

ВЛИЯНИЕ ФОТОАКТИВНОЙ ЗАСВЕТКИ НА ИНДУЦИРОВАННОЕ ВНЕШНИМ ПОЛЕМ ИЗМЕНЕНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ В СИЛЬНО ПОЛЯРИЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ПРИМЕРЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

Н.Н.ЛЕБЕДЕВА, Г.М.ЭЙВАЗОВА, В.И.ОРБУХ

*Бакинский Государственный Университет
AZ 1148, Баку, ул. З.Халилова,23*

В монокристаллах SrTiO_3 исследуется индуцированный внешним электрическим полем процесс перехода из состояния, характерного для типичных диэлектриков ($\rho \approx 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$), в состояние, характерное для полупроводников ($\rho \approx 10^7 \div 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Этот переход осуществляется в результате так называемого "старения", когда при постоянных температуре и внешнем напряжении на образце идет самопроизвольный рост электропроводности. Дана количественная оценка степени "старения", выявлена ее зависимость от величины поля, времени "старения" и фотоактивной засветки. Предложена методика изучения регенерации высокоомного состояния. Полученные результаты объясняются формированием доноров из кислородных вакансий, которые возникают из-за смещения ионов кислорода под действием внешнего электрического поля благодаря большой диэлектрической проницаемости SrTiO_3 .

ВВЕДЕНИЕ

Титанат стронция является кислородсодержащим диэлектриком со структурой перовскита, который интенсивно исследуется с середины прошлого века. SrTiO_3 , обладая аномальными диэлектрическими свойствами в области низких температур [1-3], остается параэлектриком вплоть до ОК. Благодаря этому его называют квантовым параэлектриком и виртуальным сегнетоэлектриком. Интерес к SrTiO_3 не ослабевает и в настоящее время благодаря активному использованию его в твердотельной электронике. Исследуются аномалии диэлектрических [4-6] и пьезоэлектрических [7,8] свойств в области структурных фазовых переходов, сравнительное изучение электродинамических свойств монокристаллов и тонких пленок [9], морфология и электрические свойства [10,11,12,13] тонких пленок SrTiO_3 .

Известно, что электрические и оптические свойства SrTiO_3 можно изменять в большом диапазоне при восстановлении в вакууме при высоких температурах [14-18]. В [17,18] мы исследовали влияние восстановления и окисления на электрическое сопротивление, оптическое поглощение и фотолюминесценцию. В зависимости от режимов восстановления сопротивление исходных образцов ($\rho = 6 \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) могло уменьшаться на 4-10 порядков. Рентгенограммы восстановленных кристаллов показывали искажение кубической решетки, обусловленное потерей кислорода ($\text{SrTiO}_{2,5}$). Были определены режимы окисления, которые возвращали кристаллы в исходное состояние. Таким образом, уменьшение сопротивления обусловлено потерей кислорода и образованием кислородных вакансий, образующих донорные состояния.

Во многих кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках, как и кислородсодержащих диэлектриках, наблюдается электрическое "старение" - самопроизвольный процесс увеличения электропроводности со временем при постоянной температуре и постоянном внешнем электрическом поле [19]. Эта проблема вызывает большой интерес, так как с ней связана стабильность диэлектрических материалов, применяемых в твердотельной электронике. Установление механизма старения представляет актуальную задачу физики

твердого тела, решение которой позволяет в широких пределах управлять электрическими свойствами диэлектрика.

В настоящей работе представлены результаты по изменению электропроводности SrTiO_3 , индуцированной внешним электрическим полем, что реализует переход диэлектрик-полупроводник и влиянию на процесс перехода температуры и фотоактивной засветки.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые образцы SrTiO_3 были выращены методом Вернейля, имели ориентацию [110]. Концентрация примесей (в вес.%) составляла Si ($2 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-3}$), Fe ($2 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-4}$), Mn ($2 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-4}$), Ca ($2 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-4}$), Na, Mg, Al, Cu, Ni, Cr, K $< 5 \cdot 10^{-4} \div 10^{-5}$. Экспериментальные образцы изготавливались из ориентированных пластин толщиной $(2 \div 8) \cdot 10^{-4}$ м путем нанесения на противоположные поверхности полупрозрачных электродов Cu, Ni, Ag. Измерения проводились в вакууме 10^{-3} Тор в полях до $E = 10^4$ В/см. Токи регистрировались электрометрическим усилителем У5-7 и цифровым прибором ВК2-20. Засветка осуществлялась светом из области максимальной фоточувствительности ($\lambda = 390$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Статические ВАХ (Рис.1) измерялись на образцах различной толщины и с разными электродами.

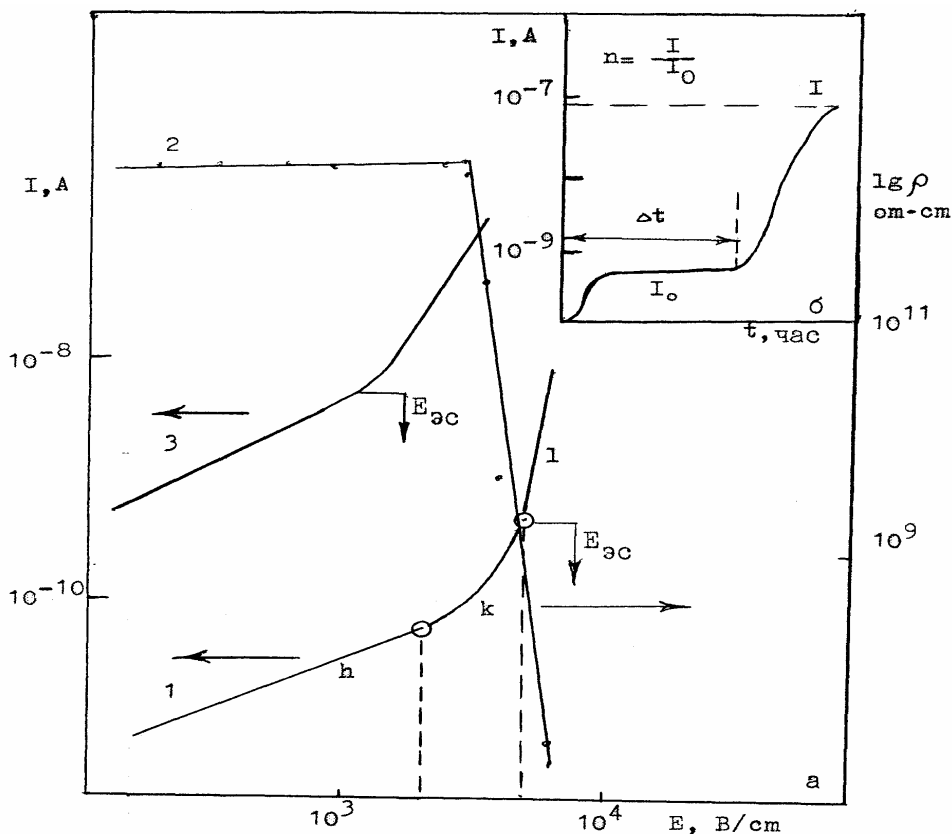


Рис.1.

а) Вольт-амперные характеристики в темноте (1) и на свету (3), зависимость удельного сопротивления (ρ) от напряженности поля (2).

б) Кинетика тока в полях $(2 \div 5) \cdot 10^3$ В/см.

В области полей $E \leq 10^3 \text{ В/см}$ ВАХ для всех образцов линейна (Рис.1а, кривая1, участок h) Удельное сопротивление на этом участке составляет $\rho \approx 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. В интервале полей $(2 \div 5) \cdot 10^3 \text{ В/см}$ (участок к на кривой 1 Рис.1а) наблюдается нестационарность (Рис.1,б): через время Δt после включения поля и установления стационарного тока I_0 начинается "старение"- самопроизвольный рост тока от I_0 до I , который зависит от времени "старения". Для количественной оценки степени "старения" в полях $(2 \div 5) \cdot 10^3$ можно ввести параметр "старения" $n = I/I_0$. В этой области полей n меняется в интервале $10^1 \div 10^5$. С ростом E время Δt уменьшается и при $E \geq 5 \cdot 10^3 \text{ В/см}$ сразу после включения поля наблюдается непрерывный рост тока со временем, а при достижении $j \geq 3 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ происходит пробой. Поле $E = 5 \cdot 10^3 \text{ В/см}$, соответствующее началу эффективного "старения", обозначим как $E_{эс}$. Поле $E_{эс}$ совпадает с началом сверхлинейного участка (участок l) на ВАХ. На этом участке ВАХ замер тока при разных $E \geq E_{эс}$ производился через 0.5 час. после включения поля. Столь ярко выраженное "старение" является причиной зависимости удельного сопротивления SrTiO₃ от напряженности поля (Рис.1а, кривая 2). Так, в результате "старения", осуществляется переход диэлектрик-полупроводник, который сопровождается уменьшением ρ от $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ до $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Рассмотрим влияние фотоактивной засветки на процесс "старения". Из сравнения ВАХ в темноте и на свету (кривые 1 и 3 Рис.1а) видно, что $E_{эс}$ на свету уменьшается. На Рис.2 приведена кинетика тока при включении поля в интервале $(2 \div 5) \cdot 10^3 \text{ В/см}$. Время необходимое для начала "старения" в отсутствии засветки ≈ 2 час (Рис.2, кривая а). После 30-секундной засветки (кривая в) происходит полное восстановление темного тока после выключения света, однако "старение" начинается на 0.5 часа раньше. При 5-минутной засветке (кривая с) ток, не достигая темного уровня после выключения света, за счет "старения" продолжает расти.

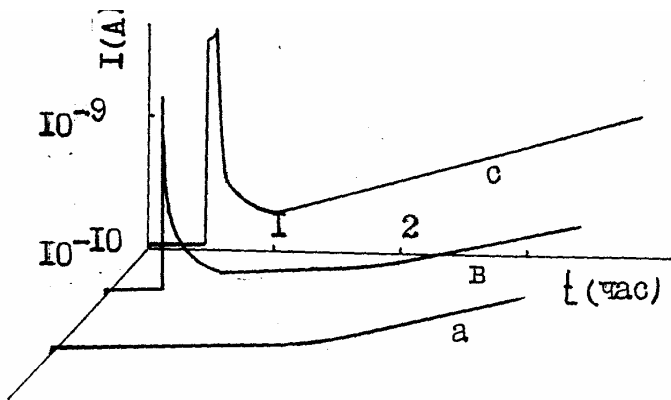


Рис.2.

Кинетика тока в темноте (а), после 5-сек. засветки (в), после 5-мин. засветки (с)

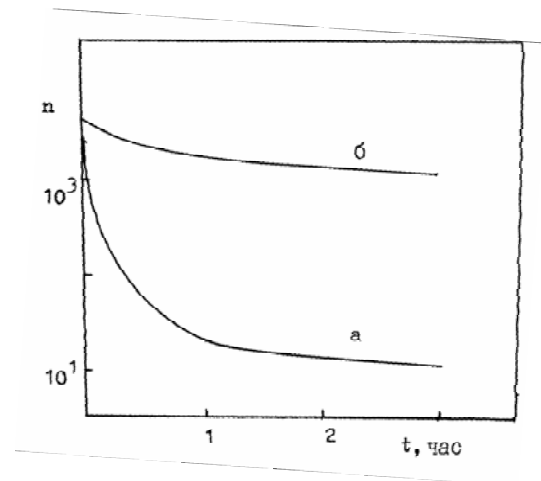


Рис.3.

Зависимость степени старения (n) от времени после выключения "старящего" поля при 25°C (а) и -40°C (б).

Скорость "старения" можно характеризовать временем образования определенной (n) степени старения- (t_{06}). Была измерена зависимость (t_{06}) для $n=10^4$ от температуры, при которой происходит старение. Оказалось, что чем выше температура, тем меньше требуется время для достижения этой степени старения. Так, при изменении температуры старения от 25°C до 75°C время t_{06} уменьшается в

5 раз. Следовательно, создавать низкоомное состояние в SrTiO_3 с помощью электрического поля легче при повышенных температурах. Разрушение низкоомного состояния, наведенного старением, можно характеризовать зависимостью n от времени нахождения образца в закороченном состоянии. На Рис.3 представлена такая зависимость для различных температур: а - 25°C и б - (-40°C) . Видно, что при низких температурах велика стабильность созданного низкоомного состояния в отсутствии поля. Используя этот результат, мы предлагаем для создания стабильного низкоомного состояния в кристаллах SrTiO_3 образовывать его с помощью электрического поля при повышенных (относительно комнатной) температурах, а затем, не выключая поля, резко охладить. Как видно из Рис.3а, при комнатной температуре измерения характеристик в низкоомном состоянии можно проводить уже через $1,5 \div 2$ час. после отключения старящего поля. Например, состарив кристалл до какой-то степени старения n , через $1,5 \div 2$ час. после отключения старящего поля можно подать на кристалл поле из области линейного участка ВАХ, не вызывающего старения, и измерять различные характеристики. Так была измерена зависимость ρ от n и показано, что, например, при $n=10^3$ ρ в 20 раз меньше, чем в несостаренном кристалле, а энергия активации, определяемая из температурной зависимости темнового тока, в диэлектрике SrTiO_3 $1,5 \div 0,9 \text{ эВ}$, а в полупроводнике SrTiO_3 (когда $\rho \sim 10^7 \div 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) порядка $0,7 \text{ эВ}$. Для регенерации исходных параметров были испробованы различные режимы температурного отжига кристаллов или выдерживания их в поле обратной полярности. Опыт показал, что конкретный режим восстановления свойств зависит от степени старения: чем меньше ρ состаренных образцов, тем больше время и температура отжига, или тем больше время и электрическое поле обратной полярности. Отметим также необходимость учитывать эффект старения при исследовании фотопроводимости. Кинетика фототока, измеряемого в полях меньших $E_{\text{эс}}$, действительно отражает кинетику генерационно-рекомбинационных процессов. Если же подобные измерения проводить в полях больших $E_{\text{эс}}$, то кинетика фототока искажается ростом тока за счет старения.

Основным механизмом электрического "старения" диэлектриков считается перераспределение кислородных вакансий [20], изменяющее условия для протекания токов. В SrTiO_3 электрические свойства определяются октаэдром TiO_6 , молекулярные орбитали которого формируют с- и v-зоны. Дефекты в кислородной подрешетке создают локализованные состояния в запрещенной зоне: доноры F_1 и F_2 (при заполнении вакантного узла 1-м или 2-мя электронами) и акцептор F_0 (если вакантный узел остается без электрона). Так, создание кислородных вакансий и образование доноров в процессе старения объясняет повышение электропроводности [21,22]. Исходя из этих представлений, можно было предположить, что фотовозбуждение SrTiO_3 ускоряет процесс старения как за счет облегчения создания кислородного дефекта в октаэдре TiO_6 из-за его деформации при возбуждении, так за счет заполнения дефекта фотоэлектронами и создания доноров. Наши результаты по влиянию засветки на величину $E_{\text{эс}}$ и на время Δt , необходимое для накопления причин, вызывающих "старение", подтверждают модель, исходящую из формирования кислородных дефектов, образующих в SrTiO_3 донорные состояния, и показывают возможность управления электропроводностью SrTiO_3 фотоактивной подсветкой. Закономерно поставить вопрос: одинакова ли природа дефектов, создаваемых при восстановлении и электрическом "старении". Предполагается, что в обоих случаях образуются кислородные вакансии, которые создают донорные состояния. Однако при высокотемпературном восстановлении происходит потеря кислорода. Это следует

из того, что для регенерации восстановленного состояния требуется отжиг на воздухе, что приводит к внедрению кислорода в решетку. При электрическом "старении" вакансии кислорода может образовываться за счет смещения иона кислорода, образуя парный дефект. После снятия старящего поля ион кислорода, преодолевая барьер, возвращается в исходное положение. Для этого процесса необходима определенная энергия активации (W_a), а вероятность преодоления барьера зависит от температуры как $\exp(-W_a/kT)$. Поэтому стабильность созданного при старении низкоомного состояния повышается с понижением температуры. Этот вывод хорошо согласуется с нашим экспериментом.

Особую роль во всех этих процессах играет высокая диэлектрическая проницаемость материала (в SrTiO_3 при комнатной температуре $\epsilon \cong 400$). Дело в том, что сила, выводящая ион кислорода из положения равновесия, определяется изменением локальной поляризации ($\Delta p \sim \epsilon E$), индуцированной внешним полем. Именно поэтому рассмотренные явления наблюдаются, в основном, в сильно поляризуемых материалах.

1. K.A. Muller, M.Burkard, *Phys.Rev. B*, **19** (1979) 3593.
2. S.H.Wempl, *Phys. Rev.5A*, **137** (1965) 1575.
3. О.Е.Квятковский, *ФТТ*, **43** (2001) 1345.
4. Ang Chen, J.F.Scolt, Yu Zhi, H.Ledbetter, J.L.Baptista, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 6661.
5. E.D.Michina, T.V.Misuryaev, N.E.Sherstyuk, V.V.Lemanov, A.J.Morozov, A.S.Sigov, **Th. Rasing**, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (2000) 15.
6. N.Kulagin, J.Dojcilovic, D.Popovic, *Cryogenic*, **41** (2001) 745.
7. D.S.Paik, *J. Mfter. Sci*, **34** (1999) 469.
8. В.В.Леманов С.А.Гриднев, Ю.В.Ухин, *ФТТ*, **44** (2002) 1106.
9. A.T.Findikoglu, Q.X.Jia, C.Kwon, D.W.Reagar, G.Kaduchan, K.D.Rasmussen, A.R.Bishop, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 4180.
10. Ota Hiroyuki, Migita Shinji Xiong Si-Bei, Fujino Hidetolu, Kasai Juji, Sakai Shigeki, *Jap. J.Appl Phys. Pt.2*, **38**, 12B (1999) L1535.
11. T.Nakamura, H.Inada, M.Jiyama, *Appl. Surface. Sci.*, **130-132** (1998) 576.
12. Capalan Sundarazamon, Wong Chun-Hui, Balu Venkatasubramani, Lee Jian-Yung, Han Jeobg H., Mahammedali Razak, Lee Jack, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 2123.
13. Shimizu Takashi, Okushi Hideyo, *J. Appl. Phys.*, **85** (1999) 7244.
14. Y. Haruyoma, Y.Aiura, H.Bande, Y.Nishihara, M.Kato, *Electron Spectrosc and Relat. Phenom., Spec. Issue*, **88-91** (1998) 695.
15. D.A.Grandies, B.Nicholas, C.Dreher, C.C.Homes, A.W.McConnell, B.P.Clayman, W.H.Coug, J.E.Crttdan, *Phys. Rev.B.*, **59** (1999) 12842.
16. K.Szot, W.Speir, *Phys. Rev.B*, **60** (1999) 5909.
17. N.N.Lebedeva, A.G.Arushanjv, N.S.Pokasova, Gadjiev, *Ferroel.*, **83** (1988) 141.
18. Н.Н.Лебедева, *ФТТ*, **349** (1992) 1637.
19. С.Н.Койков, А.Н.Цыкин, *Электрическое старение твердых диэлектриков и надежность диэлектрических деталей "Энергия", Ленинградское отделение*, (1968).
20. Е.В.Синяков, Ф.Ю.Кудзин, *Изв.АН СССР, сер.физ.*, **28** (1964) 731.
21. О.И.Прокопало, *Изв. ФН СССР, сер. физ.*, **39** (1975) 995.
22. Y.Watanabe, J.Bednrz, A.Bietsch, Gh.Gerber, D.Widmer, A.Beck, S.J. Wind, *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 3738.

FOTOAKTIV İŞIQLANDIRMANIN XARİCİ ELEKTRİK SAHƏSİNİN TƏ"İRİ ALTINDA GÜCLÜ POLYARİZASİYALİ MADDƏLƏRİN MÜQAVİMƏTİNİN DƏYİŞMƏSİNƏ TƏSİRİ

N.N.LEBEDEVA, Q.M.EYVAZOVA, V.İ.ORBUX

SrTiO₃ monokristallarında xarici elektrik sahəsinin tə"siri altında tipik dielektrik ($10^{12}\text{Om}\cdot\text{sm}$) halından yarımkeçiricilər üçün xarakteri stik olan ($10^7\div 10^8\text{Om}\cdot\text{sm}$) hala keçid tədqiq olunur. Bu keçid "qocalma" nəticəsində olur, bu vaxt sabit temperatur və sabit gərginlikdə nümunədə elektrik keçiriciliyinin öz-özyinə artması müşahidə olunur."Qocalma" dərəcəsi qiymətləndirilmiş və onun elektrik sahəsindən, "qojalma" müddətindən, temperaturdan, fotoaktiv işıqlandırmadan asılılığı tədqiq edilmişdir. Alınmış nəticələr oksigen vakansiyalarından donorların formalaşması ilə izah olunur. Bu donorlar, SrTiO₃ böyük dielektrik nüfuzluğuna malik olduğundan elektrik sahəsinin tə"siri altında oksigen ionlarının yerdəyişməsindən yaranır.

PHOTOAKTIVE ILLUMINATION EFFECT ON THE CHANGE OF RESISTIVITY INDUCED BY THE EXTERNAL FIELD IN HIGHLY POLARIZED MATERIALS (STRONTIUM TITANATE AS AN EXAMPLE)

N.N.LEBEDEVA, G.M. EIVAZOVA, V.I.ORBUKH

The transition process from the state characteristic of the typical dielectrics ($10^{12}\text{Ohm}\cdot\text{cm}$) to that of semiconductors ($10^7\div 10^8\text{Ohm}\cdot\text{cm}$) induced by the external electric field is investigated in SrTiO₃ single crystals. This transition is a result of the so-called electric "ageing" when a spontaneous increase of electroconductivity takes place at the constant field and temperatures. The quantitative estimation of the "ageing" degree and is presented, and its dependence on the field magnitude, "ageing" time and photoactive illumination are revealed. The methods of studying the highohmic state regeneration are proposed. The obtained results are explained by the formation of donors from the oxygen vacancies attributed to the shift of the oxygen ions under external electric field effect due to a high dielectric constant of SrTiO₃.

Редактор: Г.Аждаров