

## Фотоэлектрические свойства титаната стронция

© А.И. Дедык,<sup>1</sup> А.А. Семенов,<sup>1</sup> Ю.В. Павлова,<sup>1</sup> П.Ю. Белявский,<sup>1</sup>  
А.А. Никитин,<sup>1</sup> О.В. Пахомов,<sup>2</sup> И.Л. Мыльников<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики,  
197101 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: dedyk\_ai@mail.ru

(Поступило в Редакцию 30 сентября 2014 г.)

Представлены результаты исследования влияния освещения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах на диэлектрические свойства МДМ-структур на основе монокристаллического титаната стронция. Обнаружен устойчивый эффект возрастания емкости структур при воздействии света из области собственного поглощения как при низких температурах, так и при комнатной температуре. Обсуждаются возможные механизмы явления.

### Введение

Титанат стронция является предметом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований. Высокие значения диэлектрической проницаемости и ее сильная зависимость от температуры и электрического поля [1–3] приводят к необычным механизмам переноса зарядов [4–6]. Легированием и восстановлением можно регулировать электронные свойства  $\text{SrTiO}_3$  от диэлектрических до полупроводниковых, металлических и даже сверхпроводящих [7–9]. Имеются отдельные данные по фотоэлектрическим свойствам этого материала [10,11], однако влияние неравновесных носителей заряда на диэлектрические свойства  $\text{SrTiO}_3$  изучены мало.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования влияния облучения монокристаллического титаната стронция в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра на диэлектрическую нелинейность.

### Эксперимент

Исследования проводились на монокристаллах  $\text{SrTiO}_3$ , выращенных по методу Вернейля с ориентацией (110). Концентрация примесей составляла (wt.%): Fe — 0.005; Cr, Co, Ni, Al, Cd, Mg, Ba, Si — по 0.001; Mn, Pb — 0.0001. Исследуемые образцы вырезались из буль монокристаллов  $\text{SrTiO}_3$  в форме параллелепипедов с размерами  $5 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}^3$  и механически полировались по 14 классу. Полупрозрачные электроды из Ni и Au диаметром 2–4 мм при изготовлении плоскопараллельных структур наносились методом термического испарения в вакууме. Образцы помещались в оптический криостат, который заполнялся либо жидким гелием, либо жидким азотом. Измерения емкости (ВФХ) проводились на частоте 1 МГц. В качестве измерителя полного импеданса образцов на частоте 1 МГц использовался автоматический цифровой мост E7-12, относительная погрешность измерения емкости которого составляла 0.02%.

Амплитуда измерительного поля для моста составляла  $2.5 \text{ V/cm}$ , напряжение смещения изменялось в диапазоне  $U = \pm 1000 \text{ V}$ . Значения диэлектрической проницаемости образцов при  $U = 0$  в отсутствие освещения составляли:  $\epsilon(4.2 \text{ K}) = 12\,000\text{--}15\,000$ ;  $\epsilon(78 \text{ K}) = 3000\text{--}4000$ ;  $\epsilon(300 \text{ K}) = 150\text{--}300$ . Облучение проводилось квазимонохроматическим светом в УФ и видимом диапазонах. Предварительно были измерены спектры пропускания образцов  $\text{SrTiO}_3$  в диапазоне 220–1000 нм, которые показали, что длины волн  $\lambda < 380 \text{ nm}$  ( $3.27 \text{ eV}$ ) соответствуют ширине запрещенной зоны титаната стронция, которая по данным [12] составляет  $3.25 \text{ eV}$  при  $T = 300 \text{ K}$  и  $3.29 \text{ eV}$  при  $T = 78 \text{ K}$ .

### Результаты и их обсуждение

При исследовании влияния освещения на ВФХ обнаружен фотодиэлектрический эффект в титанате стронция, который заключается в изменении емкости структуры  $\text{Me/SrTiO}_3/\text{Me}$  (МДМ-структуры) под действием света. Эффект наблюдался как для структур  $\text{Ni/SrTiO}_3/\text{Ni}$ , так и для структур  $\text{Au/SrTiO}_3/\text{Au}$ .

Рис. 1 иллюстрирует влияние неравновесных носителей, созданных освещением, на диэлектрический гистерезис и на нелинейные свойства исследованных МДМ-структур. Кривая  $I$  снята в отсутствие освещения и характеризовалась гистерезисом, типичным для МДМ-структур из титаната стронция при  $T = 4.2 \text{ K}$ . Кривая 2 получена после воздействия на образец света с длиной волны  $\lambda = 372 \text{ nm}$ . В результате освещения УФ гистерезис разрушался и возрастала крутизна зависимости  $C(U)$  на начальном участке. Максимальное увеличение емкости под действием освещения для различных образцов составляло 15–30% от начального значения темновой емкости  $C_0$ . После воздействия напряжения смещения значение  $C(0)$  возвращалось к тому же, которое демонстрировала ВФХ до воздействия света (кривая  $I$ ). Исследования, выполненные на тех же образцах при  $T = 78 \text{ K}$

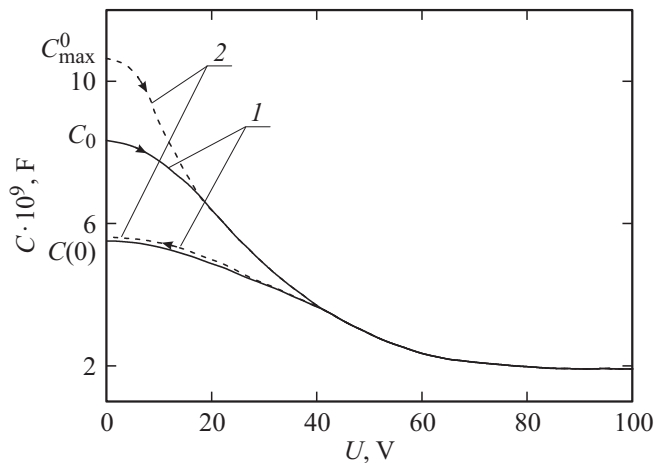


Рис. 1. ВФХ-структур Ni/SrTiO<sub>3</sub>/Ni при 4.2 К: кривая 1 — до освещения, 2 — после освещения УФ ( $\lambda = 372$  nm).

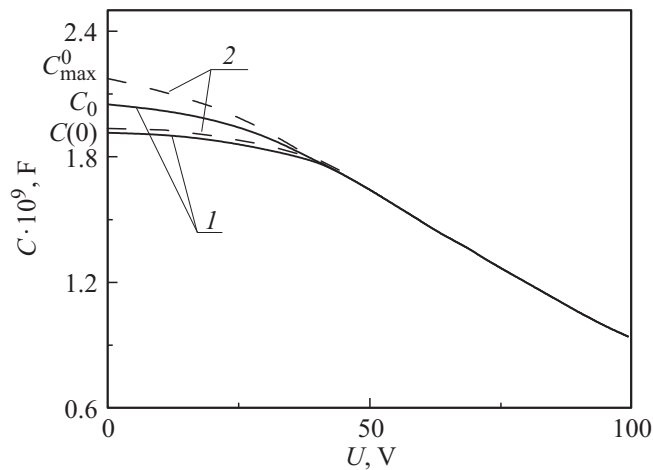


Рис. 2. ВФХ-структур Ni/SrTiO<sub>3</sub>/Ni при 78 К: кривая 1 — до освещения, 2 — после освещения УФ.

(рис. 2), показали, что фотодиэлектрический эффект при этой температуре также наблюдается, однако выражен слабее во столько же раз, во сколько раз при 78 К уменьшается нелинейность SrTiO<sub>3</sub> (см. рис. 1, 2). При комнатной температуре нелинейные свойства титаната стронция выражены очень слабо и соответственно максимальное возрастание емкости под действием освещения составляло 0.3% (рис. 3).

Эффект увеличения емкости и разрушения гистерезиса наблюдался в УФ-области спектра в диапазоне длин волн  $\lambda = 290\text{--}436$  nm. Величина эффекта во всем диапазоне длин волн при  $\lambda < 436$  nm была одинаковой. Отличие заключалось в скорости возрастания емкости при воздействии облучения.

На рис. 4 представлены временные зависимости емкости исследованных образцов при 4.2 К, в отсутствие постоянного напряжения смещения при облучении светом с длиной волны  $\lambda = 436$  nm и различной интенсивностью. Кривые 1–4 получены при облучении светом

с интенсивностями ( $\text{W}/\text{m}^2$ ):  $P_1 = 1.04$ ;  $P_2 = 1.0 \cdot 10^{-1}$ ;  $P_3 = 5 \cdot 10^{-2}$ ;  $P_4 = 2.7 \cdot 10^{-2}$ . Аналогичные кривые были получены при облучении светом с более короткими длинами волн. Момент времени  $t_1$  соответствует включению, а момент времени  $t_2$  — выключению света. После освещения темновое значение емкости  $C_0$  увеличивалось на 30%. Выключение света ( $t > t_2$ ) практически не изменяло значение возросшей при освещении емкости  $C_0^{\text{max}}$ . Это возросшее значение емкости сохранялось в течение суток и более без изменений.

Тангенс угла диэлектрических потерь до освещения для большинства образцов составлял  $\tan \delta = 10^{-3}$ , при освещении потери возрастали до  $\tan \delta = 10^{-1}$ , при выключении света тангенс дельта снижался до первоначального уровня.

При  $T = 4.2$  К проводились также измерения фотопроводимости и фототоков короткого замыкания. Максимумы на спектральной зависимости изменения емкости

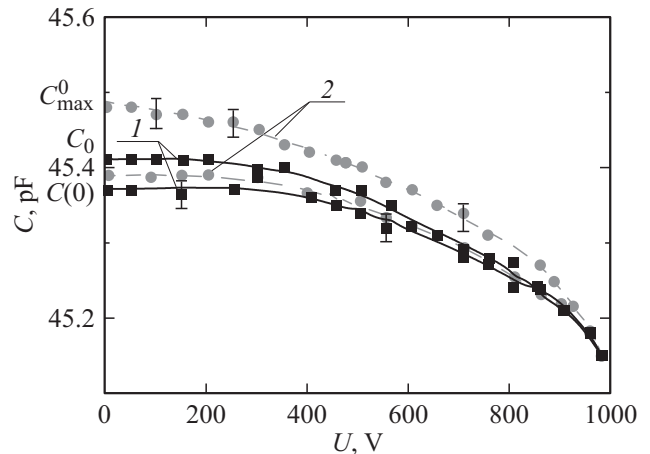


Рис. 3. ВФХ-структур Ni/SrTiO<sub>3</sub>/Ni при 300 К: кривая 1 — до освещения, 2 — после освещения УФ.

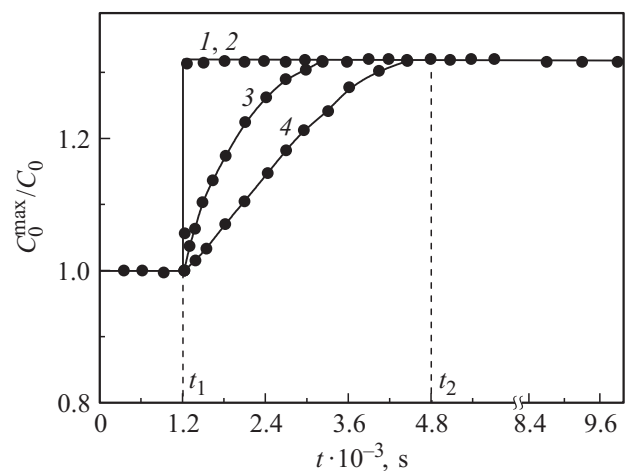


Рис. 4. Временные зависимости емкости исследованных образцов при 4.2 К при облучении светом ( $\lambda = 436$  nm) с различной интенсивностью ( $\text{W}/\text{m}^2$ ): 1 — 1.04; 2 —  $1.0 \cdot 10^{-1}$ ; 3 —  $5 \cdot 10^{-2}$ ; 4 —  $2.7 \cdot 10^{-2}$ .

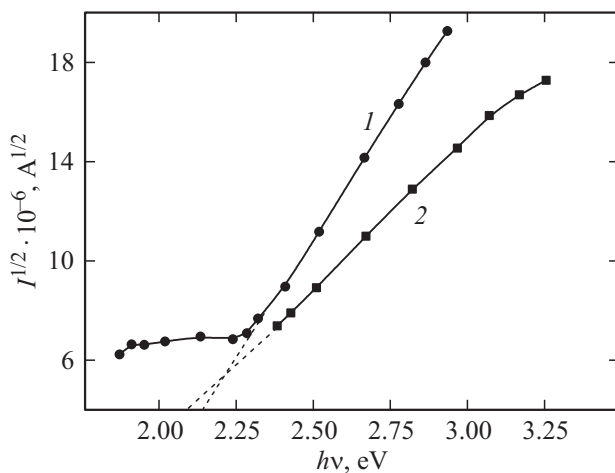


Рис. 5. Фототоки короткого замыкания при 4.2 К для структур с различными электродами: 1 — электроды из Au, 2 — электроды из Ni.

и на спектральной зависимости фотопроводимости совпадали и наблюдались при  $\lambda = 372$  nm ( $h\nu = 3.32$  eV). Образцы освещались через полупрозрачные электроды. На зависимостях фототоков короткого замыкания  $(I_{sc})^{1/2}$  от энергии фотонов  $h\nu$  (рис. 5) наблюдались линейные участки, свидетельствующие о наличии барьера [10]. Высота барьера для исследованных образцов составляла  $\sim 2$  eV. Значения диэлектрической проницаемости образцов при  $U = 0$  в отсутствие освещения сохранялись независимо от использования в качестве электродов Ni или Au. По-видимому, наличие барьера определяется поверхностными состояниями либо существованием заряженных областей вблизи поверхности кристалла.

Наличие фототока короткого замыкания позволяет сделать вывод о существовании в образцах, несмотря на параэлектрическое состояние SrTiO<sub>3</sub>, внутреннего поля, в котором происходит дрейф неравновесных носителей заряда в объеме кристалла. Причиной, вызывающей внутреннее поле, может являться заряд, возникающий на границе раздела с металлом. Оценка внутреннего поля для исследованных образцов дает значение  $\sim 10^4$  V/m.

Фотодиэлектрический эффект (ФДЭ) в титанате барьера [13] связывают с наличием доменов в сегнетоэлектрике, тогда как SrTiO<sub>3</sub> является параэлектриком. ФДЭ в ZnO, ZnS, CdS [10] связывают с тем, что в результате возникновения фотопроводимости в некоторых частях неоднородных образцов уменьшается эффективное расстояние между пластинами конденсатора, что увеличивает емкость и эквивалентно увеличению диэлектрической проницаемости. В нашем случае нельзя объяснить ФДЭ возросшей проводимостью локальных областей, так как с ростом интенсивности света: 1) фототок линейно возрастал, а изменения  $C_0$  при увеличении интенсивности света достигали насыщения (см. рис. 4); 2) изменения  $C_0$ , которые произошли под

действием освещения, сохранялись и после длительного пребывания образцов в темноте (см. рис. 4).

Последнее обстоятельство, а именно длительное сохранение возросшего значения  $C_0^{\max}$ , коррелирует с обнаруженной недавно устойчивой фотопроводимостью в слабо восстановленных монокристаллах титаната стронция при комнатной температуре [14], которая после освещения УФ-излучением сохранялась в темноте в течение нескольких суток. В [14] авторы показали, что устойчивая фотопроводимость в титанате стронция определяется наличием вакансий титана и кислорода и комплексов этих вакансий. В случае ФДЭ эти дефекты могут приводить к образованию в возбужденном образце большого числа поляризованных центров, которые представляют собой ловушки со слабо связанными электронами, что приводит к действительному изменению диэлектрической проницаемости вещества.

## Заключение

Таким образом, в плоскопараллельных конденсаторных структурах на основе монокристаллического титаната стронция обнаружен фотодиэлектрический эффект, который заключается в возрастании емкости под действием облучения в УФ-диапазоне. Возрастание емкости на 30% от темнового значения емкости наблюдается при  $T = 4.2$  К, т.е. при той температуре, при которой в материале наблюдается наибольшая нелинейность в электрическом поле. Несмотря на параэлектрическое состояние титаната стронция при температуре жидкого гелия, в структурах на основе SrTiO<sub>3</sub> существуют внутринние поля дефектов, которые приводят к диэлектрическому гистерезису и к дрейфу неравновесных носителей заряда в объеме кристалла.

На основании обнаруженного ФДЭ могут быть построены методики изучения релаксационных процессов в нелинейных диэлектриках, и реализованы способы бесконтактного управления параметрами активных элементов на их основе.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 13-02-12414\_офи\_м2, 14-02-00496\_а, 14-02-91058\_мол\_а, грантом Российского научного фонда № 14-12-01296, грантом президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ № НШ-4109.2014.2, грантом государственной финансовой поддержки ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01), а также госзаданиями Минобрнауки РФ.

## Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [2] Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. О.Г. Вендика. М.: Сов. радио, 1979. 272 с.

- [3] *Hemberger J., Lunkenheimer P., Viana R., Boehmer R., Loidl A.* // *Phys. Rev. B* 1995. Vol. 52. P. 13 159–13 162.
- [4] *Дедык А.И., Прудан А.М., Тер-Мартirosян Л.Т.* // *ФГТ*. 1985. Т. 27. Вып. 6. С. 1615–1619.
- [5] *Spinelli A., Torija M.A., Liu C., Jan C., Leighton C.* // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 155 110-1–155 110-14.
- [6] *Son J., Moetakef P., Jalan B., Bierwagen O., Wright N.J., Engel-Herbert R., Stemmer S.* // *Nat. Mater.* 2010. Vol. 9. P. 482–484.
- [7] *Schooley J.F., Hosler W.R., Cohen M.L.* // *Phys. Rev. Lett.* 1964. Vol. 12. N 17. P. 474–475.
- [8] *Frederikse H.P.R., Thurber W.R., Hosler W.R.* // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 134. P. A442–A445.
- [9] *Tufte O.N., Chapman P.W.* // *Phys. Rev.* 1967. Vol. 155. P. 796–802.
- [10] *Фридкин В.М.* Сегнетоэлектрики–полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.
- [11] *Козырев А.Б., Алтынников А.Г., Гагарин А.Г., Гайдюков М.М.* // *Письма в ЖТФ*. 2011. Т. 37. Вып. 12. С. 1–6.
- [12] *Van Benthem K., Elsässer C., French R.H.* // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90. P. 6156–6164.
- [13] *Раевский И.П., Боков А.А., Попов Ю.М.* и др. // В кн.: Кристаллизация и свойства кристаллов: Межвуз. Сб. Новочеркасск. 1979. Вып. 6. С. 73–78.
- [14] *Tarun Marianne C., Selim Farida A., Matthew D. McCluskey* // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Vol. 111. P. 187 403-1–187 403-5.