

04,09

## Эффект светоиндуцированного падения сопротивления в объемных кристаллах SrTiO<sub>3</sub>

© 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 23 сентября 2013 г.  
В окончательной редакции 16 октября 2013 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования эффекта падения сопротивления нелегированных кристаллов SrTiO<sub>3</sub>, достигающего пяти порядков величины, в результате освещения образца в течение 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> s. Эффект наблюдается даже при облучении образцов слабопоглощающимся светом, не способным индуцировать межзонные переходы в титанате стронция. Объяснение природы обнаруженного явления дано в рамках имеющихся в настоящее время представлений о наличии в кристаллах SrTiO<sub>3</sub> трехмерной сети металлизированных нанонитей, формируемых протяженными дефектами, например краевыми и винтовыми дислокациями.

### 1. Введение

Явление значительного падения сопротивления высокоомных кристаллов оксидов переходных металлов, в том числе легированных и нелегированных кристаллов титаната стронция, в приложенном электрическом поле известно достаточно давно [1–5]. В последнее десятилетие наблюдается бурный рост числа исследований в данной области, что связано с перспективами использования эффекта сверхбыстрого переключения сопротивления в тонкопленочных образцах указанных оксидов [6–10]. Однако, несмотря на значительные экспериментальные и теоретические усилия, природа данного эффекта, как и явлений, связанных с ним, остается не выясненной до конца. При этом значительная часть исследований проводится с использованием кристаллических или керамических образцов на основе SrTiO<sub>3</sub> (STO), так как последний рассматривается в качестве удобного модельного материала.

Импульсом для настоящей работы стало обнаружение гигантского падения сопротивления образца нелегированного кристалла STO, которое наблюдалось в ходе измерения его спектра двухфотонного поглощения в сильном электрическом поле [11]. Конкретно сопротивление образца, находившегося в электрическом поле напряженностью  $2 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ , упало от начального значения  $\sim 10^9 \Omega$  примерно до 1 кΩ после семичасового облучения светом импульсного лазера (с длиной волны  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ) и импульсной ксеноновой лампы. Поскольку данный эффект проявился при одновременном воздействии на кристалл излучения лазера, света лампы и приложенного поля, встал вопрос о роли каждого из них. Для ответа на этот вопрос на первом этапе настоящей работы эксперимент [11] был воспроизведен в кристалле с секционированными электродами, где освещаемая область находилась лишь под одной из секций электродов, а электрическое поле прикладывалось ко всему образцу.

Полученные результаты однозначно подтвердили влияние освещения на снижение сопротивления кристалла. Поэтому эксперименты были продолжены по новой схеме, когда небольшой участок тонкой пластины STO подвергался световому воздействию ИК-лазера и/или ксеноновой лампы, и лишь по окончании облучения на его освещавшиеся противоположные поверхности наносились электроды. В результате было установлено, что для светоиндуцированного падения сопротивления (СИПС) образца STO, достигающего до пяти порядков на этапе измерения первой вольт-амперной характеристики (ВАХ) облученного участка, достаточно комбинированного освещения в течение 10<sup>3</sup>–10<sup>4</sup> s. Аналогичное падение сопротивления вызывает и освещение кристалла с помощью одной ксеноновой лампы, в то время как использование одного ИК-лазера не привело к сколько-нибудь заметному изменению сопротивления облученного участка.

Для объяснения обнаруженного эффекта СИПС привлечены имеющиеся в настоящее время представления о наличии в кристаллах STO объемной сетки металлизированных нанонитей [12–14], формируемых протяженными дефектами (например, краевыми и/или винтовыми дислокациями), аккумулирующими кислородные вакансии. В кристаллах STO с дырочным типом проводимости выходу нанонитей на поверхность кристалла препятствует поверхностный барьер, способствующий оттоку от поверхности заряженных кислородных вакансий [15]. Поэтому активное участие нанонитей в проводимости образца требует снятия приповерхностных электрических „заглушек“, что, в частности, возможно при появлении на поверхности кристалла отрицательного потенциала [13,14]. Предполагается, что в наших экспериментах также реализуется электрический механизм активации нанонитей, при этом требуемый электрический потенциал формируется в результате дрейфа фотогенерируемых электронов в поле поверхностного барьера.

## 2. Образцы и экспериментальная техника

В работе использовался образец кристалла STO, вырезанный из булы номинально нелегированного титаната стронция, выращенного по методу Вернейля. Спектр поглощения кристалла приведен на рис. 1. После механической шлифовки и полировки образец представлял собой пластинку толщиной  $\sim 0.05$  мм с гранями, ориентированными перпендикулярно оси  $[100]$  кристалла. В экспериментах небольшой по площади ( $\sim 2.5$  мм<sup>2</sup>) участок пластины освещался сфокусированным и диафрагмированным излучением лазера и/или ксеноновой лампы (рис. 2, *a*), а затем на его противоположные поверхности с помощью серебряной пасты наносились электроды. В случае комбинированного освещения использовалась, как и в работе [11], основная гармоника излучения импульсного лазера (YAG:Nd) с длительно-

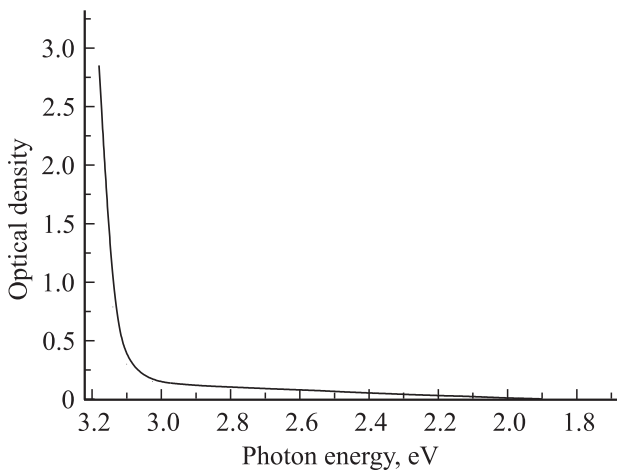


Рис. 1. Спектр оптической плотности использовавшегося кристалла SrTiO<sub>3</sub>.

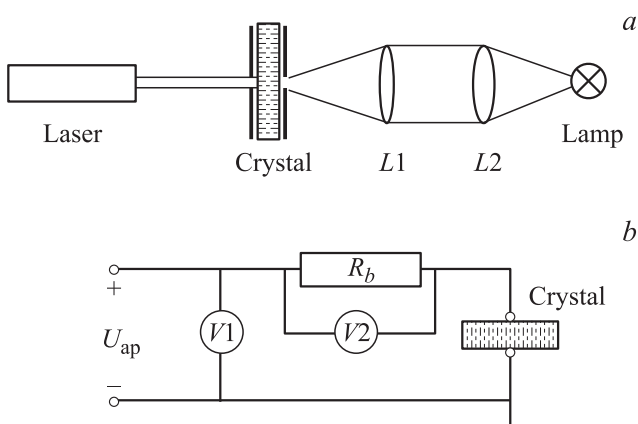


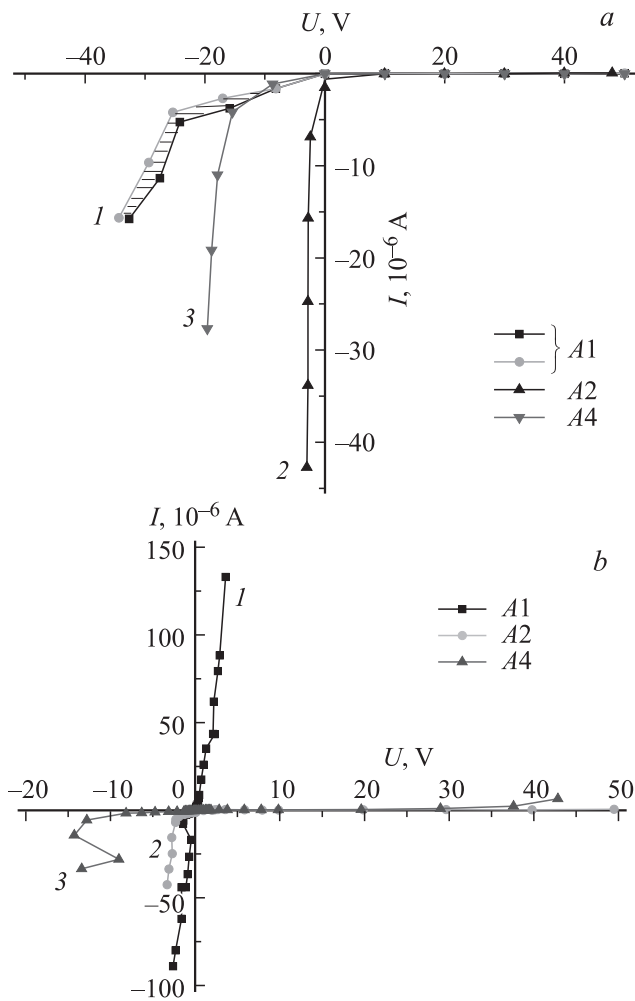
Рис. 2. Оптическая схема облучения кристалла при комбинированной засветке „импульсный лазер (YAG:Nd) + импульсная ксеноновая лампа“ или одним из источников света (*a*) и электрическая схема измерения вольт-амперной характеристики облученных (и необлученных) участков кристалла (*b*).

стью импульса  $\sim 10$  ns и частотой повторения 12.5 Hz. Средняя плотность мощности падающих на образец импульсов не превышала  $10$  MW  $\cdot$  см<sup>-2</sup>. Второй источник света — импульсная ксеноновая лампа, генерировавшая импульсы с длительностью  $1.5$   $\mu$ s и общей мощностью около  $100$  W в области от  $0.2$   $\mu$ m до ближнего ИК-диапазона. Использование конденсора и фокусирующей линзы, изготовленных из обычного оптического стекла, привело к ограничению спектра лампы в коротковолновой области примерно до  $\lambda = 390$  nm, т.е. энергии фотонов  $h\nu < 3.2$  eV. При этом результирующая интенсивность света лампы на образце не превышала  $10$  W  $\cdot$  см<sup>-2</sup>. Импульсы лазера и лампы были синхронизированы по времени так, что момент прохождения через кристалл лазерного импульса практически совпадал с максимумом интенсивности импульса лампы. Время экспозиции образца  $t_{\text{exp}}$  в экспериментах варьировалось в пределах  $6 \cdot 10^2 - 10^4$  s. Следует отметить, что обычно электроды наносились на следующий день после облучения, но в ряде случаев это осуществлялось и через несколько дней. Подчеркнем, что все эксперименты по облучению образца осуществлялись на воздухе при комнатной температуре.

Электрическая схема измерения ВАХ образца показана на рис. 2, *b*. Последовательно с сопротивлением исследуемого участка образца  $R_A$  подключалось сопротивление  $R_b$  величиной  $10^6$  или  $10^4$   $\Omega$ , составлявшее с  $R_A$  делитель, на который подавалось электрическое напряжение  $U_{\text{ap}}$  от источника. Знак  $U_{\text{ap}}$  считался положительным/отрицательным в соответствии со знаком потенциала на незаземленном электроде образца. Сопротивление  $R_b$  выполняло две функции: во-первых, измерительную, поскольку измерение падавшего на нем напряжения позволяло определить падение напряжения на образце  $U$  и общий ток в цепи  $I$ , а следовательно, и величину  $R_A = U/I$ . Во-вторых, сопротивление  $R_b$  играло роль ограничителя тока, особенно важную для измерений в области высоких напряжений. Общее напряжение  $U_{\text{ap}}$  и падение напряжения на  $R_b$  измерялись с помощью цифровых вольтметров  $V1$  и  $V2$  с одинаковым входным сопротивлением  $10$  M $\Omega$ . С помощью измерений ВАХ нескольких необлученных участков кристалла была определена величина удельного сопротивления образца, не превышавшая  $10^{10}$   $\Omega \cdot$  см.

## 3. Результаты

Результаты предварительных экспериментов, в которых использовалось комбинированное освещение образца примерно в течение часа, однозначно продемонстрировали значительное снижение сопротивления облученной области кристалла. Поэтому далее была предпринята попытка определения зависимости степени снижения сопротивления от величины экспозиции. С этой целью три участка кристалла (обозначенные далее как A1, A2 и A4) облучались в течение различного времени  $t_{\text{exp}}$ , составлявшего примерно  $6 \cdot 10^2$ ,  $10^3$  и



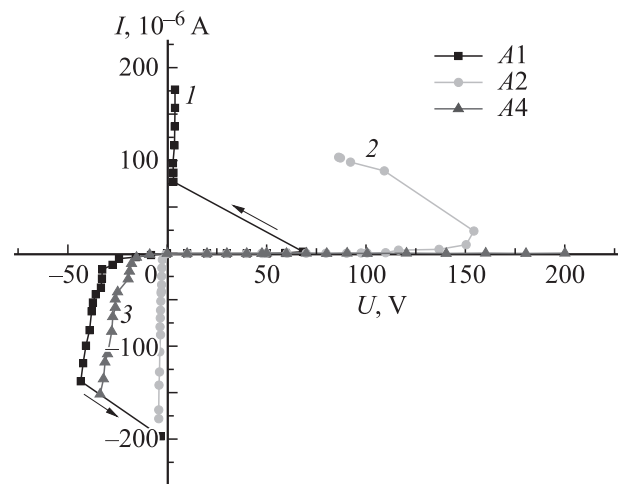
**Рис. 3.** *a)* Первоначально измеренные ВАХ участков кристалла A1 (1), A2 (2) и A4 (3) (после их комбинированной засветки с различным временем экспозиции:  $6 \cdot 10^2$ ,  $10^3$  и  $2.7 \cdot 10^3$  s соответственно). Заштрихованная область на ВАХ участка A1 отвечает области нестабильности тока. *b)* ВАХ тех же участков, полученные после измерения их ВАХ в области  $U_{ap} \pm 200$  V (см. рис. 4).

$2.7 \cdot 10^3$  s соответственно. Через три дня на эти участки были нанесены электроды, после чего были измерены их ВАХ в области значений  $U_{ap}$ , не превышавших  $\pm 50$  V (рис. 3, *a*). Главной особенностью всех кривых является ярко выраженная асимметрия их формы, напоминающей форму ВАХ диода, с нелинейным ростом  $I$  при отрицательных  $U_{ap}$  и практически неизменным значением тока положительной ветви. При этом величина сопротивления для положительной ветви оказалась примерно того же порядка, что и в необлученных областях. Другая особенность — генерация в облученных областях эдс, что наиболее сильно проявилось для A2. Можно отметить также наличие области нестабильности тока на отрицательной ветви ВАХ участка A1 (заштрихованная область). Наконец, представленные на рис. 3, *a* кривые указывают на отсутствие очевидной корреляции между  $t_{exp}$ , т.е. величиной экспозиции, и степенью снижения

сопротивления участка. Так, рост тока на отрицательной ветви ВАХ участка A4 (кривая 3) наблюдается при более высоких, чем в случае A2 (кривая 2), значениях  $U$ , что означает более высокое значение сопротивления A4.

Далее измерения ВАХ данных участков были распространены на более широкую область  $U_{ap}$  вплоть до  $\pm 200$  V (рис. 4). Основное отличие ВАХ на рис. 4 от представленных на рис. 3, *a* — появление областей резкого падения сопротивления у A1 и A2. Однако характер изменения тока в указанных областях для A1 и A2 имеет очевидное различие. Резкий рост тока, напоминающий электрический пробой, у A1 наблюдается как на положительной, так и на отрицательной ветви, при этом величина „пробойного напряжения“ определяется достаточно точно: около  $-50$  и  $+80$  V соответственно. В то же время появившаяся на положительной ветви ВАХ участка A2 область резкого изменения тока следует связать с проявлением эффекта отрицательного дифференциального сопротивления. Существенно различными оказались и результаты повторного измерения ВАХ обсуждаемых участков в области  $U_{ap} \pm 50$  V (рис. 3, *b*). Так, если ВАХ участка A1 стала практически симметричной и линейной (кривая 1), то ВАХ участка A2 (кривая 2) практически воспроизвела кривую 2 на рис. 3, *a*. Следует отметить, что перечисленные основные особенности ВАХ на рис. 3 и 4, включая хорошо выраженную асимметрию, появление областей нестабильности тока и отрицательного дифференциального сопротивления, а также лавинообразный рост тока, напоминающий электрический пробой, впоследствии наблюдались и для других облученных областей кристалла.

Интересные результаты, касающиеся эволюции электрической характеристики облученных областей (обозначенные далее как этапы), были получены для участка, подвергнутого комбинированной засветке при максимальном для наших экспериментов времени экспозиции  $t_{exp} \sim 10^4$  s (далее A14).



**Рис. 4.** ВАХ участков A1 (1), A2 (2) и A4 (3), измеренные в области напряжений  $U_{ap} \pm 200$  V. Стрелками показаны участки резкого роста тока, подобного электрическому пробую, наблюдавшиеся в случае A1.

Этап 1. На рис. 5 представлена первоначальная ВАХ участка A14, измеренная через день после его облучения. Обе ветви демонстрируют нелинейный рост  $I$ , при этом кривая тока положительной ветви имеет сложную форму, обнаруживая заметный гистерезис при обратном проходе. Отметим появление в образце хорошо выраженной эдс  $\varepsilon_A$ , составляющей около 1 V. Подчеркнем, что данное значение  $\varepsilon_A$ , как и все приводимые далее, соответствует показаниям вольтметра V1, когда его входное сопротивление не зашунтировано внутренним сопротивлением источника тока, напряжение же, генерируемое на V2, будет примерно на порядок ниже (при  $R_b = 1.1 \text{ M}\Omega$ ). Поскольку присутствие  $\varepsilon_A$  усложняет задачу адекватного описания электрического поведения облученных участков (см. раздел 5), ВАХ участка A14 в области  $U_{\text{ap}} \sim \varepsilon_A$  была перестроена в координатах  $I-U_{\text{ap}}$  (рис. 6, *b*, кривая 1), а прямой ход кривой тока при более высоких напряжениях показан на рис. 6, *a*.

Этап 2. Кривые 2 на рис. 6, *a* и *b* иллюстрируют соответственно ВАХ участка A14, измеренную по прошествии сорока дней, в течение которых электроды A14 были разомкнуты. Основное ее отличие от приведенной выше ВАХ заключается в сдвиге начала роста тока положительной ветви в сторону более высоких напряжений.

Этап 3. Далее электроды A14 были электрически замкнуты через сопротивление  $R_b$ , и участок находился в этом состоянии примерно сутки. Результат оказался неожиданным, поскольку вновь измеренная ВАХ (кривая 3, рис. 6, *b*) стала практически симметричной, а сопротивление  $R_{A14}$  (положительная ветвь) упало до  $\sim 25 \text{ k}\Omega$ . Отметим также смену знака  $\varepsilon_A$ , но при этом ее величина ( $+0.16 \text{ V}$ ) существенно снизилась.

Этап 4. По прошествии четырех дней положительная ветвь ВАХ была измерена при использовании  $R_b = 10 \text{ k}\Omega$  (рис. 7, кривая 1). Было зафиксировано снижение  $R_{A14}$  до  $\sim 8 \text{ k}\Omega$ , однако при этом наблюдался эффект падения  $I$  в области  $U_{\text{ap}} > 5 \text{ V}$ . Так, при фиксации  $U_{\text{ap}} = 10 \text{ V}$  ток упал от  $2.8 \cdot 10^{-4}$  до  $7.8 \cdot 10^{-5} \text{ A}$  за 45 min (см. вставку на рис. 7). Отметим, что при обратной полярности  $U_{\text{ap}}$  снижения тока не наблюдалось.

Этап 5. Измерения, проведенные через три дня, показали (рис. 6, *a*, кривая 5), что результатом электрического воздействия на этапе 4 стало возвращение практически к ВАХ, полученной на этапе 2. Наблюдалось также восстановление знака  $\varepsilon_A$  (рис. 6, *b*, кривая 5), сопровождавшееся ее ростом до  $-1.7 \text{ V}$ .

Этап 6. Затем A14 был оставлен на четыре дня с напрямую замкнутыми электродами. На момент начала измерений было зафиксировано возросшее значение  $\varepsilon_A$ , составившее около  $-5.0 \text{ V}$ . Далее в ходе измерений  $\varepsilon_A$  начала расти, достигнув примерно  $-9.0 \text{ V}$  в течение последующих полутора часов. Что касается ВАХ участка, то на ее положительной ветви появилась область неустойчивости тока, простиравшаяся от  $U_{\text{ap}} \approx 16 \text{ V}$  вплоть до  $50 \text{ V}$  (рис. 6, *a*, кривая 6).

Этап 7. После этого A14 был на сутки оставлен с разомкнутыми электродами и, как показали измерения

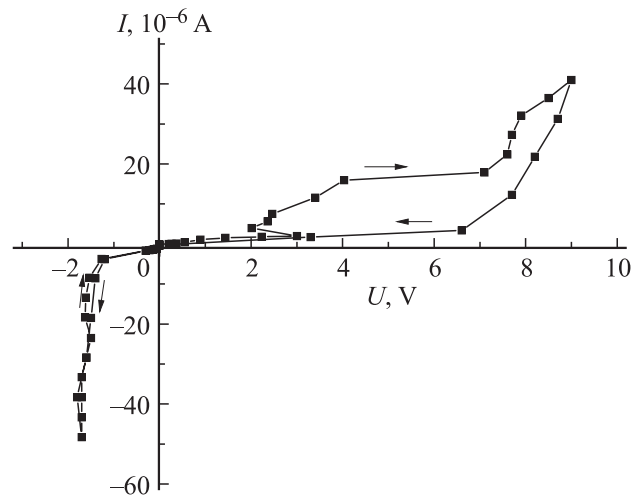


Рис. 5. Первоначально измеренная ВАХ участка A14 (после комбинированной засветки с максимальным временем экспозиции  $\sim 10^4 \text{ s}$ ). Стрелками показаны значения тока, полученные при прямом и обратном проходе по напряжению.

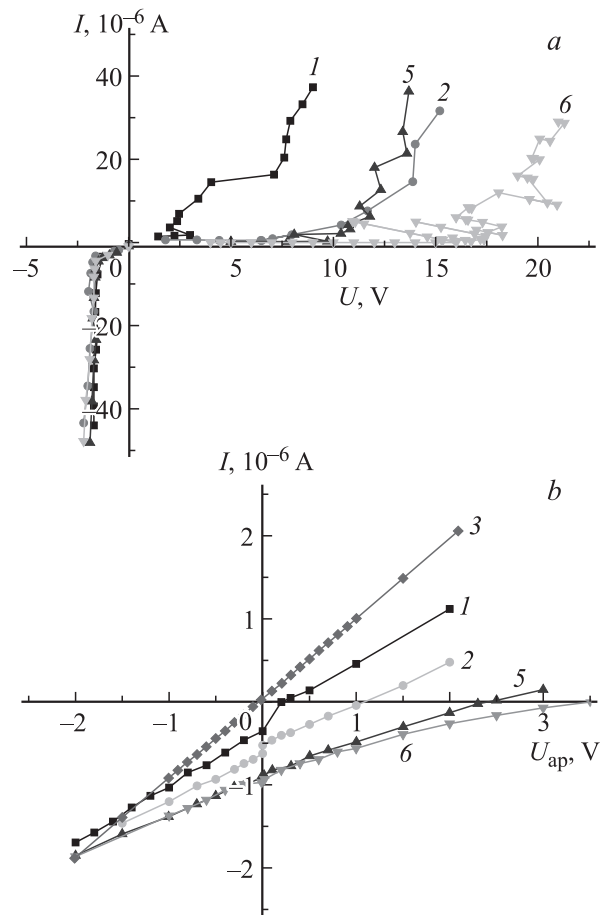
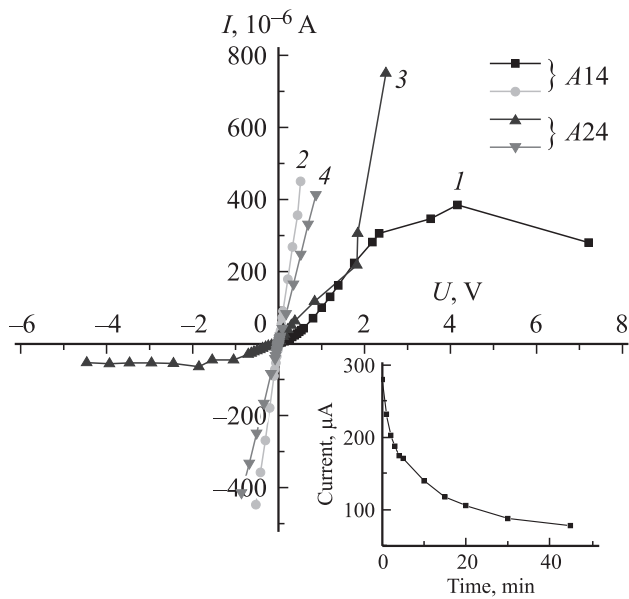
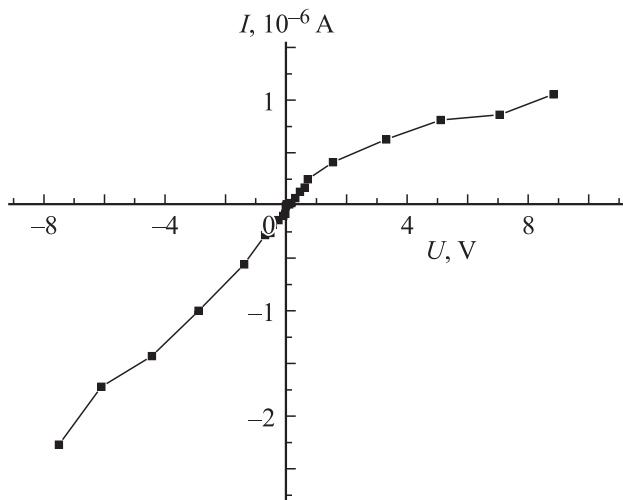


Рис. 6. Эволюция электрического поведения участка A14. *a* — зависимость тока от напряжения, приложенного к кристаллу, *b* — зависимость тока от внешнего приложенного напряжения  $U_{\text{ap}}$ , сравнимого по величине с генерируемой в образце эдс  $\varepsilon_A$ . Цифры около кривых соответствуют номеру этапа эволюции электрической характеристики участка A14.



**Рис. 7.** ВАХ участка A14 (кривая 1 — этап 4, кривая 2 — этап 7) и ВАХ участка A24, повторно измеренные (см. рис. 8) после суток (кривая 3) и двух суток (кривая 4) пребывания A24 в условиях электрической закоротки через сопротивление  $R_b = 1.1 \text{ M}\Omega$ .



**Рис. 8.** Первоначально измеренная ВАХ участка A24, облученного только светом ксеноновой лампы.

ВАХ участка при  $R_b = 10 \text{ k}\Omega$  (рис. 7, кривая 2), перешел в низкоомное состояние, характеризующееся линейностью ВАХ с  $R_{A14} \approx 1.2 \text{ k}\Omega$ .

Приведенные выше данные, относящиеся к A14, интересно сравнить с результатами, полученными для участка кристалла (A24), перевод которого в низкоомное состояние был произведен путем освещения кристалла только одной ксеноновой лампой с временем экспозиции  $t_{\text{exp}} \approx 1.1 \cdot 10^4 \text{ s}$ , т.е. примерно таким же, как и для A14. ВАХ участка A24, первоначально измеренная через сутки после его облучения, показана на рис. 8. Видно, что, хотя она достаточно симметрична, первоначальное

снижение сопротивления участка относительно невелико ( $R_{A24} \sim 3 \text{ M}\Omega$ ). После данных измерений A24 был на сутки оставлен в состоянии электрической закоротки через сопротивление  $R_b = 1.1 \text{ M}\Omega$ . Как и в случае аналогичной операции над A14 (этап 3), ВАХ участка A24 (измеренная при  $R_b = 10 \text{ k}\Omega$ ) претерпела существенные изменения (рис. 7, кривая 3). Так, сублинейный характер положительной ветви сменился суперлинейным, тогда как для отрицательной ветви наблюдалась противоположная метаморфоза. При этом сопротивление A24 существенно снизилось (в частности, минимальное сопротивление положительной ветви ВАХ составило около  $3 \text{ k}\Omega$ ). Наконец, еще через сутки нахождения A24 в том же закороченном состоянии его ВАХ (рис. 7, кривая 4) приобрела вид, аналогичный ВАХ A14 (рис. 7, кривая 2), а сопротивление снизилось до  $2.1 \text{ k}\Omega$ . Отметим здесь, что в отличие от A14 с момента первых электрических измерений участка A24 генерации заметной эдс зарегистрировано не было.

В заключение раздела отметим, что в работе проверялась также возможность перевода кристалла в низкоомное состояние при его облучении только с помощью ИК-лазера. Измерения ВАХ участка, освещавшегося лазером в течение 60 min, показали, что в области  $U_{\text{ap}} = \pm 1.5 \text{ kV}$  заметных изменений величины его сопротивления по сравнению со средним „темновым“ значением не произошло.

#### 4. Модель

Природа обнаруженного эффекта СИПС, а также особенности его экспериментального проявления, качественно могут быть объяснены в рамках имеющихся в настоящее время представлений о наличии в кристаллах STO сетки металлизированных нанонитей [12–14]. Формирование последних связывают с наличием в материале большого числа протяженных дефектов, прежде всего краевых и винтовых дислокаций. Плотность дислокаций в объеме кристалла составляет величину  $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , возрастая более чем на порядок в приповерхностной зоне [12,16]. Дислокации ориентированы преимущественно вдоль основных кристаллографических осей STO, демонстрируя тенденцию к формированию агрегаций по этим направлениям. Высокая проводимость области локализации дислокаций объясняется способностью последних аккумулировать кислородные вакансии ( $V_O$ ), играющие главную роль в предлагаемых механизмах снижения [17] или переключения [12–14] сопротивления STO во внешнем электрическом поле. Считается, что увеличение концентрации  $V_O$  до значений порядка  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , будь то кристалл STO в целом или его часть („электрохимическая поляризация“ [17]), ведет к фазовому переходу типа диэлектрик–металл, сопровождающемуся резким ростом проводимости [18,19]. Естественно, что реализации подобного сценария можно ожидать и в случае роста числа  $V_O$  до указанных значений в некоторой локальной области вокруг ядра

дислокации. Еще один тип предполагаемых протяженных дефектов — колоннообразные кластеры кислородных вакансий [13], представляющие собой результат самоупорядочения на наноуровне локальных дефектов в STO. Отметим, что, как предполагается в литературе, подвижность кислородных вакансий в направлении оси протяженных дефектов существенно выше ее объемного значения.

Наличие металлизированных нанонитей в кристаллах STO было подтверждено в экспериментах с использованием токопроводящего кантилевера атомно-силового микроскопа [13]. На поверхности образца, испытавшего последовательно отжиг в восстановительной среде и процесс окисления в нормальных условиях, были обнаружены области размером в несколько нанометров, демонстрирующие существенно более высокую, чем объемная, проводимость. Также была подтверждена связь локализации высокопроводящих областей с местом выхода на поверхность кристалла дислокаций, хотя плотность первых оказалась выше плотности последних. Эти данные позволили авторам [13] сделать однозначный вывод о существовании в кристаллах STO трехмерной сети металлизированных нанонитей. Однако для того чтобы эта сеть проявила себя в электрических измерениях образца на макроуровне, в общем случае необходима ее активация с помощью внешних стимулов, в частности электрического поля. Облучение кристаллов STO с  $h\nu < E_g$  в наших экспериментах также можно рассматривать в качестве механизма активации изначально существующей в образце сети металлизированных нанонитей. Необходимость активации нанонитей объясняется тем фактом, что их подавляющая часть не выходит на поверхность образца. Это связано, в частности, с процессом окисления, протекающим в приповерхностном слое STO даже при непродолжительном пребывании образца на воздухе [13]. При этом из-за повышенной подвижности ионов кислорода вдоль оси дислокаций наиболее интенсивно процесс окисления должен протекать как раз в области выхода последних на поверхность. В случае кристаллов STO, обладающих проводимостью  $p$ -типа, по нашему мнению, имеется дополнительный фактор, способствующий образованию „электрических заглушек“ в месте выхода нанонитей на поверхность образца.

В кристаллах STO, например, ввиду наличия поверхностных уровней существует изгиб зон, ведущий к образованию поверхностного барьера. Его высота (точнее, величина диффузионного потенциала) в номинально нелегированных кристаллах STO составляет по данным работы [15] около 0.5–0.6 V. Ширина области пространственного заряда (ОПЗ) барьера определяется концентрацией отрицательно заряженных акцепторов, которая в нелегированном STO может достигать  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [20], что соответствует ширине ОПЗ  $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ . Электрическое поле барьера направлено внутрь образца, стимулируя дрейф положительно заряженных вакансий ( $V_0^+$  и  $V_0^{++}$ ) в том же направлении, т. е.

дополнительно способствует процессу окисления в приповерхностной области. Действительно, данные [15] указывают на наличие подобного слоя шириной  $\sim 10 \text{ nm}$ , связанного с формированием ОПЗ барьера. Важно, что по сравнению с классическими полупроводниками в STO установление дрейфодиффузионного равновесия в области барьера носит более сложный характер, поскольку здесь необходимо учитывать не только электронные, но и ионные потоки. При этом последние участвуют не только в процессах зарядовой компенсации, но и в структурной перестройке рассматриваемой области. Ясно, что и детальное описание процессов, происходящих в области выхода на поверхность STO металлизированных нанонитей, является непростой задачей. Поэтому для объяснения механизма эффекта СИПС будем руководствоваться тем экспериментально установленным фактом, что отрицательный потенциал поверхности кристалла STO ведет к активации отдельной металлизированной нанонити, а положительный — к электрическому запираанию последней, что трактуется [13] как результат притока/оттока заряженных вакансий кислорода к месту выхода нанонити на поверхность.

Как было обнаружено в настоящей работе, эффект СИПС в полной мере проявляется при энергиях фотонов, не превышающих ширины запрещенной зоны STO. Это означает, что фотогенерация электрон-дырочных пар не является необходимым элементом механизма СИПС. Впрочем, одновременная генерация электронов и дырок может осуществляться и за счет двухступенчатых переходов. В любом случае мы полагаем, что механизм оптической активации нанонитей в наших кристаллах требует фотовозбуждения свободных электронов в ОПЗ барьера и/или на расстоянии диффузионной длины от него. Затем дрейф фотовозбужденных электронов в поле барьера ведет к появлению отрицательного потенциала поверхности, который вполне может играть ту же роль, что и внешний потенциал в работе [13]. Величина возникающего фотонапряжения не может превысить значение диффузионного потенциала барьера (0.5–0.6 V), в то же время в [13] максимум используемого пилообразного напряжения достигал 5 V. Следует, однако, учесть, что в [13] активация нанонити завершалась примерно через 4.5 s, тогда как в наших экспериментах минимальное значение  $t_{\text{exp}}$  равнялось  $6 \cdot 10^2 \text{ s}$ .

Повторим, что представленное объяснение механизма СИПС весьма схематично и упрощено, поскольку в нем отсутствует учет конкретных характеристик поверхности. В то же время, как следует, например, из данных [15], формирование барьера на (100)-ориентированной поверхности STO в существенной степени зависит от ограничивающего ее атомарного слоя:  $\text{TiO}_2$  или  $\text{SrO}$ . Более того, значительный разброс исследовавшихся параметров поверхности наблюдался у различных образцов STO при наличии одного и того же ( $\text{TiO}_2$ ) ограничивающего слоя, что, по мнению авторов [15], свидетельствует о значительном влиянии особенностей локальной структуры и химического состава поверхности.

## 5. Обсуждение результатов

Прежде чем начать обсуждение полученных экспериментальных данных на основе приведенных выше модельных представлений, полезно их кратко обобщить. Во-первых, воздействие оптического облучения на дальнейшее поведение образца в приложенном электрическом поле, т.е. зависимость  $I = f(U)$ , определяется не только величиной экспозиции; очевидно, в значительной степени оно зависит от физического состояния поверхности освещаемого участка кристалла. Во-вторых, с определенной долей условности можно дифференцировать три степени (стадии) воздействия облучения на электрические характеристики кристалла.

1. Существенное снижение электрической прочности образца, выражающееся в форме электрического пробоя при  $U$ , лежащих в области  $10^2 - 10^3$  В. Пробой происходит сразу же по достижении некоторого порогового напряжения, не требуя выдержки образца в электрическом поле. Изменение сопротивления, возникающее в результате пробоя, носит необратимый характер.

2. Для второй стадии характерно появление на ВАХ области отрицательного дифференциального сопротивления, при этом ВАХ при последующих измерениях незначительно отличается от первоначальной и демонстрирует способность к дальнейшей эволюции.

3. Максимальная степень светового воздействия характеризуется значительным падением сопротивления, достигающим до пяти порядков в области  $U_{\text{ар}} \pm 5$  В, уже при первоначальном измерении ВАХ. В дальнейшем образец способен к переходу в конечное низкоомное состояние, сопровождающееся линеаризацией зависимости  $I = f(U)$ .

В-третьих, переход в конечное низкоомное состояние требует дополнительного приложения к образцу внешнего электрического поля (тока), причем в качестве последнего может выступать и собственная, генерируемая в образце эдс. Конкретные условия перехода в низкоомное состояние определяются, в том числе, электрической историей образца.

Результаты уже первых экспериментов, например измерения зависимости степени снижения сопротивления облученных областей от времени экспозиции, указывают на существенное влияние локальных свойств поверхности на эффект СИПС. В частности, об этом свидетельствует вид первоначальных ВАХ (рис. 3, а), форма которых напоминает ВАХ диода: наблюдаемая асимметрия ВАХ является следствием, во-первых, наличия запирающих поверхностных барьеров, а во-вторых, того, что при относительно небольших экспозициях активация нанонитей (прорастание в направлении поверхности) на одной из сторон образца существенно выше, чем на другой. В таком случае ток одной из ветвей ВАХ (положительной на рис. 3, а) практически совпадает с током обратномещенного барьера, испытывавшего в меньшей степени влияние облучения. Ток противоположной ветви

есть результат конкуренции дифференциального сопротивления указанного выше барьера при его прямом смещении и сопротивления сети нанонитей остальной части кристалла, включая приповерхностный слой.

Поведение  $A1$ ,  $A2$  и  $A4$  в области более высоких приложенных напряжений (рис. 4) также следует расценивать как проявление существующего различия свойств поверхности, влияющих на механизм СИПС. Более того, эти данные иллюстрируют реализацию в используемом образце кристалла STO трех перечисленных выше степеней воздействия облучения на его электрические характеристики, отличительные черты которых в рамках предлагаемой модели можно трактовать следующим образом.

Снижение электрической прочности образца можно приписать началу восстановления приповерхностного слоя, демонстрирующего минимум дефицита по кислороду [15]. В результате при приложении относительно небольших напряжений ( $\sim 10^2$  В) становится возможным электрической пробой слоя, по-видимому сопровождающийся внедрением в кристалл некоторого количества материала электрода (серебра), создающего постоянные проводящие мостики между нанонитями сети и поверхностью. Следует отметить, что, хотя ВАХ участков (например,  $A1$ ), испытывавших двойной пробой, линейна и весьма стабильна, значение сопротивления у них оказалось примерно на полтора порядка выше, чем сопротивление участков в конечном низкоомном состоянии. Появление области отрицательного дифференциального сопротивления, характеризующее, по нашему мнению, следующую стадию восстановления приповерхностного слоя, объясняется двойной инжекцией носителей заряда в область между электродом и окончаниями нанонитей, сблизившихся с поверхностью кристалла, но не вышедших на нее. Наконец, для последней стадии облучения характерен выход на поверхность определенной части нанонитей. При этом электрическая активация остальных облегчается настолько, что способна реализоваться уже на этапе первоначального измерения ВАХ участка. С подобной активацией связано, по-видимому, и существенное снижение сопротивления участка  $A14$ , наблюдавшееся после долговременной закоротки электродов, когда роль внешнего источника напряжения (тока) взяла на себя  $\varepsilon_A$ . Существование подобного электрического самовоздействия очень ярко иллюстрирует явление роста  $\varepsilon_A$  у  $A14$ , наблюдавшееся после включения последовательно с  $R_b$  входного сопротивления вольтметра  $V1$  (этап 6). Подключение последнего привело к изменению падения напряжения во внешней цепи, вызванного током  $j_A$ , генерируемым образцом. Это в свою очередь могло повлиять на параметры области генерации эдс (см. далее) и изменить величину  $j_A$ . Указанный сценарий возможен в том случае, если при используемых значениях  $R_b$  и входного сопротивления  $V1$  эдс следует рассматривать как источник тока. Последним объясняются и высокие значения  $\varepsilon_A$ , наблюдаемые в наших экспериментах.

Генерация в кристаллах STO эдс (хотя и существенно меньшей величины) ранее наблюдалась в работе [21], где ее появление связывают с электрохимическими процессами с участием ионов кислорода, протекающими на границе образца и металлического электрода. В нашем случае генерацию тока логично связать с процессом окисления серебряного электрода по схеме  $2Ag + O^{2-} \rightarrow Ag_2O + 2e$  (здесь  $e$  — заряд электрона). При этом поток ионов кислорода из объема кристалла в направлении электрода связан, по крайней мере частично, с их дрейфом в поле поверхностного барьера. Важным моментом является очевидное отличие условий наблюдения эдс в наших экспериментах от условий [21], поскольку в нашем случае указанный электрохимический процесс протекает на обоих контактах, и ток во внешней цепи в общем случае должен был бы стремиться к нулю. В этом случае наблюдение значительных по величине  $\varepsilon_A$  возможно лишь в случае существенной неэквивалентности контактов. В частности, подобное отличие может касаться сопротивления приповерхностных областей, что коррелирует с фактом значительного падения величины  $\varepsilon_A$  после симметризации ВАХ участка A14 (этап 3). Естественно,  $\varepsilon_A$  практически ненаблюдаема в наших экспериментах и после перехода участка в конечное низкоомное состояние (не только вследствие симметризации ВАХ, но и ввиду существенного снижения сопротивления приповерхностных областей кристалла).

Наличие эдс существенно влияет на форму ВАХ в широкой области приложенных напряжений, причем описать ее просто путем учета  $\varepsilon_A$  в качестве дополнительного источника напряжения (тока) не удастся. Причина кроется в предполагаемом нетрадиционном поведении проводимости системы металлизированных нанонитей в приповерхностной области STO, которая, по мнению авторов [21], представляет собой пример физической реализации так называемого „мемристора“ (memristor) [22,23]. Здесь снова следует обратиться к описанному выше эффекту самовоздействия, где рост  $j_A$  во внешней цепи вызван, скорее всего, ростом сопротивления (или разницы сопротивлений) контактов. При этом с математической точки зрения рост  $j_A$  оказывается пропорциональным интегралу от  $j_A(t)$ , т.е. показателем мемристорного поведения [23]. В этом же контексте можно рассматривать и описанную эволюцию проводимости A14. Собственно говоря, сама предложенная трактовка эффекта СИПС вполне вписывается в модель мемристора [23], поскольку напряжение, возникающее за счет фотогенерируемых электронов, приводит к изменению сопротивления в месте выхода нанонитей на поверхность, которое пропорционально интегралу от тока, связанного с неравновесной частью дрейфового потока кислородных вакансий.

В завершение обсуждения упомянем результаты работы [24], которые в определенной степени перекликаются с нашими. В этой работе фотоиндуцированное снижение сопротивления наблюдалось для области границы раздела, возникающей в гетероструктуре, формируемой при

нанесении на кристалл STO (выступающий в качестве подложки) эпитаксиальной пленки NdGaO<sub>3</sub>. К сожалению, в [24] не обсуждается возможный механизм наблюдаемого эффекта, поэтому сходство или различие между явлением фотоиндуцированного снижения сопротивления на границе раздела SrTiO<sub>3</sub>–полярный изолятор со структурой перовскита и на свободной поверхности кристаллах титаната стронция требует дальнейшего изучения.

## 6. Заключение

В настоящей работе экспериментально обнаружен эффект фотоиндуцированного падения сопротивления нелегированного кристалла SrTiO<sub>3</sub>, достигающий пяти порядков величины относительно исходного значения  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , после его освещения в течение  $10^3$ – $10^4$  s. Результатом последующего воздействия на области, подвергнутые облучению с максимальным временем экспозиции, относительно небольших электрических напряжений стало дальнейшее снижение их сопротивления, которое в конечном итоге упало практически на семь порядков. Исследование данного явления позволяет сделать следующие выводы.

1. Эффект фотоиндуцированного падения сопротивления проявляется как при комбинированном освещении импульсным неодимовым лазером и ксеноновой лампой, сопровождающемся генерацией электрон-дырочных пар, так и при облучении образца слабопоглощающим светом лампы, не способным индуцировать межзонные переходы в титанате стронция.

2. Основной особенностью первоначально измеряемых вольт-амперных характеристик облученных образцов является их хорошо выраженная асимметрия (дирекционность), что расценивается как проявление различия физических свойств разных областей поверхности кристалла, влияющих на механизм наблюдаемого эффекта.

3. Наблюдаемое разнообразие поведения облученных образцов в приложенном электрическом поле, а именно снижение их электрической прочности (электрической пробой), появление области отрицательного дифференциального сопротивления и, наконец, снижение сопротивления образца, указывает на ступенчатый характер оптического воздействия на электрические свойства кристалла.

4. Падение сопротивления облученных образцов сопровождается экспериментальным проявлением эдс, природа которой, по-видимому, связана с электрохимическими процессами, протекающими на границе кристалл–серебряный электрод.

5. Обнаруженный эффект фотоиндуцированного падения сопротивления образца кристалла SrTiO<sub>3</sub> может быть в принципе объяснен на основе имеющихся представлений о существовании в кристаллах титаната стронция сети металлизированных нанонитей, активация которых связана с электрохимической реакцией с



участием кислородных вакансий, протекающей в приповерхностной области кристалла.

## Список литературы

- [1] A. Branwood, R.H. Tredgold. Proc. Phys. Soc. **76**, 93 (1960).
- [2] G.A. Cox, R.H. Tredgold. Phys. Lett. **11**, 22 (1964).
- [3] G.A. Cox, R.H. Tredgold. Br. J. Appl. Phys. **16**, 427 (1965).
- [4] В.Ю. Кунин, А.Н. Цыкин, Н.А. Штурбина. ФТТ **11**, 749 (1969).
- [5] R. Waser, T. Baiatu, K. Hardt. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1645 (1990).
- [6] A. Beck, J.G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, D. Widmer. Appl. Phys. Lett. **77**, 139 (2000).
- [7] Y. Watanabe, J.G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck, S.J. Wind. Appl. Phys. Lett. **78**, 3738 (2001).
- [8] S. Karg, G.I. Meijer, D. Widmer, J.G. Bednorz. Appl. Phys. Lett. **89**, 072 106 (2006).
- [9] K. Szot, R. Dittmann, W. Speier, R. Waser. Phys. Status Solidi (RRL) **1**, R86 (2007).
- [10] D. Choi, D. Lee, H. Sim, M. Chang, H. Hwang. Appl. Phys. Lett. **88**, 082 904 (2006).
- [11] С.И. Шаблаев. Автореф. канд. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, АН СССР. Л. (1984). 17 с.
- [12] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, W. Beyer. Phys. Rev. Lett. **88**, 75 508 (2002).
- [13] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser. Nature Mater. **5**, 312 (2006).
- [14] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot. Adv. Mater. **21**, 2632 (2009).
- [15] R.A. De Souza, V. Metlenko, D. Park, T.E. Weirich. Phys. Rev. B **85**, 174 109 (2012).
- [16] R. Wang, Y. Zhu, S.M. Shapiro. Phys. Rev. Lett. **80**, 2370 (1998).
- [17] R. Waser, T. Baiatu, K.H. Hardt. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1663 (1990).
- [18] P. Calvani, M. Capizzi, F. Donato, S. Lupi, P. Magelli, D. Peschiaroli. Phys. Rev. B **47**, 8917 (1993).
- [19] M.L. Scullin, J. Ravichandran, C. Yu, M. Huijben, J. Seidel, A. Majumdar, R. Ramesh. Acta. Mater. **58**, 457 (2010).
- [20] X. Guo, Z. Zhang, W. Sigle, E. Wachsman, R. Waser. Appl. Phys. Lett. **87**, 162 105 (2005).
- [21] I. Valov, E. Linn, S. Tappertzhofen, S. Schmelzer, T. van der Hurk, F. Lentz, R. Waser. Nature Commun. **4**, 1771 (2013).
- [22] L.O. Chua. IEEE Trans. Circuit Theory **18**, 507 (1971).
- [23] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams. Nature **453**, 80 (2008).
- [24] U.S. di Uccio, C. Aruta, C. Cantoni, E.D. Gennaro, A. Gadaleta, A.R. Lupini, D. Maccariello, D. Marre, I. Pallecchi, D. Paparo, P. Perna, M. Riaz, F.M. Granozio. arXiv:1206.5083v1.