



FACULTAD DE QUÍMICA
GRAO EN QUÍMICA
curso 2021-22
TRABAJO DE FIN DE GRADO

EFFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE DEFECTOS EN LA
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN PELÍCULAS DELGADAS DE SrTiO_3

Autor:

Víctor Álvarez Martínez

Tutor:

Jose Francisco Rivadulla Fernández

Departamento de Química-Física

Cotutor:

Rafael Enrique Ramos Amigo

Departamento de Química-Física

Julio 2022

Facultad de Química
Grado en Química
curso 2021-22
TRABAJO DE FIN DE GRADO

EFFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE DEFECTOS EN LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EN PELÍCULAS DELGADAS DE SrTiO_3

Autor: **Víctor Álvarez Martínez**

Tutor: **Jose Francisco Rivadulla Fernández**, *Departamento de Química-Física, Grupo de Investigación en Materiales Funcionales con Aplicación Tecnológica (Ci-QUS).*

Cotutor: **Rafael Enrique Ramos Amigo**, *Departamento de Química-Física, Grupo de Investigación en Materiales Funcionales con Aplicación Tecnológica (Ci-QUS).*

Data de presentación: Julio 2022

Declaración asinada polo autor da orixinalidade do traballo

Dr. José Francisco Rivadulla Fernández, Profesor Titular del Departamento de Química-Física en la Universidad de Santiago de Compostela, y **Dr. Rafael Enrique Ramos Amigo**, Investigador Ramón y Cajal en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Santiago de Compostela, como tutores docentes del Trabajo de Fin de Grado en Química de **Víctor Álvarez Martínez**,

AUTORIZAN la presentación del trabajo titulado “Efecto de la distribución de defectos en la conductividad térmica de películas delgadas de SrTiO₃ como conclusión de la labor realizada por este alumno en el Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares de la Universidad de Santiago de Compostela durante el curso 2021-2022.

Para que así conste, firmamos a presente en Santiago a 29 de Julio de 2022

José Francisco Rivadulla Fernández

Rafael Enrique Ramos Amigo

Índice

1. RESUMEN/ABSTRACT/RESUMO	3
2. Introducción	5
2.1. Fabricación de películas delgadas de STO mediante PLD	6
2.2. Resistive Switching	8
2.2.1. Filamentos conductores	10
2.2.2. Vacantes de Oxígeno	11
3. Objetivos y plan de trabajo	13
3.1. Objetivos	13
3.2. Plan de trabajo	13
4. Técnicas experimentales	14
4.1. Preparación de las muestras para la deposición en PLD	14
4.2. Deposición por láser pulsado, PLD	14
4.3. <i>Precision Etching Coating System</i> , PECS	16
4.4. Estudios de Rayos X	17
4.4.1. Difracción de rayos X	18
4.5. Medida de curvas I-V	20
4.6. Medidas de conductividad térmica	22
5. Resultados	25
5.1. Estudios de Rayos X	25
5.2. Medida de curvas I-V	26
5.2.1. Reproducibilidad	26
5.2.2. Fast switching	28

ÍNDICE

5.3. Conductividad térmica	29
5.3.1. Descripción del software	30
5.3.2. Mapas térmicos	32
5.3.3. Resultados y análisis estadístico	33
6. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS / CONCLUSIÓNS	36
Referencias	38

1. RESUMEN/ABSTRACT/RESUMO

Unos de los compuestos inorgánicos más estudiados a día de hoy en las ciencias del estado sólido son las perovskitas. Estos compuestos, cuya fórmula general es MNX_3 , tienen una gran aplicabilidad en componentes electrónicos como las memorias RAM [1] o en celdas solares [2]. En el presente trabajo se han fabricado películas delgadas -de espesores próximos a los 25 nm- de $SrTiO_3$ (STO) sobre sustratos de $SrTiO_3$ dopado con Nb (Nb:STO) mediante el método físico Deposición por Láser Pulsado (PLD).

La caracterización estructural de las películas delgadas incluye estudios de difracción de rayos X obteniendo el espesor de dichas películas con las ecuaciones de Laue. En contraste con otro tipo de materiales, las películas fabricadas en el presente trabajo tienen un comportamiento no-ohmico de Resistive Switching para las cuales se definieron estados de alta (HRS) y baja resistencia eléctrica (LRS). Para dichos estados se consiguió medir una variación en la conductividad térmica de uno con respecto a la del otro utilizando técnicas de termorreflectancia. La conclusión fundamental de este trabajo es que el fenómeno de Resistive Switching afecta a la conductividad térmica de las películas delgadas de STO definiendo así el *Thermal Resistive Switching*.

One of the most studied inorganic compounds nowadays in solid state science are perovskites. These compounds, which general formula is MNX_3 , have important applications such as electronic devices like RAM memories [1] or solar cells [2]. In this work $SrTiO_3$ (STO) thin films -thicknesses around 25 nm- were synthesized by Pulsed Laser Deposition in Nb doped $SrTiO_3$ (Nb:STO).

Thin structural characterization of this thin films included x-ray diffraction techniques obtaining, therefore, the thicknesses of this films using Laue equations. In contrast with other materials, STO synthesized in this project films had a non-ohmic Resistive Rwitching behaviour in which we defined a high (HRS) and a low electric resistance state (LRS). For those electric resistance states, two thermal conductivity states were distinguished using thermorefectance techniques. The main conclusion of this work is that the Resistive Switching phenomena affects directly thermal conductivity defining, therefore, a Thermal Resistive Switching.

Uns dos compostos inorgánicos máis estudados a día de hoxe nas ciencias do

estado sólido son as perovskitas. Estes compostos, cuxa fórmula xeral é MNX_3 , teñen unha grande aplicabilidade en componentes electrónicos como as memorias RAM [1] ou celas solares [2]. No presente traballo fabricáronse películas delgadas -de espesores próximos aos 25 nm- de $SrTiO_3$ (STO) sobre sustratos de $SrTiO_3$ dopado con Nb (Nb:STO) mediante o método físico Deposición por Láser Pulsado (PLD).

A caracterización estrutural das películas delgadas inclúe estudos de difracción de raios X obtendo o espesor de ditas películas cas ecuacións de Laue. En contraste con outro tipo de materiais, as películas delgadas fabricadas no presente proxecto teñen un comportamento non-ohmico de Resistive Switching para as cales definíronse estados de alta (HRS) e baixa resistencia eléctrica (LRS). Para ditos estados conseguiuase medir unha variación na conductividade térmica dun con respecto do outro empregando técnicas de termorreflectancia. A conclusión principal do proxecto é que o fenómeno de Resistive Switching afecta á conductividade térmica das películas delgadas de STO definindo así o Thermal Resistive Switching.

2. Introducción

Unos de los compuestos inorgánicos más estudiados a día de hoy en las ciencias del estado sólido son las perovskitas. Estos compuestos, cuya fórmula general es MNX_3 , tienen una gran aplicabilidad en componentes electrónicos, más concretamente las memorias RAM (del inglés *Random Access Memories*) [1], o en celdas solares [2].

El titanato de estroncio, $SrTiO_3$ (en adelante STO) tiene una estructura de tipo perovskita. En este caso M representa un catión divalente Sr^{2+} , N uno tetravalente Ti^{4+} y X son los iones oxo (O^{2-}). La estructura la forman capas de SrO_3 con empaquetamiento compacto en una secuencia ABCABC, formando una estructura cúbica centrada en las caras (FCC, del inglés *face-centered cubic*). Los cationes de Ti^{4+} ocupan $\frac{1}{4}$ de los huecos octaédricos disponibles (Figura 1).

Las distancias interatómicas se pueden calcular por simple geometría. La distancia de enlace $Ti - O = \frac{a}{2} = 1,953 \text{ \AA}$ mientras que el Sr está equidistante entre 12 oxígenos y la distancia del enlace es la mitad de la diagonal de cualquier cara $Sr - O = \frac{a}{\sqrt{2}} = 2,76 \text{ \AA}$.

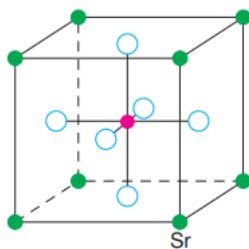


Figura 1: Una de las posibles maneras de representar la celda unidad del STO, en este caso centrada en el Ti^{4+} . Se puede apreciar el entorno octaédrico alrededor del Ti (rosa) rodeado por seis iones (O^{2-}) (blanco) y las esquinas ocupadas por los iones de Sr^{2+} (verde) [3].

La estructura de las perovskitas también se puede describir como una red tridimensional de octaedros de TiO_6 donde cada uno de los oxígenos en las esquinas del octaedro es compartido con otro y en cuyos intersticios se encuentra el Sr coordinado por 12 oxígenos (Figura 2). Aunque en este caso tengamos una combinación de estados de oxidación de M y N +2 y +4 respectivamente, se pueden dar otras combinaciones siempre y cuando la combinación de estados de oxidación resulte +6, para mantener la neutralidad eléctrica: 3+ y 3+ ($LaGaO_3$) o 1+ y 5+ ($KNbO_3$). Los cationes M son siempre más grandes que los cationes N [3].

Del mismo modo existen una gran variedad de estructuras tipo perovskita dis-

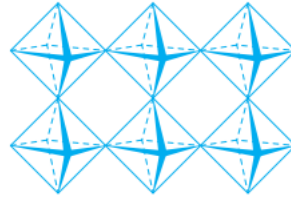


Figura 2: Apilamiento de los octaedros de TiO_6 [3].

torsionada (Figura 3), que se forman habitualmente bien al calentar o al enfriar perovskitas. Esta distorsión se debe a los requisitos de tamaño de las posiciones M y N y los ajustes que tiene que realizar la estructura para acomodar los cationes de diferente tamaño, por ejemplo, rotando alrededor de algún eje para ocupar la máxima cantidad de espacio vacío [4]. Muchas de las propiedades de las oxoperovskitas van a venir determinadas por esta flexibilidad de su estructura por la que pueden aceptar diferentes sustituciones en los sitios catiónicos.

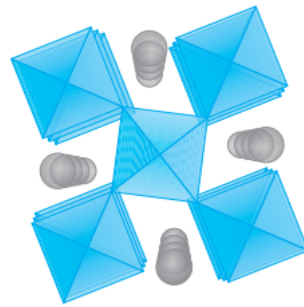


Figura 3: Ejemplo de estructura de perovskita distorsionada, debido a la rotación de los octaedros TiO_6 alrededor de un eje cristalográfico [3].

2.1. Fabricación de películas delgadas de STO mediante PLD

Las películas delgadas (o bien “*Thin films*” del inglés) son estructuras de materiales de espesores nanométricos. Estos espesores nanométricos pueden conferir a la película nuevas funcionalidades.

El crecimiento epitaxial de una película delgada consiste en el crecimiento de una fase monocristalina con una coherencia estructural y orientación idénticas a la estructura del sustrato. Sin embargo, la tensión inducida por el sustrato modula la celda unidad de la película delgada depositada. El crecimiento de films sobre sustratos es incluso posible cuando existe una diferencia significativa entre los

parámetros de red de la película y el sustrato. La estructura del film se “adapta” al sustrato mediante varios mecanismos [5]:

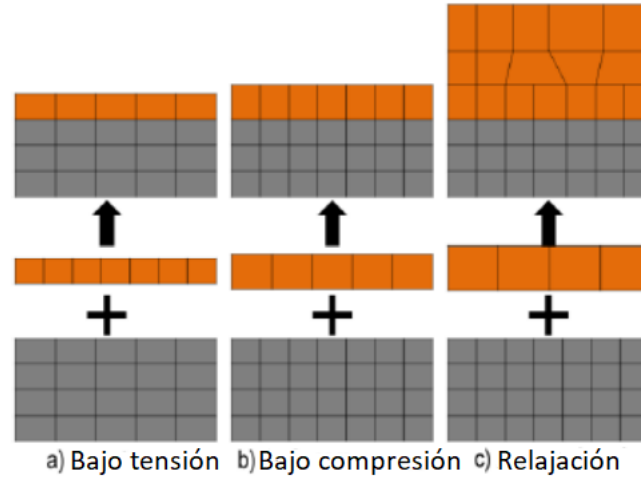


Figura 4: Esquemas de los diferentes mecanismos por los cuales la película depositada se adapta al sustrato [5].

- Si la celda del film es inferior a la celda unidad del sustrato, la película delgada experimentará un crecimiento epitaxial bajo tensión, es decir, la celda unidad del film tendrá que “estirarse” en el plano y comprimirse fuera del plano de acuerdo al modelo de Poisson -descrito más adelante- para adaptarse al sustrato.
- En caso de que la celda unidad del film sea superior a la del sustrato, este crecerá bajo un estrés epitaxial compresivo.
- Si la celda unidad de la película es sustancialmente superior o inferior a la del sustrato, puede producirse la relajación del film, que se acercará a los parámetros de red del material masivo. Esta situación también se puede dar cuando el espesor de una película delgada supera un determinado valor límite.

El estrés inducido por el sustrato conferirá nuevas propiedades al material, dado que modifica su estructura cristalina. En el presente trabajo se han sintetizado películas delgadas de STO sobre sustratos de STO dopado con Nb mediante PLD (siglas del inglés *Pulsed Laser Deposition*), ambas especies presentan una estructura tipo perovskita descrita anteriormente en la Sección 2. Al depositar STO sobre

Nb:STO no tendremos un estrés epitaxial significativo, que pueda modificar las propiedades del material, ya que los parámetros de red del sustrato y la película son casi idénticos [6].

La respuesta mecánica de la película delgada al estrés al que está sometido por el sustrato se puede cuantificar mediante el coeficiente de Poisson (ν), que representa la relación existente entre el esfuerzo de compresión o transversal (ϵ_t) y el esfuerzo de extensión o axial (ϵ_l) en la dirección de la fuerza aplicada. De esta manera el coeficiente ν se define como [7]:

$$\nu = -\frac{\epsilon_t}{\epsilon_l} \quad (1)$$

para la cual ν se encuentra comprendida entre los valores

$$-1 < \nu < 0.5 \quad (2)$$

donde el esfuerzo de extensión es positivo y el de compresión negativo.

Aunque el coeficiente de Poisson puede variar entre 0.5 y -1, la mayoría de los materiales exhiben un $\nu > 0$, de manera que la aplicación de presión en una dirección resulta en una elongación en la dirección perpendicular. Estos materiales responden al esfuerzo de deformación realineando sus enlaces atómicos, con el objetivo de mantener su volumen constante y minimizar la energía elástica [7][8].

Los materiales con un coeficiente de Poisson negativo se conocen como auxéticos, y estos se caracterizan por experimentar una contracción en la dirección perpendicular a la dirección de compresión [7] [9].

2.2. Resistive Switching

Resistive Switching, RS, se refiere a un fenómeno físico por el cual la resistencia de un material dieléctrico cambia, de forma reversible, en respuesta a la aplicación de un campo eléctrico externo de una determinada magnitud. No debemos confundirlo con la rotura dieléctrica en la que se da una reducción permanente de la resistencia y se produce en muchos casos un daño irreversible en la muestra, de tal manera que es imposible volver al estado resistivo original [10].

Habitualmente estos estados de resistencia son no-volátiles, es decir, los diferentes estados de resistencia pueden mantenerse por un largo periodo de tiempo después de retirar el campo eléctrico. Por lo tanto, vamos a tener dos estados de

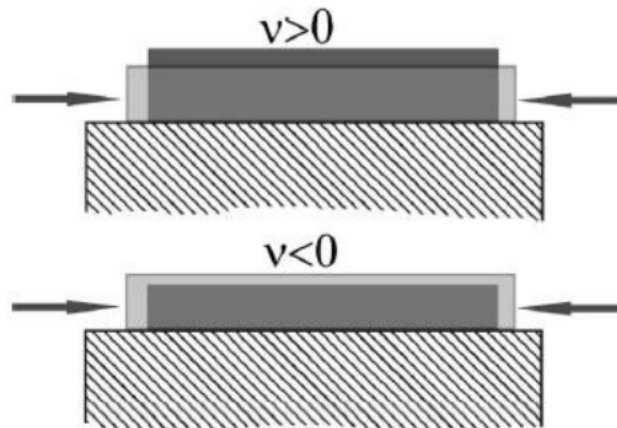


Figura 5: Deformación de las películas delgadas sometidas a un esfuerzo de compresión según presenten o no un comportamiento auxético. En gris claro un diagrama esquemático de la celda unidad del material masivo, en un tono más oscuro la película epitaxial bajo un estrés compresivo [8].

resistencia bien diferenciados; un estado de alta resistencia HRS (del inglés *High Resistance State*), y un estado de baja resistencia LRS (del inglés *Low Resistance State*) [10].

Para muchos materiales susceptibles de presentar RS -como en el caso del STO- se necesita un proceso de formación inicial en el que un voltaje de formación (V_{form}) fuerza al material a crear unos filamentos conductores (a partir de ahora CFs, del inglés *Conducting Filaments*). Estos CFs se forman debido -en el caso del presente trabajo- a la migración en la dirección del campo eléctrico aplicado de defectos cargados positivamente, vacantes de oxígeno (a partir de ahora V_O). En estos CFs la densidad de las V_O será mucho mayor que en la matriz que los rodea. En el momento en que se aplica un voltaje de polaridad opuesta, el campo eléctrico inverso y otros fenómenos favorecen la rotura de estos CFs [11].

Para el estado en el que al STO todavía no se le ha aplicado V_{form} lo denominaremos “estado prístino”. De ahora en adelante nos referiremos a la transición del LRS al HRS como RESET y al proceso contrario como SET. En el STO coexisten dos maneras por las que se puede activar el RS [12], que se describen en la Figura 6 :

- **Unipolar Switching:** Voltajes de diferentes magnitudes pero con la misma polaridad controlan el cambio entre el HRS y el LRS (Figura 6a).
- **Bipolar Switching:** En este caso voltajes con polaridades opuestas contro-

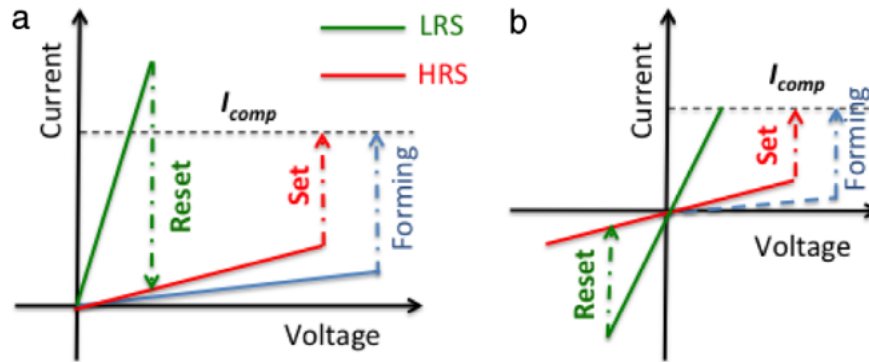


Figura 6: Esquemas de las curvas I-V para *Switching* a) unipolar y b) bipolar respectivamente. I_{comp} es una corriente límite que se fija durante el proceso para no dañar la muestra. El proceso de SET -en rojo- y el de RESET -en verde- son los procesos por los cuales se alcanzan los estados LRS y HRS respectivamente. Por otro lado -en azul- tenemos el proceso inicial de formación de filamentos, descrito más adelante en el presente trabajo [11].

lan el cambio entre el HRS y el LRS (Figura 6b).

En las subsecciones siguientes se describirán tanto el mecanismo por el que ocurre el RS en películas delgadas de STO sintetizadas para el presente trabajo, así como el papel que juegan las vacantes de oxígeno en el mismo (Secciones 2.2.1 y 2.2.2).

2.2.1. Filamentos conductores

Aunque coexistan varios modelos que expliquen el mecanismo por el que ocurre el RS [10], es el modelo de CFs el que se considera para la mayoría de los sistemas en los que el RS tiene lugar. La idea general de la formación de los CFs es que el RS ocurre de manera no homogénea a través de “filamentos” que se forman entre los electrodos entre los que se aplica el voltaje, en lugar de darse un cambio en la resistencia en todo el volumen del film entre las dos superficies [13]. Estos filamentos se generan cuando aplicamos V_{form} a la muestra en el estado prístino. En secciones posteriores se tratará concretamente el fenómeno del RS en las muestras del presente trabajo. En la Figura 7 se puede ver una representación esquemática de los CFs.

En el caso del STO, las vacantes de oxígeno generadas durante la deposición por PLD van a tener un papel crucial en la formación de los CFs y, por tanto, en el RS. En la próxima sección se discute el papel que juegan las vacantes de oxígeno en la formación de los CFs y en el RS del STO.

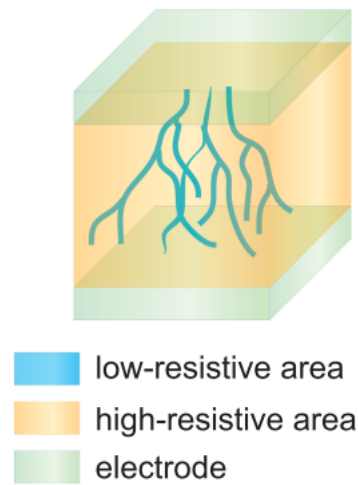


Figura 7: Detalle de los filamentos formados en el estado LRS y las regiones que los rodean, correspondiente al HRS, ilustrando el carácter no homogéneo del RS [10].

2.2.2. Vacantes de Oxígeno

Antes de describir las vacantes de oxígeno debemos introducir el término “Barrera de Schottky”. Esta es una barrera de energía potencial en una unión metal-semiconductor. Una de sus características principales es la altura de la Barrera de Schottky, denotada por ϕ_B . El valor de ϕ_B dependerá de la naturaleza de ambos materiales. No todas las uniones metal-semiconductor forman una barrera de Schottky sino que se pueden dar situaciones en las que se conduzca corriente en ambas direcciones teniendo así un comportamiento óhmico. La regla de Schottky-Mott predice que la barrera entre un metal y un semiconductor es proporcional a la diferencia de la función de trabajo del metal-vacío y la afinidad del semiconductor-electrón del vacío [14].

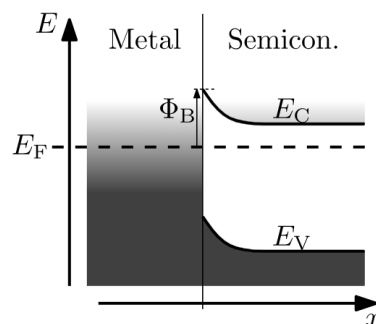


Figura 8: Descripción esquemática de una barrera de Schottky en la interfase entre un metal y un semiconductor [15].

Como se mencionaba en la Sección 2 la sustitución de los cationes A y B son muy interesantes para modular las propiedades del STO. Sin embargo, una alternativa no tan explorada es controlar la ocupación de los sitios aniónicos en el STO mediante vacantes de oxígeno. Estas V_O se comportan en óxidos como defectos móviles donadores de electrones y pueden introducir cambios en las propiedades eléctricas y magnéticas del material [16]. Por tanto, una distribución inhomogénea de vacantes jugará un papel importante en las propiedades locales del material, como la conductividad eléctrica y en principio, también en la conductividad térmica. Una de las funcionalidades que las vacantes confieren al STO es la descrita en la Sección 2.2, el RS. En general, las V_O afectarán a la resistencia eléctrica y, por tanto, al fenómeno del RS de los siguientes modos [10]:

- Las V_O tienden a formar clústeres en forma de filamentos bajo el efecto de un campo eléctrico con el objetivo de minimizar la energía elástica de la red. Cuando estas agrupaciones -o clústeres- se forman, la resistencia local en esta región baja considerablemente con respecto a la de la matriz de óxido que lo rodea.
- Las V_O pueden controlar las características de la barrera de Schottky. Dependiendo de la diferencia entre las funciones de trabajo del óxido y el metal se formará o no dicha barrera. Bajo un campo eléctrico, la distribución y densidad de las vacantes puede variar, lo cual afecta a la altura de la barrera de Schottky produciendo un cambio en la resistencia eléctrica de la muestra.
- Por último, las vacantes también pueden actuar como trampas de electrones en la región de la barrera de Schottky.

3. Objetivos y plan de trabajo

3.1. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es medir y caracterizar el RS en películas de óxidos de metales de transición y estudiar la posibilidad de detectar los estados HRS y LRS. De este modo, comprobar el efecto de los filamentos de vacantes de oxígeno sobre la conductividad térmica local de dichas películas delgadas. Por lo tanto, se pretende definir un análogo térmico al RS eléctrico: Thermal Resistive Switching, TRS.

Para este objetivo, hemos elegido como material películas delgadas de **STO** (de espesores próximos a los 25 nm), que serán fabricadas mediante deposición por láser pulsado (PLD) sobre sustratos conductores de STO dopado con Nb (Nb:STO).

3.2. Plan de trabajo

Para alcanzar el objetivo anteriormente descrito se llevaron a cabo las siguientes tareas:

1. Preparación de los sustratos de Nb:STO (001) para la deposición por láser pulsado (PLD).
2. Deposición del STO sobre el sustrato de Nb:STO mediante PLD.
3. Caracterización estructural de las películas delgadas de STO por rayos X.
4. Deposición de los electrodos de Au y Pt sobre el sustrato mediante el uso *Precision Etching Coating System* (PECS).
5. Realización del resistive switching (RS) y gráficas $I - V$ en *4200 Semiconductor Characterization System* (4200-SCS).
6. Medición de la conductividad térmica local mediante termorreflectancia resuelta en frecuencia.
7. Interpretación y análisis estadístico de los datos obtenidos.

4. Técnicas experimentales

4.1. Preparación de las muestras para la deposición en PLD

Antes de la deposición del STO sobre los sustratos de Nb:STO (001) fijaremos los sustratos (de dimensiones $5 \times 5 \text{ mm}^2$) en el portamuestras del PLD utilizando pintura de plata para evitar que se muevan y asegurar un buen contacto térmico.

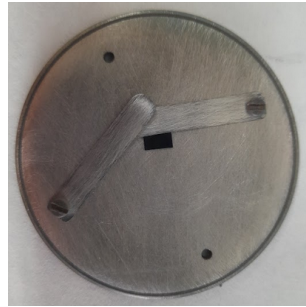


Figura 9: Fotografía de una de las muestras antes de ser depositada en el PLD. La parte tapada por las láminas metálicas evitará que en esa zona se deposite la película. La muestra está fijada con pintura de plata al portamuestras.

Además taparemos el sustrato como se muestra en la Figura 9 para evitar la deposición sobre todo el sustrato y, de este modo, tendremos una región donde se habrá depositado la película y otra donde no (que a partir de ahora denominaremos sustrato). El sustrato será utilizado como electrodo inferior en el Resistive Switching. Por último, se secará la pintura de plata bajo el sustrato utilizando un foco de calor. Una vez seca la muestra estará lista para la deposición en el PLD.

4.2. Deposición por láser pulsado, PLD

La técnica de PLD es una técnica de fabricación de películas delgadas muy versátil, en la que se emplea un láser pulsado de alta energía que incide sobre un blanco del material a depositar. Esta versatilidad se debe a que muchos parámetros experimentales, que influirán en la morfología y estequiometría final del film, se pueden modificar. En primer lugar tenemos los parámetros del láser (fluencia o duración de los pulsos, por ejemplo). Por otro lado tenemos las condiciones de preparación como la distancia blanco-sustrato, la temperatura T del sustrato, la presión a la que se encuentra la cámara o la utilización de un gas reactivo que introduzcamos en la cámara durante la deposición. Estas ventajas combinadas con la transferencia estequiométrica entre el blanco y el sustrato permiten al PLD

ser utilizado con diversos tipos de materiales desde óxidos -como en el presente trabajo- hasta nitruros y carburos e incluso algunos polímeros [17].

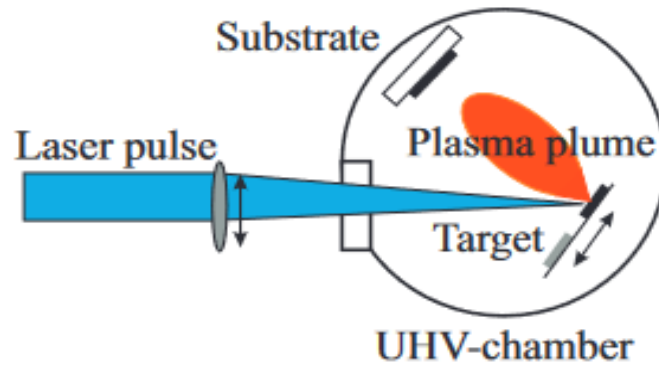


Figura 10: Esquema típico de un instrumento de PLD . El láser pulsado impacta en el blanco (target), formando una pluma de plasma que provocará la deposición del material sobre el sustrato [17].

Los instrumentos que se utilizan en deposiciones por PLD tienen varios componentes. En primer lugar tenemos una cámara en la que se puede generar alto vacío (a partir de ahora UHV del inglés *Ultrahigh Vacuum*). Dentro de esta cámara se encuentran la mayoría de los componentes del instrumento. En esta se van a encontrar los blancos sobre los que incidirá el láser y un soporte que acogerá el portamuestras con los sustratos sobre los que depositaremos las películas (Sección 4.1) [17]. Además, en este último tenemos el *heater* con el cual fijaremos la temperatura del sustrato durante la deposición. El otro componente principal del PLD es el propio láser. Un esquema típico de PLD se muestra en la Figura 10.

El proceso por el cual se transfiere material del blanco al sustrato es la ablación láser, que está íntimamente relacionado con la transferencia estequiométrica blanco-sustrato. Esto se debe a que el proceso de ablación no ocurre en condiciones de equilibrio. Mientras que a fluencias bajas el material se calienta y evapora -o sublima- y se rige por las presiones de vapor de cada uno de los componentes evaporados; a fluencias altas el material se convierte a plasma formando una pluma como se muestra en la Figura 10 y se deposita estequiométricamente [7][17].

En el caso del presente proyecto se depositaron films de STO (001) sobre Nb:STO (001) (0.5%, *wt*) aplicando 5000 pulsos y a una $P_{O_2} = 100$ mTorr. La energía del láser se mantuvo entre 38-41 mJ (con un tamaño de punto -spot size- de 3.96 mm^2) y la temperatura de deposición a 765°C .

4.3. Precision Etching Coating System, PECS

Tras la deposición de las películas delgadas en el PLD se depositaron contactos de Pt/Au (ambas capas de 20 nm) para, posteriormente, hacer las medidas de resistive switching y conductividad térmica. Como no se quería depositar sobre toda la superficie se fabricaron máscaras de distintas dimensiones para depositar los contactos (o *pads* del inglés). Finalmente en el presente trabajo se eligieron máscaras cuyos *pads* tendrían unas dimensiones de $600\ \mu\text{m} \times 600\ \mu\text{m}$. En la Figura 11 se muestran fotografías tanto de la máscara utilizada en las deposiciones de Pt/Au como el resultado tras la deposición [18].

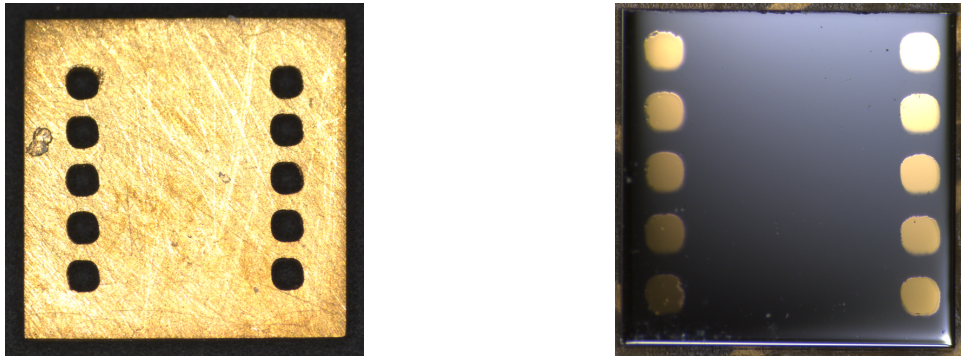


Figura 11: a) Máscara utilizada para la deposición de los contactos de Pt/Au b) Resultado de la deposición de Pt/Au con la máscara en el PECS. Aunque en la imagen no se aprecie la muestra está dividida en dos partes: una en la que se depositó STO durante la deposición por PLD y otra en la que no -tapada durante la deposición-. Para no perder dicha referencia se marcó por la parte trasera de las muestras utilizadas la mitad que había quedado descubierta durante la deposición por PLD.

Las deposiciones de Pt y Au (20 nm de cada uno respectivamente) se llevaron a cabo en el instrumento PECS mediante un proceso de *sputtering*. Un esquema de instrumento utilizado para *sputtering* se muestra en la Figura 12. El instrumento consiste en una cámara en la que tenemos una presión reducida ($10^{-1} - 10^{-2}$ Torr) de un gas inerte -Xe o Ar-. Este gas se somete a un voltaje de 4 – 6 kV provocando que los iones cargados positivamente se aceleren hacia el cátodo (blanco, o en inglés *target*). Estos iones de alta energía eliminan material del cátodo (Pt o Au), siendo éste el *sputtering* propiamente dicho. Este material eliminado del *target* se deposita en los alrededores incluyendo nuestro sustrato con la máscara. El mecanismo de *sputtering* implica la transferencia de momento de los iones gaseosos al cátodo, de tal manera que se desprenden iones o átomos del cátodo. En la Figura 12 se muestra un esquema del un instrumento en el que se lleva a cabo *sputtering* [3].

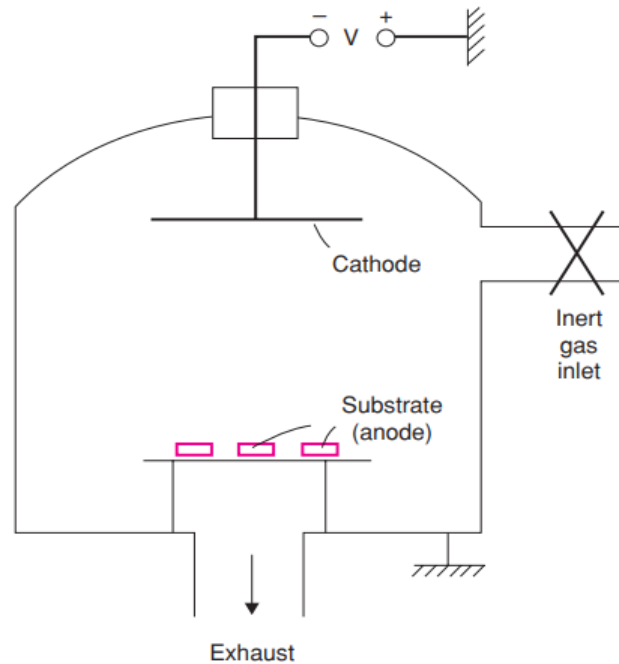


Figura 12: Esquema de un instrumento donde se lleva a cabo *sputtering* [3].

4.4. Estudios de Rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitudes de onda alrededor de 10^{-10}m (\AA) situados entre la radiación γ y la radiación ultravioleta (UV). Los rayos X pueden interactuar con la materia en general de dos maneras bien sea absorbiendo la radiación o dispersándola. Dentro de la dispersión se pueden dar dos situaciones:

- **Dispersión Elástica:** es la responsable de la difracción, ocurre cuando la energía de los fotones incidentes y la de los salientes es la misma.
- **Dispersión inelástica:** la energía del fotón emitido es inferior a la energía del fotón entrante.

En este proyecto nos centraremos principalmente en la difracción de rayos X (XRD) para el análisis de películas delgadas. Las técnicas de rayos X son adecuadas para el análisis de películas delgadas ya que la longitud de onda de los rayos X es del orden de las distancias interatómicas. Además, una característica importante de las técnicas de rayos X es que son técnicas no destructivas, no alterando la muestra al analizarla.

4.4.1. Difracción de rayos X

En los cristales tenemos una estructura que se repite regularmente y cuyas distancias interatómicas son del orden de Å, coincidiendo con la longitud de onda de los rayos X y produciéndose así la difracción. Dos métodos son los utilizados para calcular los espesores de los films: las ecuaciones de Laue y la ley de Bragg. Para el presente proyecto se ha empleado un difractorómetro *PANalytical* con una longitud de onda incidente λ (Cu- $K_{\alpha 1}$)=1.54056 Å.

Las ecuaciones de Laue describen el comportamiento de las ondas que son difractadas al incidir sobre una red cristalina. Para la estimación de los espesores a partir de las reflexiones de Laue se utiliza la siguiente expresión [7]:

$$\Delta\theta_m = \lambda \frac{1}{2 \cos \theta \times t} \times m \quad (3)$$

donde t representa el espesor del film, θ se corresponde al ángulo de difracción del film -en radianes-, λ es la longitud de onda de la radiación incidente λ (Cu- $K_{\alpha 1}$) = 1.54056 Å, m es la posición de las oscilaciones de Laue consideradas con respecto al pico de difracción principal del plano en cuestión de la película y $\Delta\theta_m$ representa la diferencia entre el ángulo de difracción y los ángulos a los cuales aparecen estas oscilaciones [7]. En la Figura 18 se pueden apreciar estas oscilaciones en la vecindad del pico de máxima intensidad para una de las muestras utilizadas en este estudio.

La representación de $\Delta\theta_m$ frente a m proporcionará una línea recta (Figura 19) a partir de cuya pendiente podremos determinar el espesor del film [7]:

$$pendiente = \lambda \frac{1}{2 \cos \theta \times} \implies t = \frac{\lambda}{2 \cos \theta \times pendiente} \quad (4)$$

Por otro lado tenemos la *Ley de Bragg*, que es la relación entre la distancia entre los planos cristalinos y la existencia de patrones de interferencia constructiva o destructiva entre los haces de rayos X. Esto se traduce en una serie de máximos y mínimos para la intensidad de radiación a determinados ángulos de incidencia. Algunos de los rayos X se reflejan en estas capas iniciales con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, mientras que otros se transmiten a las capas subsiguientes del cristal. En la Figura 13 se describe esquemáticamente la Ley de Bragg. En esta dos rayos X (1 y 2) son reflejados por planos consecutivos (A y B) queriendo averiguar bajo qué condiciones se reflejan los rayos 1' y 2' para estar en fase [3].

El rayo 22' va a tener que recorrer una distancia extra xyz en comparación con

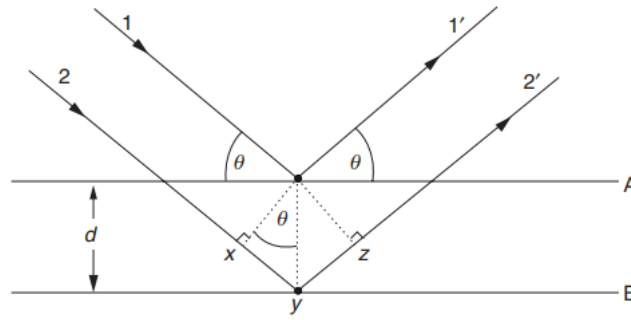


Figura 13: Derivación de la Ley de Bragg. [3]

el 11'. Para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual a un número entero por la longitud de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, d , y el ángulo de incidencia (θ) están relacionados con la distancia xy mediante las siguientes ecuaciones [3]:

$$xy = yz = d \sin \theta \quad (5)$$

Sumando ecuaciones

$$xyz = 2d \sin \theta \quad (6)$$

Sabiendo que

$$xyz = n\lambda \quad (7)$$

Por lo tanto,

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (8)$$

Esta es la conocida Ley de Bragg. El análisis de XRD más utilizado es el barrido ($\theta - 2\theta$), donde el detector escanea con una rotación 2θ , mientras que el ángulo incidente θ presenta una rotación simultánea. El ángulo de incidencia θ varía típicamente al rotar la muestra o la fuente de rayos X, dependiendo del tipo de instrumento que se esté utilizando.

En el barrido $\theta - 2\theta$, solamente los planos que son paralelos a la superficie contribuyen a una reflexión de Bragg. Cuando existe una elevada coherencia cristalina

(como es el caso) a lo largo de la película, pueden observarse oscilaciones de Laue en la vecindad de los picos de difracción más intensos. Las oscilaciones de Laue aportan información acerca del espesor de la película cristalina.

4.5. Medida de curvas I-V

Debido a la fragilidad de los *pads* de Pt/Au, antes de la realización de las curvas I-V se elaboró un montaje concreto para cada una de las muestras. En primer lugar, se fijaron las muestras sobre *chip-carriers* con pintura de plata. Tras secar la pintura de plata se fijaron cables de Al en los *pads* de Pt/Au (también con pintura de plata) y en el sustrato (Nb:STO). Los cables de Al se unieron al sustrato con un instrumento de *Wire Bonding*. En la Figura 14 tenemos la muestra en el *chip-carrier* con los cables de Al.

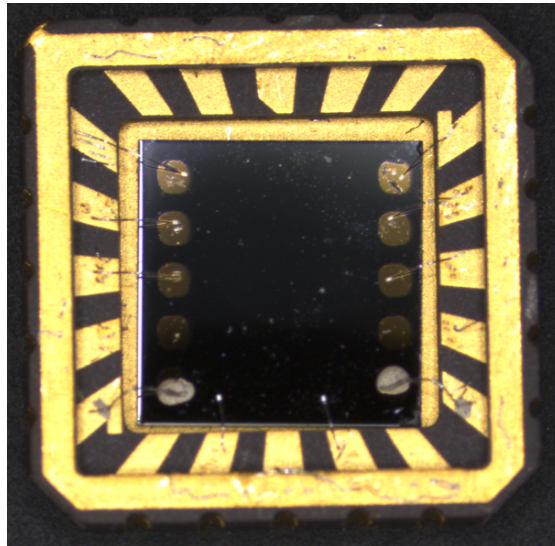


Figura 14: En la imagen se tiene una muestra fijada en un chip con pintura de plata, con los mencionados cables de Al fijados con pintura de plata a los *pads* de Pt/Au.

El instrumento utilizado fue el *Keithley 4200-Semiconductor Characterization System* que tiene un montaje muy simple. El instrumento se usa en combinación con dos puntas de W para contactar la muestra. En una de estas se aplica el voltaje (*SMU4*), mientras que la otra se utiliza de toma de tierra (*GNDU*). Se pudieron modificar las distintas configuraciones en el software del *Keithley*. Se situó *GNDU* sobre el sustrato mientras que *SMU4* se situó en el film empleando la misma configuración de contactos utilizada en anteriores experimentos de RS en sistemas similares [19]. A continuación se muestra en la Figura 15 el montaje de la muestra con las puntas de W.

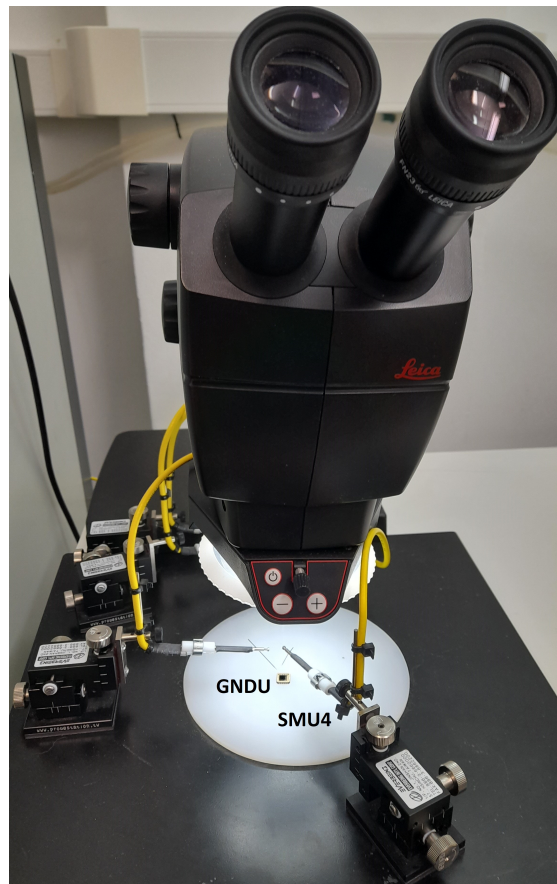


Figura 15: En la parte inferior de la imagen se pueden apreciar las mencionadas puntas de W que se utilizan para contactar los distintos contactos de Pt/Au. Por otro lado, en la parte superior de la imagen tenemos una lente sobre la muestra, que nos permite posicionar las puntas de W sobre los contactos y manipularla con más facilidad.

4.6. Medidas de conductividad térmica

El método utilizado para medir la conductividad térmica de películas delgadas en el presente trabajo fue FDTR (del inglés, *Frequency domain thermoreflectance*).

FDTR es una técnica óptica de “no contacto” que se utiliza para medir la conductividad térmica de materiales sólidos. Es una técnica muy versátil, ya que se puede utilizar para medir una gran variedad de materiales; bien sean masivos o películas delgadas; orgánicos o inorgánicos; y en un rango amplio de conductividades térmicas, desde < 1 a 1000 W/(mK) . FDTR también se puede utilizar para medir la resistencia térmica de la interfase de varias capas [20].

Además, requiere una preparación de las muestras muy simple: la deposición de una pequeña capa metálica sobre la superficie de la muestra (en el caso del presente trabajo Pt/Au). La principal limitación de la técnica es que es necesario que la superficie esté limpia y pulida, pues las medidas dependen de las reflexiones de láseres. En la Figura 16 tenemos una representación esquemática del instrumento FDTR utilizado [20].

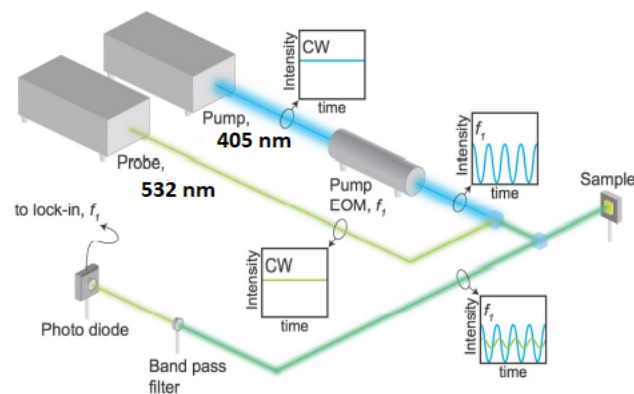


Figura 16: Representación esquemática de FDTR. En el caso del presente trabajo no se trabajó con un instrumento con modulador electro-óptico (EOM) [20].

En esta técnica tenemos dos láseres continuos denominados *pump* y *probe*. El *pump* (405nm) sale del instrumento con una intensidad modulada de forma sinusoidal mientras que el *probe* (532nm) tiene una intensidad constante con el tiempo.

A continuación ambos láseres se alinean y se pasan a través de un PBS (del inglés *polarizing beam splitter*) que refleja ambos láseres a 90° sobre la muestra. El *pump* impacta en la superficie de la muestra (cubierta por los contactos Pt/Au) creando un flujo de calor y una oscilación periódica de la T en el punto en el que impacta. Esta oscilación térmica es detectada por el *probe*, midiendo la variación

temporal del índice refracción [20].

Ambos láseres son reflejados por la muestra y se dirigen hacia un fotodiodo que convierte las señales del láser en una señal eléctrica, que se mide con un amplificador. Tras hacer la medida, los datos experimentales de la diferencia de fase entre el *pump* y el *probe* se ajustan a un modelo de transporte térmico, donde los únicos parámetros libres son la conductividad térmica de la película y la suma de las resistencias térmicas de las interfases (en el presente trabajo la interfase Au-film y la interfase film-sustrato)[20].

La densidad de flujo de calor local J_q a lo largo de la muestra es igual a la conductividad térmica κ y el gradiente local de temperatura $-\nabla T$ creado por el láser. Para una dimensión [20]:

$$J_q = -\kappa \nabla T = -\kappa \left(\frac{\Delta T}{\Delta x} \right) = - \left(\frac{\kappa}{\Delta x} \right) \Delta T \implies \Delta T = -J_q \frac{\Delta x}{\kappa} \quad (9)$$

donde Δx es el espesor del film y $\Delta x/\kappa$ representa la resistencia térmica del material a la propagación de calor. La resistencia térmica total incluye contribuciones de la resistencia térmica del film y de las diferentes interfases (Au/película/sustrato) presentes en la muestra. Se puede linealizar esta ecuación asumiendo que todas las resistencias de las interfases están agrupadas en un mismo término [20]:

$$\frac{\Delta x}{\kappa} = \frac{\Delta x}{\kappa_{film}} + R_{interfases} \quad (10)$$

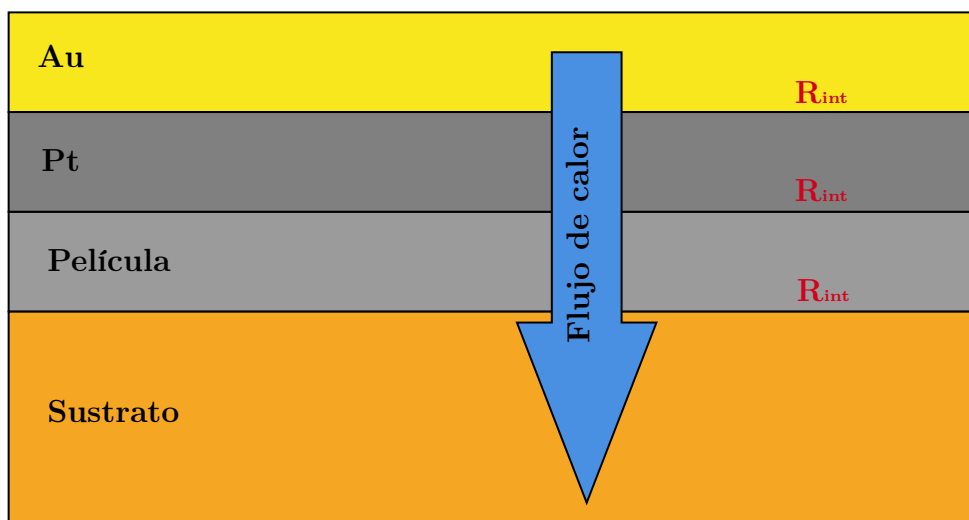


Figura 17: Ilustración esquemática de la sección de una de las muestras usando el método de FDTR. Entre las capas de Au, Pt, película y sustrato tenemos tres interfaces que contribuyen a la resistencia térmica total. Posteriormente se consideró la capa Pt/Au como una sola a la hora de utilizar el software de MatLab de FDTR.

5. Resultados

5.1. Estudios de Rayos X

Se recurrió a la Difracción de Rayos X para comprobar la pureza de nuestras películas delgadas. En la Figura 18 se muestra la curva de difracción de una película sintetizadas en las siguientes condiciones:

- $T_{sus} = 765^{\circ}C$, una presión parcial de oxígeno de 0.1 Torr y una energía del láser de $E=38-41$ mJ

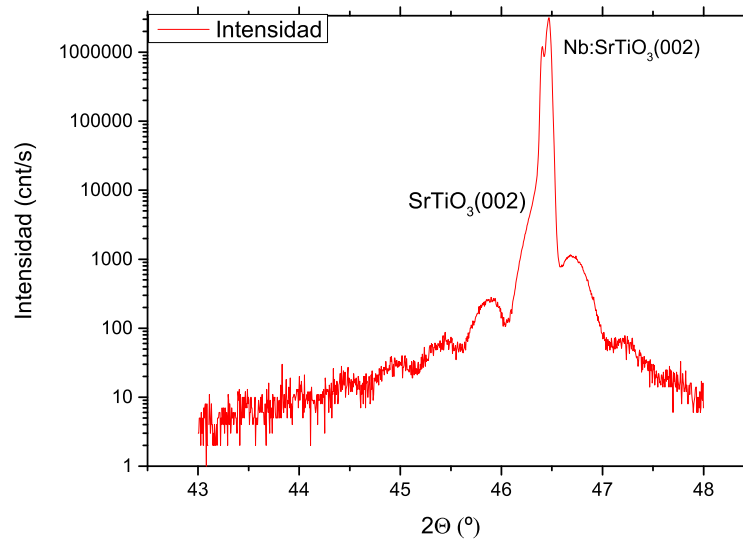


Figura 18: Curva de difracción de películas delgadas depositadas con PLD de espesores de 21.5 nm crecida a 100 mTorr.

Para dichas condiciones se obtuvieron espesores de 21.5 nanómetros. Como vemos en la Figura 18 se observa un desplazamiento del pico de difracción correspondiente al plano (002) del STO con respecto al STO dopado con Nb en forma de hombro. No debemos confundirlo con el desdoblamiento del pico más intenso, que podría ser algún defecto en la estructura del sustrato.

En los picos de difracción de las películas sintetizadas por PLD se encuentran bien definidas las oscilaciones de Laue en la vecindad del pico más intenso. Estas oscilaciones solo son apreciables cuando hay un elevado grado de cristalinidad. En

la Figura 19 se muestra el ajuste para los films depositados a 765°C , con un espesor de 21,5 nm. Se utilizaron las Ecuaciones (4 y 3) para obtener el espesor.

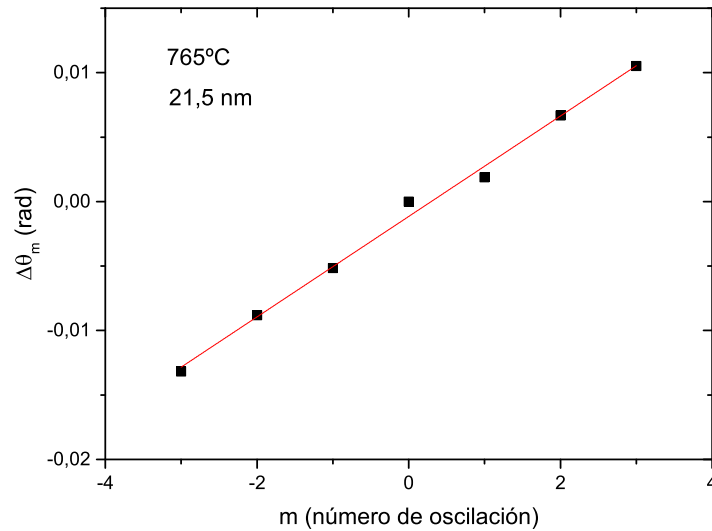


Figura 19: Ajuste mediante las ecuaciones de Laue para obtener el espesor de la película depositada. Las oscilaciones de Laue se numeran con respecto al pico de máxima intensidad, de manera que las oscilaciones a la izquierda del pico tendrán valores negativos y las oscilaciones a la derecha valores positivos.

5.2. Medida de curvas I-V

En este apartado se mostrarán los resultados obtenidos en los experimentos relacionados con el RS. Se estudiaron tres aspectos fundamentales: la reproducibilidad del fenómeno de RS, su amplitud (diferencia entre los estados **HRS** y **LRS**) y la rapidez con la que se producía el cambio entre los estados de resistencia.

5.2.1. Reproducibilidad

En primer lugar se realizó el proceso de formación de filamentos conductores (Figura 20) en las mismas condiciones que el proceso de SET.

Para poder tener la certeza de que el RS es un buen mecanismo para medir conductividad térmica entre dos estados de resistencia, debemos averiguar que nuestro fenómeno es reproducible. Para esto, necesitamos que el RS se reproduzca

del mismo modo independientemente del número de ciclos de voltaje a los que se expone el material. LLamaremos “ciclo” al conjunto de fenómenos sucesivos SET-READ-RESET-READ, de tal manera que un nuevo segundo ciclo vuelve a empezar con un SET.

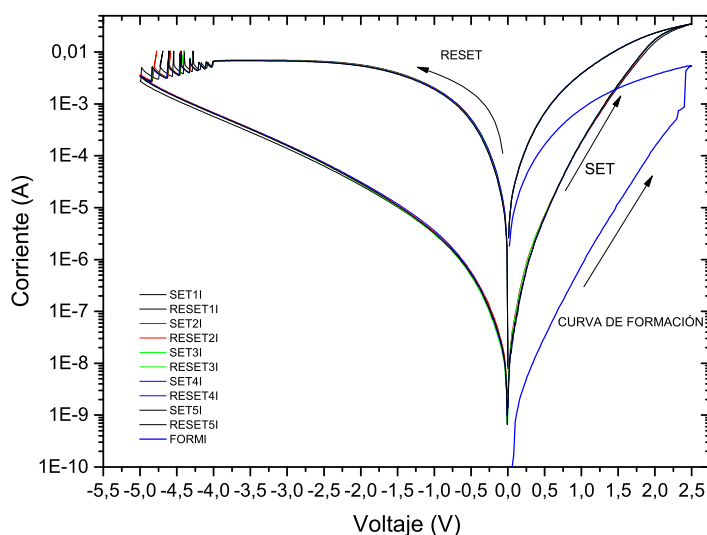


Figura 20: En azul, y con un trazo más grueso, la curva del proceso de formación. El resto de curvas representan cinco ciclos consecutivos de RESET y SET. Los parámetros se fijaron en 2,5 V para el SET y -5 V para el RESET, con un paso de 0,01 V y una CC de 0,05 A.

Además, se debía demostrar la reproducibilidad de los fenómenos de SET y RESET, es decir, que se producía el mismo fenómeno de SET tras haber realizado un RESET sin importar el número de ciclos que hubieran transcurrido.

Para los procesos de SET y RESET se hicieron barridos de voltajes en los cuales se fijaron los siguientes parámetros: el voltaje máximo al que llega el barrido -tanto en el SET como en el RESET-, el paso con el que alcanza ese voltaje y la corriente máxima que permite el instrumento alcanzar (CC del inglés *Current Compliance*) para no dañar la muestra. Para una muestra con un film de 21,5 nm de espesor se realizaron los experimentos mostrados en la Figura 20.

En la Figura 21 se muestran las lecturas -READ- realizadas tras sendos procesos de SET y RESET, repetidas durante un número determinado de ciclos. En esta gráfica, además, se puede observar la reproducibilidad de ambos estados. Los procesos de READ se realizaron aplicando un voltaje de 0,2 V. Este voltaje es significativamente más bajo que el utilizado en los procesos de SET y RESET, con

el objetivo de no modificar el estado resistivo en el que se encuentra la muestra.

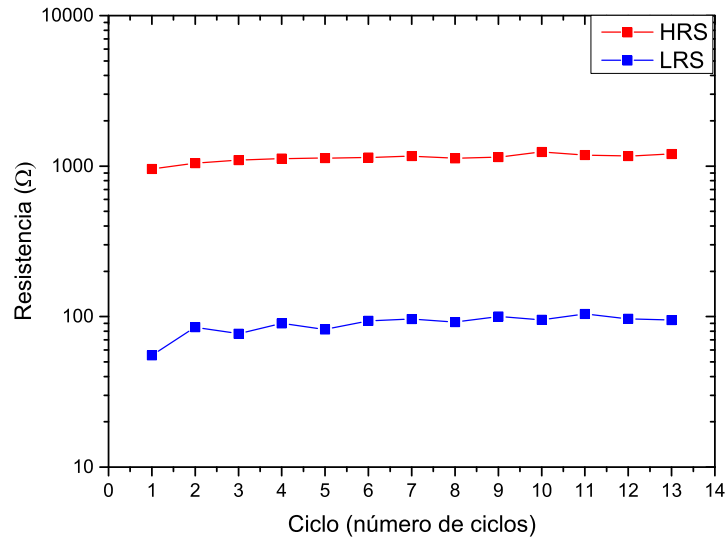


Figura 21: Representación de la resistencia eléctrica frente al número de ciclos aplicados a la muestra consecutivamente, demostrando así que la resistencia eléctrica de la muestra se mantiene en ambos estados independientemente del número de ciclos aplicados.

5.2.2. Fast switching

Por otro lado se comprobó cuán rápido se podía realizar el RS, para ello se cambiaron las condiciones en las que se realizaban las curvas I-V. Se elaboraron listas de voltajes que se correspondían con bloques consecutivos. Para cada fenómeno del bloque (SET-READ-RESET-READ) se fijaron los voltajes 2.5 V; 0.2 V; -4.5 V y 0.2 V respectivamente midiendo tres puntos para cada voltaje dejando entre ellos un tiempo de 100 ms. En este caso no se aplicaron -5 V para no quemar la muestra al pasar en un período tan corto de tiempo de una tensión de 2.5 V a una de -5 V. Además, para que las condiciones de partida de cada READ fuesen iguales, antes de cada READ se aplicaron 0 V. En la Figura 22 está representado este proceso en el que se cambia de un estado resistivo al otro en un corto periodo de tiempo.

También se comprobó si existían estados intermedios entre el HRS y el LRS estables demostrando así que no solo existía un estado de alta resistencia “umbral” y otro de baja resistencia. Para ello se mantuvo el voltaje de SET constante (2.2 V) y se midieron 11 bloques para valores de RESET diferentes. Se fue aumentando

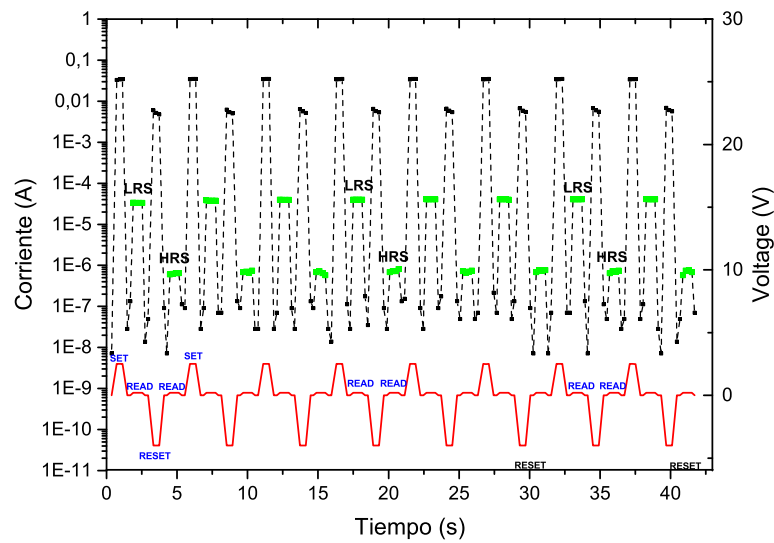


Figura 22: Gráfica en la que se representa el proceso descrito en la Subsección 5.2.2. En verde representados los estados resistivos del STO. En la parte inferior de la Figura el voltaje (eje derecho) aplicado con respecto al tiempo, donde se diferencian los procesos de READ, SET y RESET.

el valor del RESET con un paso de 0.2 V desde -0.6 V hasta alcanzar los 4.2 V. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 23.

Ambas Figuras 22 y 23 describen una memoria totalmente funcional. Este tipo de memorias basadas en la resistencia eléctrica de los materiales ya se han estudiado en otros trabajos y se denominan *RERAM* (del inglés *Resistance Random Access Memories*) [21].

5.3. Conductividad térmica

Tras los experimentos de RS se pasó a comprobar si este fenómeno afectaba a la conductividad térmica de forma significativa. Para ello se utilizó la técnica FDTR descrita en la Sección 4.6 y posteriormente se realizó un análisis estadístico de los resultados. El RS se realizó in-situ bajo el láser como se muestra en la Figura 24 para evitar cualquier fenómeno de relajación de las vacantes que pudiese afectar a la conductividad térmica.

Se realizaron mapas térmicos de dimensiones determinadas para las muestras tanto en el HRS como en el LRS. Todo este proceso se describirá posteriormente

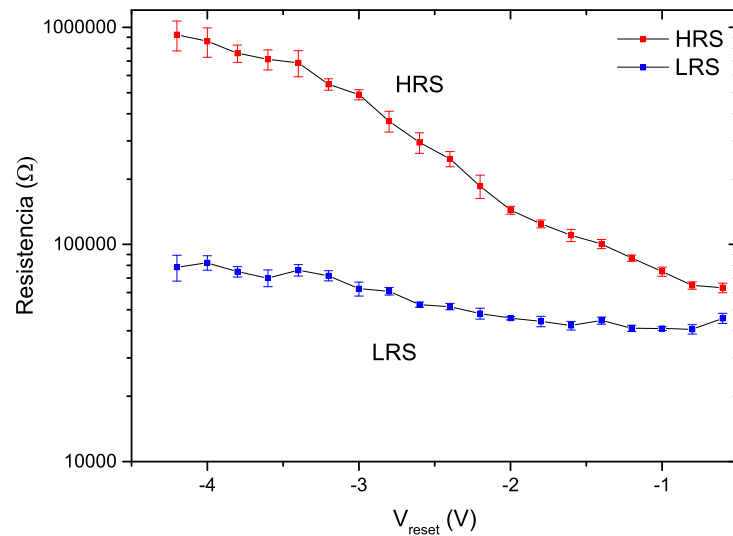


Figura 23: En la gráfica se muestra cómo evoluciona la diferencia entre los estados resistivos de alta resistencia y baja resistencia. Según el voltaje de RESET se hace más negativo, mayor es la diferencia entre HRS y LRS. Además, en la gráfica se muestra la desviación estándar para cada resistencia, pues para cada uno de los puntos se realizaron 11 medidas de resistencia.

en la Subsección 5.3.2.

5.3.1. Descripción del software

Se utilizó un software específico para FDTR en MatLab. En primer lugar debíamos crear un modelo con diferentes parámetros y en el cual se describían las diferentes capas de nuestra muestra (Figura 25) para, posteriormente, ver cómo nuestras medidas se ajustaban a éste. Los parámetros del modelo se dividen en dos grupos:

- En primer lugar tenemos -a la izquierda de la Figura 25 en “Custom”- las distintas capas de materiales Au/Pt, STO y Nb:STO.
- Por otro lado tenemos los distintos parámetros físicos: la capacidad calorífica \mathbf{C} (W/m^3K), la conductividad térmica \mathbf{K} de cada uno de los materiales ($W/m \cdot K$), la anisotropía, el espesor de cada una de las capas (m), la conductividad térmica de la interfase (a partir de ahora \mathbf{TBC} en unidades de W/m^2K) y el tamaño del punto del láser (que además se comporta como

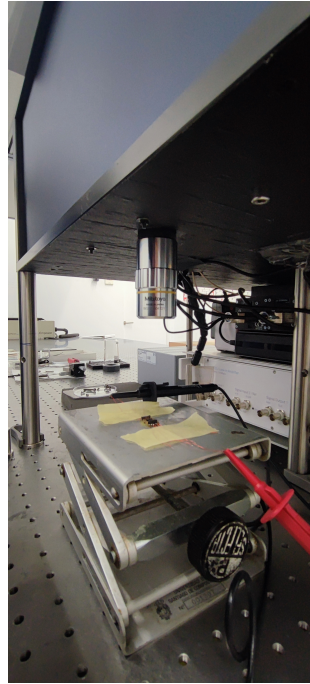


Figura 24: Montaje del experimento de FDTR. En la parte superior se encuentra el láser mientras que en la inferior está situada la muestra con la fuente de alimentación unida a los contactos.

una fuente de calor). Para el *pump* se fijó una potencia de 1mW y para el *probe* 2 mW.

Material	C (J/m ³ K)	κ_{\perp} (W/m·K)	Anisotropy (k /k _⊥)	Thickness (m)	TBC (W/m ² K)
Custom	2.48e6	32	1	40e-9	6.7e8
Custom	3.67e+06	2.5	1	17.5e-9	4.68e8
Custom	2.72e+06	9	1	500e-6	
None					

Figura 25: A la izquierda en Custom los distintos materiales (Au/Pt, STO y Nb:STO respectivamente de arriba a abajo). A la derecha todos los parámetros del modelo. Marcado con un punto el parámetro que dejamos libre. En este caso la conductividad térmica del STO.

El software a partir de métodos numéricos calcula para las diferentes medidas en FDTR el parámetro que dejamos libre (parámetro marcado con un punto en la Figura 25). En el caso del presente trabajo se dejaron como parámetro a ajustar tanto la **TBC** como la κ .

5.3 Conductividad térmica

Haciendo un análisis de sensibilidad se vio que la TBC no era en absoluto sensible a las frecuencias de penetración que se estaba trabajando ($5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^7$ Hz) mientras que la conductividad térmica del STO sí lo era (Figura 26). Por lo tanto, en adelante solo se ajustaron las conductividades térmicas.

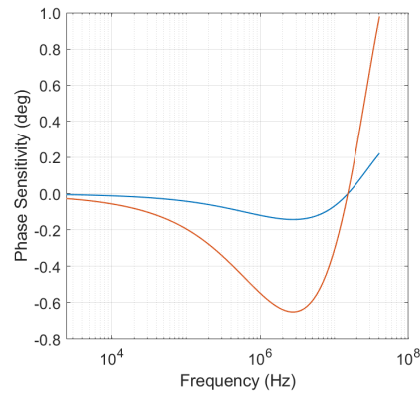


Figura 26: Sensibilidad de la TBC -en azul- y la sensibilidad de la conductividad térmica k -naranja- frente a la frecuencia.

5.3.2. Mapas térmicos

En primer lugar se realizó un mapa térmico de dimensiones $150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ de la muestra para el estado prístino y para los estados de alta y baja resistencia; Figura 27. Estos mapas se realizaron con un paso de $0.5\mu\text{m}$ durante tiempos de una hora.

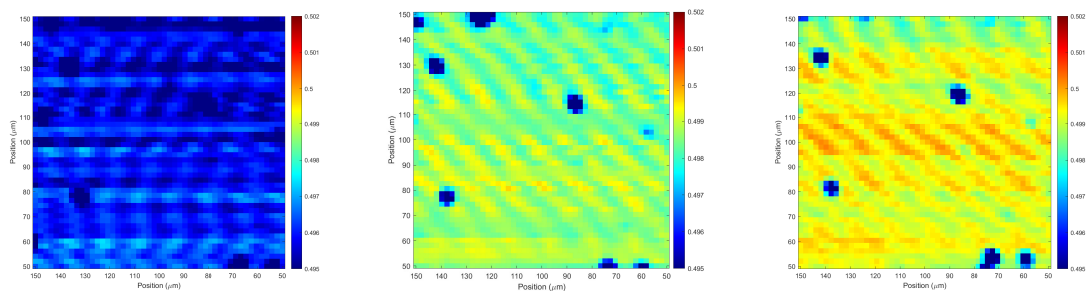


Figura 27: Mapas de reflexión para los estados a) prístino, b) LRS y c) HRS. Se puede apreciar el cambio de reflexión en el contacto de oro para los diferentes estados de la muestra.

Una vez realizados los mapas para los estados prístino, HRS y LRS se dirigió

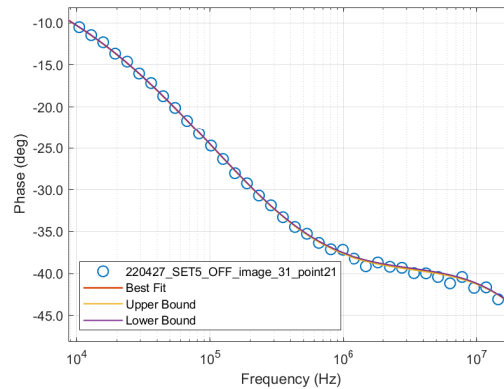


Figura 28: Ajuste de uno de los puntos de uno de los mapas al modelo creado por el software.

el láser a 30 puntos aleatorios. En el caso de los estados HRS y LRS se hizo por duplicado, con y sin exposición al voltaje de SET y RESET. Para cada uno de estos puntos se vio cómo se ajustaba al modelo creado en el software, dejando como parámetro a ajustar únicamente la conductividad térmica de la película (κ_{film}). En la Figura 28 se ve cómo se ajusta uno de los puntos medidos en un mapa al modelo.

En el apartado 5.3.3 se tratan los resultados obtenidos.

5.3.3. Resultados y análisis estadístico

En primer lugar se quiso comprobar que en los fenómenos de RESET y SET se obtenían resultados similares independientemente de que el material estuviese expuesto al voltaje. Para ello se realizaron los correspondientes test de Student entre las series de datos: por un lado HRS expuesto al voltaje (**RESET ON** a partir de ahora) y por otro el HRS sin aplicarle voltaje pero tras haber hecho RESET (**RESET OFF**). El mismo procedimiento se llevó a cabo para el estado LRS.

Los resultados obtenidos nos indican que con un nivel de 99 % de significancia en RESET OFF y RESET ON se obtienen resultados iguales mientras que el mismo procedimiento para el fenómeno de SET nos indica que son significativamente diferentes para el nivel de significación arriba indicado (99 %). Esto nos indica que de alguna manera la exposición al voltaje influye en los resultados que obtenemos en la conductividad térmica para el SET pero no para el RESET.

Estos resultados para SET ON podrían indicar una acumulación de vacantes en la interfase STO-Nb:STO mayor que en la situación SET OFF debido a la presencia

5.3 Conductividad térmica

de un campo eléctrico. Durante los experimentos de RS se observó un fenómeno similar, cuando manteníamos el voltaje de SET durante horas se alcanzaba un estado de resistencia menor que el LRS. Sin embargo, este estado no era estable y al retirar el voltaje decaía con el tiempo hasta estabilizarse en el LRS (SET OFF). En la Figura 29 se muestran los histogramas correspondientes a dicho análisis estadístico.

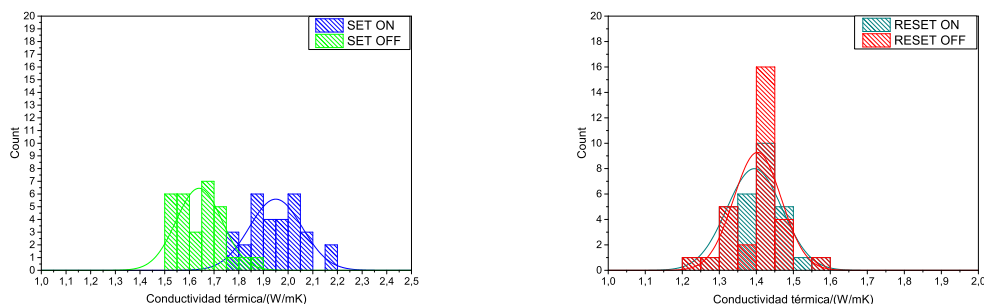


Figura 29: Histogramas en los que se representa la conductividad térmica de a)SET OFF y SET ON y b) RESET ON y RESET OFF

A partir de este momento se tomaron como referencia los datos sin el voltaje aplicado para ambos fenómenos. A continuación se realizó un test de Student para comparar los datos de SET OFF y RESET OFF para comprobar que con un nivel de significancia del 99 % se obtienen conductividades térmicas diferentes. En este estudio se utilizaron datos de RESET OFF (y SET OFF) de diferentes ciclos SET-RESET para la misma muestra con el objetivo de comprobar la reproducibilidad del fenómeno.

Los resultados obtenidos indican que con el nivel de significación mencionado -e incluso del 99,5 %- los datos de conductividad térmica para el RESET OFF y SET OFF son diferentes. En la Figura 30 se muestran el histograma y el diagrama de caja y bigotes para dichos datos. Este aumento de la conductividad térmica local para el estado LRS se podría deber a un aumento de en la concentración de portadores de carga en la interfase.

Si tomamos como referencia la ecuación que define la conductividad eléctrica para termoelectrónicos:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (11)$$

donde κ_e es la conductividad térmica procedente de los portadores de carga y κ_l la procedente de la propagación de los fonones a lo largo de la red. En el caso

5.3 Conductividad térmica

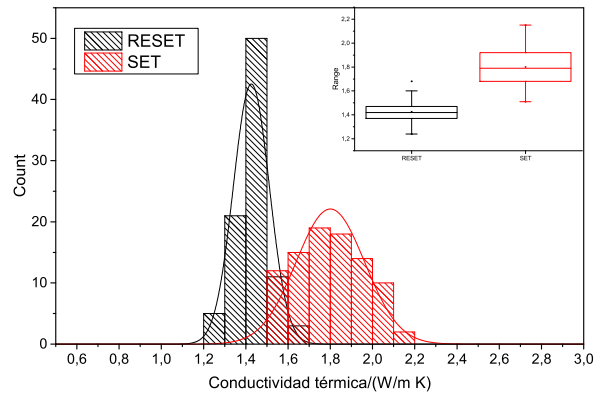


Figura 30: Histograma y diagrama de caja y bigotes para los fenómenos de RESET OFF -en negro- y SET OFF -en rojo.

del presente trabajo, se podría interpretar el aumento de la conductividad térmica total κ como consecuencia de una mayor contribución de la parte procedente de los portadores de carga κ_e para el estado de baja resistencia (LRS) [22].

6. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS / CONCLUSIÓNS

Durante el desarrollo de este proyecto hemos conseguido sintetizar películas delgadas de STO sobre sustratos masivos de Nb:STO mediante Deposición por Láser Pulsado (PLD). Estas deposiciones se realizaron a presiones de 100 mTorr y en presencia de un gas reactivo como es el oxígeno. Este gas reactivo y las presiones bajas determinaron la presencia de vacantes de oxígeno en nuestras películas delgadas. Utilizando técnicas basadas en rayos X -como XRD- nos indicaron que la coherencia cristalina entre ambos era muy alta al obtener picos de difracción solapados para el STO y el Nb:STO. Además, dichos análisis nos permitieron obtener el espesor de las películas delgadas depositadas. La presencia de las vacantes de oxígeno en el seno del material afecta a su comportamiento eléctrico, mientras que muchos materiales tienen un comportamiento óhmico, en el caso del STO del presente trabajo se vio un comportamiento no óhmico de *Resistive Switching*. Durante los experimentos de *Resistive Switching* se optimizaron parámetros como el voltaje de SET y RESET con el fin de obtener un LRS y un HRS estables con la mayor amplitud entre ellos posible. Finalmente, utilizando técnicas basadas en termorreflectancia, se demostró que este cambio en la resistencia eléctrica debida al *Resistive Switching* producía también un cambio en la conductividad térmica demostrando así la existencia de un *Thermal Resistive Switching*.

During this project we have synthesized STO thin films in Nb:STO bulk substrates by Pulsed Laser Deposition (PLD). These depositions were performed at 100 mTorr pressures in presence of a reactive gas -oxygen-. This reactive gas and the low pressures determined the presence of oxygen vacancies in the thin films. X-ray based techniques -such as XRD- showed us that the crystalline coherence between STO and Nb:STO was high and their respective diffraction peaks were almost overlapped. Moreover, those analysis allowed us to measure the thickness of the aforementioned thin films. The presence of oxygen vacancies along the material affected its electric behaviour. While some substances have an ohmic-behavior, in this project we noticed a non-ohmic Resistive Switching behaviour for STO. During Resistive Switching experiments parameters, such as SET voltage and RESET voltage, were optimised in order to have the widest gap between stable HRS and LRS. Finally, using thermorefectance based techniques, it was demonstrated that the change in resistance due to Resistive Switching yields a change in thermal conductivity, therefore, demonstrating the existance of a Thermal Resistive Switching.

Durante o desenvolvemento deste proxecto conseguimos sintetizar películas delgadas de STO sobre sustratos masivos de Nb:STO mediante Deposición por Láser Pulsado (PLD). Estas deposicións realizáronse a presións de 100 mTorr en presenza dun gas reactivo como é o osíxeno. Este gas reactivo e as baixas presións determinaron a presenza de vacantes de osíxeno nas nosas películas delgadas. Utilizando técnicas basadas nos raios X -como XRD- indicáronnos ca coherencia cristalina entrámbolos dous materiais era moi alta ao obter picos de difracción solapados para o STO e o Nb:STO. Ademais, ditas análises permitíronnos obter o espesor das películas delgadas depositadas. A presenza das vacantes de osíxeno no seo do material afectaron ao seu comportamento eléctrico, mentres que algúns materiais teñen un comportamento óhmico, no caso do STO observouse un comportamento non-óhmico de *Resistive Switching*. Durante os experimentos de *Resistive Switching* optimizáronse parámetros como a voltaxe de SET e RESET co gallo de obter a maior amplitude posible entre os estados HRS e LRS de forma estable. Finalmente, empregando técnicas basadas na termorreflectancia, demostrouse que este cambio na resistencia eléctrica debida ao *Resistive Switching* comportaba nun cambio na condutividade térmica, demostrando deste xeito a existencia dun *Thermal Resistive Switching*.

Referencias

- [1] Kim, et al. 2020. QuasiQuasi-2D halide perovskites for resistive switching devices with ON/OFF ratios above 109. *NPG Asia Materials*, **12(1)**, 1-11.
- [2] Matteo Degani; Qingzhi An, Miguel Albaladejo-Siguan, Yvonne J. Hofstetter, Changsoon Cho, Fabian Paulus, Giulia Grancini and Yana Vaynzof. 2021. 23.7% Efficient inverted perovskite solar cells by dual interfacial modification. *Science Advances*. **7(49)**:eabj7930
- [3] West, Anthony R. 2014. *Solid State Chemistry and its applications: Student Edition*. Second Edition. Wiley. ISBN 9781119942948
- [4] Iglesias Bernardo, L. *Effect of oxygen vacancies on the structural and transport properties of SrTiO₃ thin films: experiments and ab-initio calculations*. PhD thesis, Universidade de Santiago de Compostela, 2019.
- [5] José Manuel Vila Fungueiriño. *Synthesis and properties of epitaxial oxide thin films prepared by polymer assisted deposition*. PhD thesis, Universidade de Santiago de Compostela, 2016.
- [6] Verma, A. S., & Jindal, V. K. 2009. Lattice constant of cubic perovskites. *Journal of alloys and compounds*, **485(1-2)**, 514-518.
- [7] Noa Varela Domínguez. Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxidos por métodos químicos, 2018.
- [8] Valant, M., Axelsson, A. K., Aguesse, F., & Alford, N. M. 2010. Molecular Auxetic Behavior of Epitaxial Co-Ferrite Spinel Thin Film. *Advanced Functional Materials*, **20(4)**, 644-647.
- [9] Stavroulakis, G. E. 2005. Auxetic behaviour: appearance and engineering applications. *Physica status solidi (b)*, **242(3)**, 710-720.
- [10] Lee, Jae Sung; Lee, Shinbuhm and Noh, Tae Won. 2015. Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches. *Applied Physics Reviews*. **2(3)**, 031303.
- [11] Yan, Z. B., & Liu, J. M. (2015). Resistance switching memory in perovskite oxides. *Annals of Physics*. **358**, 206-224.
- [12] Sun, X., Li, G., Ding, L., & Zhang, W. 2011. Coexistence of the bipolar and unipolar resistive switching behaviours in Au/SrTiO₃/Pt cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **44(12)**, 125404.

- [13] Yang, Y., & Lu, W. D. 2016. Progress in the characterizations and understanding of conducting filaments in resistive switching devices. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **15**(3), 465-472.
- [14] Park, S., Schultz, T., Shin, D., Mutz, N., Aljarb, A., Kang, H. S., ... & Koch, N. 2021. The Schottky–Mott Rule Expanded for Two-Dimensional Semiconductors: Influence of Substrate Dielectric Screening. *ACS nano*, **15**(9), 14794-14803.
- [15] Nanite. Schottky barrier zero bias. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schottky_barrier_zero_bias.svg, 2013. Accessed: 2022-06-10.
- [16] Iglesias, L., Gomez, A., Gich, M., & Rivadulla, F. 2018. Tuning oxygen vacancy diffusion through strain in SrTiO₃ thin films. *ACS applied materials & interfaces*. **10**(41), 35367-35373.
- [17] Krebs, H. U., Weisheit, M., Faupel, J., Süske, E., Scharf, T., Fuhse, C., ... & Buback, M. 2003. Pulsed laser deposition (PLD)—a versatile thin film technique. *Advances in Solid State Physics*, 505-518.
- [18] Jon Tomas Gudmundsson and Daniel Lundin. 1 - Introduction to magnetron sputtering. In Daniel Lundin, Tiberiu Minea, and Jon Tomas Gudmundsson, editors, *High Power Impulse Magnetron Sputtering*, pages 1–48. Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-812454-3. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812454-3.00006-1>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128124543000061>.
- [19] Baeumer, C., Schmitz, C., Ramadan, A. H., Du, H., Skaja, K., Feyer, V., ... & Dittmann, R. 2015. Spectromicroscopic insights for rational design of redox-based memristive devices. *Nature communications*, **6**(1), 1-10.
- [20] Alexandros Sarantopoulos. *Thermoelectric Properties of SrTiO₃ and CaTiO₃ Thin Films*. PhD thesis, Universidade de Santiago de Compostela, 2019.
- [21] Chen, Y. 2020. ReRAM: History, status, and future. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **67**(4), 1420-1433.
- [22] Snyder, G. J., & Toberer, E. S. 2011. Complex thermoelectric materials. In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (pp. 101-110).