

04,09

Униполярная проводимость кристаллов SrTiO_3 при светоиндуцированном падении сопротивления

© 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 5 августа 2015 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования униполярных (диодных) вольт-амперных характеристик (ВАХ) локальных областей высокоомных кристаллов SrTiO_3 , испытавших светоиндуцированное падение сопротивления. Подобное поведение объясняется влиянием на проводимость облученного участка барьера Шоттки одного из контактов. Измерения прямой ветви ВАХ позволили определить величину коэффициента идеальности барьера и оценить его высоту для ряда областей. Особенности поведения обратной ветви ВАХ указывают на реализацию в кристаллах SrTiO_3 с проводимостью p -типа чисто электронного механизма переключения сопротивления в отличие от моделей, базирующихся на электрохимических процессах, в частности миграции кислородных вакансий.

1. Введение

Недавно нами были опубликованы результаты экспериментального наблюдения эффекта светоиндуцированного падения сопротивления в высокоомных кристаллах SrTiO_3 (STO) [1]. Одна из особенностей обнаруженного явления — униполярный характер проводимости, демонстрируемый большинством облученных участков, вольт-амперная характеристика (ВАХ) которых напоминает ВАХ диода. Диодные ВАХ наблюдались ранее в кристаллах STO с электронным типом проводимости, обусловленным, например, их легированием ионами Nb [2,3]. В этом случае в качестве электродов использовались различные материалы, один из которых обеспечивал практически омический контакт, тогда как другой формировал контакт Шоттки. В отличие от этих экспериментов в нашей работе использовались номинально нелегированные кристаллы титаната стронция с дырочным типом проводимости. Оба электрода формировались с помощью серебряной пасты, а применение слабопоглощающего света исключало возможность существенной разницы воздействия на противоположные поверхности облучаемого участка кристалла. Перечисленные отличия делают актуальным исследование униполярной проводимости в наших образцах. Более того, изучение данной особенности проявления эффекта светоиндуцированного падения сопротивления может, на наш взгляд, помочь в выяснении деталей механизма этого явления.

В настоящей работе представлены результаты исследования диодных ВАХ облученных областей кристаллов STO, испытавших светоиндуцированное падение сопротивления. Детальные измерения прямой ветви ВАХ позволили оценить такие параметры барьера запирающего контакта, как его высота и коэффициент идеальности. Наблюдаемые особенности поведения обратной ветви ВАХ свидетельствуют о реализации в наших образцах механизма переключения сопротивления, скорее всего связанного с инжекцией и захватом носителей заряда

в области барьера Шоттки. Отличительной чертой данного механизма является положительная (относительно электрода) полярность напряжения, требуемая для переключения сопротивления образца, а также нестабильность возникающего низкоомного состояния, особенно в условиях приложения к кристаллу напряжения той же полярности.

2. Образцы и экспериментальная техника

В работе использовался образец того же кристалла STO ($S1$), что и в [1], а также новый образец ($S2$) номинально нелегированного титаната стронция (выращенного также по методу Вернейля), полученный из другого источника. Последний в отличие от $S1$ был вырезан перпендикулярно оси роста и, поскольку предполагалось его использование в качестве подложки, был оптически отполирован только с одной стороны. Отметим, что кристалл $S2$ оказался еще более высокоомным, чем $S1$: его удельное сопротивление достигало величины порядка $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$.

Детали оптического облучения образцов приведены в работе [1]. Участок $B2$ кристалла $S2$, фигурирующий далее, был подвергнут комбинированной засветке (лазер + ксеноновая лампа) со стороны полированной поверхности образца в течение 3 h. Для измерения ВАХ использовалась та же электрическая схема, что и в работе [1], но с полной заменой всех измерительных приборов и источника питания на два мультиметра с автономным питанием и блок электрических батареек в качестве источника напряжения.

3. Экспериментальные результаты

Сразу отметим, что приведенные далее данные были получены для тех облученных участков кристаллов,

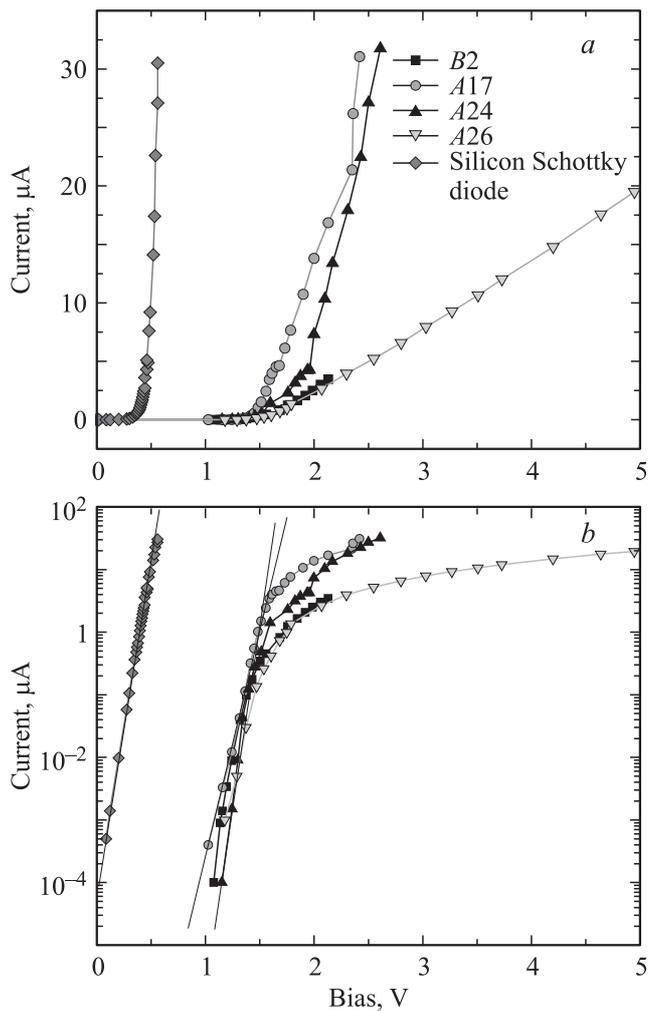


Рис. 1. Прямые ветви вольт-амперной характеристики ряда облученных участков образцов S1 (A17, A24 и A26) и S2 (B2) кристалла SrTiO₃, а также кремниевого диода Шоттки (КД512), построенные в обычном масштабе (a) и в полулогарифмическом масштабе (b). Полярность приложенного напряжения отвечает отрицательному потенциалу электрода запорного контакта.

диодное поведение которых было хорошо выражено и относительно устойчиво. В их числе и участки A14 и A24, которые хотя и продемонстрировали ранее переход в низкоомное состояние с линейной ВАХ (см. рис. 7 в [1]), но позже снова вернулись в состояние с диодной ВАХ.

Униполярную проводимость участков естественно связать с сохранением барьера Шоттки для металлизированных нанонитей в области их выхода к поверхности кристалла на одной из сторон образца при формировании практически омического контакта для них на другой [1]. В таком случае измерения ВАХ при полярности внешнего напряжения U , соответствующего прямому смещению барьера (отрицательный потенциал на металлическом электроде для наших образцов), позволяют получить некоторые данные о его параметрах.

Прямые ветви ВАХ ряда участков кристалла S1, а также участка B2 образца S2 приведены на рис. 1, a в обычном масштабе, а на рис. 1, b — в полулогарифмическом. Там же для сравнения представлена ВАХ кремниевого диода Шоттки (КД512). Данные рис. 1, b показывают, что в некоторой области начальных напряжений экспериментальные точки ложатся на прямую (аналогично поведению кремниевого диода). Это означает, что в данной области значений U ток, протекающий через образец, определяется главным образом сопротивлением прямосмещенного барьера. При дальнейшем увеличении U наблюдается отклонение от линейной зависимости, что объясняется возрастающим влиянием объемного сопротивления кристалла (сети нанонитей), а также, вероятно, сопротивления второго контакта. Наклон указанного прямолинейного участка ВАХ относительно оси абсцисс позволяет определить так называемый коэффициент идеальности n барьера Шоттки [4]. Значения коэффициента n , полученные на основании данных рис. 1, b, приведены в таблице. Далее, используя стандартное выражение для ВАХ барьера Шоттки при значениях U , превышающих напряжение $kT/q = 26$ мВ при комнатной температуре [4],

$$I = A^{**} T^2 s \exp(-q\phi_b/kT) \exp(qU/nkT), \quad (1)$$

где I — величина тока, A^{**} — эффективная постоянная Ричардсона, T — температура, s — площадь электрода, q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, ϕ_b — высота барьера, можно оценить величину последней, применяя значение $A^{**} = 156 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ для кристаллов STO [5]. Полученные таким образом оценки величины ϕ_b участков, представленных на рис. 1, также приведены в таблице.

На рис. 2 показаны обратные ветви ВАХ ряда участков образца S1. Видно, что все они подобно кремниевому диоду (рис. 2, a) демонстрируют рост проводимости с увеличением U . В то же время представленные кривые заметно различаются как количественно, так и качественно, отличаясь одновременно и от ВАХ диода. Совокупность полученных данных позволяет выделить два доминирующих сценария изменения сопротивления при обратном напряжении (рис. 2, a):

1) резкий рост проводимости при достижении некоторого порогового значения напряжения, сопровождающийся появлением „положительной“ петли гистерезиса

Значения коэффициента идеальности и высоты барьера Шоттки, полученные из данных измерения прямой ветви диодной вольт-амперной характеристики ряда облученных участков двух образцов кристалла SrTiO₃

Кристалл	Участок	Коэффициент идеальности n	Высота барьера ϕ_b , eV
S1	A17	2.2	0.96
S1	A24	1.29	1.45
S1	A26	1.96	1.05
S2	B2	1.25	1.4

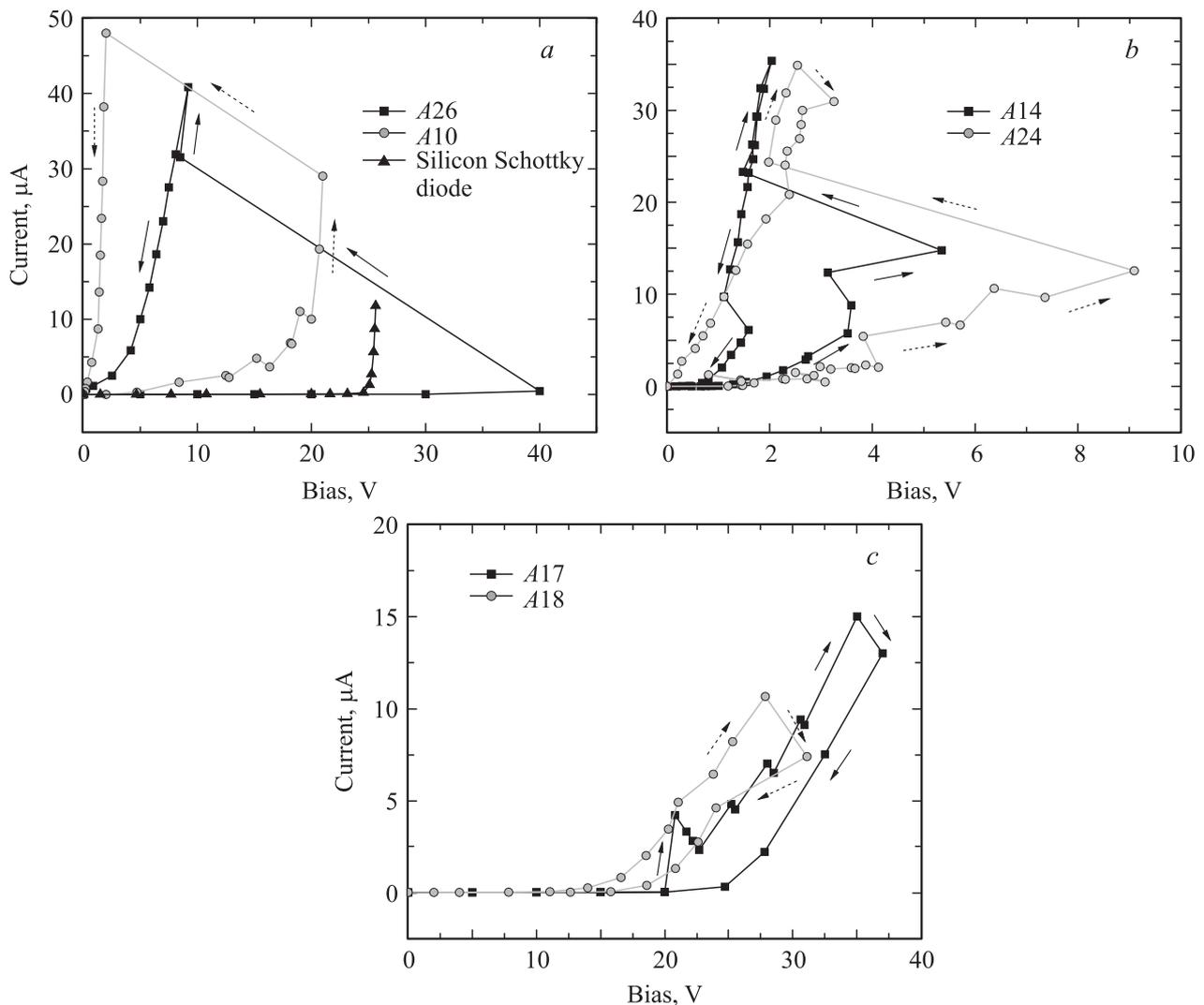


Рис. 2. Обратные ветви вольт-амперной характеристики ряда облученных участков образца S1 кристалла SrTiO₃ при положительном потенциале запорного контакта. *a* — кривые, иллюстрирующие два основных сценария переключения сопротивления, наблюдаемых в образце. Для сравнения приведена обратная ветвь кремниевого диода Шоттки (КД 512). Сплошные и штриховые стрелки показывают направление прямого и обратного хода кривых ВАХ участков A26 и A10 соответственно. *b* — кривые, иллюстрирующие разнообразие обратных ВАХ в случае реализации второго сценария с „положительной“ петлей гистерезиса тока. Сплошные и штриховые стрелки показывают направление прямого и обратного хода кривых ВАХ участков A14 и A24 соответственно. *c* — кривые, иллюстрирующие обратные ВАХ с „отрицательной“ петлей гистерезиса тока. Сплошные и штриховые стрелки показывают направление прямого и обратного хода кривых ВАХ участков A17 и A18 соответственно.

тока (кривая тока для обратного хода идет выше кривой, измеренной в прямом направлении);

2) относительно медленный рост тока, часто заканчивающийся аналогичным переходом в низкоомное состояние и „положительной“ петлей гистерезиса.

Второй сценарий отличается разнообразием конкретного вида ВАХ на участке начального роста, который чаще всего носит немонотонный характер. Это, в частности, выражается в появлении одного или нескольких участков отрицательного дифференциального сопротивления, сменяющихся нормальным ростом тока (рис. 2, *b*). Кроме того, в некоторых случаях после очередного увеличения U ток сначала резко возрастает,

а затем начинает снижение, иногда сопровождающееся его осцилляциями. Еще одна особенность ВАХ второго типа — наблюдаемая для ряда участков „отрицательная“ петля гистерезиса тока с кривой обратного хода, проходящей ниже кривой, измеренной в прямом направлении (рис. 2, *c*).

4. Обсуждение результатов

Обсуждение начнем с данных, относящихся к измерениям прямых ВАХ, а конкретно — с коэффициента идеальности. Отклонение n от единицы в обычных

диодах Шоттки чаще всего связано с зависимостью высоты барьера от сил изображения или наличия так называемого промежуточного слоя [4]. Поскольку первый из указанных механизмов обеспечивает величину отклонения, не превышающую 0,1, в нашем случае речь должна идти о влиянии на проводимость барьера некоего поверхностного диэлектрического слоя. Для диодов Шоттки, изготовленных на основе полупроводниковых материалов, наличие подобного слоя связывают с процессом окисления поверхности полупроводника в обычных атмосферных условиях (отметим здесь, что величина n используемого кремниевого диода оказалась равной 1,52). В случае же кристаллов STO ответ на вопрос о природе диэлектрического слоя не столь однозначен. На основании данных работы [6] можно предположить, что в наших кристаллах существует приповерхностная область (толщиной ≤ 5 nm), уровень Ферми которой расположен вблизи от центра запрещенной зоны. В результате она должна обладать достаточно высоким сопротивлением и играть роль промежуточного слоя. Данное предположение совпадает с выводами [3], хотя при этом следует учитывать, что в указанной работе исследовались ВАХ легированных кристаллов $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$.

Обсуждая оценки величины ϕ_b , следует отметить, что они носят не абсолютный, а относительный характер. Это связано с неопределенностью величины эффективной площади съема тока s_c , которую следует использовать при расчете ϕ_b конкретного участка. Действительно, из используемой нами модели объемной проводимости образцов следует, что в области барьера каждая из нанонитей, достаточно близко подошедших к поверхности кристалла, осуществляет съем тока лишь с некоторой близлежащей площади электрода. Очевидно, что в этом случае суммарная площадь s_c может существенно отличаться от s . Поэтому полученные значения ϕ_b позволяют лишь сравнить между собой различные участки в предположении примерного равенства отношения s_c/s для каждого из них. С этой точки зрения данные таблицы можно расценивать как свидетельство крупномасштабной неоднородности поверхностного барьера по площади кристалла S_1 . При этом нельзя исключить роль технологических и/или экспериментальных артефактов, способных повлиять на результаты наших измерений.

Переходя к обсуждению обратной ветви ВАХ, следует в первую очередь отметить, что показанный на рис. 2 резкий рост проводимости исследованных участков, известный как эффект переключения сопротивления, наблюдался только для данной полярности напряжения. Этот результат отличается от известных моделей [7–9], в которых предполагается, что процесс переключения (или электроформирования) сопротивления в кристаллах STO происходит в результате миграции кислородных вакансий к отрицательно заряженной поверхности образца. Отсюда возникает необходимость дополнительного анализа результатов, относящихся к измерениям обратных ВАХ.

Низкоомное состояние участка, возникающее в результате обсуждаемого переключения сопротивления, относительно нестабильно, и по истечении некоторого времени его обратная ВАХ возвращается практически к исходной (см., например, рис. 1, b в [10]). При этом скорость релаксации проводимости существенно возрастает в случае приложения к образцу напряжения той же положительной полярности (см., например, вставку на рис. 7 в [1]). Поэтому релаксация возросшей проводимости участка может возникнуть уже в процессе измерения его ВАХ, что, возможно, является причиной появления „отрицательной“ петли гистерезиса тока. Приведенные данные, на наш взгляд, указывают на реализацию в исследованных образцах еще одного механизма переключения сопротивления, отличающегося от модели электрохимической миграции кислородных вакансий, предлагаемой для кристаллов STO n -типа.

Нестабильность низкоомного состояния, характерная для обсуждаемого механизма переключения сопротивления, позволяет предложить следующую интерпретацию разнообразия обратных ВАХ. Уже в ходе их измерения возникает конкуренция двух практически одновременно протекающих процессов: переключения сопротивления и релаксации вновь установившегося состояния проводимости. Поскольку ведущую роль играет первый процесс, при определенных условиях он способен вызвать резкое падение сопротивления участка. Одно из таких условий может быть связано, например, с однородностью нанонитей, достигающих области обеднения барьера, в отношении зазора между их окончаниями и поверхностью кристалла. В случае относительно небольшой дисперсии распределения нанонитей в отношении данного параметра можно ожидать реализации сценария с резким переключением сопротивления. Если же указанная дисперсия существенно выше, рост тока по мере увеличения U может происходить путем последовательного переключения сопротивления в области нанонитей со все большим зазором. При этом релаксация проводимости областей, уже испытавших переключение сопротивления, в состоянии не только замедлить рост тока, но и стать причиной появления участков отрицательного дифференциального сопротивления, сменяющихся областью нормального роста тока. В предельном случае за счет высокой интенсивности процесса релаксации может появиться ВАХ с „отрицательной“ петлей гистерезиса.

В заключение остановимся на природе обсуждаемого механизма переключения сопротивления. Мы полагаем, что в отличие от процесса окисления/восстановления (redox), связанного с локальной миграцией вакансий кислорода, предположительно отвечающей за переключение в кристаллах STO с проводимостью n -типа, в данном случае имеет место чисто электронный процесс. Наиболее вероятный сценарий — инжекция электронов из металлизированной нанонити в локальную область между ее окончанием и поверхностью кристалла. В результате в этой области может произойти резкий подъем уровня (точнее, квазиуровня) Ферми, что, в частности,

приведет к трансформации барьера Шоттки: уменьшению его ширины и, возможно, снижению высоты. Стабилизирующим фактором, замедляющим процесс растекания инжектированного заряда, может являться образование барьера типа перехода $p-p^+$ на границах данной локальной области с окружающим ее объемом кристалла, чему способствует высокое объемное сопротивление наших кристаллов. Заметим, что мы не исключаем из рассмотрения альтернативный механизм — заполнение (в нашем случае дырками) поверхностных состояний, отвечающих за пиннинг уровня Ферми на поверхности кристалла. Данная модель обсуждается в литературе не только для кристаллов STO, но и для других окислов, демонстрирующих эффект переключения сопротивления (см., например, обзор [11]).

5. Заключение

Исследование диодных вольт-амперных характеристик локальных областей высокоомных кристаллов SrTiO₃, испытавших светоиндуцированное падение сопротивления, позволило оценить такие параметры барьера Шоттки (отвечающего за униполярность проводимости), как его высота и коэффициент идеальности барьера. Анализ особенностей поведения обратной ветви вольт-амперной характеристики указывает на реализацию в наших кристаллах чисто электронного механизма переключения сопротивления, вероятно связанного с инжекцией электронов в локальную область между окончанием нанонити и поверхностью кристалла. Отличительной особенностью данного механизма является нестабильность возникающего низкоомного состояния, существенно усиливающаяся в условиях приложения напряжения той же полярности, что и при переключении сопротивления.

Список литературы

- [1] С.И. Шаблаев, А.И. Грачев. ФТТ. **56**, 655 (2014).
- [2] C. Park, Y. Seo, J. Jung, D.-W. Kim. J. Appl.Phys. **103**, 054 106 (2008).
- [3] S. Roy, A.M. Kamerbeek, K.G. Rana, S. Parui, T. Banerjee. Appl. Phys. Lett **102**, 192 909 (2013).
- [4] Э.Х. Родерик. Контакты металл–полупроводник. Радио и связь, М. (1982). 208 с.
- [5] T. Shimizu, N. Gotoh, N. Shinozaki, H. Okushi. Appl. Surf. Sci. **117**, 400 (1997).
- [6] R.A. De Souza, V. Metlenko, D. Park, T.E. Weirich. Phys. Rev. B **85**, 174 109 (2012).
- [7] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, W. Beyer. Phys. Rev. Lett. **88**, 75 508 (2002).
- [8] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser. Nature Mater. **5**, 312 (2006).
- [9] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot. Adv. Mater. **21**, 2632 (2009).
- [10] С.И. Шаблаев, А.И. Грачев. ФТТ **57**, 1479 (2015).
- [11] Y. Watanabe. Ferroelectrics **349**, 190 (2007).