transversal de recombinación bastante reducida. Fuente [27]

concentración de electrones, con el flujo acumulativo de fotones con energía por encima de la banda prohibida irradiados sobre una muestra, este aumento en la concentración de electrones se mantuvo en la oscuridad después de la iluminación[41]. Después de la generación óptica del par electrón hueco, las trampas profundas de Cr inmovilizan los huecos y por lo tanto impiden la recombinación. El número de electrones libres restantes es por consecuencia igual al número de pares electrón-hueco hasta el nivel máximo de saturación, siempre que los agujeros permanecieran atrapados [27].

4.1 Interpretaciones físicas de la fotoconductividad persistente

Las observaciones de la fotoconductividad persistente son realmente bastante antiguas [8]. El interés en este fenómeno reside en que varios materiales semiconductores padecen este efecto o lo utilizan. Se han propuesto tres explicaciones para entender el fenómeno de la fotoconductividad persistente o **FCP** (también conocido por sus siglas en inglés como **PPC** *persisten photo-conductivity*), las cuales están agrupadas de acuerdo al espacio donde surgen las barreras contra la recombinación:

- Barreras macroscópicas en el espacio real que separa los huecos de los electrones.
- Barreras microscópicas que podrían ser causadas por defectos atómicos que experimentan gran relajación de la red ante cambios en su estado de carga.
- La recombinación debe ser impedida por una separación en el espacio de momento.

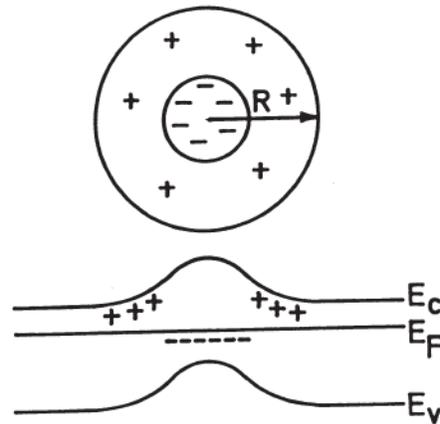


Figura 4.2: Barrera de potencial inducida por defectos agrupados capturando a los electrones como portadores mayoritarios, que son neutralizados por iones donores. Fuente:[38]

4.1.1 Modelos macroscópicos

Largos tiempo de vida en los portadores de carga son observados en barreras macroscópicas, estas barreras están presentes cerca de la superficie del cristal o por la falta de homogeneidad del dopaje. Tales campos separan un par de portadores, uno de estos portadores debe por lo tanto superar la barrera para recombinarse. El daño por radiación o los defectos por implantación de iones forman grupos espacialmente densos, que pueden atrapar a los portadores mayoritarios y luego rodearse con una carga espacial esférica de polaridad opuesta como se muestra en la figura 4.1. El radio R de esta esfera determina el volumen que se mantiene imperturbado. La barrera de potencial disocia espacialmente los pares de portadores fotogenerados: los portadores minoritarios son capturados son capturadas por las trampas mayormente ocupadas, mientras que los portadores mayoritarios se pueden mantener móviles en las regiones de defectos libres.

4.1.2 Modelos microscópicos de relajación en la red

los materiales polares acoplan fuertemente electrones y fonones, grandes relajaciones en la red surgen cuando los centros cambian sus estados de carga. La fotoconductividad persistente en CdS fue interpretada con las barreras microscópicas que son el resultado de re-ordenamientos drásticos de la configuración del defecto atómico. La energía total conformada por la electrónica mas la de deformación, es descrita por la dependencia parabólica sobre la coordenada configuracional. Un donador importante en el compuesto ternario $Al_xGa_{1-x}As$ muestra foto-efectos residuales en la capacitancia espectroscópica, dichos centros son llamados "DX" se han interpretado como un modelo de gran relajación en la red.

Otros defectos son los llamados $.EL2$, a menudo detectados en cristales de $GaAs$ con varias consecuencias no deseadas en los dispositivos que lo usan [38]. Este tipo de centro generalmente se distribuye de manera desigual en cristales, que crecen bajo grandes gradientes térmicos y a menudo muestran muchas dislocaciones. El centro puede ser des-

activado ópticamente, lo que significa que su absorción óptica por debajo de la banda prohibida lo hace desaparecer bajo la iluminación y persiste en este estado a bajas temperaturas. La interpretación más aceptada exige un centro meta-estable que tenga una gran relajación de red; posiblemente un átomo deslocalizado puede estar involucrado con estos centros. Datos correlacionaron los centros EL_2 con otros defectos de red, en particular con dislocaciones; por otro lado, el centro de EL_2 parece tener una apariencia bastante similar al oxígeno en GaAs.

4.1.3 Modelos de separación en el espacio de momentum

Las funciones de onda de las impurezas pueden no estar compuestas simplemente por el extremo más bajo de la banda, sino por otros niveles complementarios a ésta, como por ejemplo el mínimo X y L en los semiconductores compuestos va mas allá del mínimo central Γ . Medidas del transporte bajo gran presión, cambian las posiciones relativas mínimas, este hecho se propuso para explicar la foto-persistencia. En CdTe bajo presión, indica que a presión a bajas temperaturas la transferencia entre mínimos diferentes de Γ son demasiado bajas que el equilibrio no puede ser logrado experimentalmente.

4.2 Aplicaciones de la fotoconductividad persistente

El interés constante que mantiene el fenómeno de la fotoconductividad persistente en sectores importantes como la ciencia de materiales, principalmente enfocada en el área de los semiconductores y en otras áreas como la opto-electrónica, es debido a que este fenómenos se manifiesta en diferentes materiales y hetero-estructuras fotoconductoras, ya sea utilizando dicho fenómeno para un propósito o padeciéndolo, consecuentemente se describirán algunas investigaciones en las cuales se intenta buscar alguna aplicación para dicho fenómeno o se busca simplemente mitigar su impacto en el efecto de algunas hetero-estructuras semiconductoras.

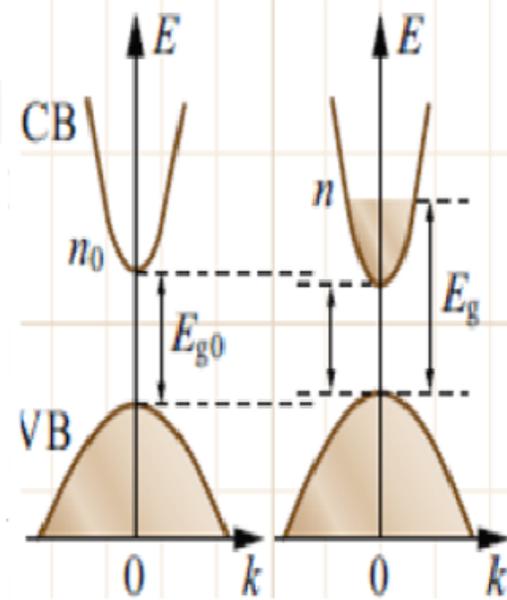
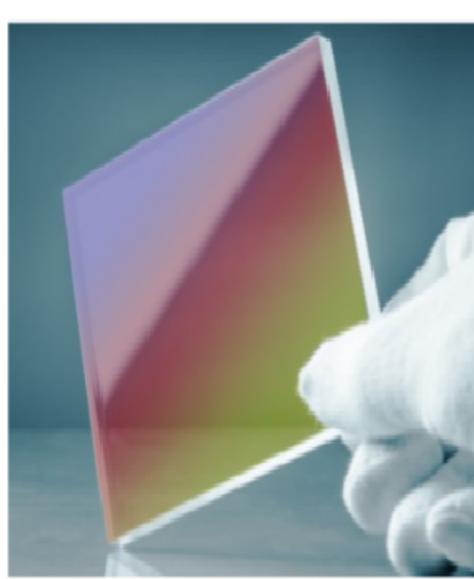
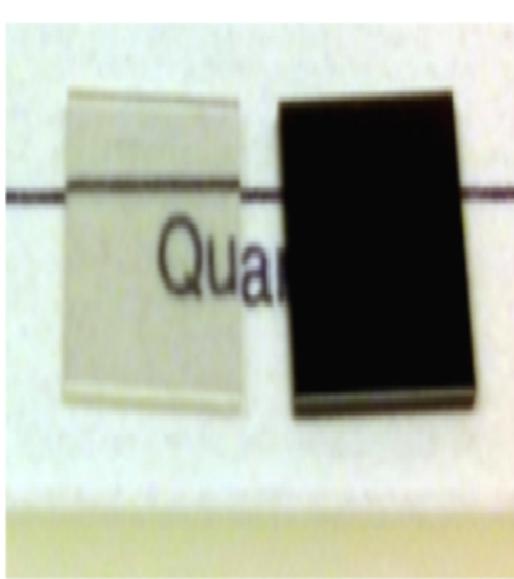
Los investigadores H.X. Jiang y G. Brown observaron que la fotoconductividad persistente inducida en hetero-estructuras cristalinas cuyos elementos estén en los grupos II-IV, a los cuales se le incide iluminación en el rango visible, puede ser atenuada por radiación infrarroja de gran longitud de onda, incluso a temperatura ambiente. Este hecho según los investigadores apoya la idea que la fotoconductividad persistente en cristales semiconductores II-IV es causada por fluctuaciones en el potencial aleatorio local inducidas por fluctuaciones compuestas. En esta investigación con el comportamiento anteriormente nombrado se pretende crear detectores infrarrojos basados en la fotoconductividad persistente [42].

Jens Reems y Achim Kittel estudiaron películas de ZnO preparadas por deposición electroquímica altamente porosas, este material es altamente sensitivo al interactuar con ciertas moléculas, convirtiéndolo en una alternativa para construcción de sensores de gas o bio-sensores. Los largos periodos de fotoconductividad transitorios encontrados en las películas de ZnO siguen una extensa ley exponencial si la iluminación es rápidamente cambiada a una atmosfera seca [43].

A. Abendel Y M. Sanchez reportaron haber encontrado la manifestación de la fotoconductividad persistente en Cu_2ZnSnS_4 en delgadas películas y en celdas solares como una función de la temperatura. Comentan los autores que cristales de Cu_2ZnSnS_4 se desean implementar en celdas solares, el fenómeno de la fotoconductividad persistente es responsable de efectos indeseables. Por lo tanto, es necesario conocer los mecanismos de la fotoconductividad persistente para poder mitigar sus efectos [44].

En 2017 Violet M. Poole y Slade J. Jokela al notar que el fenómeno de fotoconductividad persistente podría ser explotado como nuevos dispositivos de almacenamiento, siempre y cuando se mantenga las temperaturas a 108 k. En esta investigación, se realizaron mediciones de resistencia entre dos puntos de mono-cristales de titanato de estroncio a temperatura ambiente. Esto con el objetivo de usar un láser como un lápiz óptico para escribir camino de baja resistencia entre dos contactos, esta técnica podría ser explotada en la industria de la foto-litografía [33].

Rufei Jia y Xiaofeng Wu en 2019 investigando profundamente los mecanismos que dan origen al funcionamiento de la fotoconductividad persistente, observaron el comportamiento de los dispositivos que manifiestan dicho fenómeno al interactuar con el oxígeno atmosférico, observando que las moléculas de oxígeno pueden inducir a defectos de niveles profundos en la banda prohibida de semiconductores orgánicos, los cuales actúan como trampas para los electrones foto-generados. Estas trampas ocasionan los lentos procesos de relajación después de la iluminación, dando origen a la fotoconductividad persistente. Esta investigación abre una posible aplicación del fenómeno de fotoconductividad persistente para la creación de sensores de oxígeno [45].



5. $SrTiO_3$ UN ÓXIDO CONDUCTIVO TRANSPARENTE (TCO's)

El titanato de estroncio es un óxido conductivo transparente que tiene un ancho de gap indirecto entre $3,2 - 3,27 eV$ a temperatura ambiente y otro directo de $\sim 3,7 eV$. Este tiene una estructura cristalina perovskita, la cual es cúbica a temperatura ambiente como se muestra en la figura 5.1, pero por debajo de los $105 K$, el cristal sufre un cambio de fase, donde el oxígeno octaedro rota alrededor del átomo de titanio, rotando las celdas vecinas en dirección opuesta, adoptando una simetría de estructura tetragonal. El STO (una abreviación para nombrar al titanato de estroncio) es normalmente tipo n sin embargo, la conductividad depende de la concentración de los defectos por vacancias de oxígeno; bajo ciertas condiciones de presión parcial el oxígeno se transforma en una estructura en un tipo p [33].

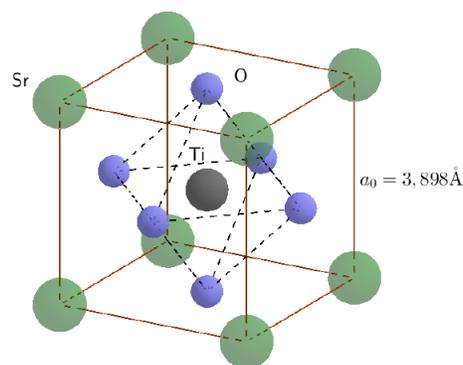


Figura 5.1: Red cristalina de titanato de estroncio con parámetro de red $a_0 = 3,898 \text{ \AA}$. Los átomos de estroncio se acomodan en las esquinas del cubo y los de titanio en el centro de este, siendo rodeado por un octaedro formado por 6 átomos de oxígeno. Fuente:[46]

El interés en el estudio de las propiedades del titanato de estroncio ha incrementado por

el descubrimiento de un gas de electrones bidimensional de alta movilidad en la interfaz formada entre $LaAlO_3$ y $SrTiO_3$; como también, por la presencia de fotoconductividad persistente a temperatura ambiente en monocristales de $SrTiO_3$. [46][22].

Los monocristales de titanato de estroncio son incoloros, transparentes en la región del visible y es una aislante cuando contiene ciertas cantidades estequiométricas de oxígeno. Estos presentan un interesante comportamiento cromático, el cual, es térmicamente activado y depende fuertemente de la temperatura de cocido y de la tasa de enfriamiento durante el proceso de crecimiento del cristal. Las vacancias de oxígeno producen un amplio rango de colores, desde el amarillo, al marrón, al violeta o negro, este efecto es llamado termocromismo del $SrTiO_3$, se puede revertir completamente recalentando en una atmósfera de oxígeno o enfriando lentamente a temperatura ambiente desde cualquier temperatura superior a $850^\circ C$. Además, incluso pequeñas cantidades de vacancias de oxígeno pueden producir estos cambios de color. Los efectos de las vacancias de oxígeno en los cristales de titanato de estroncio van desde la modificación de sus propiedades de transporte y cambios en su absorción óptica [47].

5.1 Óxidos transparentes conductivos

Los óxidos transparentes conductivos (conocidos también por sus siglas en inglés como TCO's, transparent conducting oxides) son conocidos como materiales que muestran ambas propiedades conducción y transparencia. Estos materiales son implementados en las fabricación de monitores de pantalla plana, celdas solares y dispositivos electroluminiscentes. Su transparencia hacen que los TCO's presenten una gran transmisión óptica en el rango visible, el cual requiere un ancho de la banda prohibida mas grande que $3,3 eV$; en cuanto a sus propiedades de conducción los TCO's muestran gran conductividad eléctrica en el rango desde los 1 a $10^4 S cm^{-1}$.

Los materiales transparentes son usualmente aislantes tales como los vidrios de SiO_2 , si estos son presentados como cuerpos policristalinos estos lucen un color blanco; por otro lado, los materiales conductores generalmente exhiben un lustre metálico o un color oscuro profundo, por ejemplo, los metales como la plata y el aluminio muestran un color metálico con una gran reflectividad, que son utilizados como espejos. Para la obtención de TCO's, es necesario convertir aislantes transparentes en semiconductores, aumentando la conductividad sin cambiar la coloración del material [48].

5.1.1 Conductividad eléctrica en TCO's

El origen de la conductividad en TCO's no es muy bien entendido debido a la ocurrencia de enlaces iónicos en el material oxidado. Los mecanismos de transporte de la corriente de portadores es mas compleja que en la de semiconductores elementales o compuestos con enlaces covalentes. En ausencia de estados donores y aceptores en la banda prohibida, la excitación térmica es despreciable y no hay portadores libres, sin embargo, hay una pequeña población de donores superficiales, permitiendo que la excitación térmica promueva electrones a la banda de conducción y el nivel de Fermi es elevado desde la mitad de la

banda prohibida a justo debajo de la banda de conducción [33].

Para entender la naturaleza de las conductividades de los TCO's, es necesario comparar la concentración de portadores y la movilidad entre algunos materiales. La conductividad eléctrica es un producto de la concentración de portadores n , la carga eléctrica elemental e y la movilidad μ

$$\sigma = ne\mu \quad (5.1)$$

Estos parámetros directamente caracterizan la conductividad de un metal, semiconductor y TCO. Los parámetros de ciertos materiales típicos son listados en la tabla 5.1. En la plata (Ag) como metal se puede evidenciar una gran conductividad eléctrica debido a la gran concentración de portadores del orden de aproximadamente 10^{23} cm^{-3} , la movilidad de la plata (Ag) no es marcadamente alta entre estos conductores. El silicio (Si) dopado con fósforo (P) como semiconductor muestra baja conductividad eléctrica porque la concentración de portadores es bastante baja, este puede convertirse en un conductor simplemente porque la movilidad de los portadores del Si es mucho mas grande que la movilidad de plata (Ag); si el silicio (Si) es fuertemente dopado con la concentración de portadores elevadas a 10^{19} cm^{-3} , la movilidad decrece debido a la dispersión de los portadores y la conductividad no incrementa por encima de la conductividad de la plata (Ag). En el In_2O_3 dopado con estaño (Sn) (ITO) como un oxido conductor transparente, exhibe una conductividad que es aproximadamente un décimo del valor de la conductividad que encontramos en la plata (Ag), porque la movilidad de los portadores en el ITO no es en gran parte diferente al de la plata (Ag), la concentración de portadores en el ITO, es responsable de su pequeña conductividad [48].

Materiales	σ ($S \text{ cm}^{-1}$)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Ag	$6,80 \times 10^5$	$5,76 \times 10^{22}$	72
Si:P n	10^{-2}	10^{14}	1500
Si:P n++	10^2	10^{19}	100
ITO	10^4	$10^{20} - 10^{21}$	20 - 80

Cuadro 5.1: Propiedades eléctricas de Ag, Si:P y ITO. σ : Conductividad, n Concentración de portadores de carga, μ : Movilidad. Fuente: [48]

En la figura 5.2 se puede evidenciar que los TCO's están localizados entre los metales y los semiconductores dopados. Debido a que las movilidades de los TCO's no son considerablemente diferentes a la de los metales que se muestran en la figura 5.2 como la plata (Ag), cada TCO puede ser considerado como un metal con baja concentración de cargas, el cual puede ser llamado como un *semiconductor degenerado*.

El esquema mostrado en la figura 5.3 consiste en la estructura electrónica de un metal, un semiconductor y un semiconductor degenerado. Aunque la energía de activación térmica es necesaria para que el semiconductor genere portadores no lo es en el caso de los metales y los semiconductores degenerados.

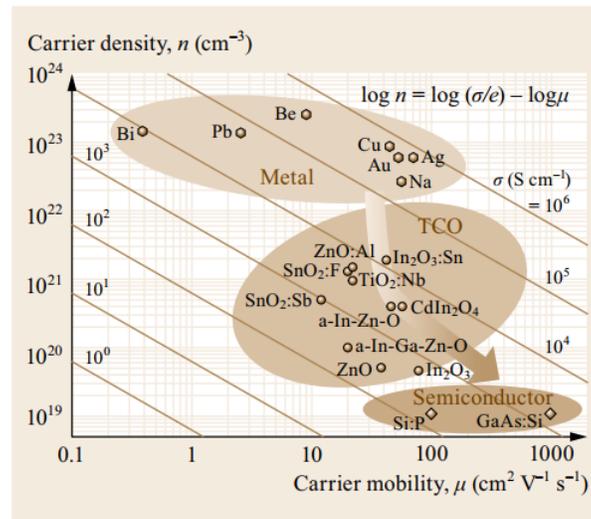


Figura 5.2: Densidad de portadores y la movilidad de algunos metales, semiconductores y TCO's. Fuente:[48]

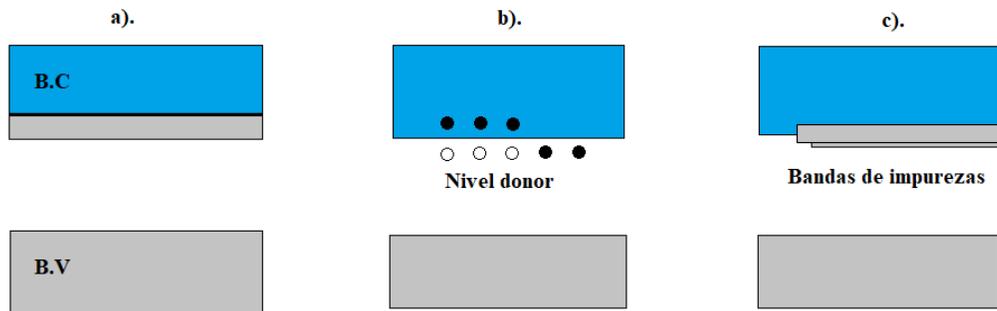


Figura 5.3: estructuras de bandas de a). metales, b). semiconductores y c). semiconductores degenerados. Fuente [48]

5.1.2 Transparencia en TCO's

El principal grupo de metales óxidos tales como MgO y el Al_2O_3 son eléctricamente aislantes pero son ópticamente transparentes en el rango de longitud de onda de los 380 a los 780 nm, es decir la región del visible. Por lo tanto los óxidos mono-cristalinos son frecuentemente usados como ventanas en aplicaciones ópticas.

Cuando los portadores son introducidos dentro de un TCO no dopado, la absorción óptica y la reflexión nuevamente aparece. El movimiento colectivo de los portadores libres se comportan como una especie de plasma en los conductores, Cuando la luz, es decir una onda electromagnética, es irradiada al conductor, los portadores oscilan a la frecuencia de la luz, la cual es llamada frecuencia de oscilación del plasma, dicha oscilación resulta en la reflexión de la luz en la superficie del conductor. Sin embargo, en comparación con la luz de mayor frecuencia, los portadores no pueden sincronizarse con la frecuencia de oscilación del campo eléctrico de la luz, por lo tanto, la luz es transmitida a través de

conductores sin causar la oscilación del plasma o la reflexión en la superficie. El umbral máximo que permite la oscilación del plasma es llamado la frecuencia del plasma ω_p y puede ser expresada por la ecuación 5.2, la frecuencia de plasma ω_p puede ser escrita en términos de la longitud de onda λ_p como se muestra en la ecuación 5.3.

$$\omega_p = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (5.2)$$

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{e} \sqrt{\frac{\epsilon_0 m}{n}} \quad (5.3)$$

Donde n , m , ϵ_0 y c denotan respectivamente a la concentración de portadores, la masa en reposo del electrón, la permitividad y la velocidad de la luz en el vacío. En el aluminio *Al* con gran concentración de portadores, sobre 10^{22} cm^{-3} , la longitud de onda del plasma máxima está localizada en la la región del ultravioleta como se ilustra en la figura 5.4 y la luz visible es totalmente reflejada en la superficie, este es el origen del brillo metálico del aluminio y el por que de su amplio rango de reflexión hace que a menudo sea utilizado como un espejo. Por otro lado, como el ITO tiene su concentración de portadores de un orden de magnitud por debajo del aluminio, la longitud de onda del plasma λ_p se mueve hacia la región del infrarrojo, que resulta en la transparencia en la región del visible porque el ITO tiene una banda prohibida suficiente ($>3.5 \text{ eV}$) para transmitir la luz visible. En consecuencia, la máxima concentración de portadores de los TCO's debería ser menor que 10^{21} cm^{-3} porque los portadores hacen que las ventanas ópticas de los óxidos sean más estrechas en la región infrarroja.

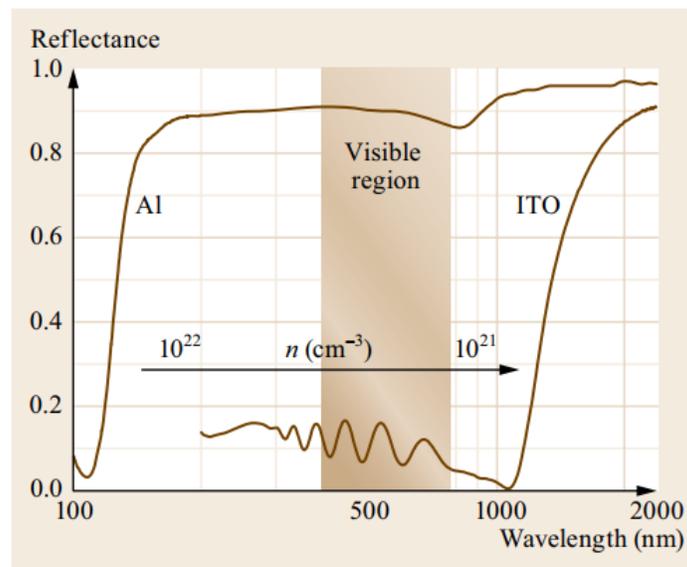


Figura 5.4: Espectro de reflectancia del Aluminio *Al* y el óxido de indio *ITO*. Fuente [48]

5.1.3 Materiales implementados para el diseño de TCO's

El factor esencial para el diseño de TCO's es determinar como dopar de portadores dentro de los óxidos; como los metales óxidos (excepto los metales transición con una configuración electrónica de cascaron abierto) son transparentes debido a su gran banda prohibida, como se ha mencionado anteriormente, el incremento de la conductividad va ligado al incremento de la concentración de portadores y la movilidad; como la concentración de portadores puede ser controlada por el usuario dependiendo del propósito, la concentración de portadores es generalmente independiente del material en sí, por lo tanto, la movilidad es el parámetro dependiente del material y se toma como variable de diseñado. La *movilidad* es una velocidad que tienen los portadores por unidad de campo eléctrico y es inversamente proporcional a la masa efectiva m^* de los portadores.

Al considerar la configuración orbital intrínseca del cristal, se requiere que los orbitales presenten en mayor medida un solapamiento, lo cual tiene como consecuencia un incremento en la probabilidad del transporte de portadores dentro del cristal o en el surgimiento de *caminos de conducción* en este, pues los portadores se mueven entre orbitales a través de sus áreas de solapamientos. Por lo tanto, se deben construir suaves caminos de conducción para que los portadores en óxidos con una gran banda prohibida creen suficientes solapamientos de las componentes de los orbitales para proveer en el cristal una gran movilidad.

Para TCO's tipo n, una banda de conducción consiste de orbitales vacíos que se convierten en caminos de conducción para los electrones. Para obtener el suficiente solapamiento en orbitales para los caminos de conducción, orbitales de cationes se deben extender tanto como sea posible y las distancias de interacción deberán ser las mas cortas posibles. En la selección de cationes, átomos del bloque p deberían ser seleccionados para extender los suficiente los orbitales, átomos como Ti y Pb son inadecuados porque sus orbitales están ampliamente separados para mantener el ancho de la banda prohibida en la transparencia. Los iones de metales de transición con d^n de coraza abierta no son convenientes debido a la coloración. En adición al radio de los orbitales, la forma de los orbitales es también importante para maximizar el solapamiento de los orbitales. Actualmente, los cationes seleccionados incluyen cationes como Zn^{2+} , In^{2+} y Sn^{4+} .

En la selección de la estructura del cristal, la configuración de poliedro consiste de un catión en el centro con iones de oxígeno en los vértices es usada generalmente. En el caso de cationes con $d^{10}ns^0$ ($n=4,5$), tales como In^{+3} y Sn^{4+} , ellos usualmente forman oxígeno octaédrico debido al tamaño de los iones. Varias configuraciones como la octaédrica aislada, octaédrica con esquinas compartidas, octaédrica con lados compartidos y octaédrica con caras compartidas son vistas en estructuras cristalinas. Entre estas, las distancias de interacción son mas cortas en las estructuras de caras compartidas como se muestran en la figura 5.5. Es sabido sin embargo, que dichas estructuras son usualmente inestables en los óxidos debido a la interacción repulsiva de coulomb y difícilmente vista en muchas estructuras cristalinas, Por lo tanto, la estructura de bordes compartidos da las distancias de interacción mas cortas, para los orbitales ampliamente extendidos, las estructuras de bordes compartidos pueden formar caminos de conducción en TCO's de tipo n [48].

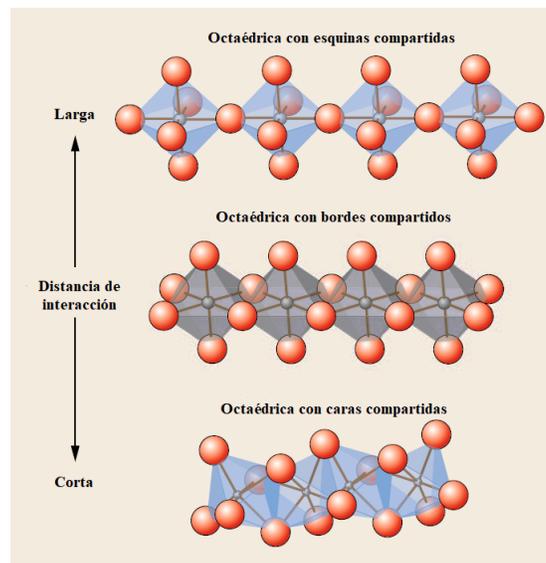


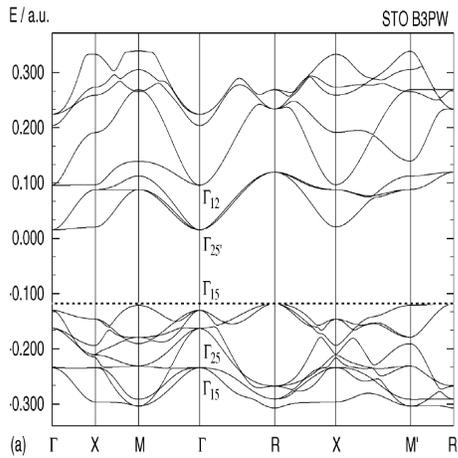
Figura 5.5: Configuración octaédrica en estructuras cristalinas. Fuente [48]

5.2 Diagramas de bandas del titanato de estroncio

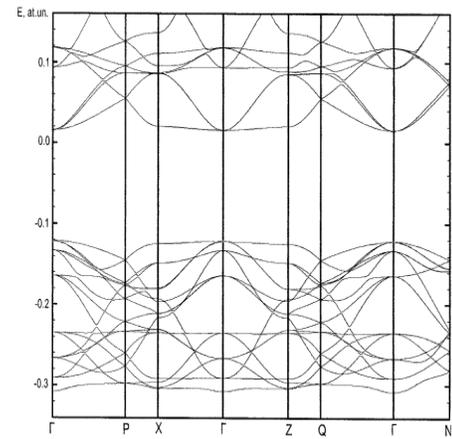
El titanato de estroncio es un óxido metálico, en estos óxidos metálicos los electrones en el orbital s del metal de transición son transmitidos a los iones de oxígeno y los electrones en el orbital d sobrantes definen sus propiedades físicas como las de transporte electrónico, respuesta óptica, magnetismo, conductividad térmica y superconductividad. La perovskita es una estructura representativa de estas estructuras cristalinas, donde un ión metálico está rodeado por seis átomos de oxígeno, los cuales producen un campo cristalino sobre dicho ión con simetría cúbica [46].

En la figura 5.6a se presenta el diagrama de bandas del titanato de estroncio en su fase cúbica simulada por Piskunov *et al*, en su trabajo describe que el máximo de la banda de valencia se desplaza del punto Γ de la zona de Brillouin al punto R y que los orbitales O - 2p hacen la principal contribución a la banda de valencia. El mínimo de la banda de conducción cae en el punto Γ , este punto está constituido por los orbitales Ti-3d, siendo la principal contribución de la porción inferior del espectro, los orbitales Sr-5s contribuyen a las bandas de conducción con energías mayores. Las cargas totales en los iones de Ti-O son distintas de la carga iónica de las perovskita ABO_3 : B^{4+} y O^{2-} , esto se debe a un gran solapamiento de los orbitales Ti - 3d y O - 2p, dando lugar a un enlace covalente parcial de Ti-O. Por otro lado, los iones de Sr permanecen con carga $+2e$ aproximadamente, ya que no hay prácticamente enlaces entre los átomos de O y Sr [46].

La figura 5.6b, representa el diagrama de bandas de la fase tetragonal del titanato de estroncio, se puede evidenciar un pliegue de la primera zona de Brillouin a causa de que se duplica la celda primitiva unitaria, produciendo de esta forma la unión de los puntos R y Γ de la estructura cúbica en el punto Γ de la zona de Brillouin de la fase tetragonal. Esto debería afectar a la transición indirecta, convirtiéndose en una directa con la misma energía [46].

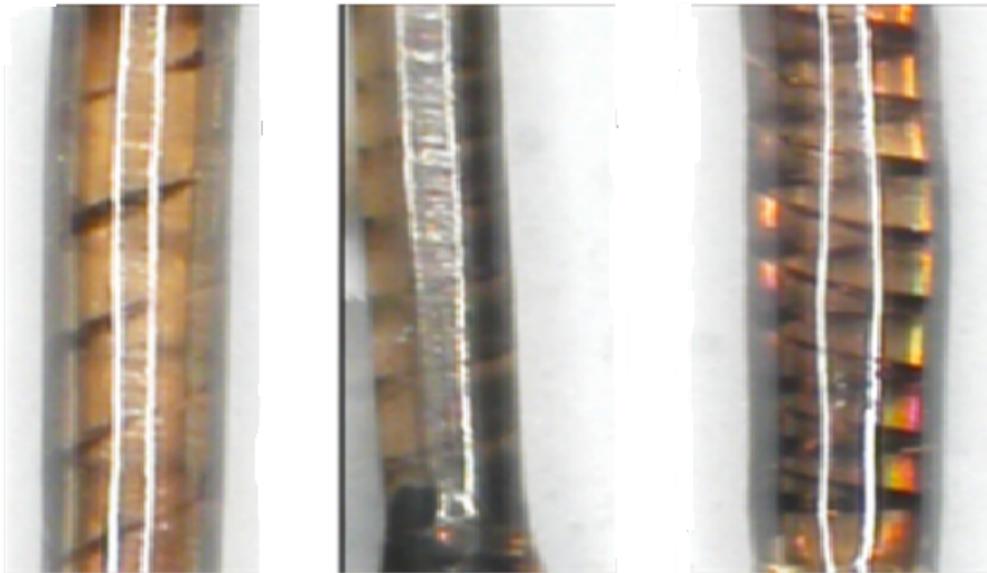
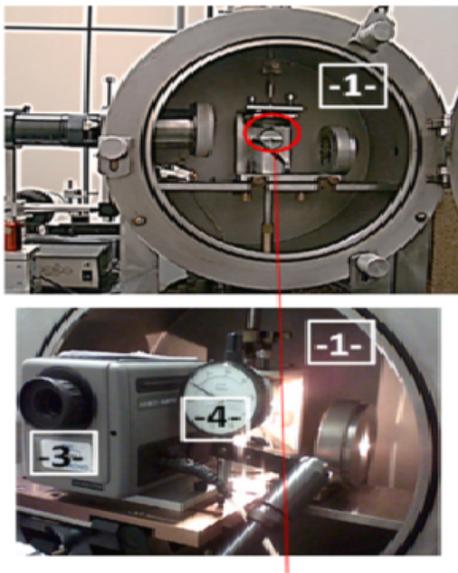


(a) Estructura de bandas fase cúbica del titanato de estroncio. Fuente [49]



(b) Estructuras de bandas de la fase tetragonal del titanato de estroncio. Fuente [50]

Figura 5.6: Diagrama de bandas para el titanato de estroncio en dos estructuras cristalinas.



6. TÉCNICA LHPG PARA EL CRECIMIENTO DE FIBRAS DE $SrTiO_3$

La técnica de crecimiento por calentamiento del pedestal con láser conocida por sus siglas en inglés como LHPG (Laser Heated Pedestal Growth), permite la fabricación de fibras monocristalinas de alta calidad de todos los materiales de alto punto de fusión especialmente, con un completo control sobre el diámetro de la fibra, orientación cristalográfica, composición y dopado. Entre sus otras ventajas se encuentra que es rápida y baja en costos de fabricación. Dicha técnica es una variación de los métodos que emplean zonas flotantes, implementando un láser de dióxido de carbono ($10,6 \mu m$) como fuente de potencia, obteniendo fibras con diámetros entre los $50 \mu m$ a $1500 \mu m$ y una variedad de composiciones de óxidos posibles. El advenimiento de la optoelectrónica renovó el interés en las fibras monocristalinas de materiales ópticos debido a sus múltiples aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos tales como microláseres, interruptores, interconexiones, moduladores, mezcladores de frecuencias, etc.

6.1 Detalles experimentales

Las principales partes de una configuración LHPG son

6.1.1 Láser de CO_2 de 50-100 W

un láser de CO_2 de flujo lento excitado por voltaje de corriente directa estabilizado, que irradia en modo TM_{00} , esta es la mejor fuente de calor para el crecimiento de fibras monocristalinas de casi todos los materiales ópticos utilizando la técnica LHPG. Estos láseres son de fácil disponibilidad comercial.

Las partes representadas en las figura 6.1 constituyen un sistema LHPG de dos haces y corresponden a: **1.** radiación del láser de CO_2 . **2.** Divisor de haz al 50%. **3.** Espejo plano reflectante al 100%. **4.** y **5.** Espejos reflectantes al 100% con radios de curvatura de 50 cm. **6.** mecanismo de empuje para la barra que sujeta muestra. **7.** Barra que sujeta la muestra. **8.**

zona del núcleo. 9. fibra. 10. mecanismo de tensión de la fibra .

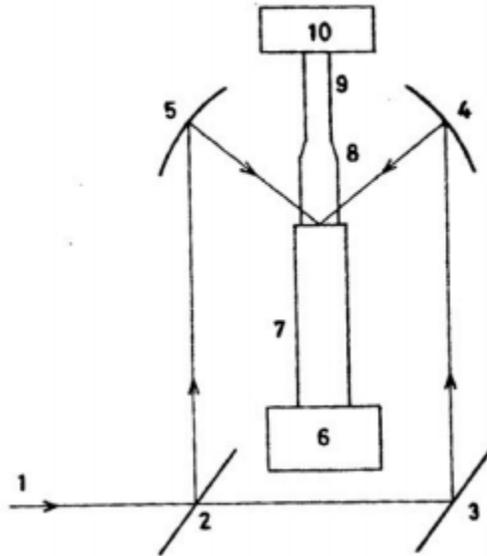


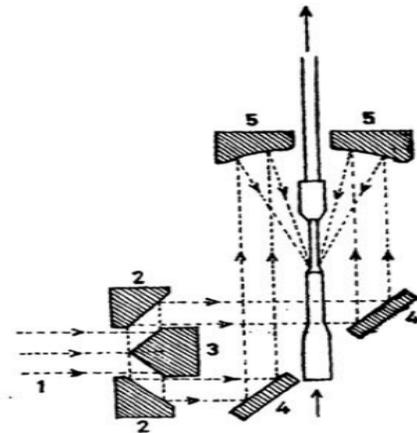
Figura 6.1: Esquema de la configuración de dos haces en la técnica LHPG usando divisores de haz. Fuente [51]

6.1.2 Óptica del enfoque del haz

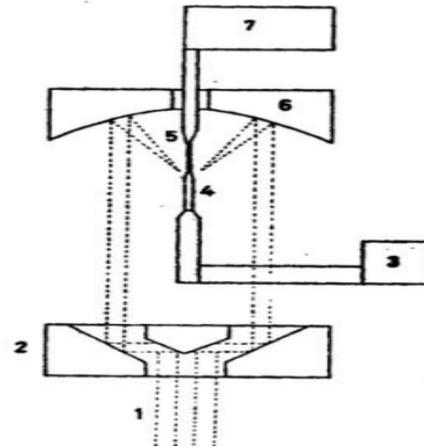
Se usan dos configuraciones para enfocar la radiación láser sobre la muestra. En una de las configuraciones la radiación del láser de CO_2 es dividida en dos haces como se muestra en la figura 6.1 o incluso cuatro haces pueden ser enfocados estrechamente sobre la muestra en forma de barra usando espejos con radios de curvatura cortos ($\approx 50\text{cm}$). Esta configuración de calentamiento láser sino se diseña con cuidado, puede producir calentamientos no uniformes lo que tiene como consecuencia indeseables gradientes térmicos. Como una alternativa, la radiación del láser de CO_2 tiene forma de anillo usando un reflexicon y es enfocada sobre la muestra usando dos reflectores parabólicos como se muestra en la figura 6.2a o con un único reflector parabólico con un agujero en el centro para tirar la fibra como se ilustra en la figura 6.2b. Este tipo de forma de haz se ha encontrado que es el más adecuado para el crecimiento de fibras monocristalinas.

6.1.3 Mecanismos de obtención de la fibra mono-cristalina

Un motor paso a paso conduce los estados de traslación tanto para halar la fibra como para empujar el pedestal nutriente. Se debe poder controlar la velocidad con precisión, ya que la relación de estas dos velocidades es un parámetro importante para obtener las fibras de la tolerancia dimensional requerida. Las velocidades típicas de tensión empleadas están en el rango de 0.1 - 2.5 cm/min.



(a) Esquema de la configuración LHPG usando reflexicon y dos espejos parabólicos. Fuente [51]



(b) Esquema de la configuración LHPG usando relaxicon y un único reflector parabólico. Fuente [51]

6.1.4 Cámara de control atmosférico

El sistema entero puede ser ubicado dentro de una cámara de vacío con el fin de que el crecimiento de la fibra se realice en una atmósfera controlada.

La radiación láser produce una gota fundida en la parte superior del pedestal. Para crecer la fibra mono-cristalina, una semilla es sumergida dentro de la región fundida y es tirada hacia arriba de esta región. La tensión superficial es responsable de la forma del pedestal en la región fundida, mantiene la semilla y la masa fundida junta.

El pedestal se construye mediante la técnica de estado sólido y extrusión en frío o mediante la técnica de mezclado de los precursores, posteriormente se aplica un proceso de sinterización y prensado para así obtener los pedestales (nutriente). El diámetro de la fibra depende del diámetro del pedestal y la relación entre las velocidades de tracción de la fibra y de empuje del pedestal.

6.2 Condiciones de crecimiento

En la técnica de crecimiento de fibras monocristales existe una zona fundida de longitud L como se observa en la figura 6.3 moviéndose entre dos secciones sólidas (fibra y pedestal nutriente) que corresponden a dos cilindros coaxiales. La fundición se encuentra presente en el pedestal mientras que el lado de la fibra se enfría. Para obtener un crecimiento estable constante del diámetro de la fibra se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- La potencia del láser.
- La tasa de velocidades de la tracción de la fibra y empuje de la barra de la muestra.
- Longitud de la zona fundida.
- Forma de la zona fundida

6.2.1 Potencia del láser

La radiación láser cuando se enfoca firmemente en la superficie del pedestal causa una pequeña zona fundida con temperaturas considerablemente más altas que las del punto de fusión del material del pedestal, produciendo una evaporización significativa desde la superficie. Como el volumen de la zona fundida se incrementa, su temperatura decrece y la vaporización visible desde la superficie del pedestal nutriente se detiene. Finalmente, una zona fundida de forma semiesférica con un diámetro cercano al del pedestal nutriente es formada. El tamaño y la forma de esta zona se mantiene estable con la apropiada potencia del láser en la cual ambas pérdidas de calor por conducción como también por radiación estén balanceadas. En conclusión la potencia del láser tiende a mantenerse constante para el crecimiento estable de la fibra.

En la figura 6.3 se bosqueja las regiones que se originan en el proceso de crecimiento de la muestra y el esfuerzo de tracción al cual esta es sometida.

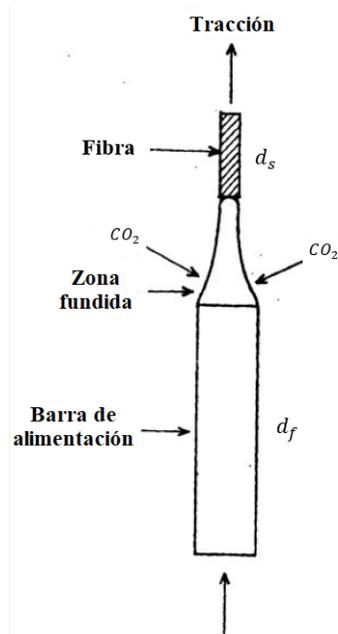


Figura 6.3: Geometría de tracción de fibras en la técnica LHPG. Fuente [51]

6.2.2 Velocidades de tracción y empuje

Si V_f es la velocidad para la cual la fibra es tensionada y V_s es la velocidad del pedestal nutriente esta siendo empujado, la conservación de masa demanda que

$$\pi (d_f/2)^2 v_f \rho_f = \pi (d_s/2)^2 V_s \rho_s \quad (6.1)$$

$$\text{o} \quad V_f/V_s = (d_s/d_f)^2 \quad (6.2)$$

Donde d_s es el diámetro del pedestal y d_f es el diámetro de la fibra. Para un crecimiento

estable V_f/V_s tienen una relación usualmente entre (1/2) y (1/4).

6.2.3 Longitud de la zona fundida

La longitud de la zona fundida L , la cual es función de la potencia del láser, se debe mantener constante para la estabilidad del crecimiento. Se ha demostrado teóricamente que para el pedestal de diámetro pequeño, la estabilidad se rige principalmente por la tensión superficial (la gravedad tiene un efecto muy pequeño), por otro lado también se demostró, que la longitud máxima de fusión estable aumenta linealmente con el diámetro [51]. Una relación empírica para la longitud del crecimiento estable L en términos de d_f y d_s es de la forma: $L = 3/4(d_f/d_s)$ [52].

6.2.4 Forma de la zona fundida

La forma de la zona fundida es una función multivariable de d_f , d_s , L , la potencia del láser y el equilibrio interfacial del ángulo mojado del material en crecimiento. Estudios realizados sobre la dinámica de la zona fundida han permitido la parametrización de la forma de dicha zona. Prokofiev et al [53] asumieron un núcleo central caliente en la zona fundida donde la temperatura es bastante alta en comparación con las partes vecinas de esta zona, basados en este modelo de la zona fundida se pretendían explicar algunos fenómenos como el efecto de gradientes de alta temperatura en la zona fundida, cristalización de materiales metaestables y de fusión incongruente a partir de fusiones estequiométricas, como también estudiar la existencia de la longitud de zona óptima para la estabilidad en la fibra [51].

6.3 Crecimiento de fibras monocristalinas de titanato de estroncio

Las fibras que se describirán y posteriormente se caracterizarán electrónicamente en el capítulo 7, fueron crecidas mediante la técnica LHPG y la descripción de su proceso de crecimiento se encuentran en [54], a estas fibras también se les realizó distintos tratamientos térmicos para la generación de vacancias de oxígeno [55], la cuales están relacionadas con la magnitud de la PPC [22].

El sistema de crecimiento como se mencionó anteriormente, 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 del núcleo y posteriormente comienza la tracción en la fibra mono-cristalina, la semilla se inserta dentro de la zona derretida y extrayendo de una manera controlada la superficie de la fase líquida. Esto permite la cristalización del compuesto en el contacto de la interfase sólida-líquida [54].

En la figura 6.4-a se presenta algunos de los parámetros importantes en la técnica LHPG implementada para el crecimiento de las fibras monocristalinas de titanato de estroncio, como por ejemplo: El pedestal, la fibra, la dirección del haz de CO_2 , la zona fundida (molten zone), la velocidad de la fibras V_{fib} y la velocidad del pedestal v_{ped} . En la figura 6.4-b se

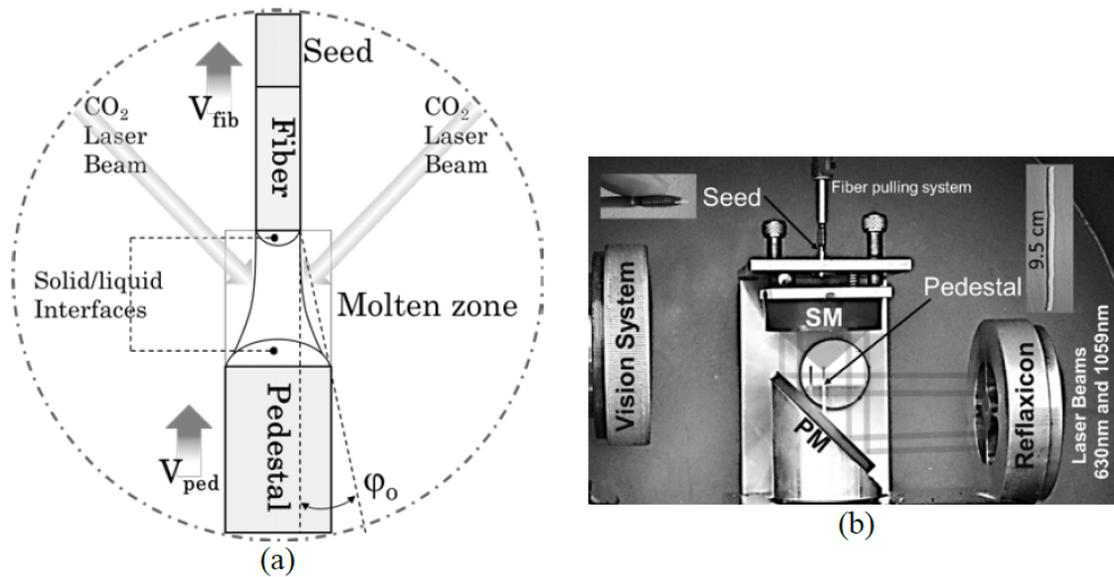
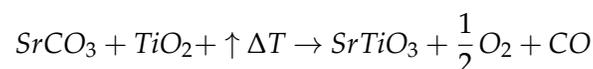


Figura 6.4: **a).** Esquema del sistema LHPG. **b).** fotografía dentro de las cámara de crecimiento de los cristales de $SrTiO_3$. Fuente [56]

enseña una fotografía de la cámara de crecimiento implementada para la obtención de las fibras, en esta se ilustran algunas partes de la cámara como: el sistema de tracción de la fibra, el sistema de visión, el reflexicon para la configuración del haz del láser de CO_2 y el sistema de montaje de la fibra y el pedestal.

El proceso de crecimiento es guiado por computadora, esta controla la razón de crecimiento (v_{fib} = velocidad de la fibra), y el láser CO_2 , la razón de alimentación (v_{ped} = velocidad del pedestal) es manualmente controlada. El proceso de crecimiento es resumido en la figura 6.5. Sinterización, síntesis y extracción de fibra ocurren durante este proceso de crecimiento. En la figura 6.5-A se presenta la alineación mecánica del pedestal y la semilla, ambas alineaciones deben coincidir con el eje óptico del haz del láser, en la figura 6.5-B se ilustra la creación de la pequeña zona fundida (molten zone) en la parte superior del pedestal, mientras la potencia del haz de láser es incrementada lentamente, en la figura 6.5-C la semilla es introducida en la zona fundida y se crea la zona del núcleo, finalmente en la figura 6.5-D se presenta la puesta en marcha de los motores para el proceso de tensión de la muestra, controlando de forma manual o automática el diámetro de la muestra.

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:



En la figura 6.6. Se observan la fibras mono-cristalinas de titanato de estroncio crecidas mediante la técnica LHPG, estas fibras fueron obtenidas a diferentes velocidades de cre-

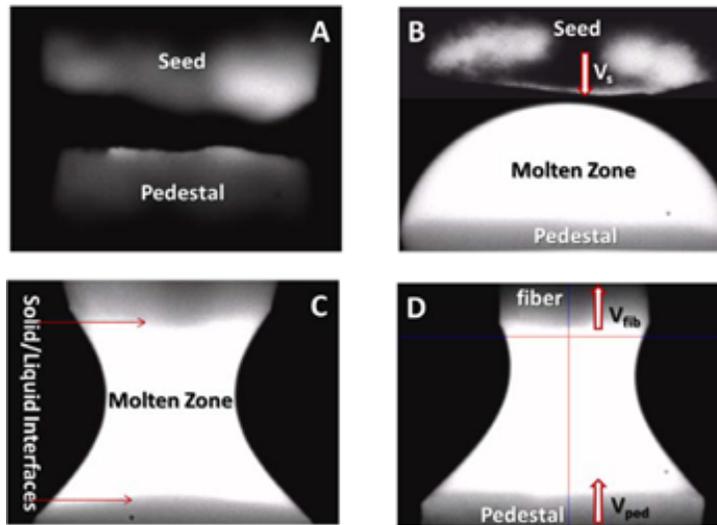


Figura 6.5: Etapas del crecimiento del cristal en la técnica LHPG. Fuente [56]

cimiento y alimentación. Las fibras A, B y C sin el control automático del diámetro (V_{ped} , son valores promedios), y V_{fib} es constante. La fibra D fue crecida con control automático, donde V_{fib} es el valor promedio y V_{ped} es constante.



Figura 6.6: Fibras monocristalinas de titanano de estroncio crecidas mediante la técnica LHPG a diferentes velocidades del pedestal y de la fibra. Fuente [56]

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 [47].

El proceso de crecimiento de las fibras mono-cristalinas de $SrTiO_3$ mediante la técnica

LHPG ofrece varias ventajas como su gran tasa de crecimiento que esta relacionada con su gran gradiente térmico en la dirección axial a la fibra. Sin embargo, pueden ocurrir fracturas internas dentro de la fibras si el radio de ésta es mas gran que el radio crítico térmico. Es por esta razón, que es importante determinar el máximo gradiente térmico en la dirección axial a la fibra para obtener cristales sin fracturas internas [23][57].

6.3.1 Tratamiento de cocido térmico de las fibras

Con el objetivo de aumentar la concentración de vacancias de oxígeno, a las fibras monocristalinas de titanato de estroncio se les aplicó un tratamiento térmico con un recubrimiento de óxido de estroncio SrO , es importante mencionar que el óxido de estroncio es altamente inestable y por lo tanto tiende a reducirse con facilidad. Es por esta razón que a las fibras de titanato de estroncio se les aplicó el tratamiento térmico dentro de una **ampolla de vidrio** y la otra alternativa fue dentro de un recipiente cerámico conocido como **cadinho** (crisol), para posteriormente ser introducidas en un horno.

En el tratamiento térmico con ampolla, a la fibra de $SrTiO_3$ se le aplica un recubrimiento de SrO policristalino y se depositada en una ampolla de cuarzo, para posteriormente aplicarle un vacío de 50 mTorr. Así, la ampolla fue conducida por un horno tubular a $1160\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. Después del tiempo de cocido, la ampolla fue sacada del horno y fue enfriada a temperatura ambiente. La figura 6.7 representa la temperatura y el gradiente térmico a lo largo del horno tubular y la posición de la ampolla, evidenciando que la máxima temperatura se alcanza en la mitad del horno y es de $1186\text{ }^\circ\text{C}$. El máximo gradiente térmico se presenta entre las entrada al horno y el centro de éste.

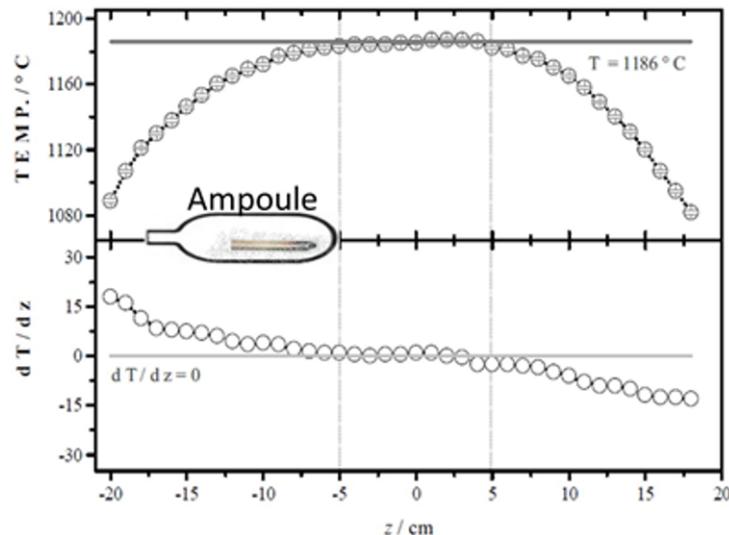
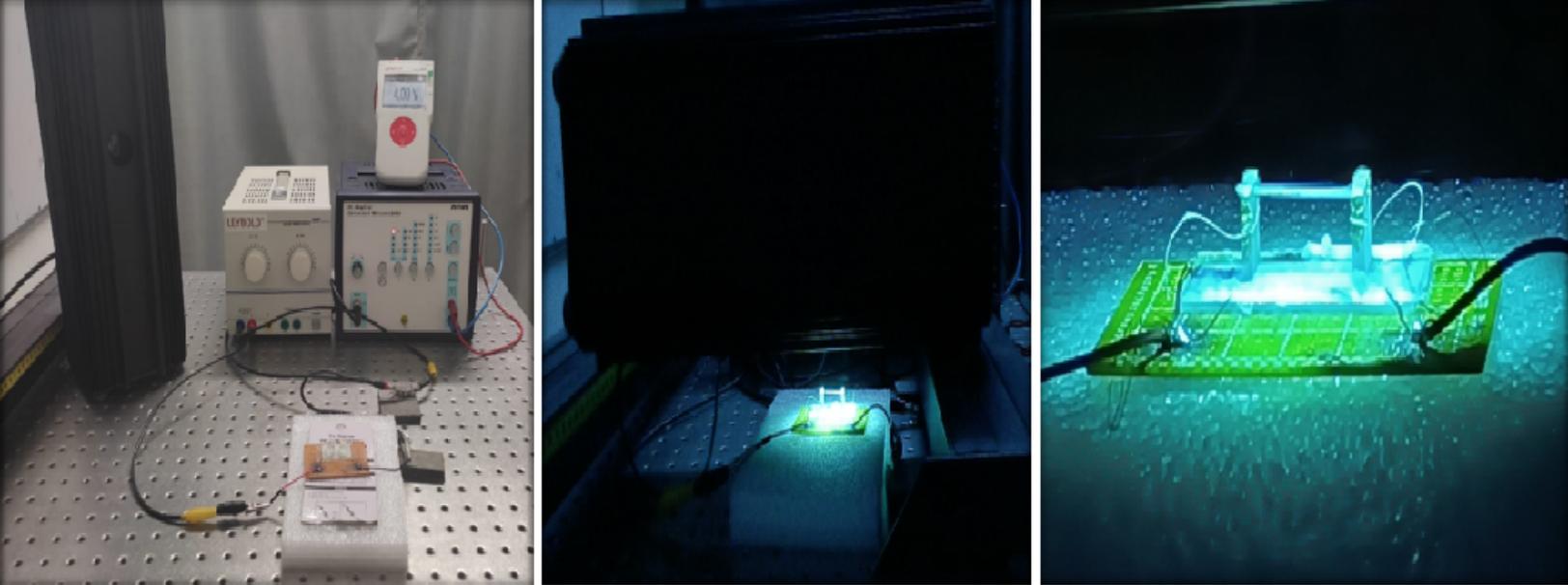


Figura 6.7: Características térmicas del horno tubular y la posición de la ampolla dentro del horno. Fuente [56]



7. CARACTERIZACIÓN FOTOCONDUCTORA EN LAS FIBRAS DE SrTiO_3

Las fibras monocristalinas de SrTiO_3 fueron crecidas mediante la técnica LHPG por el grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, IFS, en la universidad de São Paulo en Brazil. A estas fibras se les realizó la medición de su fotocorriente trasiente con el propósito de determinar los tiempos de vida de los portadores durante los procesos de captura en estados de trampas y en estados de centros de recombinación, permitiendo realizar una estimación de la fotoconductividad persistentes en estas fibras. Las fibras crecidas por Jorge Rueda [23], recibieron dos tipos de tratamientos térmicos con óxido de estroncio en crisol y en ampolla, esto el objetivo de aumentar la concentración de vacancias de oxígeno relacionadas con los efectos de fotoconductividad persistente como reportan [22][33][46]. Mediante un ajuste multiexponencial realizado a las curvas experimentales del decaimiento de la fotocorriente después de interrumpir su exposición ante la iluminación, se precisa determinar las constantes de tiempos relacionadas con el tiempo de vida de los portadores en los procesos de recombinación o captura en los estados de trampas superficiales y profundas.

En la figura 7.1 se muestran imágenes de las fibras caracterizadas en este trabajo. A dichas fibras se les realizó el proceso de caracterización de la respuesta foto-conductora. La muestra con mas transparencia corresponde a la fibra a la que no se le realizó ningún tipo de tratamiento térmico 7.1.a). En las fibras con tratamiento térmico mostrada en la figura 7.1.b) y .c), se evidencia la reducción en su transparencia en un tono mas grisáceo. La fibra con un tono gris oscuro corresponde a la fibra a la que se le aplicó un tratamiento térmico en crisol 7.1.b) y la fibra con un color gris mas claro corresponde a la que se le realizó un tratamiento térmico en ampolla. Es importante recordar que el objetivo de los tratamientos térmicos es aumentar la concentración de impurezas en el material relacionadas con las vacancias de oxígeno.

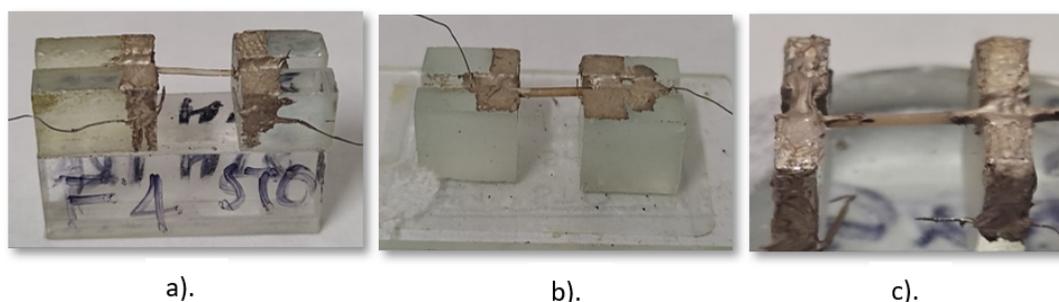


Figura 7.1: Fibras monocristalinas de titanato de estroncio: **a).** fibra sin tratamiento térmico. **b).** fibra con tratamiento térmico en cadinho. **c).** Fibra con tratamiento térmico en ampolla. Fuente: Imágenes tomadas en el laboratorio de óptica moderna de la universidad de Pamplona.

7.1 Medición de la fotocorriente transiente

Para medir la fotocorriente en las fibras se implementó un montaje experimental que consta de: una amplificador de corriente, una fuente de corriente, una lámpara de mercurio y un dispositivo de adquisición de datos. En la figura 7.2 muestra un esquema del montaje experimental.

Debido a que las corrientes a medir están en el orden de los nano-amperios se debe tener cuidado con las señales electromagnéticas en el ambiente, al igual que de la generación de efectos electrostáticos que inserten ruido en la señal de la fotocorriente. Las razones anteriormente expuestas hacen necesario que el sistema esté adecuadamente apantallado y poder mantener un estado confiable de la medida del amplificador.

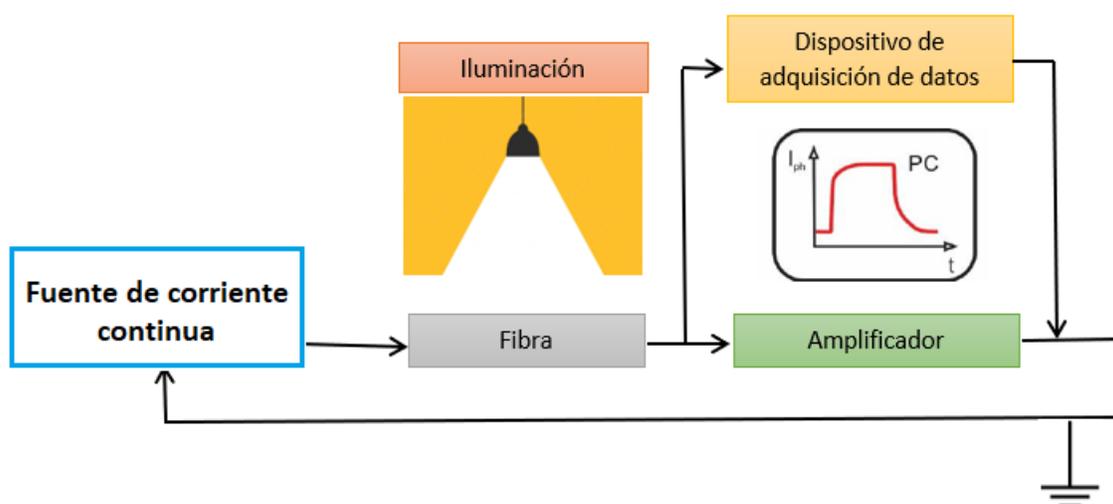


Figura 7.2: Elementos del montaje experimental.

La fuente de iluminación que corresponde a una lámpara de mercurio, fue seleccionada debido a que la radiación que absorbe la fibra está en la región del ultravioleta (se debe recordar que la banda prohibida del titanato de estroncio esta en el orden de los 3.2 eV). Como se ilustra en la figura 7.3, el espectro de emisión de la lámpara de mercurio usada tiene un fuerte pico en la región de los 300 nm a los 400 nm, siendo esta radiación la que excita el efecto fotoconductor en el cristal.

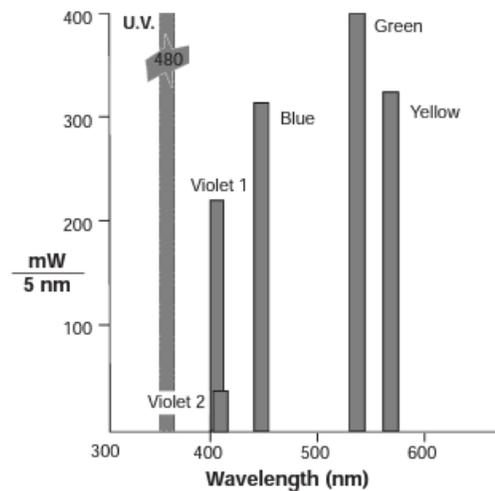


Figura 7.3: Espectro de emisión de la lampara de mercurio. Fuente: *www.pasco.com*.

En las figuras 7.4, 7.5 y 7.10 se presenta el comportamiento en el tiempo de las fotocorrientes en las fibras donde la zona roja en las curvas representa el tiempo en que las muestras son expuestas a la foto-excitación, en otras palabras el incremento de la fotocorriente y la zona azul de las curvas representa el decaimiento de la corriente después que la iluminación es retirada. Como se puede apreciar en las gráficas el último valor de la corriente está por debajo del primer valor de la corriente antes de que la fibra sea iluminada; Una hipótesis sugiere que esto es así por que el primer registro de la fotocorriente pertenece a una corriente remanente en las fibras, debido a las foto-excitaciones aplicadas anteriormente sobre las fibras y el último registro de la corriente se piensa que es la corriente para el valor meta-estable de la resistividad en las fibras. Para hacer un análisis mas detallado se realiza un ajuste de curvas multi-exponencial.

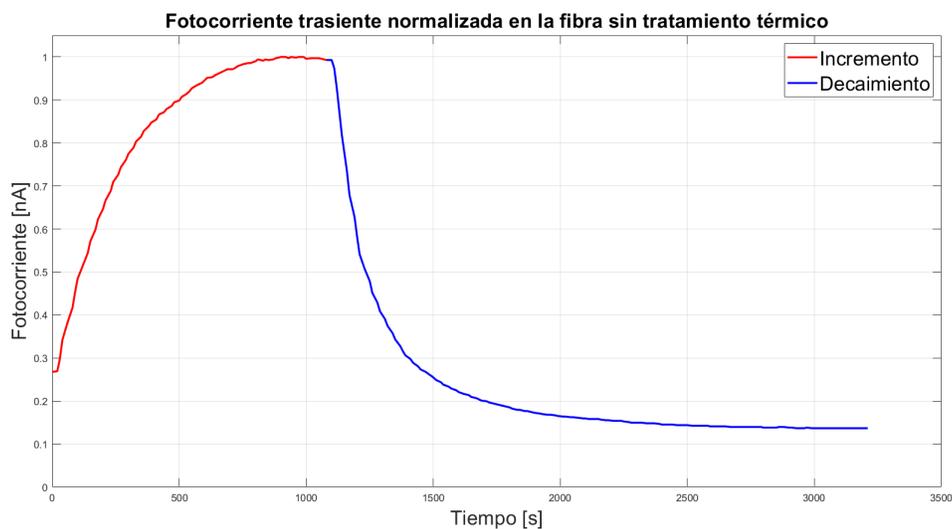


Figura 7.4: Curva de relajación de la fotocorriente para la fibras sin tratar térmicamente con SrO .

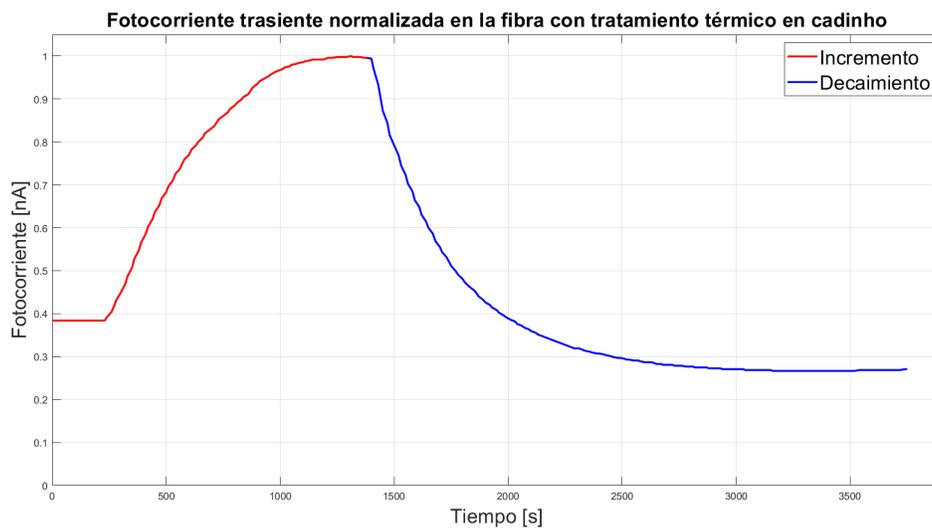


Figura 7.5: Curva de relajación de la fotocorriente para la fibra tratada térmicamente con SrO en crisol.

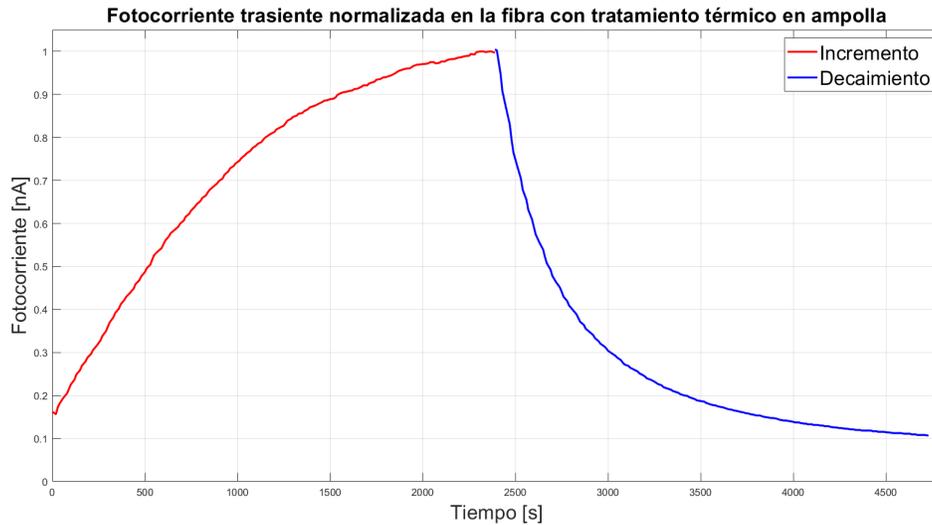


Figura 7.6: Curva de relajación de la fotocorriente para la fibra tratada térmicamente en SrO en ampolla.

7.2 Ajuste multi-exponencial del decaimiento de la fotocorriente

Como se estudió en el capítulo 3, la cinética de los portadores de carga en fotoconductores 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 relacionadas con el incremento y decaimiento de las curvas de relajación de la fotocorriente son expresadas por:

$$I_{ph}(t) = \sum_{i=1}^m I_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad \text{incremento} \quad (7.1)$$

$$I_{ph}(t) = \sum_{i=1}^m I_i e^{-t/\tau_i} \quad \text{decaimiento} \quad (7.2)$$

siendo I_{ph} la fotocorriente y τ_i las constantes de tiempo de un proceso particular. El límite de la sumatoria es m , donde m es el número de componentes que contribuyen a la fotocorriente que por lo general corresponden a tres o cuatro. En el caso de que la recombinación sea no lineal, entonces la forma de las curvas de relajación es bastante diferente y entonces se deben usar otras técnicas para analizar las curvas de relajación de la fotocorriente.

Siguiendo la metodología de trabajo propuesta por Francisco Guzmán [24], se propone que la función que representa la fotocorriente en el tiempo sea representada por tres términos exponenciales, uno relacionado con la contribución a la fotocorriente mediante procesos de recombinación y los otros dos relacionados con la contribución a la fotocorriente

mediada por las trampas en las que se diferencia las trampas *superficiales* y *profundas* (a cada tipo de trampa se le asigna un termino exponencial). La expresión que representa el decaimiento de la fotocorriente en el tiempo viene expresada por al ecuación 7.3

$$I_{ph}(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} + I_3 e^{-\frac{t-\tau_0}{\tau_3}} \quad (7.3)$$

Teniendo a I_1 como la contribución a la fotocorriente mediante procesos de recombinación con su respectiva constante de tiempo τ_1 que representa el tiempo de vida de los portadores antes de la recombinación. I_2 representa la contribución a la fotocorriente mediante procesos de recombinación en estados de trampas superficiales con su correspondiente constante de tiempo τ_2 que representa el tiempo de vida del portado en una trampa superficial. I_3 es la contribución a la fotocorriente en estados de trampas profundas con su correspondiente constante de tiempo τ_3 que representa el tiempo tiempo de vida del portador de carga en una trampa profunda, este término a demás está acompañado de un término τ_0 que es un retardo en la activación de las trampas profundas respecto a las superficiales.

Tomando en consideración lo anteriormente mencionado, se procede a realizar el ajuste de las curvas para los datos de los decaimientos de las fotocorrientes para las fibras (sin tratamiento térmico, en tratamiento térmico en ampolla y en crisol).

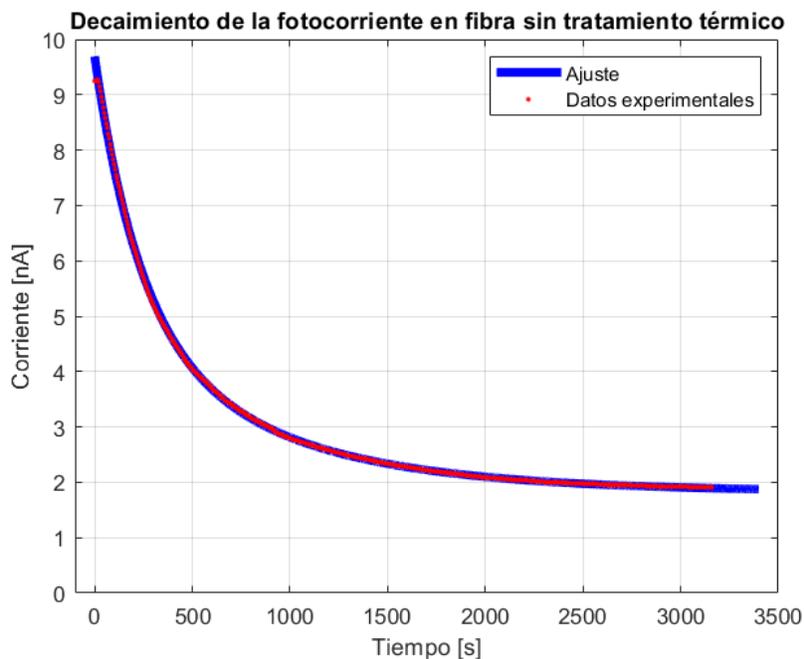


Figura 7.7: Ajuste multi-exponencial para el decaimiento de la fotocorriente en la fibra que no recibió tratamiento térmico.

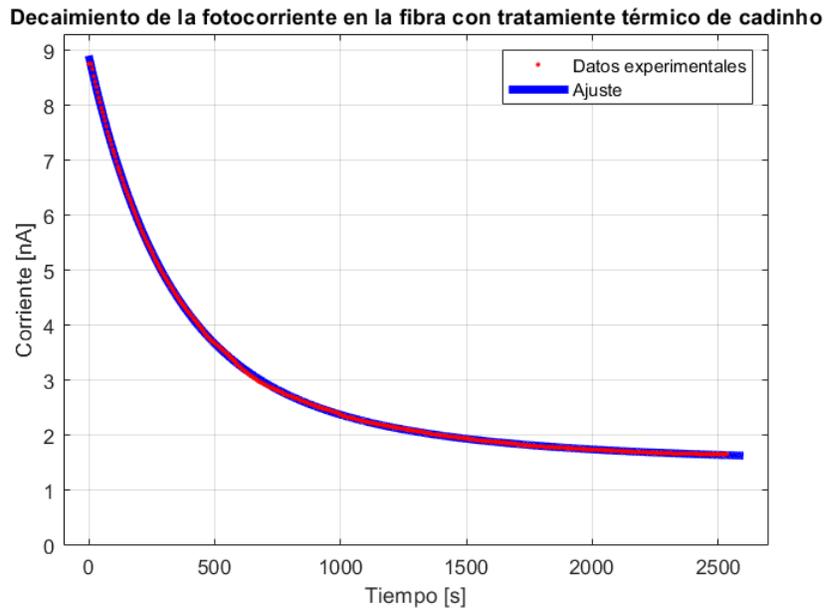


Figura 7.8: Ajuste multi-exponencial para el decaimiento de la fotocorriente en la fibra que recibió tratamiento térmico en crisol.

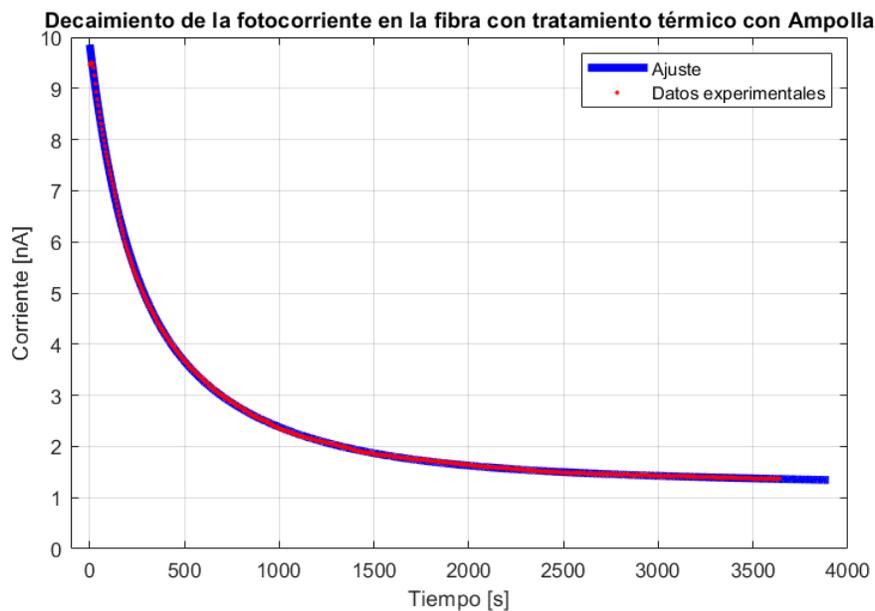


Figura 7.9: Ajuste multi-exponencial para el decaimiento de la fotocorriente en la fibra que recibió tratamiento térmico en ampolla.

7.3 Análisis de las constantes de tiempo ajustadas

Para los ajustes de curvas mostrados en las figuras 7.4 y que son compatibles con la ecuación 7.3 se obtuvieron los parámetros de ajuste presentados en las tablas 7.1, 7.2 y 7.3; estas tablas nos presentan las corrientes de contribución a la fotocorriente con sus respectivas constantes de tiempo. El software que se implementó para realizar los diferentes ajustes, pertenece al entorno de matlab y se llama "*curve fitter*", por otro lado, el tiempo de retraso de las trampas superficiales con respecto a las trampas profundas τ_0 , fue estimado al considerar situaciones físicamente aceptables, por ejemplo que los tiempos de vida en los procesos de recombinación (τ_1) deben ser menores que los tiempos de vida de los portadores en las trampas ya sean profundas o superficiales.

Los parámetros estimados para los ajustes vienen determinados con su respectivo intervalo de confianza del 95%, para las tablas 7.1 y 7.2 se llevo la incertidumbre del ajuste al parámetro relacionado con el tiempo de vida de los portadores en las trampas profundas, esto se hizo sin perder de vista ciertos requerimientos físicos, como por ejemplo, la mayor contribución de las corrientes (I_1 , I_2 e I_3) a la fotocorriente, por lo general, viene determinada por I_1 relacionadas con procesos de recombinación y por lo tanto los tiempos de vida de los portadores de carga son mas pequeños para τ_1 que para τ_2 y τ_3 .

La tabla 7.1 relacionada con los parámetros del ajuste de la curva representada en la figura 7.4.a), se caracteriza a la fotocorriente en la fibra que no recibió ningún tipo de tratamiento térmico. Se puede evidenciar que la mayor contribución a la fotocorriente viene dada por I_1 que contribuye en el 48%, mientras que la contribución para las corrientes I_2 y I_3 son del 32,8% y 18,9%. 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 los de trampas profundas.

Refiriéndonos a las constantes de tiempo, como era de esperarse los tiempos de vida de los portadores en los procesos de recombinación τ_1 son más pequeños que τ_2 y mucho más pequeños para τ_3 . El valor de τ_3 relacionada con los tiempos de vida de los portadores en las trampas profundas fue interpretado como una consecuencia de la persistencia de la fotocorriente, que como se discutió en el capítulo 3 es originada por un tipo de trampas profundas que retardan los procesos de recombinación de portadores por horas e incluso por días, esta situación sería la manifestación de la fotoconductividad persistente en la fibra.

En la tabla 7.2 se presentan los parámetros de ajuste de la curva en la figura 7.4.b), que corresponden a la fibra que recibió un tratamiento térmico en crisol, de aquí se puede observar que las contribuciones de las corrientes a la fotocorriente vienen dadas por los siguientes porcentajes, la I_1 contribuye con 54.68%, I_2 con el 27% e I_3 con 18%. Se puede interpretar que los procesos de recombinación son los que suceden con mayor frecuencia, si comparamos este porcentaje (54,86%) con el de la fibra sin tratamiento térmico (48,11%) se puede apreciar que es mayor en aproximadamente en un 7%, indicando que lo procesos mediados por centros de recombinación son mas relevantes en la fibra con tratamiento térmico en cadinho que en la que no recibió ningún tipo de tratamiento.

<i>Coefficientes del ajuste (intervalos de confianza del 95%)</i>		
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)

Cuadro 7.1: Coeficientes del ajuste multi-exponencial para el decaimiento de la fotocorriente en la fibra sin tratamiento térmico.

En relación con los tiempos de vida, es importante resaltar que es mucho mas grandes el termino relacionado a las trampas profundas o sea τ_3 , aunque en comparación con los tiempos de vida de los portadores para trampas profundas de la tabla 7.1 este ($\tau_3=60240$ s) es aproximadamente el 10%, en otras palabras los procesos de recombinación en trampas profundas en este cristal son mucho mas rápidos. Esto implica la reducción en la duración en la fotocoductividad persistente en la fibra a la que se le aplicó un tratamiento térmico en crisol.

<i>Coefficientes del ajuste (intervalos de confianza del 95%)</i>		
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)

Cuadro 7.2: Coeficientes del ajuste multi-exponencial para el decaimiento de la fotocorriente en la fibra con tratamiento térmico en crisol.

La tabla 7.3 contiene los parámetros de ajuste de la curva en la figura 7.4.c), que pertenece a la fibra que recibió tratamiento térmico en ampolla. En cuanto a las contribuciones de las corrientes a la fotocorriente tenemos que I_1 contribuye en un 41,41%, I_2 con un 42,46% e I_3 con 18,21%. Estos valores indican que los procesos de recombinación y los que existen en las trampas superficiales suceden más o menos en la misma proporción.

Los tiempos de vida en esta fibra con tratamiento térmico en ampolla son mucho menores a los que se observaron en las fibras anteriores y esto trae como consecuencia que el fenómeno de persistencia en la fotocorriente sea más débil en esta fibra. Comparando los tiempos de vida relacionados con las trampas profundas τ_3 para los cristales a los cuales se les aplicó un tratamiento térmico respecto al cristal al que no se le aplicó ningún tipo de tratamiento, se puede evidenciar que para los primeros los tiempos de vida son mas pequeños que para el segundo, discutiremos esto con más detalle en la próxima sección.

Coeficientes del ajuste (intervalos de confianza del 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)

Cuadro 7.3: Coeficientes del ajuste multi-exponencial para el decaimiento de la fotocorriente en la fibra con tratamiento térmico en ampolla.

7.4 Resistividad transiente en las fibras

En la figura 7.10 se generó el comportamiento de la resistividad de las fibras en el tiempo, mediante la medición de la fotocorriente durante seis horas, usando la ecuación 7.4. En esta podemos observar con mas facilidad el fenómeno de la fotoconductividad persistente en las fibras.

$$\rho = \frac{VA}{LI} \quad (7.4)$$

Donde ρ es la resistividad de las fibras, V es el voltaje de aplicación para polarizar la muestra, para este experimento se trabajó con un voltaje de 6V, A corresponde al área transversal de la muestra que se tomo como de 0.032 cm^2 , L es la longitud de las fibras que es aproximadamente de un centímetro e I es la corriente.

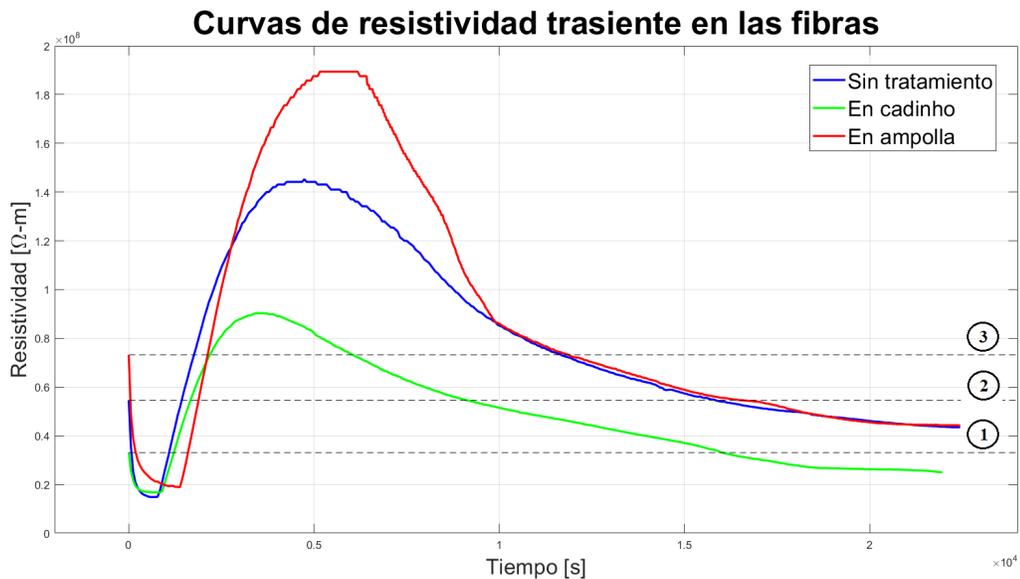


Figura 7.10: Curvas de resistividad transiente para las tres fibras.

Observando la figura 7.10 se ilustra el decaimiento inicial de las fibras debido a la excitación lumínica, este periodo de decaimiento culmina cuando la fotocorriente llega a su valor de saturación, para la fibras sin tratamiento térmico este valor de saturación llega a los 720 segundo, para la fibra que recibió un tratamiento térmico con óxido de estroncio en cadinho el valor de saturación llega a los 840 segundos y para la fibras que recibió un tratamiento térmico en ampolla el valor de saturación se demora en llegar hasta los 1380 segundos.

Luego de que la fotocorriente en las fibras llegue a su valor de saturación la excitación lumínica es retirada, dando comienzo al decaimiento de la corriente y por lo tanto al aumento en la resistividad en las fibras. Como se puede observar en la figura 7.10 este decaimiento sobrepasa los valores iniciales de resistividad en cada una de las fibras, esto se interpretó como que los valores iniciales de la resistividad pertenecen a un valor de resistividad remanente, que se presenta por las anteriores excitaciones aplicadas a las muestras. Los valores máximos de resistividad conseguidos después de la iluminación de las fibras, serían los valores metaestables de la resistividad ("La verdadera resistividad en la fibras").

Las líneas discontinuas horizontales que se muestran en la figura 7.10 representan la proyección del valor inicial de las resistividades de las fibras en el tiempo. La línea 3 representa la proyección en el tiempo del valor inicial de la resistividad en la fibra con tratamiento térmico con SrO en ampolla, la línea 2 representa la proyección en el tiempo del valor inicial de resistividad de la fibra sin tratamiento térmico y 1 representa la proyección en el tiempo del valor inicial de la resistividad en la fibra con tratamiento térmico con SrO en crisol. Observando las terceras intersecciones de estas tres líneas con sus respectivas curvas, se puede inspeccionar la disminución de las resistividades de las fibras por debajo de sus valores iniciales, lo cual conlleva a un aumento en la conductividad de las fibras que persiste a pesar de que la iluminación fue retirada hace cinco horas.

Haciendo referencia al aumento de la conductividad mencionado en el párrafo anterior, se puede observar que la mayor caída de la resistividad por unidad de tiempo, sucede para la fibras que se trató térmicamente con SrO en ampolla; esto se interpreta porque los tiempo de vida de los portadores son mas pequeños en esta fibras en comparación con las otras y por lo tanto sus procesos de relajación deben ser mas rápidos. La caída de la resistividad en las otras fibras dura mucho mas, lo cual se explica por los altos valores de sus tiempos de vida; en estas fibras la duración de la fotoconductividad persistente es mayor.

7.5 Estimación de la energía de activación de las trampas

En esta sección se presentan los resultados de la energía de activación de los estados relacionados con las trampas para cada una de las fibras. El procedimiento para esta estimación consiste en usar expresiones analíticas examinadas en el capítulo 1 y capítulo 2, combinándolas con las constantes de tiempos obtenidas para las fibras mencionadas en las secciones anteriores.

Inicialmente se estimó la energía de activación de los estados de trampas de las tres

fibras estudiadas, sin y con tratamiento térmico, las cuales son dos para cada tipo de cristal pues 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 en la sección 7.3 para cada tipo de trampa determinan los valores de las energías de activación mediante la siguiente expresión

$$E_t = k_B T \ln(\nu\tau) \quad (7.5)$$

Donde E_t corresponde a la energía de activación de las trampas, k_B la constante de Boltzman en electron-voltios, T la temperatura (se consideró la del laboratorio), τ el tiempo de vida del portador en un estado de captura y ν es conocida como la frecuencia de escape, Nicolas Bachí [46] sugiere que para trabajar con cristales de titanato de estroncio se estime con el valor de $\nu = 5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Como lo indica Francisco Guzman [24] en su trabajo, el tiempo de vida promedio de los portadores v_0 es el tiempo en que los portadores permanecen en procesos de transporte, este tiempo a su vez esta relacionado con el coeficiente de recombinación C_r y la densidad de estados asociados a trampas N_{cM} mediante la siguiente expresión

$$v_0 = \frac{1}{C_r N_{cM}} \quad (7.6)$$

Con los parámetros anteriormente mencionados, junto con la energía de la activación de las trampas, se pueden determinar la densidad de estados en la banda de conducción N_c en la que contribuyen cada tipo de trampas. La siguientes ecuaciones están tomadas del efectos que tiene las trampas en la fotoconductividad extrínseca, para el caso estable en el que se consideró que todos los estados de trampas están llenos y por lo tanto la concentración de electrones en las trampas n_{trap} es igual a la densidad de estados asociadas a las trampas N_{trap}

$$N_{cM} = N_c e^{-\frac{E_t}{kT}} \quad (7.7)$$

El valor $v_0 C_r$ se conoce que para muestras perovskitas es del orden de $10^{-11} \text{ cm}^3 / \text{s}^{-1}$ [58][24], con este valor se puede realizar una estimación de N_{cM} . Con la ecuaciones anteriormente descrita se calculan los siguientes parámetros presentados en las tablas de la 7.4 a 7.6

Fibras sin tratamiento térmico	E_t (eV)	N_{cM} (cm^{-3})	N_c (cm^{-3})
Zona de atrapamiento I	0.907598	10^{11}	4.0115×10^{26}
Zona de atrapamiento II	1.072671	10^{11}	2.762×10^{29}

Cuadro 7.4: Energía de activación de las trampas para la fibra que no recibió tratamiento térmico.

Al detallar las energías de activación en la tabla 7.4 el valor mas grande lo tienen las trampas profundas como debería de ser, la distribución de estados en la banda de conducción van desde el orden de 10^{26} y 10^{29} cm^{-3} para la contribución de estados generadas por

las trampas superficiales y profundas respectivamente.

Fibras con tratamiento térmico en crisol	E_t (eV)	N_{cM} (cm ⁻³)	N_c (cm ⁻³)
Zona de atrapamiento I	0.90616	10 ¹¹	3.7895x10 ²⁶
Zona de atrapamiento II	1.016693	10 ¹¹	3.012x10 ²⁸

Cuadro 7.5: Energía de activación de las trampas para la fibra que recibió tratamiento térmico con SrO en crisol.

al revisar la tabla 7.5 se puede observar que el valor de la energía de activación para la zona de atrapamiento II se reduce en comparación con el valor obtenido en la tabla 7.4. En cuanto a La distribución de estados en la banda de conducción, estos van desde el orden de 10²⁶ y 10²⁸ cm⁻³ reduciéndose en comparación con los encontrados en la tabla 7.4; esto se debe a que al aumentar la cantidad de vacancias de oxígeno en las fibra por el tratamiento térmico con SrO, aumenta la cantidad de portadores capturados y que no contribuyen como portadores libres en la banda de conducción.

Fibras con tratamiento en ampolla	E_t (eV)	N_{cM} (cm ⁻³)	N_c (cm ⁻³)
Zona de atrapamiento I	0.901281	10 ¹¹	3.124x10 ²⁶
Zona de atrapamiento II	0.9916	10 ¹¹	1.117x10 ²⁸

Cuadro 7.6: Energía de activación de las trampas para la fibra que recibió tratamiento térmico con SrO en ampolla.

De la tabla 7.6 se puede resaltar que la energía de activación de las zonas de atrapamiento se reduce en comparación con las anteriores, reduciendo la distancia entre estos niveles y el mínimo de la banda de conducción, esto trae como consecuencia que las transiciones electrones ocurran mas rápido pero que la fotoconductividad persistente tenga poca duración. Por otro lado, contribución de estados en la banda de conducción por las trampas también se ven disminuidas a los encontrados en las tablas 7.4 y 7.5, indicando que posiblemente la cantidad de trampas que produce el tratamiento térmico en ampolla aumenta en mayor cantidad la concentración en las vacancias de oxígeno en comparación con las tratadas térmicamente en crisol y por lo tanto reduce la cantidad de estados en los que contribuyen las zonas de atrapamiento en la banda de conducción.

Conclusiones



8. Conclusiones

Se elaboró un texto monográfico que tiene como intención la introducción a los fundamentos de un caso particular de los fenómenos de transporte de portadores de carga como lo es la *fotoconductividad*, con más exactitud, con los mecanismos que permiten la fotoconductividad en materiales TCO's y que como consecuencia dan orígenes a fenómenos secundarios como la fotoconductividad persistente.

Además, se usó la técnica de fotoconductividad transiente que permitió estudiar el efecto de los procesos en estados de trampas y en estados de centros de recombinación sobre propiedades de transporte eléctrico para fibras de titanato de estroncio sin y con tratamientos térmicos. Mediante esta técnica se aplicó un ajuste multi-exponencial a los datos de cada fibra de su fotoconductividad transiente en cada cristal, para determinar los tiempos de vida de los portadores en centros de recombinación y en estados de trampas *superficiales* y *profundas*.

Mediante los valores de los tiempos de vida se pudo determinar la energía de activación para las regiones de atrapamiento I y II, en otras palabras, la energía de activación para las trampas profundas y superficiales en las tres fibras estudiadas. Teniendo la energía de activación se hizo una estimación de la densidad de estados en la banda de conducción que aporta cada región de atrapamiento.

En cuanto a un análisis de los resultados se puede comentar lo siguiente: al revisar los tiempos de vida para los portadores en las trampas profundas τ_3 para todas las fibras tiene un valor significativo, lo cual explica el surgimiento de la fotoconductividad persistente en todas las muestras. El impacto del aumento en la concentración de vacancias de oxígeno incrustadas mediante los tratamientos térmicos trae como consecuencia la reducción de los tiempos de vida τ_3 , en donde esta constante es más grande para las tratadas térmicamente en crisol que las tratadas térmicamente en ampolla. De lo anteriormente mencionado se puede concluir que el tratamiento térmico en ampolla es más efectivo para aumentar las

vacancias de oxígeno en las fibras.

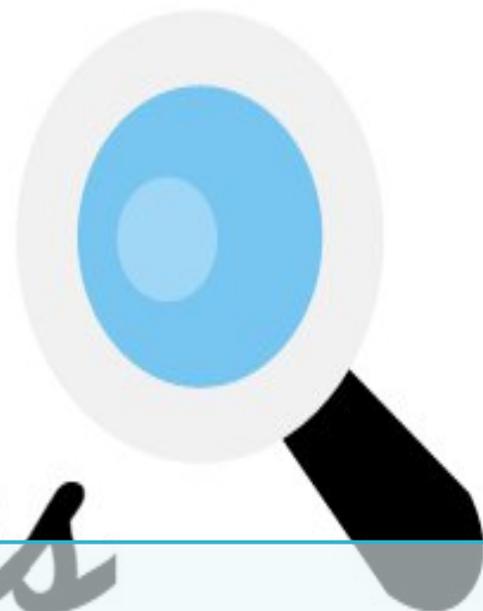
Una evidencia a lo anteriormente mencionado es comentada en el trabajo de Nicolas Bachí [46], reportando lo siguiente: *en la medida que la concentración de V_O (vacancias de oxígeno) superan a las de Ti , las trampas producidas por las V_{Ti-O} , con estados de carga -2, son de algún modo apantalladas por la carga +2 de las V_O , disminuyendo de esta forma el efecto de captura de portadores y, en consecuencia el tiempo de relajación*, en pocas palabras, el aumento en la concentración de las vacancias de oxígeno trae como consecuencia la disminución del efecto de la fotoconductividad persistente.

Las energías de activación determinadas concuerdan con las encontradas en la literatura, para las trampas superficiales entre $0,76 - 0,9 eV$ [46] y para las trampas profundas el rango se modifica entre $0,76 - 1,03 eV$ [59][60]. Vale la pena recordar como se discutió en el capítulo 4, en cuanto a los mecanismos relacionados a la manifestación de la fotoconductividad persistente, que como hipótesis, esta se debía al surgimiento de unos tipos de defectos llamados DX y $EI2$ que son defectos relacionados con niveles profundos y que posiblemente se estarían manifestando en el titanato de estroncio.

En cuanto a la concentración de estados en la banda de conducción para la fibra que no recibió tratamiento térmico esta entre los ordenes de 10^{26} y $10^{29} cm^{-3}$, para las fibras que recibieron tratamiento térmico en ampolla y en crisol tienen concentraciones de portadores del orden de 10^{26} y $10^{28} cm^{-3}$. Esto implica que los tratamientos térmicos que tienen como objetivo aumentar las concentraciones de vacancias de oxígeno para las fibras (en mayor medida para el tratamiento hecho en ampolla que para el hecho en crisol) aumentan los estados de trampas que capturan a los portadores de carga impidiendo que puedan contribuir como portadores libres en la banda de conducción. Aunque es importante mencionar también, que al disminuir la energía de activación en las fibras que recibieron tratamiento térmico, estas son mas susceptibles a que ocurran las transiciones entre estados de trampas y la banda de conducción con mayor facilidad, disminuyendo el tiempo de vida de los portadores en las trampas como se observó en la constantes de tiempo τ_2 y τ_3 en las tablas 7.2 y 7.3 .

Conclusiones

Bibliografía



- [1] S. J. Sweeney y J. Mukherjee, "Optoelectronic devices and materials", en *Springer handbook of electronic and photonic materials*, Springer, 2017, páginas 1-1 (véase página 7).
- [2] H. Kallmann y B. Rosenberg, "Persistent internal polarization", *Physical Review*, volumen 97, número 6, página 1596, 1955 (véase página 8).
- [3] J. Freeman, H. Kallmann y M. Silver, "Persistent internal polarization", *Reviews of Modern Physics*, volumen 33, número 4, página 553, 1961 (véase página 8).
- [4] E. MOLLWO y G. PENSL, "PHOTOCONDUCTIVITY AND POLARIZATION BY LASER-RADIATION IN VOLUME OF ZNO-CRYSTALS", *ZEITSCHRIFT FUR PHYSIK*, volumen 228, número 3, página 193, 1969 (véase página 8).
- [5] C. Klingshirn y E. Mollwo, "Lichtstreuung an stark Li-dotierten ZnO-Kristallen", *Zeitschrift für Physik*, volumen 254, número 5, páginas 437-446, 1972 (véase página 8).
- [6] S. Hess, "Photo-induced persistent internal quadrupole moment of a semiconductor", *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, volumen 260, número 5, páginas 385-394, 1973 (véase página 8).
- [7] A. Shik, "Photoconductivity of randomly inhomogeneous semiconductors", *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, volumen 68, número 5, páginas 1859-1867, 1975 (véase página 8).
- [8] M. Sheinkman y A. Shik, "Long-term relaxation and residual conductivity of semiconductors", *Soviet Physics-Semiconductors*, volumen 10, número 2, páginas 128-143, 1976 (véanse páginas 9, 53).
- [9] D. Lang, R. Logan y M. Jaros, "Trapping characteristics and a donor-complex (DX) model for the persistent-photoconductivity trapping center in Te-doped Al x Ga 1- x As", *Physical Review B*, volumen 19, número 2, página 1015, 1979 (véase página 9).

- [10] H. Störmer, R. Dingle, A. Gossard, W. Wiegmann y M. Sturge, "Two-dimensional electron gas at a semiconductor-semiconductor interface", *Solid state communications*, volumen 29, número 10, páginas 705-709, 1979 (véase página 9).
- [11] M. Nathan, T. Jackson, P. Kirchner, E. Mendez, G. Pettit y J. Woodall, "Persistent photoconductance and photoquenching of selectively doped Al_{0.3}Ga_{0.7}As GaAs/heterojunctions", *Journal of Electronic Materials*, volumen 12, número 4, páginas 719-725, 1983 (véase página 9).
- [12] S. Nojima, "A new slow-relaxation phenomenon in semi-insulating GaAs", *Journal of applied physics*, volumen 57, número 2, páginas 620-622, 1985 (véase página 9).
- [13] H. P. Hjalmarsen y T. Drummond, "Deep donor model for the persistent photoconductivity effect", *Applied physics letters*, volumen 48, número 10, páginas 656-658, 1986 (véase página 10).
- [14] T. Thio, J. Bennett, D. Chadi, R. Linke y M. Tamargo, "DX centers in II-VI semiconductors and heterojunctions", *Journal of electronic materials*, volumen 25, número 2, páginas 229-233, 1996 (véase página 10).
- [15] S. Ganichev, W. Prettl e I. Yassievich, "Deep impurity-center ionization by far-infrared radiation", *Physics of the Solid State*, volumen 39, número 11, páginas 1703-1726, 1997 (véase página 10).
- [16] S. Dorozhkin, V. Timofeev y J. Hvam, "Persistent photoeffects in pin GaAs/AlGaAs heterostructures with double quantum wells", *Semiconductors*, volumen 35, número 1, páginas 99-105, 2001 (véase página 10).
- [17] V. Kulbachinskii, R. Lunin, V. Kytin et al., "Electrical transport and persistent photoconductivity in quantum dot layers in InAs/GaAs structures", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, volumen 93, número 4, páginas 815-823, 2001 (véase página 10).
- [18] V. Y. Aleshkin, V. Gavrilenko, D. Gaponova et al., "Spectra of persistent photoconductivity in InAs/AlSb quantum-well heterostructures", *Semiconductors*, volumen 39, número 1, páginas 22-26, 2005 (véase página 11).
- [19] A. Polyakov, N. Smirnov, A. Govorkov et al., "Persistent photoconductivity in MgZnO alloys", *Semiconductors*, volumen 43, número 5, páginas 577-580, 2009 (véase página 11).
- [20] S. Hullavarad, N. Hullavarad, D. Look y B. Clafin, "Persistent photoconductivity studies in nanostructured ZnO UV sensors", *Nanoscale Research Letters*, volumen 4, número 12, páginas 1421-1427, 2009 (véase página 11).
- [21] V. Gavrilenko, A. Ikonnikov, S. Krishtopenko et al., "Persistent photoconductivity in InAs/AlSb heterostructures with double quantum wells", *Semiconductors*, volumen 44, número 5, páginas 616-622, 2010 (véase página 11).
- [22] M. C. Tarun, F. A. Selim y M. D. McCluskey, "Persistent photoconductivity in strontium titanate", *Physical Review Letters*, volumen 111, número 18, página 187403, 2013 (véanse páginas 11, 58, 69, 73).

- [23] J.-E. Rueda-P, J. Rodrigues y A. C. Hernandez, "Monocrystalline fiber growth technique: New critical radius considerations", *Journal of Crystal Growth*, volumen 570, página 126 199, 2021 (véanse páginas 11, 12, 72, 73).
- [24] F. E. Guzmán Castiblanco, "Estudio de trampas y centros de recombinación en películas delgadas de compuestos híbridos orgánico/inorgánicos con estructura Perovskita", (véanse páginas 12, 77, 84).
- [25] A. Serfaty y N. Joshi, "Fourier-transform analysis of multiexponential curves observed in photoconductivity studies", *Physical Review B*, volumen 41, número 12, página 8545, 1990 (véase página 12).
- [26] N. Joshi, "Analytical approach towards transient phenomena in photoconductors", *Physical Review B*, volumen 27, número 10, página 6272, 1983 (véase página 12).
- [27] K. W. Boer y U. W. Pohl, *Semiconductor physics*. Springer Berlin Heidelberg, 2018 (véanse páginas 15, 18, 19, 22, 31, 53).
- [28] P. Russer, "Ferdinand Braun: a pioneer in wireless technology and electronics", *Ferdinand Braun: a pioneer in wireless technology and electronics*, páginas 228-247, 2012 (véase página 15).
- [29] G. Busch, "Early history of the physics and chemistry of semiconductors-from doubts to fact in a hundred years", *European Journal of Physics*, volumen 10, número 4, página 254, 1989 (véase página 15).
- [30] C. Kittel y P. McEuen, *Kittel's Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 2018 (véase página 15).
- [31] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975 (véanse páginas 16, 21, 32).
- [32] W. Neil, M. ASHCROFT y N. David, *SOLID STATE PHYSICS*. CENGAGE LEARNING CUSTOM P, 2020 (véanse páginas 16-20, 23, 26, 27, 29).
- [33] V. M. Poole, *Persistent photoconductivity of strontium titanate*. Washington State University, 2016 (véanse páginas 17, 56, 57, 59, 73).
- [34] K. C. Kao, *Dielectric phenomena in solids*. Elsevier, 2004 (véanse páginas 31, 38, 40, 44, 47, 48).
- [35] M. Benoy y B. Pradeep, "An investigation on the preparation and properties of some transparent conducting oxides and lead selenide thin films", Tesis doctoral, Cochin University of Science y Technology, 2001 (véase página 36).
- [36] K. Seeger, *Semiconductor physics*. Springer Science & Business Media, 2013 (véase página 37).
- [37] D. C. Look, "The electrical and photoelectronic properties of semi-insulating GaAs", en *Semiconductors and semimetals*, volumen 19, Elsevier, 1983, páginas 75-170 (véase página 37).
- [38] H. J. Queisser, "Persistent photoconductivity in semiconductors", en *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors*, Springer, 1985, páginas 1303-1308 (véanse páginas 51, 54).

- [39] D. Lang y R. Logan, "Large-lattice-relaxation model for persistent photoconductivity in compound semiconductors", *Physical Review Letters*, volumen 39, número 10, página 635, 1977 (véase página 52).
- [40] G. Northrop y P. Mooney, "Confirmation of large lattice relaxation of the DX center by extended photo-ionization cross-section measurements", *Journal of electronic materials*, volumen 20, número 1, páginas 13-22, 1991 (véase página 52).
- [41] D. Theodorou, H. Queisser y E. Bauser, "Profiling of deep impurities by persistent photocurrent measurements", *Applied Physics Letters*, volumen 41, número 7, páginas 628-629, 1982 (véase página 53).
- [42] H. Jiang, G. Brown y J. Lin, "Persistent photoconductivity in II-VI and III-V semiconductor alloys and a novel infrared detector", *Journal of applied physics*, volumen 69, número 9, páginas 6701-6703, 1991 (véase página 55).
- [43] J. Reemts y A. Kittel, "Persistent photoconductivity in highly porous ZnO films", *Journal of applied physics*, volumen 101, número 1, página 013709, 2007 (véase página 55).
- [44] A. Abelenda, M. Sánchez, G. Ribeiro et al., "Anomalous persistent photoconductivity in Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volumen 137, páginas 164-168, 2015 (véase página 56).
- [45] R. Jia, X. Wu, W. Deng et al., "Unraveling the mechanism of the persistent photoconductivity in organic phototransistors", *Advanced Functional Materials*, volumen 29, número 45, página 1905657, 2019 (véase página 56).
- [46] N. Bachi, "Propiedades fotoconductoras de monocristales y laminas delgadas de SrTiO₃", *Tucuman: Universidad Nacional de Tucuman*, 2017 (véanse páginas 57, 58, 63, 73, 84, 88).
- [47] D. Reyes Ardila, M. Andreeta, S. Cuffini, A. Hernandez, J. Andreeta e Y. Mascarenhas, "Single-crystal SrTiO₃ fiber grown by laser heated pedestal growth method: influence of ceramic feed rod preparation in fiber quality", *Materials Research*, volumen 1, páginas 11-17, 1998 (véanse páginas 58, 71).
- [48] H. Hosono y K. Ueda, "Transparent conductive oxides", en *Springer handbook of electronic and photonic materials*, Springer, 2017, páginas 1-1 (véanse páginas 58-63).
- [49] S. Piskunov, E. Heifets, R. Eglitis y G. Borstel, "Bulk properties and electronic structure of SrTiO₃, BaTiO₃, PbTiO₃ perovskites: an ab initio HF/DFT study", *Computational Materials Science*, volumen 29, número 2, páginas 165-178, 2004 (véase página 64).
- [50] E. Heifets, E. Kotomin y V. Trepakov, "Calculations for antiferrodistortive phase of SrTiO₃ perovskite: hybrid density functional study", *Journal of Physics: Condensed Matter*, volumen 18, número 20, página 4845, 2006 (véase página 64).
- [51] B. Lal, "Laser Heated Pedestal Growth Technique for Growing Single Crystal Fibers", *Journal of Optics*, volumen 28, número 2, páginas 69-76, 1999 (véanse páginas 66-69).
- [52] D. Tang, R. Route y R. Feigelson, "Growth of barium metaborate (BaB₂O₄) single crystal fibers by the laser-heated pedestal growth method", *Journal of crystal growth*, volumen 91, número 1-2, páginas 81-89, 1988 (véase página 69).

- [53] V. Prokofiev, A. Kamshilin y T. Jaaskelainen, "The formation and stability of the molten zone in single-crystal fiber growth by the LHPG method", en *Materials Science Forum*, Aedermannsdorf, Switzerland: Trans Tech Publications, 1984-, volumen 203, 1996, páginas 71-78 (véase página 69).
- [54] J. E. Rueda y A. C. Hernandez, "Técnica rápida de producción de monocristales de titanato de estroncio con fotoconductividad persistente", *Infometric@-Serie Ingeniera, Básicas y Agrícolas*, volumen 3, número 2, páginas 8-16, 2020 (véase página 69).
- [55] A. Spinelli, M. Torija, C. Liu, C. Jan y C. Leighton, "Electronic transport in doped SrTiO₃: Conduction mechanisms and potential applications", *Physical Review B*, volumen 81, número 15, página 155 110, 2010 (véase página 69).
- [56] J.-E. Rueda-P, A. C. Hernandez y S. P. Marcondes, "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)*, 2014 (véanse páginas 70-72).
- [57] J.-E. Rueda y A. Carlos Hernandez, "Growth of single-crystalline strontium titanate fibers using LHPG technique.", *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, volumen 13, número 2, 2015 (véase página 72).
- [58] A. Buin, P. Pietsch, J. Xu et al., "Materials processing routes to trap-free halide perovskites", *Nano letters*, volumen 14, número 11, páginas 6281-6286, 2014 (véase página 84).
- [59] M. Siebenhofer, F. Baiutti, J. de Dios Sirvent et al., "Exploring point defects and trap states in undoped SrTiO₃ single crystals", *Journal of the European Ceramic Society*, volumen 42, número 4, páginas 1510-1521, 2022 (véase página 88).
- [60] T. Higuchi, T. Tsukamoto, K. Kobayashi et al., "Electronic structure in the band gap of lightly doped SrTiO₃ by high-resolution x-ray absorption spectroscopy", *Physical Review B*, volumen 61, número 19, página 12 860, 2000 (véase página 88).