

04,09

Исследование фотоэлектрической составляющей механизма светоиндуцированного падения сопротивления в кристаллах SrTiO₃

© С.И. Шаблаев, А.И. Грачев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: grach.shuv@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2015 г.)

Результаты экспериментального наблюдения фотоэдс в образце кристалла SrTiO₃, демонстрирующем эффект светоиндуцированного падения сопротивления, подтвердили предложенную ранее модель эффекта в ее фотоэлектрической части. Однако кроме ожидавшегося проявления барьерной фотоэдс обнаружен еще один источник фототока, приписанный проявлению линейного фотогальванического эффекта в приповерхностной области кристалла. Предполагается, что главную роль в генерации фотогальванического тока могут играть дипольные центры типа кислородная вакансия–трехзарядный ион титана, ориентируемые электрическим полем поверхностного барьера.

1. Введение

В недавно опубликованной работе [1] были представлены первые результаты исследования эффекта светоиндуцированного падения сопротивления в объемных кристаллах SrTiO₃ (STO). Наблюдалось снижение сопротивления нелегированного кристалла STO, достигающее пяти порядков величины, в результате освещения образца в течение $10^3 - 10^4$ s, причем эффект проявлялся даже при использовании света, не способного индуцировать межзонные переходы в титанате стронция. Представленное в [1] объяснение данного явления основано на факте существования в объеме кристаллов STO металлизированных нанонитей [2,3]. Основные положения этой модели сводятся к следующему: 1) у поверхности номинально нелегированных кристаллов STO существует запорный барьер для дырок, являющихся основными носителями заряда; 2) освещение кристалла (в том числе и слабо поглощающимся светом) ведет к генерации свободных электронов, дрейфующих в поле барьера в направлении поверхности; 3) светоиндуцированный отрицательный потенциал поверхности способствует „прорастанию“ к ней нанонитей из объема кристалла. Если первое и последнее предположения основаны на литературных данных, то второе носит априорный характер, и поэтому экспериментальное наблюдение генерации фотоэдс в кристалле STO важно для подтверждения предложенной модели в целом.

В настоящей работе удалось впервые, насколько нам известно, наблюдать генерацию фотоэдс в номинально нелегированном кристалле STO в видимой области спектра. При освещении образца светодиодным лазером с длиной волны $\lambda = 530$ nm возникало фотонапряжение (фототок), отрицательный знак которого соответствовал указанному выше предположению. Однако данные измерений зависимости величины регистрируемого фотонапряжения от сопротивления внешней цепи показали, что кроме предсказанной барьерной фотоэдс существует дополнительный механизм генерации фототока. В качестве последнего нами рассматривается линейный фотогальванический эффект [4], реализующийся только в приповерхностной области кристалла.

2. Образцы и экспериментальная техника

В настоящей работе использовался тот же образец номинально нелегированного кристалла титаната стронция S1, что и в [1] (следует отметить, что в [1] неверно указана толщина кристалла, которая составляет ~ 0.5 mm). Для наблюдения фотоэдс была реализована следующая экспериментальная схема. Один из участков кристалла (A26) был подвергнут комбинированному световому облучению (детали см. в [1]) примерно в течение 3 h. На каждую из поверхностей A26 были нанесены электроды в виде двух полосок серебряной пасты длиной ~ 2 mm и шириной ~ 0.5 mm, отстоящих друг от друга примерно на 0.5 mm. Далее был осуществлен процесс электроформирования контактов, заключающийся в подаче электрического напряжения ± 50 V сначала на противоположно расположенные электроды (обозначаемые как $el1-el1'$ и $el2-el2'$), а затем на диагонально расположенные или находящиеся на одной и той же стороне электроды. В результате достаточно низкое сопротивление удалось сформировать для контактов $el2$ и $el2'$, вольт-амперная характеристика (ВАХ) которых приведена на рис. 1, а (сопротивление каждого из контактов пары составило ~ 25 k Ω). Однако низкоомное состояние оказалось устойчивым лишь у контакта $el2$, поэтому в дальнейшем он был выбран в качестве второго электрода, а для освещения

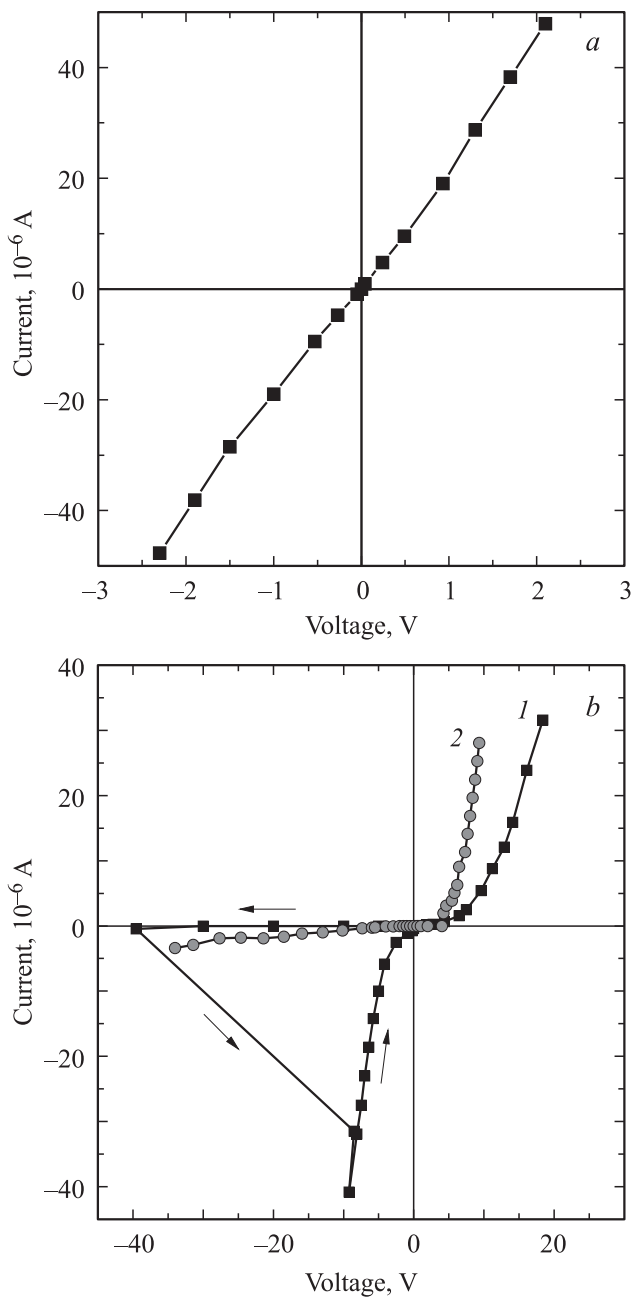


Рис. 1. а) Вольт-амперная характеристика облученного участка A26 кристалла при использовании пары контактов $el2-el2'$, полученная после завершения процесса их электроформирования. б) Вольт-амперные характеристики того же участка для пары контактов $el2-el1'$, полученные на этапе электроформирования контакта $el1'$ (1) и на момент измерения фотоэдс (2). Стрелками обозначен прямой и обратный ход для кривой ВАХ, демонстрирующей эффект переключения сопротивления контакта $el1'$. Знак приложенного напряжения соответствует знаку потенциала на электроде $el2$.

использовался контакт $el1'$ (при этом с поверхности кристалла был удален электрод $el1$). Сопротивление контакта $el1'$ демонстрировало хорошо выраженное диодное поведение (контакт Шоттки), на что указывает

ВАХ, измеренная между $el2-el1'$ (рис. 1, б) со сформированным $el2$. Хотя на обратной ветви (плюс на $el1'$) наблюдался эффект переключения контакта $el1'$ в низкоомное состояние (рис. 1, б, кривая 1), последнее также оказалось неустойчивым, что, в частности, демонстрирует ВАХ, полученная на момент начала измерений фотоэдс (кривая 2 на рис. 1, б).

В качестве источника света в экспериментах использовался полупроводниковый лазер с длиной волны генерации 530 nm и мощностью излучения порядка 50 mW. Генерируемое фотонапряжение измерялось с помощью мультиметра с входным сопротивлением $R_m = 7.8 \text{ M}\Omega$.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены кривые временной зависимости регистрируемого сигнала фотонапряжения U_m после включения и выключения лазерной засветки. Максимальное стационарное значение U_m , наблюдавшееся в наших экспериментах, составило $\sim 3 \text{ mV}$ при мощности падающего света $\sim 1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Важно, что знак U_m („минус“ на освещенном контакте) полностью соответствует предположению модели [1] о знаке потенциала облучаемой поверхности (точнее, поверхностей) используемого кристалла STO.

Для выяснения возможного влияния собственного сопротивления образца на величину регистрируемого сигнала были проведены измерения, в которых к R_m

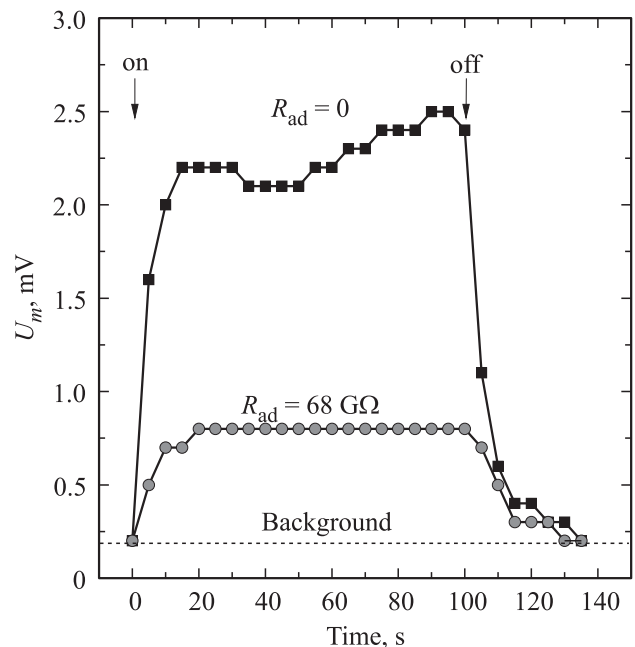


Рис. 2. Динамика сигнала фотоиндуцированного напряжения после начала и по окончании освещения электрода $el1'$, наблюдаемая в отсутствие дополнительного сопротивления во внешней цепи ($R_{ad} = 0$) и в случае подключения сопротивления $R_{ad} \approx 68 \text{ G}\Omega$. Стрелки указывают момент включения и выключения лазера.

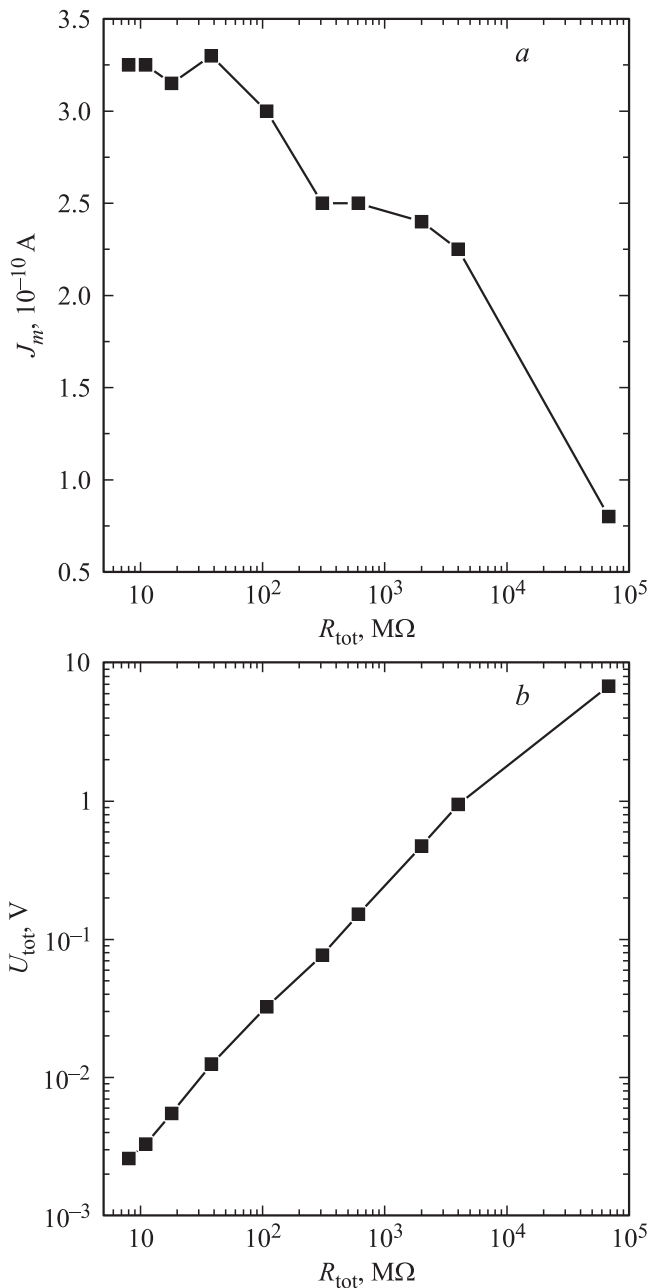


Рис. 3. Зависимости генерируемого фототока, протекающего во внешней цепи (а), и общего падения напряжения в цепи (b) от величины ее суммарного сопротивления R_{tot} .

последовательно подключалось дополнительное сопротивление R_{ad} , значения которого лежали в диапазоне от $10 M\Omega$ до $\sim 68 G\Omega$. Полученная таким образом зависимость фототока $J_m = U_m/R_m$, протекающего во внешней цепи, от ее общего сопротивления $R_{tot} = R_m + R_{ad}$ показана на рис. 3, а, а на рис. 3, b приведена кривая для аналогичной зависимости общего напряжения цепи U_{tot} . Видно, что после первоначального падения (примерно на треть) при $R_{tot} > 100 M\Omega$ величина J_m остается практически неизменной вплоть до значений R_{tot} порядка нескольких $G\Omega$, соответственно напряжение U_{tot} растет

линейно с ростом R_{tot} . Однако еще большее удивление вызывает собственно величина U_{tot} , составившая ~ 6.8 V при максимальном значении R_{tot} , что превышает величину запрещенной зоны кристалла STO. Этот факт абсолютно не укладывается в представления об обычной (поверхностно-барьерной) природе наблюдаемого фотонапряжения.

4. Обсуждение

Генерация в высокоомных кристаллах фотонапряжений, значительно превышающих ширину их запрещенной зоны, известна довольно давно и связывается с проявлением так называемого линейного фотогальванического эффекта (ЛФГЭ) [4]. Известно, что главным условием реализации ЛФГЭ является отсутствие у кристалла центра симметрии, что, очевидно, не отвечает нашему случаю. Однако даже в случае centrosymmetry объема кристалла в целом существует возможность ее нарушения в отдельных областях образца, прежде всего в приповерхностном слое. Действительно, уже наличие приповерхностного барьера и связанного с ним электрического поля ведет к определенной нецентросимметричности этой области. Другой вопрос, насколько сильно может сказаться подобное нарушение симметрии на проявлении ЛФГЭ. Если вернуться к кристаллу STO, то, по нашему мнению, ключевую роль может играть ориентация в электрическом поле поверхностного барьера дипольных центров типа кислородная вакансия — трехзарядный ион титана (V_O-Ti^{3+}). Этот центр представляет собой классическую донорно-акцепторную пару, возникающую вследствие стремления кристалла к локальной зарядовой компенсации. Важным обстоятельством является экспериментально установленный факт [5] увеличения концентрации кислородных вакансий в обедненной области барьера в номинально нелегированных кристаллах STO. При этом рост концентрации вакансий более чем на порядок приходится на область максимальной напряженности электрического поля барьера [5]. Таким образом, можно ожидать, во-первых, одновременного роста концентрации центров V_O-Ti^{3+} в указанной области и, во-вторых, существенной (полярной) ориентации этих центров электрическим полем барьера. В отношении последнего следует учесть, что локальное поле, которое „видит“ центр, может по величине существенно превышать поле барьера с учетом высокой поляризуемости STO (см., например, аналогичный эффект для кристаллов $KTaO_3$ [6]).

Предположение об определяющей роли обсуждаемых центров в реализации ЛФГЭ имеет под собой как теоретические, так и экспериментальные основания. Как показывают расчеты, проведенные в работе [7], фотогальваническая активность дипольных центров (выражаемая величиной так называемого коэффициента Гласса G [4]) типа донорно-акцепторных пар оказывается весьма вы-

сокой: величина G может превышать $10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm} \cdot \text{V}^{-1}$. Позднее подобные значения G действительно были экспериментально получены в кристаллах силикосилленита ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$), подвергнутых восстановительному отжигу в вакууме [8] (подобный отжиг ведет к росту компенсирующих донорных центров в этих кристаллах). Таким образом, появление фотогальванического тока в нашем образце следовало бы связать в первую очередь с тем или иным типом донорно-акцепторных пар.

Остановимся еще на одном моменте, касающемся специфики используемого в работе образца кристалла STO. Данные [5] относительно концентрации V_{O} в приповерхностной области получены для кристаллов с химически, а не оптически, как в нашем случае, полированной поверхностью, что может дополнительно влиять на проявление ЛФГЭ. По имеющимся данным [9] оптическая полировка ведет к дополнительному росту структурных дефектов в приповерхностном слое, включая кислородные вакансии, что, в частности, выражается в значительном росте коэффициента поглощения света в видимой области спектра.

Необходимо упомянуть еще об одном возможном физическом механизме возникновения приповерхностного полярного слоя в неполярных перовскитах (SrTiO_3 , CaTiO_3). Это так называемый флексоэлектрический эффект (см., например, обзор [10]). Причиной возникновения градиента механических напряжений, требуемого для проявления указанного эффекта, может быть отмеченный выше градиент кислородных вакансий в приповерхностной области. Кроме того, нельзя исключать и дополнительный вклад структурных дефектов, возникающих в результате механической полировки образца.

Опираясь на отмеченное выше, мы можем произвести оценку величины фотогальванического тока J_{PG} , генерируемого в области приповерхностного барьера нашего образца:

$$J_{\text{PG}} = \alpha G I s. \quad (1)$$

Здесь α и G — коэффициент поглощения света и коэффициент Гласса донорно-акцепторных пар, отвечающих за генерацию фотогальванического тока соответственно, I — интенсивность падающего света, s — площадь освещаемого электрода. Используя для указанных величин значения $\alpha \sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$, $G \sim 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{V}^{-1}$, $I \sim 1 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ и $s \approx 10^{-2} \text{ cm}^2$, получаем значение тока $J_{\text{PG}} \sim 10^{-10} \text{ A}$. Указанная оценка для J_{PG} совпадает по порядку величины с приведенным выше значением фототока, наблюдаемого в эксперименте (рис. 3, а), что, по нашему мнению, указывает на обоснованность представленного объяснения его природы.

Разницу значений J_m в области $R_{\text{tot}} \sim R_m$ и $R_{\text{tot}} > 100 \text{ M}\Omega$ (рис. 3, а) следует приписать вкладу барьерной фотоэдс, которая обычно (и, в частности, в нашем случае) выступает в качестве источника напряжения. В свою очередь фотогальванический эффект следует рассматривать как источник тока с высоким внутренним сопротивлением R_{PG} . Оценить

величину R_{PG} , точнее, получить оценку снизу позволяют данные измерения ВАХ (рис. 1, б). В интервале напряжений порядка $\pm 2 \text{ V}$ величина измеряемого тока не превышает 10^{-10} A , т.е. сопротивление контакта в области нулевых напряжений выше $20 \text{ G}\Omega$. Полученная оценка коррелирует с данными рис. 3, а, из которых следует, что $R_{\text{PG}} \sim 30 \text{ G}\Omega$ (необходимо помнить о нелинейном характере сопротивления eI_1' как контакта Шоттки). Это дополнительно подтверждает обоснованность нашего предположения о наблюдении эффекта генерации приповерхностного фотогальванического тока в исследуемом образце кристалла титаната стронция.

Возвращаясь к вопросу о механизме эффекта светоиндуцированного падения сопротивления, можно отметить, что полученные экспериментальные данные в целом подтверждают предположение нашей модели о генерации отрицательного потенциала поверхности кристалла STO при ее освещении. Однако имеется и одно важное отличие, заключающееся в том, что участие в формировании указанного потенциала фотогальванического тока больше не ограничивает его величину значением диффузионного потенциала барьера (т.е. величиной порядка 0.5 V). Это означает, что высказанное нами предположение о стимулировании роста металлизированных нанонитей в направлении поверхности кристалла отрицательным фотопотенциалом становится еще более реальным.

5. Заключение

В работе представлены результаты экспериментального исследования генерации фотоэдс в образце кристалла SrTiO_3 , использовавшемся ранее для наблюдения эффекта светоиндуцированного падения сопротивления [1]. Отрицательный знак фотопотенциала поверхности образца, возникающий при его освещении, совпадает с предположением, выдвинутым в модели эффекта [1]. В то же время полученные данные свидетельствуют о том, что кроме поверхностно-барьерного механизма существенный вклад в генерацию фототока еще один источник. В качестве наиболее вероятного претендента рассматривается линейный фотогальванический эффект, реализующийся в некотором приповерхностном слое кристалла. При этом основную роль в генерации фотогальванического тока могут играть дипольные центры кислородная вакансия—трехзарядный ион титана, полярно ориентированные электрическим полем барьера (и/или градиентом механических напряжений). Анализ литературных данных и сделанные на его основе численные оценки подтверждают указанное выше предположение. Участие фотогальванического тока в генерации отрицательного потенциала поверхности способно значительно усилить предполагаемое влияние фотопотенциала на рост металлизированных нанонитей из объема кристалла в направлении его поверхности.

Список литературы

- [1] С.И. Шаблаев, А.И. Грачев. ФТТ **56**, 655 (2014).
- [2] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser. Nature Mater. **5**, 312 (2006).
- [3] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot. Adv. Mater. **21**, 2632 (2009).
- [4] Б.И. Стурман, В.М. Фридкин. Фотогальванический эффект в средах без центра симметрии и родственные явления. Наука, М. (1992). 208 с.
- [5] R.A. De Souza, V. Metlenko, D. Park, T.E. Weirich. Phys. Rev. B **85**, 174 109 (2012).
- [6] Л.С. Сочава, В.Э. Бурсиан, А.Г. Раздобарин. ФТТ **42**, 1595 (2000).
- [7] V.V. Obukhovskiy, A.V. Stoyanov. Ferroelectrics **43**, 137 (1982).
- [8] А.И. Грачев, М.П. Петров, М.В. Красинькова. ФТТ **28**, 1530 (1986).
- [9] P. Salvador, C. Guttierrez, G. Campet, P. Hagenmüller. J. Electrochem. Soc. **131**, 550 (1984).
- [10] P.V. Yudin, A.K. Tagantsev. Nanotechnology **24**, 432 001 (2013).