

04,13

Эффект нестационарной проводимости высокоомного кристалла SrTiO_3 , содержащего сеть проводящих нанонитей

© 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 4 апреля 2016 г.)

Проводимость высокоомного кристалла SrTiO_3 , обусловленная присутствием в объеме образца проводящих нанонитей, демонстрирует нестационарное поведение, что, в частности, выражается в длительном снижении тока при фиксированном значении приложенного напряжения. Данный процесс, как и восстановление исходной проводимости, характеризуется широким спектром времен от десятков секунд до десятка дней. Установлено, что падение тока связано с изменением проводимости в области обратномещенного контакта, обусловленным, скорее всего, ростом высоты/ширины поверхностного барьера. Модуляция энергетического профиля барьера может иметь разнонаправленный характер в зависимости от знака заряда, формируемого при участии поверхностных состояний на границе раздела электрод–кристалл. Полученные результаты позволяют прояснить механизм переноса заряда в локальных регионах контакта, где металлизированные нанонити достаточно глубоко проникают внутрь обедненного слоя барьера.

Проводимость номинально нелегированных высокоомных кристаллов SrTiO_3 (STO), подвергнутых оптическому облучению [1–3], предполагает присутствие в диэлектрической матрице образца сети проводящих нанонитей [4–7]. Исследования показали, что облученные участки кристалла подобно низкоомным образцам STO (например, легированным ниобием) демонстрируют зависимость сопротивления от электрической предыстории. Это выражается, в частности, в появлении петель гистерезиса тока на вольт-амперных характеристиках (ВАХ) образцов. В том случае, когда обратная кривая проходит ниже кривой, измеренной в прямом направлении, фиксация приложенного напряжения сопровождается долговременным снижением протекающего через образец тока. Проявление данного эффекта в высокоомных образцах $\text{SrTiO}_3:\text{Ni}$ (керамика, кристаллы, пленки) впервые описано в [8], позднее в работах [9–16] использовались относительно низкоомные образцы $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ с электронным типом проводимости. Аналогичное изменение тока утечки подробно исследовалось в высокоомных пленках сегнетоэлектриков [17–20], перспективных с точки зрения использования в устройствах интегральной памяти. В большинстве моделей, предложенных для объяснения механизма снижения тока, определяющая роль отводится росту сопротивления границы раздела электрод–пленка вследствие модуляции энергетического профиля барьера контакта.

В отличие от предыдущих исследований в настоящей работе эффект нестационарной проводимости наблюдался в образце нелегированного высокоомного кристалла STO, обладающего (объемной) дырочной проводимостью. Электрические измерения проводились в локальных участках кристалла, продемонстрировавших значительное падение сопротивления в результате комбинированного светового воздействия [1]. Установлено, что снижение тока исследуемых участков обусловле-

но ростом сопротивления контакта, на который подан запертый (положительный) потенциал, несмотря на одновременный рост проводимости прямомещенного контакта. Сравнение полученных результатов с литературными данными позволяет связать указанные изменения сопротивления с модуляцией потенциального профиля барьера контакта вследствие формирования положительного (отрицательного) заряда на поверхностных состояниях в области промежуточного слоя на поверхности кристалла. В нашем случае природа указанного слоя носит в целом случайный характер, но очевидно в определенной степени связана с условиями приготовления образца.

Для исследования нестационарной проводимости были выбраны два участка (A12 и A18) кристалла STO (S1) [1], продемонстрировавших ранее фотоиндуцированное падение сопротивления в результате их комбинированного облучения. Выбор участков был продиктован различием их ВАХ (рис. 1). При нелинейном характере проводимости участков форма ВАХ в случае A12 напоминает диодную, тогда как A18 демонстрирует относительную симметрию ВАХ. Униполярная проводимость (наблюдаемая для большинства облученных участков S1) очевидно обусловлена выпрямляющими свойствами одного из контактов, при этом диодное поведение второго контакта выражено существенно слабее. В целом, поведение участка A12 в электрическом поле определяется свойствами обоих контактов, однако величина тока на отдельных участках ВАХ может практически целиком зависеть от одного из них. Так, начальный ход прямой ветви (см. вставку на рис. 1) отвечает поведению стандартного диода Шоттки, а наблюдаемое отклонение от линейной зависимости обусловлено ростом относительной доли общего напряжения V , падающей на обратномещенном барьере второго контакта.

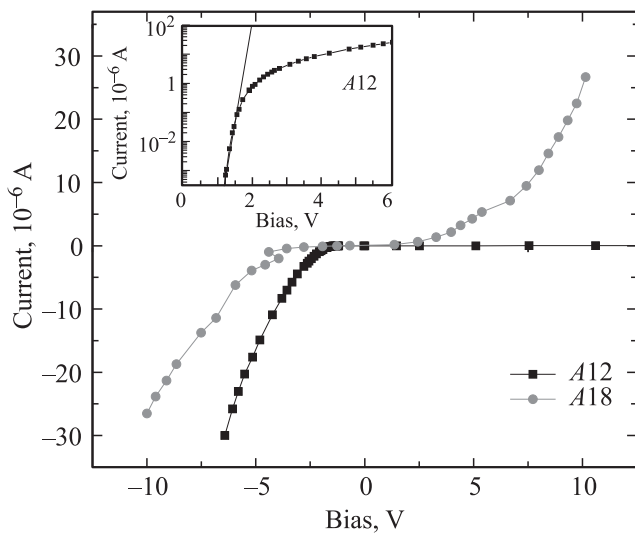


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики участков A12 и A18 кристалла SrTiO₃, исследуемых в настоящей работе. Полярность приложенного электрического напряжения привязана к геометрии измерения диодоподобной характеристики участка A12. На вставке в полулогарифмическом масштабе показана прямая ветвь ВАХ A12.

Симметрия ВАХ участка A18 отражает близость характеристик его контактов, причем в целом ход каждой из ветвей должен определяться поведением обратносмещенного (при данной полярности V) контакта. Однако закономерен вопрос, почему ветви ВАХ участка A18 напоминают „мягкие“ обратные характеристики традиционных диодов Шоттки [21]. Одна из причин подобных ВАХ — наличие заметного промежуточного диэлектрического слоя на поверхности полупроводника. Не исключая подобное объяснение, выскажем предположение, что в нашем случае возможно также проявление размерного эффекта [22–24], способного существенно облегчить процесс туннельного прохождения дырок (электронов) через барьер.

Динамику снижения протекающего через участки A12 и A18 тока I начиная со второй секунды после подачи на них напряжения иллюстрируют кривые, представленные на рис. 2. Процессы, происходящие на более ранней стадии, заслуживают проведения отдельного исследования с использованием других экспериментальных средств. Отметим лишь, что абсолютная величина падения тока в течение первых секунд составляет около половины его общего снижения за время наблюдения $\sim 10^4$ s. В наших экспериментах величина падающего на образце напряжения не превышала 35 V, а средняя плотность протекающего тока составляла $\sim 10^2$ A · m⁻² (последняя величина более чем на порядок превышает максимальную плотность тока при измерении ВАХ участков).

Как следует из приведенных на рис. 2 данных, динамика падения тока участка A12 хорошо укладывается в рамки зависимости $I(t) \sim t^{-n}$ (закон Кюри–фон Швейдлера)

при значении $n = 0.1$. В целом, указанная зависимость прослеживается и для участка A18 в случае отрицательной полярности V , при этом среднее значение параметра n почти в 2 раза выше: ~ 0.19 . Укажем на более низкий наклон кривых на начальном участке падения тока (в пределах 10^2 s). Динамика снижения тока, протекающего через A18 при положительном значении V , носит более сложный характер. Так, начальная стадия падения (в пределах ~ 500 s) также подчиняется степенному закону с $n \approx 0.1$. Далее на фоне общего увеличения скорости снижения наблюдаются области заметного роста и последующего падения тока в течение промежутков времени, доходящих до десятка минут (подобные выбросы тока, хотя и не столь ярко выраженные, наблюдаются для A18 и в случае отрицательной полярности напряжения). Анализируя ход указанной кривой в целом, можно предположить, что динамика снижения тока включает два участка, укладывающиеся в рамки степенной зависимости. Параметры первого участка указаны выше, второй начинается примерно после 10^3 s, и его наклон без учета выбросов тока близок к наклону кривой, наблюдаемой для случая отрицательной полярности V .

Для выяснения механизма снижения тока важным является вопрос восстановления исходной проводимости образца, а также оценка требуемого для этого времени. Ответ на этот вопрос был получен в ходе ряда экспериментов, первый из которых включал кратковременное измерение падения тока примерно через 400 s после окончания процесса его длительного снижения. Данные этих измерений также приведены на рис. 2. Видно, что за указанный промежуток времени произошло некоторое восстановление проводимости участков: в наибольшей

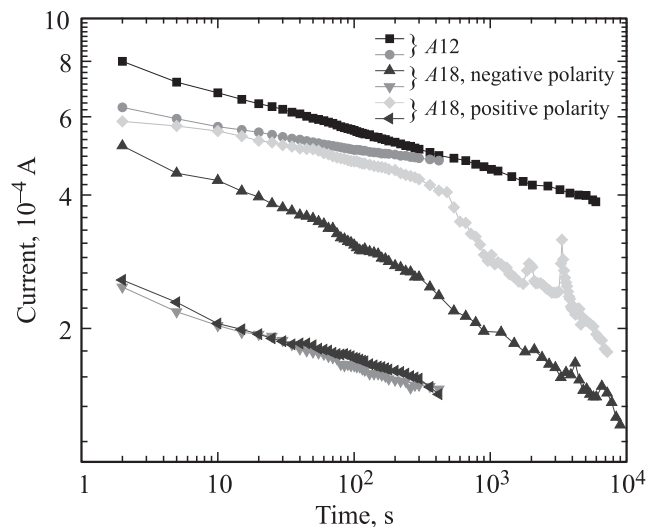


Рис. 2. Иллюстрация процесса длительного снижения тока, наблюдаемого при прямом смещении участка A12 и при противоположных полярностях приложенного напряжения в случае участка A18. Также показаны кривые снижения тока, измеренные примерно через 400 s после окончания экспериментов.

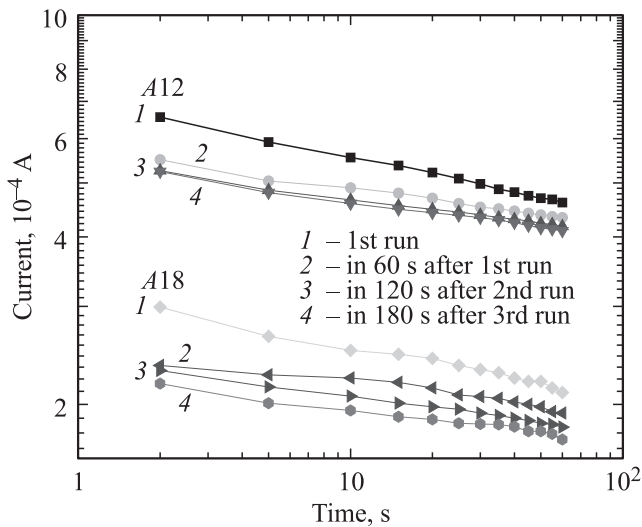


Рис. 3. Результаты экспериментов, включавших чередование временных интервалов (60 s) подачи напряжения на образец и его отключения в течение промежутков времени, последовательно возрастающих по длительности от 60 до 180 s.

степени для A12 и минимальное в случае положительно-смещенного A18. Интересным является заметное уменьшение скорости снижения тока, выражающееся в двукратном сокращении величины n до 0.05 и 0.1 для A12 и A18 соответственно.

Следующий тип экспериментов включал измерение тока участка на временном интервале 60 s, чередующееся с отключением напряжения в течение промежутков времени (Δt), последовательно возрастающих по длительности от 60 до 180 s. Анализируя результаты этих экспериментов, представленные на рис. 3, отметим два момента: во-первых, указанные промежутки времени явно недостаточны для полного восстановления исходной проводимости и, во-вторых, кривая снижения тока для A12 в случае $\Delta t = 180$ s практически совпадает с предыдущей кривой, измеренной через 120 s. На основании этих фактов можно сделать вывод, что эффект снижения проводимости в течение первых секунд не только значителен по величине, но и носит существенно более долговременный характер. Снижение проводимости, возникающее на последующем этапе падения тока, требует для своего восстановления времени порядка 10^2 s, по крайней мере в случае участка A12 (последнее коррелирует с данными рис. 2).

Наконец, интересная информация о процессе восстановления проводимости была получена при изучении влияния долговременного протекания тока на электрическое поведение исследуемых участков. На рис. 4 приведены кривые прямой ветви ВАХ участка A12, измеренные до и сразу же по окончании двухчасового снижения тока, а также по прошествии 4 и 10 суток после него. Видно, что процесс полного восстановления проводимости участка A12 оказывается незавершенным даже за максимальный срок в 10 суток.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что динамика восстановления первоначальной проводимости характеризуется широким спектром времен, лежащих в диапазоне от сотен секунд (вероятно и ниже) до десятка суток. При этом следует отметить, что полного восстановления начальной проводимости не наблюдалось в течение срока, исчисляемого месяцами. Более того, имеет место некий кумулятивный эффект, выражающийся в накоплении необратимых изменений проводимости по мере проведения каждого последующего эксперимента по длительному протеканию тока через образец.

Кривые, представленные на рис. 4, демонстрируют рост сопротивления лишь для напряжений, превышающих 1.7 V, т.е. в области постепенно нарастающего вклада в общее сопротивление участка A12 обратносмещенного контакта. На начальном участке ВАХ A12, где преобладающую роль играет сопротивление прямого смещенного контакта, ситуация выглядит противоположным образом. Это означает, что снижение тока обусловлено ростом сопротивления положительно-смещенного контакта, в то время как отрицательный потенциал, наоборот, стимулирует снижение сопротивления. Для кривых 1 и 2 на рис. 4 максимальная разница напряжений, отвечающих одному и тому же значению тока в области 10^{-10} – 10^{-9} A, составляет около 0.75 V. Подобное значение трудно объяснить, если предположить, что рост проводимости вызван просто снижением высоты барьера при сохранении термоэмиссионного механизма прохождения тока. Скорее всего, основное значение имеет возросшая вероятность туннельного прохождения электронов сквозь барьер. В пользу последнего сви-

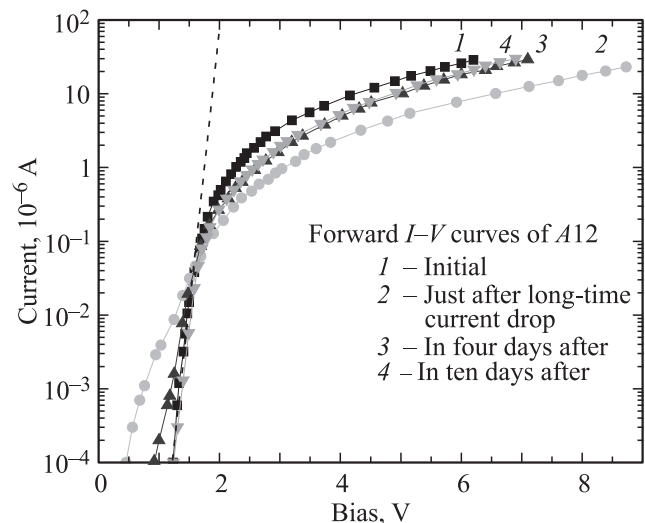


Рис. 4. Результаты измерений прямой ветви диодной характеристики участка A12, проведенных до начала эксперимента, включавшего наблюдение снижения тока в течение примерно двух часов, сразу же по его окончании, а также через 4 и 10 дней. Штриховой линией обозначена линейная зависимость начального участка исходной ВАХ.

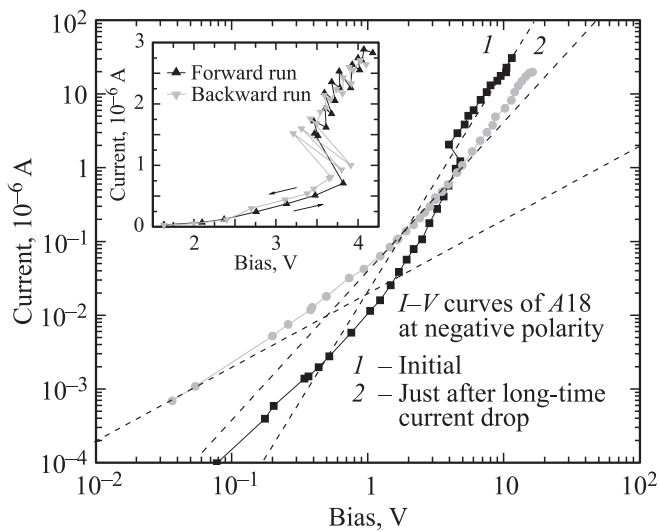


Рис. 5. Отрицательная ветвь ВАХ участка A18, измеренная до начала процесса снижения тока, протекавшего через образец при той же полярности приложенного напряжения в течение примерно двух часов, и сразу же по его окончании. Штриховые линии обозначают линейную (омическую), квадратичную и кубическую зависимости I от V . На вставке представлены результаты детальных измерений области отрицательного дифференциального сопротивления (демонстрируемой исходной ВАХ для A18), проведенных после относительно полного восстановления проводимости участка.

детельствует и снижение наклона начального участка кривых 2 и 3, что может указывать на увеличение коэффициента идеальности, обусловленное ростом туннельной составляющей тока. Таким образом, в области контакта, демонстрирующего хорошо выраженное диодное поведение, ток контролируется сопротивлением барьера Шоттки. Однако в случае контактов с „мягкой“ обратной характеристикой типа ВАХ участка A18 ситуация несколько иная.

На рис. 5 показана отрицательная ветвь ВАХ участка A18, измеренная до и после процесса почти двухчасового падения тока, происшедшего при отрицательной же полярности приложенного напряжения (при этом положительная ветвь претерпела относительно небольшие изменения, выражающиеся в увеличении проводимости в пределах 5% при $V > 5$ V). Видно, что исходная ВАХ включает два участка с близкой к квадратичной зависимости тока от напряжения, разделенных областью отрицательного дифференциального сопротивления. На завершающем участке кривой 1 наблюдается переход к кубической зависимости $I(V) \sim V^3$. Подобная форма ВАХ характерна для режима тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) в условиях двойной инжекции. Однако здесь следует вспомнить о вкладе в общее сопротивление участка второго (прямосмещенного) контакта. Обратившись к кривой 2 на рис. 5, видим, что на фоне роста сопротивления в области $V > 5$ V на начальном участке наблюдается его сниже-

ние. Последнее подобно случаю A12 связано с падением сопротивления второго (прямосмещенного) контакта. Поэтому в указанной области напряжений поведение обратносмещенного контакта лучше отражает кривая 2. В сравнении с исходной ВАХ дальнейший ход кривой 2 демонстрирует важное качественное отличие, заключающееся в отсутствии области отрицательного сопротивления. Это заставляет нас обратиться к ранее высказанному предположению [3], что данная особенность ВАХ связана с крупномасштабной неоднородностью контакта и объясняется переключением сопротивления в некоторой его части. По мере возвращения проводимости участка A18 в исходное состояние наблюдается восстановление и области отрицательного сопротивления. Это позволило нам провести более детальные измерения данного участка ВАХ, включающие прямой и обратный проход в ограниченной области напряжений (см. вставку на рис. 5). Как видно, отрицательное сопротивление проявляется при проходе в обоих направлениях, что было бы невозможным в случае эффекта переключения сопротивления. Отметим также характерные для S-образной ВАХ флуктуации тока [25], заметному проявлению которых способствует используемая схема измерений [1].

Таким образом, поведение обсуждаемой ВАХ участка A18 действительно объясняется реализацией режима ТОПЗ обратносмещенного контакта при одновременной инжекции дырок и электронов. Последнее, очевидно, способны обеспечить только те из металлизированных нанонитей, которые проникли достаточно глубоко в область обедненного слоя барьера. В наших экспериментах напряженность электрического поля в зазоре ~ 100 nm между окончанием указанных нанонитей и поверхностью кристалла превышает 10^8 V \cdot m⁻¹. Подобные поля вполне способны не только существенно повысить вероятность туннельного прохождения сквозь барьер для дырок, но и обеспечить инжекцию электронов из нанонити. Кроме того, как уже упоминалось выше, нельзя исключить и проявления размерного эффекта [22–24]. Учитывая изложенное выше, отсутствие области отрицательного сопротивления на кривой 2 (рис. 5) естественно связать с понижением уровня инжекции дырок, что способно повлиять на тонкие процессы компенсации в электрон-дырочной плазме, существующей в режиме ТОПЗ при биполярной инжекции. Таким образом, ток участка A18 (по крайней мере при данной полярности V) контролируется, с одной стороны, процессом переноса заряда в области указанного зазора, а с другой — условиями инжекции дырок со стороны контакта. Наблюдение режима ТОПЗ в исследуемом кристалле еще раз подчеркивает ту особую роль, которую играет глубина проникновения нанонити в обедненный слой барьера, а также характер статистического распределения нитей в отношении величины зазора [3].

Из результатов представленного анализа ВАХ участков A12 и A18 следует, что причиной падения (роста) тока является снижение (повышение) вероятности туннельного прохождения для дырок (электронов), обуслов-

ленное модуляцией энергетического профиля барьера контакта, т. е. изменение его высоты и ширины. В нашем случае модуляция барьера, скорее всего, связана с влиянием заряда, формируемого на поверхностных уровнях [26]. Данный механизм обсуждается в ряде недавно опубликованных работ [15,16,27] для случая кристаллов STO, легированных ниобием. Однако если в [15,16] эффект падения тока наблюдался для прямосмещенного контакта (аналогично случаю диода Al–Ge [26]), то в [27] он проявился при обратном смещении. В рамках обсуждаемой модели данное различие означает более эффективную связь поверхностных уровней с объемом кристалла в первом случае и с металлическим электродом во втором. Следовательно, в наших образцах, по-видимому, также реализуется последний сценарий, т. е. при обратном смещении контакта изменение заполнения поверхностных уровней приводит к формированию на них положительного заряда. Происхождение поверхностных состояний в нашем кристалле STO с большой вероятностью связано с существованием на поверхности некоторого слоя, отличающегося от объема более высокой дефектностью, наличием различных включений, а также, возможно, стехиометрией, как предполагается в [15,16,27]. Как известно, поверхностные состояния отличаются широким энергетическим спектром и диапазоном сечений захвата электронов (дырок), включая и так называемые „медленные“ уровни, плохо обменивающиеся носителями заряда с объемом кристалла и/или электродом. Скорее всего, именно этим и объясняется широкий спектр времен, характеризующий процесс снижения тока (а также степенной характер наблюдаемой временной зависимости $I(t)$) и восстановления исходной проводимости.

Таким образом, исследование нестационарной проводимости высокоомного кристалла SrTiO₃, содержащего объемную сеть металлизированных нанонитей показало, что снижение тока при фиксированном значении приложенного напряжения, как и восстановление исходной проводимости, характеризуется значительными временами, превышающими в последнем случае десять дней. Причиной снижения тока является рост сопротивления обратносмещенного контакта в результате увеличения высоты/ширины барьера, обусловленного влиянием положительного заряда поверхностных состояний. Знак заряда свидетельствует о более эффективном обмене поверхностных состояний электронами (дырками) с металлическим электродом, а не с объемом кристалла. Полученные экспериментальные данные позволяют утверждать, что в исследуемом образце кристалла SrTiO₃ наблюдается ток, ограниченный пространственным зарядом при двойной инжекции носителей заряда. Условия для данного режима реализуются в локальных областях кристалла, где нанонити достаточно глубокого проникают внутрь обедненного слоя обратносмещенного барьера, что обеспечивает высокое значение напряженности электрического поля в зазоре между окончанием нити и металлическим электродом.

Список литературы

- [1] С.И. Шаблаев, А.И. Грачев. ФТТ **56**, 655 (2014).
- [2] С.И. Шаблаев, А.И. Грачев. ФТТ **57**, 1479 (2015).
- [3] С.И. Шаблаев, А.И. Грачев. ФТТ **58**, 905 (2016).
- [4] K. Szot, W. Speier, R. Carius, U. Zastrow, W. Beyer. Phys. Rev. Lett. **88**, 75508 (2002).
- [5] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, R. Waser. Nature Mater. **5**, 312 (2006).
- [6] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot. Adv. Mater. **21**, 2632 (2009).
- [7] R. Muenstermann, T. Menke, R. Dittmann, R. Waser. Adv. Mater. **22**, 4819 (2010).
- [8] R. Waser, M. Klee. Integr. Ferroelectrics **2**, 257 (1992).
- [9] C. Ni, S.M. Guo, H.F. Tian, Y.G. Zhao, J.Q. Li. Appl. Phys. Lett. **91**, 183 502 (2007).
- [10] H.-J. Zhang, X.-P. Zhang, Y.-G. Zhao. Chin. Phys. Lett. **26**, 077303 (2009).
- [11] X.B. Yan, K. Li, J. Yin, Y.D. Xia, H.X. Guo, L. Chen, Z.G. Liu. Electrochem. Solid-State Lett. **13**, H87 (2010).
- [12] Z.B. Yan, J.-M. Liu. Sci. Rep. **3**, 2482 (2014).
- [13] D. Kan, Y. Shimakawa. Appl. Phys. Lett. **103**, 142910 (2013).
- [14] X.-B. Yin, Z.-H. Tan, X. Guo. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 134 (2015).
- [15] E. Mikheev, B.D. Hoskins, D.B. Strukov, S. Stemmer. Nature Commun. **5**, 3990 (2014).
- [16] E. Mikheev, J. Hwang, A.P. Kajdos, A.J. Hauser, S. Stemmer. Sci. Rep. **5**, 11079 (2015).
- [17] C. Sudhama, A.C. Campbell, P.D. Maniar, R.E. Jones, R. Moazzami, C.J. Mogab, J.C. Lee. J. Appl. Phys. **75**, 1014 (1994).
- [18] S.-G. Yoon, A.I. Kingon, S.-H. Kim. J. Appl. Phys. **88**, 6690 (2000).
- [19] B. Nagaraj, S. Aggarwal, R. Ramesh. J. Appl. Phys. **90**, 375 (2001).
- [20] I. Stolichnov, A. Tagantsev. J. Appl. Phys. **84**, 3216 (1998).
- [21] Э.Х. Родерик. Контакты металл–полупроводник. Радио и связь, М. (1982). 208 с.
- [22] G.D.J. Smit, S. Rogge, T.M. Klapwijk. Appl. Phys. Lett. **81**, 3852 (2002).
- [23] J. Hou, S.S. Nonnenmann, W. Qin, D.A. Bonnell. Adv. Funct. Mater. **24**, 4113 (2014).
- [24] Y.B. Zhu, L.K. Ang. Sci. Rep. **5**, 9173 (2015).
- [25] B.K. Readly. Proc. Phys. Soc. **82**, 954 (1963).
- [26] A. Thanailakis, D.C. Northop. J. Phys. D **4**, 1776 (1971).
- [27] E.M. Bourim, Y. Kim, D.-W. Kim. ECS J. Solid State Sci. Technol. **3**, N95 (2014).