

На правах рукописи



Насретдинова Венера Фатиховна

**Фотоэлектрическая спектроскопия
квазиодномерных соединений
 $p\text{-TaS}_3$, $\text{NbS}_3(\text{I})$ и $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук (ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН)

Научный руководитель: **Зайцев-Зотов Сергей Владимирович**
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией низкоразмерных
структур атомного масштаба
ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН

Официальные оппоненты: **Кирова Наталья Николаевна**
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
физики твердого тела Орсе, Франция

Бельков Василий Валентинович
доктор физико-математических наук,
заведующий лабораторией нелинейных
оптических и фотоэлектрических явлений
в полупроводниках ФГБУН Физико-
технического института им. А.Ф. Иоффе РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования “Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова”
(физический факультет)

Защита состоится 20 марта 2015 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.231.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН по адресу: 125009, Москва, ул. Моховая, д.11, корп.7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН и на официальном сайте ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН:
<http://www.cplire.ru/rus/dissertations.html>

Автореферат разослан “ ” 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, доцент



Кузнецова
Ирен Евгеньевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

В настоящее время значительная часть работ в области физики конденсированного состояния вещества посвящена низкоразмерным системам, то есть соединениям или искусственно созданным структурам, в которых движение электронов на межатомных масштабах эффективно ограничено вдоль одного, двух или трех направлений, что приводит к качественному изменению физических свойств. Интерес к области низкоразмерных проводящих систем связан как с миниатюризацией элементной базы современной электроники, так и с новыми физическими явлениями, вызванными усилением корреляционных эффектов с понижением размерности системы. Квазиодномерные проводники, исследуемые в настоящей работе, обладают сильно анизотропной цепочечной структурой и, как следствие, высокой анизотропией проводимости порядка $10^2 - 10^3$ [1]. При понижении температуры ниже критической, T_P , в таких материалах наблюдается упорядоченное состояние с периодическим изменением электронной плотности и величины смещения атомов решетки, называемое волной зарядовой плотности (ВЗП), а в энергетическом спектре на уровне Ферми открывается щель 2Δ , называемая пайерлсовской. Р. Пайерлсом впервые была показана возможность возникновения ВЗП [2]. Состояние с ВЗП описывают комплексным параметром порядка $\psi = \Delta \exp(i2k_F x)$, где k_F — волновой вектор Ферми, а x — координата. Внутри пайерлсовской щели предсказывается возникновение энергетических уровней, связанных с образованием солитонов [3], а также примесных энергетических уровней и континуумов примесных энергетических состояний [4]. Квазиодномерный полупроводник NbS_3 (фаза I) обладает цепочечной структурой с димеризацией связей Nb-Nb, которую можно рассматривать как сходное с ВЗП состояние с зарядовым упорядочением.

Расчет основных свойств пайерлсовского состояния в квазиодномерных соединениях осложнен, в частности, из-за необходимости учитывать сильные в 1D системах электрон-фононное и электрон-электронное взаимодействия, поэтому в настоящий момент эксперимент продолжает быть важным инструментом исследования этих материалов. Количественной теории пайерлсовско-

го перехода, приводившей бы к значениям величины пайерлсовской щели, согласующимся с экспериментальными данными ($2\Delta(0)/kT_P \approx 8 - 14$ в зависимости от соединения [1]), на момент начала работы над диссертацией построено не было. Не существовало также общепринятых количественных методик расчета спектра возбуждений в пайерлсовском состоянии, а также стандартных способов учета влияния примесей и дефектов, позволяющих определить основные спектральные особенности. Имевшиеся на момент начала работы над диссертацией экспериментальные методики определения величины пайерлсовской щели приводили к различным значениям для одного и того же соединения [5], при этом область температур много ниже пайерлсовского перехода оставалась труднодоступной, в частности, для р-TaS₃, из-за малых размеров кристаллов, относительно высоких удельных сопротивлений и квазиодномерной структуры, осложняющей получение поверхности высокого качества. Различные значения, получаемые в экспериментах разного типа, свидетельствовали о сложности энергетической структуры в пайерлсовском состоянии, влияние на которую могли оказывать флуктуации, непрямозонность энергетической структуры в пайерлсовском состоянии и сильная и недостаточно изученная зависимость свойств индивидуальных кристаллов от примесей [1]. Таким образом, **актуальность темы** исследований определяется важностью развития методов экспериментального определения параметров квазиодномерных проводников с волной зарядовой плотности и зарядовым упорядочением.

К моменту начала работы над диссертацией не существовало единого мнения и однозначных данных по поводу величины пайерлсовской щели при температурах много ниже T_P в ромбическом TaS₃ (р-TaS₃, $T_P = 220$ К [1]). Различия в значениях пайерлсовской щели для K_{0.3}MoO₃ ($T_P = 180$ К [1]), полученных разными методами, составляли порядка 30% [5], а для NbS₃(I) было опубликовано единственное сообщение об оптических спектральных измерениях монокристаллов в области энергий вблизи края щели при температурах ниже комнатной [6]. Необходимость дальнейших исследований энергетической структуры этих квазиодномерных соединений определяет **актуальность диссертационной работы**.

Цель диссертационной работы состояла в исследовании спектра воз-

буждений квазиодномерных соединений с пайерлсовской щелью при энергиях, близких к краю энергетической щели, методом фотоэлектрической спектроскопии. Для выполнения этой цели решались следующие задачи:

1. Определение величины пайерлсовской щели в квазиодномерных соединениях с волной зарядовой плотности $p\text{-TaS}_3$ и $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ методом фотоэлектрической спектроскопии при температурах много меньше температуры перехода T_P .
2. Поиск внутрищелевых состояний, в особенности, возникающих вследствие коллективных взаимодействий, в квазиодномерных проводниках $p\text{-TaS}_3$, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ и квазиодномерном полупроводнике $\text{NbS}_3(\text{I})$.

Научная новизна работы состоит в том, что методика фотоэлектрической спектроскопии была впервые применена к квазиодномерным проводникам с ВЗП. Фотоэлектрическая спектроскопия — исследование спектров фотопроводимости — в случае квазиодномерных соединений имеет следующие принципиальные особенности. Во-первых, поверхностная рекомбинация носителей практически не сказывается на величине фотопроводимости [7], так что влиянием рекомбинации на спектры фотопроводимости можно пренебречь. Во-вторых, малая подвижность носителей [8, 9] и малые электрические поля, использовавшиеся в измерениях, означают отсутствие влияния эффектов типа ударной ионизации. И, наконец, спектральная зависимость коэффициента отражения [10, 11] в изучаемой области позволяет считать, что форма спектров фотопроводимости определяется главным образом спектром поглощения, который, в свою очередь, определяется плотностью квазичастичных состояний, а также специфическими для квазиодномерных проводников коллективными эффектами. Следующие результаты были получены впервые:

1) Впервые методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина пайерлсовской щели в $p\text{-TaS}_3$ при температурах ниже 40 К, $2\Delta = 0.2 - 0.25$ эВ в зависимости от качества образца.

2) К кристаллам $p\text{-TaS}_3$ впервые применена процедура легирования индием, описанная в [12] для другого квазиодномерного проводника NbSe_3 , что позволило наблюдать изменение величины пайерлсовской щели от 0.25 эВ до 0.2 эВ с увеличением уровня легирования образца.

3) Впервые наблюдались внутрищелевые состояния в p -TaS₃ следующих двух типов — континуум состояний, вклад которого в фотопроводимость увеличивается с ростом уровня легирования образца, в согласии с теорией о влиянии примесей [4], и внутрищелевые состояния, вклад которых в фотопроводимость зависит от величины приложенного электрического поля.

4) Впервые методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина щели в K_{0.3}MoO₃ при 20 К.

5) Впервые определены условия роста фаз квазиодномерного соединения NbS₃ и получены спектры фотопроводимости квазиодномерного полупроводника NbS₃(I).

6) Впервые обнаружены внутрищелевые состояния в NbS₃(I), зависящие от приложенного электрического поля и дополнительной подсветки, в том числе с энергиями, близкими к середине щели, характерными для солитонных состояний.

Научная и практическая значимость работы. В диссертации получены новые результаты, касающиеся зависимости плотности состояний от энергии возбуждений вблизи края пайерлсовской щели в p -TaS₃ и K_{0.3}MoO₃, а также новые результаты об энергетической структуре квазиодномерного полупроводника NbS₃(I). Эти результаты важны прежде всего для физики низкоразмерных систем с волнами зарядовой плотности, вносят вклад в понимание фундаментальных свойств таких систем и могут быть использованы для развития количественной теории.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1) Методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина пайерлсовской щели в квазиодномерном проводнике ромбический TaS₃ при температурах ниже 40 К. Величина щели в ромбическом TaS₃ составляет от 0.2 эВ до 0.25 эВ в зависимости от качества образцов.

2) Методом фотоэлектрической спектроскопии обнаружены внутрищелевые состояния в ромбическом TaS₃ в области энергий 0.2 эВ-0.15 эВ разных типов: связанный с примесями континуум состояний и одиночные уровни, чей вклад в фотопроводимость зависит от электрического поля.

3) Определены условия роста фаз квазиодномерного соединения NbS₃.

Методом фотоэлектрической спектроскопии обнаружены внутрищелевые состояния в квазиодномерном полупроводнике $\text{NbS}_3(\text{I})$, зависящие от электрического поля и подсветки, в том числе при энергиях, предсказанных для солитонных возбуждений.

4) Методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина пайерсовской щели в квазиодномерном проводнике $\text{K}_0.3\text{MoO}_3$ при 20 К. Величина щели составляет 0.11 эВ.

Апробация работы. Результаты, изложенные в работе, докладывались на следующих российских и международных конференциях: V, VI и VII International School and Workshop on Electronic Crystals в Каржезе, Франция, на V, VI, VIII, XII конференциях "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления в твердых телах" в Троицке, XIII и XVIII международных симпозиумах "Нанофизика и нанoeлектроника" в Нижнем Новгороде, на X Российской конференции по физике полупроводников в Нижнем Новгороде и VIII Российской конференции по физике полупроводников в Екатеринбурге, а кроме того, на International Workshop "Recent Developments in Low Dimensional CDW Conductors", Скрадин, Хорватия, 2006 г, III Европейской конференции по фундаментальным проблемам мезоскопической физики и нанoeлектроники (Можакар, Испания, 2007), XVII Уральской международной зимней школе по физике полупроводников, 2008 г, Новоуральск, и на международном семинаре Collaborative workshop "Charge density waves: small scales and ultrashort time", Вуковар, Хорватия, 28 - 31 октября 2010 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, из них 6 статей, в том числе 3 [A1, A2, A3] статьи в журналах, включенных в Перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 3 статьи [A4, A5, A6] — в иностранных журналах, включенных в систему цитирования Web of Science, а также 14 статей в сборниках трудов российских и зарубежных конференций [A7]-[A20]. Общий объем работ, опубликованных по теме диссертации, составил 56 мп. страниц.

Личный вклад автора заключался в участии в постановке задач, сборке и автоматизации экспериментальной установки, проведении фотоэлектрических измерений и характеристике образцов, синтезе кристаллов p-TaS_3 и

$\text{NbS}_3(\text{I})$, обработке и интерпретации экспериментальных результатов, участии в проведении компьютерного моделирования, написании научных статей и подготовке их к публикации. Большинство докладов на зарубежных конференциях по материалам диссертации были сделаны лично автором.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Работа содержит 162 страницы, 59 рисунков, 4 таблицы и список литературы, включающий 133 источника.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, кратко описаны изучаемые системы, очерчены экспериментальные задачи и обоснован выбор методики исследования, а также приводятся данные о структуре диссертации и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору литературы. В первом разделе изложена общая информация, дающая представление о квазиодномерных соединениях, волне зарядовой плотности и пайерлсовской щели, далее дан краткий обзор теоретических работ, посвященных эффектам, влияющим на плотность электронных состояний в области энергий вблизи края пайерлсовской щели. Рассмотрено влияние флуктуаций, солитонных состояний внутри пайерлсовской щели, влияние примесей и неидеального нестинга. После этого сформулированы проблемы экспериментальных методик исследования плотности состояний в этой области энергий и приведены сведения об изучаемых соединениях, включая обзор экспериментальных результатов об изучении пайерлсовской щели в $p\text{-TaS}_3$ и $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, а также щелевого состояния в $\text{NbS}_3(\text{I})$. Глава завершается разделом, посвященным особенностям фотопроводимости квазиодномерных соединений, приводятся данные о временах релаксации и обсуждаются причины наблюдаемой немонотонной температурной зависимости. Перечислены эффекты, способные повлиять на отклонение спектров фотопроводимости квазиодномерных соединений от ожидаемой обратной корневой зависимости от энергии фотонов.

В главе 2 "Использованные экспериментальные методики" опи-

связываются методики изготовления образцов исследуемых соединений и использованные измерительные методики. Также приведены методики синтеза кристаллов p -TaS₃ и NbS₃, описаны условия синтеза разных фаз соединения NbS₃ и кратко охарактеризованы полученные кристаллы. В заключение излагается методика легирования индием кристаллов квазиодномерных проводников [12], впервые примененная для кристаллов p -TaS₃ в настоящей работе.

Спектры фотопроводимости $S \equiv S(\hbar\omega)$, приведенные в диссертации, нормированы на число фотонов: $S(\hbar\omega) \equiv \delta I \hbar\omega / W(\hbar\omega)V$, где $W(\hbar\omega)$ — мощность излучения, измеренная с помощью болометра, δI — изменение тока при освещении, а V — напряжение, приложенное к образцу.

В главе 3 “Исследование энергетической структуры пайерлсовской щели в TaS₃” представлены результаты фотоэлектрической спектроскопии ромбического TaS₃.

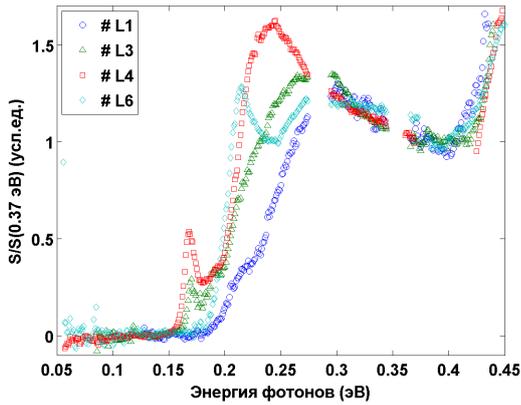


Рис. 1. Спектры фотопроводимости 4-х образцов p -TaS₃. Для удобства все спектры нормированы на единицу при энергии $\hbar\omega = 0.37$ эВ.

в области энергий $\hbar\omega < 0.3$ эВ (см. 1). В то же время при больших энергиях характер изменения спектра близок к обратной корневой зависимости плотности состояний $dN/d(\hbar\omega) = D(\hbar\omega) \propto 1/\sqrt{\hbar\omega - 2\Delta}$, ожидаемой для одномерных систем. Анализируя данные, представленные на рис. 1, естественно предположить, что область совпадения спектров соответствует энергиям $\hbar\omega > 2\Delta$, в то время как область различия спектров соответствует области $\hbar\omega \lesssim 2\Delta$ и описывается суммой резко спадающей кривой, отвечающей

Глубина поглощения ИК излучения в области 0.1-0.5 эВ в образцах p -TaS₃ в области температур 20-40 К составляет около 1 мкм, то есть изучавшиеся нами образцы с толщинами от 0.3 до 0.03 мкм попадают в категорию оптически тонких, причем коэффициент отражения меняется незначительно [10, 11] и его влиянием на спектр фотопроводимости в изучаемой области энергий фотонов можно пренебречь.

Спектры фотопроводимости различных номинально чистых образцов p -TaS₃ довольно сильно отличаются друг от друга в

краю пайерлсовской щели, и набором пиков фотопроводимости, связанных с внутрищелевыми состояниями. Величина пайерлсовской щели при этом составляет не менее 0.2 эВ.

Оказывается, что спектры фотопроводимости изученных образцов хорошо описываются при помощи этого предположения, однако характерные энергии, связанные со спадом фотопроводимости, отвечающим краю пайерлсовской щели, в том числе величина щели, все еще варьируются от образца к образцу. Результаты масштабирования спектров при энергиях $\hbar\omega < 0.25$ эВ согласно теории [13], учитывающей размытие края пайерлсовской щели из-за флуктуаций величины щели Δ , показывают, что после масштабирования спектры фотопроводимости большинства изученных образцов совпадают и с хорошей точностью следуют универсальной кривой, вычисленной в [13] для оптической проводимости. Показано, что вариации в величине щели превышают характерные отличия, связанные с температурной зависимостью спектров в исследуемом диапазоне температур, проявляющейся в малом сдвиге края спектра без его размытия (см. рис. 2), и не связаны с влиянием электрического поля.

Причины, способные привести к флуктуациям в величине щели для номинально чистых образцов, и, как следствие, к отличиям в спектрах фотопроводимости при энергиях $\hbar\omega \lesssim 2\Delta$, включают в себя эффекты, связанные с примесями и дефектами. В спектрах образцов р-TaS₃, легированных при синтезе примесями Nb, отсутствуют пики фотопроводимости, однако наблюдается увеличение сигнала фотопроводимости при энергиях $\hbar\omega < 0.2$ эВ по сравнению с номинально чистыми образцами, так называемый "хвост фотопроводимости", зависящий от концентрации примесей. Увеличение плотности состояний за счет образования континуума примесных состояний внутри щели предсказывается в [4], если концентрация примесей n такова, что рассто-

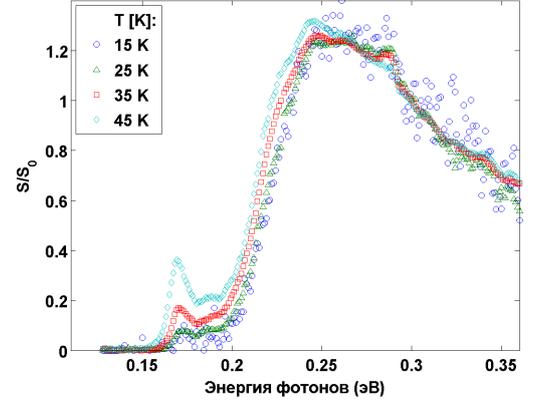


Рис. 2. Характерная температурная зависимость спектра фотопроводимости образца р-TaS₃. Для удобства все спектры нормированы на единицу при энергии $\hbar\omega = 0.3$ эВ. Образец # L4.

яние между примесями меньше, чем длина амплитудной когерентности ВЗП $\xi_0 \sim v_F/\Delta(0)$, где v_F — скорость Ферми. Согласно оценкам [4], $\xi_0 \approx 10$ нм, чему соответствует концентрация примесей $n = 10^{18}$ см $^{-3}$ (10^{-4} на атом или 10^{-2} ат.%) — значение, типичное для номинально чистых образцов.

Исследование влияния легирования индием на спектры фотопроводимости образца высокого качества позволило доказать связь вариаций спектров фотопроводимости с влиянием примесей и определить величину пайерлсовской щели. Результаты этого исследования представлены на рис. 3. Исследуемый образец был синтезирован непосредственно перед измерениями и подвергнут последовательным процедурам легирования индием методом температурной диффузии индия из контактов, впервые описанным в [12]. До и после каждого этапа легирования измерялись спектры фотопроводимости, набор вольт-амперных характеристик (ВАХ) и температурные зависимости проводимости.

На рис. 3 отчетливо видно изменение наклона спектра чистого образца вблизи 0.25 эВ, соответствующее краю пайерлсовской щели. С увеличением продолжительности легирования происходит увеличение сигнала фотопроводимости в области $\hbar\omega < 0.25$ эВ. Одновременно с ростом сигнала фотопроводимости наблюдается уменьшение температуры пайерлсовской перехода T_P и увеличение порогового поля нелинейной проводимости. После 23-х часов суммарной процедуры диффузии наблюдается размытие края пайерлсовской щели на величину порядка 50 мэВ, суммарный сдвиг $\delta T_P \approx -5$ К и увеличение порогового поля $E_{t,100 K}$ на 20%. Такое увеличение соответствует количеству введенных примесей от 1.3×10^{-4} на атом (1.3×10^{-2} ат.%) до 2.7×10^{-4} на атом [1, 14]. Край щели теперь труднее определить, и величина щели ближе

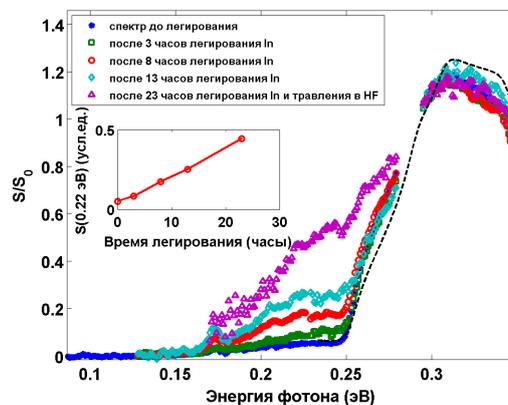


Рис. 3. Изменение спектра фотопроводимости номинально чистого образца # D1 p-TaS $_3$ с увеличением продолжительности легирования индием. На вставке показана амплитуда сигнала фотопроводимости при 0.22 эВ в зависимости от продолжительности легирования. Черным пунктиром показан спектр, полученный в модели с модуляцией щели в импульсном пространстве.

к 0.2 эВ, чем к 0.25 эВ.

Аналогичные изменения наблюдаются в образцах, продолжительное время (несколько лет) находившихся на атмосфере при комнатной температуре, но только в достаточно коротких образцах (длина $L < 400 \mu\text{м}$), что свидетельствует о диффузии индия и при комнатной температуре. В контрольном образце с золотыми контактами таких изменений не наблюдается. Измерение методом электроннозондового микроанализа подтверждает диффузию индия в образец, подвергнутый легированию методом температурной диффузии.

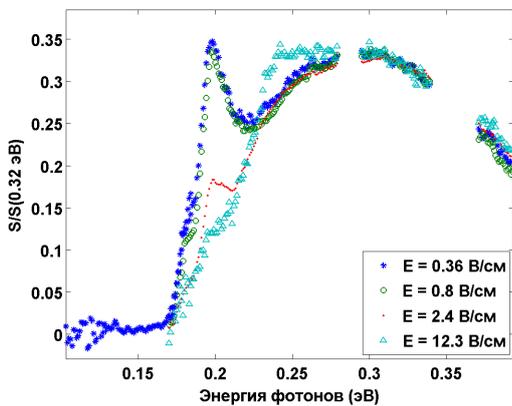


Рис. 4. Образец # Т4, $T = 30 \text{ К}$, спектры фотопроводимости при разных значениях приложенного к образцу электрического поля.

Таким образом, отличия в спектрах образцов при энергиях в области 0.15-0.25 эВ связаны с внутрищелевыми состояниями и вызываемым ими размытием спектра. Размытие спектра в области 0.2-0.25 эВ характеризует качество образца. Заметный сигнал фотопроводимости наблюдается начиная с энергий фотонов $0.15 \pm 0.01 \text{ эВ}$ для всех изученных образцов. Это значение совпадает с величиной транспортной щели, определяемой по энергии активации проводимости. Спектры номинально чистых образцов, изготовленных непосредственно перед измерениями, хорошо описываются моделью с периодической модуляцией щели в импульсном пространстве, использующей предположения, рассматриваемые в некоторых теоретических работах [15]. Полноценное экспериментальное обоснование этой модели при помощи, например, туннельной микроскопии, выходит за рамки диссертации, открывая перспективы дальнейших исследований.

Следующий раздел главы посвящен изучению внутрищелевых состояний, проявляющихся как одиночные пики фотопроводимости в номинально чистых образцах. На рис. 4 приводится пример подавления такого пика фотопроводимости в слабом электрическом поле. Показано, что величина пиков фотопроводимости может меняться в слабых электрических полях $E \ll \varepsilon_0/l$, где l — длина свободного пробега $l \lesssim 100 \text{ нм}$, а $\varepsilon_0 \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$ — рассто-

яние от пика до края пайерлсовской щели. Малая величина электрического поля $E \sim 1 - 10$ В/см, влияющего на вклад в фотопроводимость внутрищелевых состояний, доказывает участие неодночастичных, то есть коллективных, возбуждений в их формировании. Обсуждаются зависимости вклада в фотопроводимость, связанного с внутрищелевыми состояниями, от поляризации излучения и от дополнительной подсветки. Характер зависимостей согласуется с коллективными механизмами возникновения внутрищелевых состояний этого типа. Приводятся различные аппроксимации формы пиков, показывающие, что форма пиков несколько лучше, чем гауссианом, приближается обратной корневой зависимостью, размытой по гауссу или резонансом Фано. Кратко обсуждаются некоторые физические эффекты, способные привести к подобным зависимостям.

В заключительных разделах главы приводятся характеристики изучавшихся образцов, излагаются методы проверки полученных результатов, в частности, методы исключения эффектов, связанных с интерференцией и с особенностями Вуда. Также проводится сравнение результатов с литературными данными. Глава завершается выводами.

Четвертая глава "Другие квазиодномерные соединения, исследованные методом фотоэлектрической спектроскопии: $K_{0.3}MoO_3$ и $NbS_3(I)$ " посвящена проверке методики на других материалах. В качестве материалов были выбраны голубая бронза $K_{0.3}MoO_3$, для которой разброс данных о величине пайерлсовской щели существенно меньше, чем для $p-TaS_3$ (30% и 60% от усредненного значения 2Δ соответственно), а также квазиодномерный полупроводник $NbS_3(I)$.

Сначала излагаются результаты исследований методом фотоэлектрической спектроскопии голубой бронзы $K_{0.3}MoO_3$ при 20 К. Малость сигнала фотопроводимости для $K_{0.3}MoO_3$ не позволяет сильно расширить температурный диапазон измерений. Спектры двух разных образцов, приведенные на рис. 5, практически полностью совпадают и хорошо приближаются моделью с модуляцией щели. Спектры хорошо согласуются со спектром, полученным в работе [16] (авторы [16] объяснили наблюдаемую спектральную зависимость другими эффектами, так как на тот момент явление фотопроводимости в квазиодномерных проводниках не было обнаружено). Величина оптической

щели $2\Delta = 0.11$ эВ находится примерно посередине интервала $0.08 - 0.15$ эВ, задаваемого литературными данными. Величина транспортной щели, определяемой по энергии активации проводимости, как и в $p\text{-TaS}_3$, не соответствует этому значению, $2\Delta_{tr} = 0.07$ эВ.

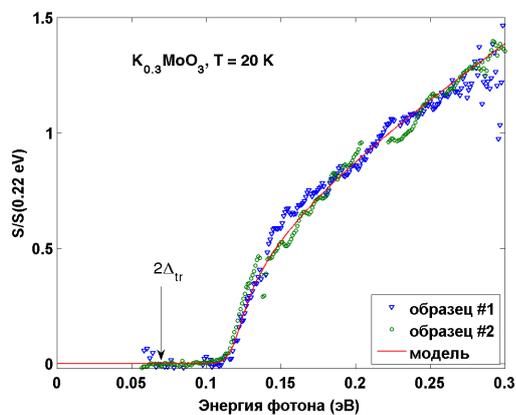


Рис. 5. Спектры фотопроводимости двух различных образцов $K_{0.3}MoO_3$. $T = 20$ К. Сплошная линия показывает приближение основанное на модели с модуляцией величины пайерлсовской щели в обратном пространстве.

высоком качестве образцов голубой бронзы, которое может быть связано с условиями роста, с меньшим влиянием примесей и дефектов на энергетический спектр и/или с большей степенью двумерности материала.

Начиная с раздела 4.5 излагаются результаты фотоэлектрической спектроскопии квазиодномерного полупроводника $NbS_3(I)$. Некоторые исследователи относят это соединение к классу квазиодномерных проводников с ВЗП из-за нелинейных вольт-амперных характеристик и высокой диэлектрической проницаемости на низких частотах [6, 17]. Структура с димеризацией — удвоением периода решетки вдоль цепочек Nb за счет чередования длинных и коротких связей — приближает это соединение к органическим соединениям типа полиацетилена. Концентрация электронов, соответствующая случаю половинного заполнения, в котором процессы переброса увеличивают роль электрон-электронных взаимодействий по сравнению с пайерлсовской моде-

Внутрищелевых состояний нам обнаружить не удалось, хотя для их поиска, как и в $p\text{-TaS}_3$, мы изменяли величину приложенного электрического поля и использовали дополнительную подсветку. Это может быть связано как с малостью сигнала, так и отражать характерные свойства материала. Для выяснения причины отсутствия внутрищелевых состояний требуются дополнительные исследования, в том числе близких по структуре к голубой бронзе квазиодномерных и квазидвумерных материалов, что выходит за рамки данной диссертации. Превосходное совпадение спектров фотопроводимости голубой бронзы для разных образцов, в отличие от $p\text{-TaS}_3$, говорит о более

лю, подчеркивает это сходство. В разделе 4.7 приводится дополнительная характеристика образцов, более обширная по сравнению с голубой бронзой и p - TaS_3 вследствие меньшей изученности $\text{NbS}_3(\text{I})$.

Спектры фотопроводимости четырех образцов $\text{NbS}_3(\text{I})$ для двух температур приведены на рис 6. Спектры состоят из спада, соответствующего краю щели, и воспроизводимых особенностей внутри щели, которые зависят от приложенного электрического поля и температуры. Исследование температурной зависимости спектров в области 4.2-250 К показало, что величина оптической щели, определенная при 4.2 К как $2\Delta = 1.11$ эВ, слабо меняется при увеличении температуры вплоть до 100 К и согласуется с данными по оптическому пропусканию [6]. Спектры разных образцов совпадают с хорошей точностью, и практически все отличия связаны с разной степенью выраженности особенностей при энергиях менее 1 эВ, то есть внутри щели. Особенности при энергиях фотонов $\hbar\omega > 2\Delta$ хорошо описываются моделью с модуляцией щели в направлении поперек цепочек Nb.

Повышение температуры от 100 К до 210 К приводит к сдвигу основного спада фотопроводимости в спектрах на 0.2 эВ в сторону меньших энергий, после которого величина оптической щели, определенная из спектров, начинает совпадать с величиной транспортной щели, определенной из энергии активации $2\Delta_{tr} = 0.8$ эВ. Определить величину щели при температурах выше 150 К сложнее, чем при более низких, так как становится трудно отделить спад фотопроводимости от пика 0.9 эВ у края щели. Пики 0.9 эВ и 0.6 эВ наблюдались во всех исследованных образцах, однако выраженность пика 0.9 эВ в некоторых образцах была слабее (см.вставку на рис. 6). Спектры, приведенные на рис. 6 получены при значениях электрического поля $E \sim 5$ В/см. Электрическое поле порядка 500 В/см подавляет пик при 0.9 эВ и также

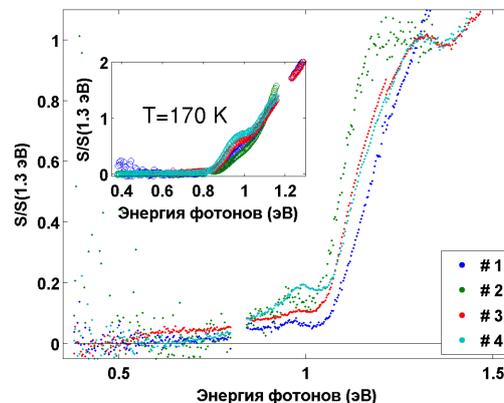


Рис. 6. Спектры фотопроводимости четырех образцов NbS_3 , измеренные при $E \sim 5$ В/см при $T = 78$ К. На вставке показаны спектры при $T = 170$ К, $E \sim 5$ В/см, виден пик при 0.9 эВ.

сдвигает край фотопроводимости в сторону меньших энергий (на величину 0.1 эВ при 130 К).

Наиболее интересной из спектральных особенностей, которые мы наблюдали, является пик при энергии 0.6 эВ. Этот пик находится практически в центре щели, где предсказывается существование солитонных состояний, связанных с ВЗП [3] и наблюдавшихся в полиацетилене и некоторых других органических соединениях [18]. В общем случае пик наблюдается при температурах ниже 100 К при величине приложенного электрического поля E больше некоторого порогового значения E_{th} (см. рис. 7(а)). Значение E_{th} увеличивается с понижением температуры. При 100 К $E_{th} \approx 50$ В/см, при 78 К $E_{th} \approx 100$ В/см, а при 20 К электрических полей величиной порядка 600 В/см недостаточно для наблюдения пика, хотя они и приводят к общему росту фотопроводимости в области $\hbar\omega < 1$ эВ. Такая близкая к экспоненциальной зависимость E_{th} от температуры означает необходимость создания критической концентрации инжектируемых носителей для наблюдения пика 0.6 эВ.

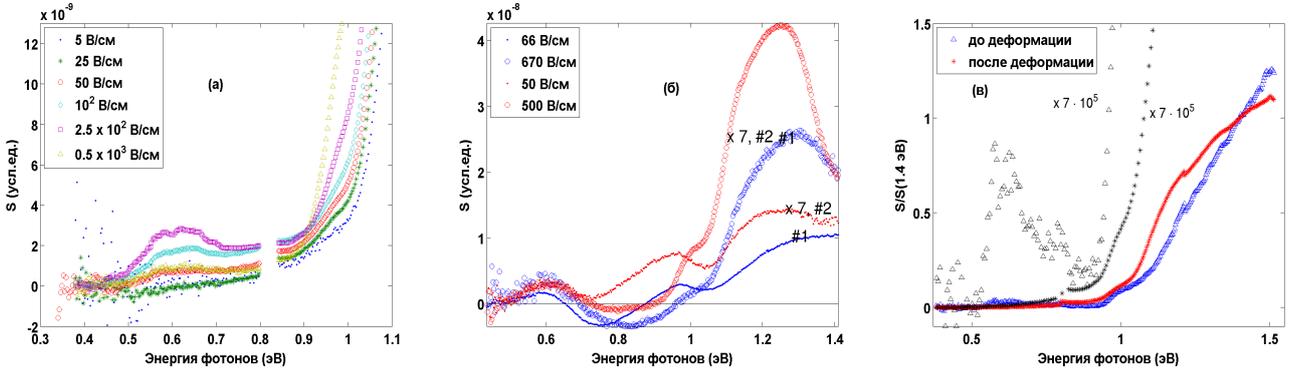


Рис. 7. Внутрищелевые состояния в $\text{NbS}_3(\text{I})$: (а) Пик 0.6 эВ при разных значениях приложенного поля E , $T = 100$ К, образец #2; (б) Спектры фотопроводимости образцов #1 и #2 при дополнительной подсветке светодиодам $W \sim 1$ мВт/см² и при различных значениях электрического поля: $E > 500$ В/см (кружки) и $E < 100$ В/см (точки). (в) Исчезновение пика при 0.6 эВ после пластической деформации образца в спектрах фотопроводимости образца #5. Для удобства показаны также масштабированные спектры (фотопроводимость увеличена в 7×10^5 раз).

Значения пороговых полей нарастания пика 0.6 эВ, $E_{th} \approx 50$ В/см при 100 К, соответствуют началу нелинейности на вольт-амперных характеристиках, $I \propto V^\beta$. Степень $\beta = 2$, наблюдающаяся в NbS_3 в полях $50 \text{ В/см} \lesssim E \lesssim 100 \text{ В/см}$, характерна для явлений, связанных с инжекцией носителей в обыч-

ных полупроводниках [19]. При этом при включении дополнительной подсветки нелинейные ВАХ становятся линейными за счет увеличения омического вклада с повышением концентрации носителей. Интенсивность подсветки составляет $W \sim 1$ мВт/см², что примерно в 100 раз больше интенсивности основного излучения монохроматора, а длина волны излучения подсветки 940 нм соответствует энергии фотонов 1.32 эВ, превышающей величину оптической щели. При включении дополнительной подсветки с пиком 0.6 эВ появляется уже при напряжении $E_{th} \approx 5$ В/см (см. рис. 7(b)). Относительная амплитуда пика остается постоянной при дальнейшем увеличении электрического поля. Следовательно, для наблюдения состояний, связанных с пиком 0.6 эВ необходимо создание неравновесных условий, а точнее, некоей критической концентрации избыточных носителей тока n_c . Мы предполагаем, что избыточные долгоживущие при низких температурах носители тока, взаимодействуя с возмущениями решетки в NbS₃(I), создают автолокализованные состояния — солитонные уровни, предсказанные в [3] для пайерлсовских проводников при энергиях, близких к половине величины щели.

Обнаружено также, что пластическая деформация образца приводит к изменениям в амплитуде пика при $\hbar\omega = 0.6$ эВ. Пик полностью исчезает после изгибной деформации образца, см. (рис. 7). Вместо пика на протяжении более чем двух порядков наблюдается экспоненциальный спад сигнала фотопроводимости с уменьшением энергии фотона. Известно, что структура NbS₃(I) содержит плоскостные дефекты, так называемые дефекты упаковки [20]; пластическая деформация образца увеличивает их число, и, что, по видимому, ускоряет релаксацию неравновесных состояний, отвечающих пику 0.6 эВ.

Таким образом, величина вклада в фотопроводимость, связанного с состояниями при 0.9 эВ и 0.6 эВ, зависит от приложенного электрического поля и дополнительной подсветки. Помимо этих пиков наблюдался третий тип внутрищелевых состояний, проявляющийся как спадающий сигнал при энергии меньше $2\Delta(T)$ - "хвост фотопроводимости", также зависящий от приложенного поля и подсветки. При одновременном приложении электрического поля $E \approx 500$ В/см и включении дополнительной подсветки, при азотных температурах и ниже в области энергий, соответствующих "хвосту", наблюда-

ется отрицательная фотопроводимость — уменьшение проводимости при подсветке. Этот факт означает наличие рекомбинационных состояний в области "хвоста", т.е. при энергиях $0.7 < \hbar\omega < 1$ эВ, на которые влияет электрическое поле и подсветка. Рекомбинационные состояния могут быть связаны с глубокими примесями или же соответствовать коллективным возбуждениям типа экситонных, солитонных или поляронных. Согласно литературным данным, в транс-полиацетилене, структурном аналоге $\text{NbS}_3(\text{I})$, вся фотопроводимость внутри щели связана с солитонами, при этом хвост состояний глубоко внутри щели в спектрах объясняется размытием солитонного спектра [18].

В заключении обсуждаются дальнейшие перспективы исследований и приведены основные результаты работы:

1) Величина прямой оптической щели в ромбическом TaS_3 при температурах ниже 40 К составляет от 0.2 до 0.25 эВ, в зависимости от качества образца, размытие щели в этой области описывается флуктуационной теорией [13].

2) Заметный сигнал фотопроводимости в $p\text{-TaS}_3$ наблюдается начиная с энергий фотонов 0.15 ± 0.015 эВ, что близко к величине транспортной щели, определяемой по энергии активации продольной проводимости. Введение примесей приводит к увеличению фотопроводимости в области 0.15-0.25 эВ, которое мы объясняем появлением континуума примесных состояний, согласно с теорией [4]. При увеличении концентрации примесей индия номинально чистого образца на величину порядка $\delta n_0 \approx 10^{-4}$ на атом (10^{-2} ат.%) наблюдается размытие края фотопроводимости на величину порядка 50 мэВ.

3) В номинально чистых образцах $p\text{-TaS}_3$ при поляризации излучения вдоль направления наибольшей проводимости наблюдаются пики фотопроводимости, амплитуда которых изменяется под действием малого электрического поля и дополнительной подсветки, что свидетельствует о коллективном механизме образования внутрищелевых состояний, связанных с пиками.

4) Методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина щели в голубой бронзе $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ при 20 К $2\Delta = 0.11$ эВ. Эта величина хорошо согласуется с другими исследованиями и подтверждает применимость метода для исследования пайерлсовской щели в квазиодномерных соединениях с ВЗП. Превосходное совпадение спектров фотопроводимости голубой бронзы

для разных образцов, в отличие от p -TaS₃, свидетельствует о более высоком качестве образцов K_{0.3}MoO₃.

5) Методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина прямой оптической щели 2Δ в NbS₃(I) и изучена ее температурная зависимость; при 4.2 К 2Δ составляет 1.11 эВ, вплоть до 100 К практически не меняется, с дальнейшим повышением температуры до 210 К 2Δ уменьшается до 0.8 эВ. Величина щели при 4.2 К хорошо согласуется с другими исследованиями, в том числе с теоретическими расчетами [21], и подтверждает применимость метода для исследования пайерлсовской щели в квазиодномерных соединениях с ВЗП.

6) В спектрах фотопроводимости NbS₃(I) наблюдаются пики фотопроводимости при энергиях 0.6 эВ и 0.9 эВ и спадающий экспоненциально хвост фотопроводимости при энергии фотонов меньше 2Δ , зависящие от электрического поля и дополнительной подсветки. Пики соответствуют внутрищелевым состояниям, образованным по коллективному механизму и близким по свойствам к внутрищелевым состояниям, наблюдавшимся в p -TaS₃. Пик 0.6 эВ расположен вблизи энергии $\hbar\omega_0 \approx \Delta$, предсказываемой для солитонных уровней, и наблюдается только при приложении к образцу электрического поля $E > E_{th}(T)$.

Список публикаций

- A1. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Зависящая от электрического поля энергетическая структура квазиодномерного проводника p -TaS₃ // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. С. 607–611.
- A2. В.Я. Покровский С.Г. Зыбцев М.В. Никитин И.Г. Горлова В.Ф. Насретдинова С.В. Зайцев-Зотов. Высоочастотные, ‘квантовые’ и электромеханические эффекты в квазиодномерных кристаллах с волной зарядовой плотности // УФН. 2013. Т. 183. С. 33–54.
- A3. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Внутрищелевые состояния в квазиодномерном проводнике NbS₃ // Нелинейный Мир. 2011. Т. 7. С. 65–66.
- A4. Nasretdinova V., Zaitsev-Zotov S. Photoconduction spectra of quasi-one-di-

- mensional conductor NbS₃(I) // Physica B: Condensed Matter. 2012. Vol. 407. Pp. 1874–1877.
- A5. Zaitsev-Zotov S., Minakova V., Nasretdinova V., Zybtssev S. Photoconduction in CDW conductors // Physica B: Condensed Matter. 2012. Vol. 407. Pp. 1868–1873.
- A6. Zybtssev S., Pokrovskii V., Nasretdinova V., Zaitsev-Zotov S. Growth, crystal structure and transport properties of quasi one-dimensional conductors NbS₃ // Physica B: Condensed Matter. 2012. Vol. 407. Pp. 1696–1699.
- A7. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В., Минакова В.Е. Спектр фотопроводимости квазиодномерного проводника ромбического TaS₃ // VIII Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов. Екатеринбург: 2007. С. 272.
- A8. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В., Минакова В.Е., Старисинич Д., Билякович К. Электрофизические и фотоэлектрические свойства квазиодномерного проводника ромбического TaS₃ с примесями Nb. // VIII Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов. Екатеринбург: 2007. С. 254.
- A9. Nasretdinova V. F., Zaitsev-Zotov S. V. Peierls gap and ingap states of quasi-one-dimensional conductor o-TaS₃ // Abstracts book of ECRYS-2008. Cargese, France: 2008. Pp. 88.
- A10. Zaitsev-Zotov S.V., Minakova V.E., Nasretdinova V.F., Biljakovic K., Staresinic D. Impurity Effect on Photoconduction in the Peierls Conductor o-TaS₃ // Abstracts book of ECRYS-2008. Cargese, France: 2008. Pp. 59.
- A11. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Фотоэлектрическая спектроскопия края пайерлсовской щели и примесных состояний в квазиодномерном проводнике TaS₃ //VI Конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления". Тезисы докладов. Троицк: 2008. С. 17-18.
- A12. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В., Минакова В.Е., Зыбцев С.Г. Спектр фотопроводимости и внутрищелевые состояния квазиодномерно-

го проводника $p\text{-TaS}_3$ // XVII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников.: Программа и тезисы докладов. Екатеринбург: 2008. С. 78-79.

- A13. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В., Минакова В.Е., Зыбцев С.Г. Поиск вклада солитонов в проводимость и оптические свойства квазиодномерных проводников // IX Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы докладов. Новосибирск: 2009. С. 132.
- A14. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Структура спектра фотопроводимости квазиодномерного проводника TaS_3 : край пайерлсовской щели и примесные состояния // XIII Международный симпозиум "Нанопфизика и Нанозлектроника". Тезисы докладов. Нижний Новгород: 2009. С. 400-401.
- A15. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Внутрищелевые состояния квазиодномерного проводника $\text{NbS}_3(\text{I})$ // IX Российская конференция по физике полупроводников. Тезисы конференции. Нижний Новгород: 2011. С. 123.
- A16. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Влияние легирования индием на плотность состояний внутри пайерлсовской щели ромбического TaS_3 // XIII Международный симпозиум "Нанопфизика и Нанозлектроника". Тезисы докладов. Нижний Новгород: 2014. С. 571-572.
- A17. Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Влияние поляризации излучения на спектры фотопроводимости $p\text{-TaS}_3$ // XII конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления". Тезисы докладов. Троицк: 2014. С. 23.
- A18. Nasretdinova V. F., Zaitsev-Zotov S. V. Polarization dependence of the photoconduction spectra of $o\text{-TaS}_3$ // Abstracts of ECRYS-2014. Cargese, France: 2014. Pp. 58.
- A19. Nasretdinova V. F., Zaitsev-Zotov S. V. Indium doping-induced change in the photoconduction spectra of $o\text{-TaS}_3$ // Abstracts of ECRYS-2014. Cargese, France: 2014. Pp. 136.

A20. Zaitsev-Zotov S.V., Nasretdinova V. F., Minakova V. E. Charge-density waves physics revealed by photoconduction // Abstracts of ECRYS-2014. Cargese, France: 2014. Pp. 90.

Цитированная литература

1. Monceau P. Electronic crystals: an experimental overview // Advances in Physics. 2012. Vol. 61. P. 325.
2. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. М.: ИнЛит, 1956.
3. Бразовский С. А. Автолокализованные возбуждения в состоянии Пайерлса-Фрелиха // ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 677.
4. Tüttő I., Zawadowski A. Quantum theory of local perturbation of the charge-density wave by an impurity: Friedel oscillations // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. P. 2449.
5. Schlenker C., Dumas J. Charge density wave properties of molybdenum bronzes // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 7. P. 4045.
6. Itkis M. E., Nad' F. Y. Energy band structure of the quasi-one-dimensional conductor NbS₃ // Synthetic Metals. 1991. Vol. 41-43. Pp. 3969–3972.
7. Zaitsev-Zotov S. V., Minakova V. E. Evidence of collective charge transport in the ohmic regime of o-TaS₃ in the charge-density-wave state by a photoconduction study // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 266404.
8. Latyshev Y. I., Monceau P., Brazovskii S. et al. Subgap collective tunneling and its staircase structure in charge density waves // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 96. P. 116402.
9. L.Forro, Cooper J. R., Jánossy A., Kamarás K. Nonlinear Hall effect in Mo due to the sliding of charge-density waves // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 34. P. 9047.
10. Иткис М. Е. Особенности энергетического спектра и электропроводность квазиодномерного проводника TaS₃ с волной зарядовой плотности. Диссертация. Москва, 1989.

11. Надь Ф., Иткис М. Энергетический спектр возбуждений в квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63(4). С. 262–266.
12. Gill J. Dislocations and the motion of weakly pinned charge-density waves: Experiments on niobium triselenide containing mobile indium impurities // Phys. Rev. B. 15586. Vol. 53. P. 9047.
13. K. Kim R. M., Wilkins J. Universal Subgap Optical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Peierls Systems // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71. Pp. 4015–4018.
14. Зайцев-Зотов С. Размерные эффекты в квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности // УФН. 2004. Т. 174. С. 585–608.
15. Artemenko S. N., Volkov A. F. Energy spectrum of Peierls semiconductors in the two-band model // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1985. Vol. 89. Pp. 1757–1764.
16. Ogawa N., Shiraga A., Kondo R. et al. Photocontrol of Dynamic Phase Transition in the Charge-Density Wave Material $K_{0.3}MoO_3$ // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87.25. Pp. 256401–256403.
17. Ong N. P., Tessemaa G. X., Vermaa G. et al. Microwave and Hall Studies of TaS_3 and NbS_3 // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 1982. Vol. 81. Pp. 41–47.
18. Heeger A., Kivelson S., Schrieffer J. R., Su W. P. Solitons in conducting polymers // Reviews of Modern Physics. 1988. Vol. 60:3. Pp. 781–851.
19. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. Москва: Мир, 1973.
20. Iwazumi T., Izumi M., Uchinokura K. et al. Stacking disorder in NbS_3 and ZrX_3 ($X=S,Se$) // Physica B+C. 1986. Vol. 143. Pp. 255–257.
21. Bullett D. W. Electronic structure and properties of NbS_3 and Nb_3S_4 // Journal of the solid state chemistry. 1980. Vol. 33. Pp. 13–16.