# Минакова Валерия Евгеньевна

# Влияние света на проводимость квазиодномерного проводника с волной зарядовой плотности ромбического TaS<sub>3</sub>

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

## ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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, старший научный сотрудник
Официальные оппоненты:	Кирова Наталья Николаевна, доктор физико-математических наук, Орсэ, Франция, ведущий научный сотрудник лаборатории физики твердого тела
	Синченко Александр Андреевич, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории низкоразмерных наноструктур
Ведущая организация:	Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова (физический факультет)

Защита состоится 8 ноября 2013 года, в 10<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 002.231.01 при ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН по адресу: 125009, г. Москва, ул. Моховая, д. 11, корп. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Автореферат разослан 27 сентября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук, профессор Сфи

С.Н. Артеменко

## Общая характеристика работы

## Актуальность темы.

Изучение физики квазиодномерных соединений с ВЗП является перспективным направлением развития современной электроники. Помимо природной малости размеров, эти соединения обладают уникальными свойствами, обусловленными наличием в них коллективного состояния — волны зарядовой плотности, а также возможностью его сосуществования и взаимодействия с одноэлектронными состояниями.

Квазиодномерные проводники представляют собой сильно анизотропные кристаллические структуры, состоящие из параллельных металлических атомных цепочек, слабо связанных между собой Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием. При комнатной температуре они, как правило, имеют металлическую проводимость с ярко выраженной анизотропией. Электронный спектр характеризуется сильной одномерностью, а поверхности Ферми представляют собой две слабо гофрированные плоскости.

При понижении температуры в таких структурах может произойти фазовый переход, предсказанный Пайерлсом [1], в результате которого в квазиодномерном кристалле появляется периодическая деформация решетки, соответствующая волновому вектору  $Q = 2k_F$  ( $k_F$  – волновой вектор Ферми). В простейшем случае она происходит в одном направлении – вдоль оси кристалла x. Ее сопровождает периодическая модуляция плотности электронов  $\rho = \rho_0 + \rho_1 \cos(Qx + \phi)$ , называемая волной зарядовой плотности (ВЗП). При этом в электронном спектре на уровне Ферми образуется пайерлсовская щель  $2\Delta$ , и квазиодномерный металл по многим электрофизическим свойствам становится схож с полупроводником. Но помимо обычного одночастичного механизма проводимости, обусловленного квазичастицами, термически возбуждаемыми через пайерлсовскую щель, в пайерлсовских проводниках появляется коллективный механизм проводимости, основанный на способности ВЗП перемещаться вдоль кристалла как единое целое под действием электрического поля и переносить ток (фрёлиховская проводимость [2]). Наличие коллективного состояния делает пайерлсовские проводники похожими на сверхпроводники. Однако величина электрического поля, необходимого для начала движения ВЗП,  $E_T$ , хотя и мала, но все же не равна нулю и связана с тем, что ВЗП в реальных кристаллах "цепляется" за примеси и дефекты (пиннинг). Это приводит к тому, что проводимость реальных кристаллов конечна.

Существование и движение ВЗП определяет многие интересные и перспективные для использования свойства квазиодномерных соединений [3]. Среди них: нелинейность вольт-амперных характеристик (ВАХ) при напряжениях, больших порогового (при этом коллективная нелинейная проводимость может на порядки превышать одночастичную омическую проводимость); генерация высокочастотных электрических колебаний с частотой, пропорциональной току ВЗП; резонансное взаимодействие движущейся ВЗП с внешним высокочастотным полем при соизмеримости его частоты и собственной частоты генерации колебаний; появление на ВАХ режимов переключения и гистерезиса. Также интересны с прикладной точки зрения свойства этих соединений, обусловленные сильным взаимодействием квазичастиц и ВЗП. Среди них: влияние движения ВЗП на поперечную проводимость квазичастиц и вклад в эффект Холла; экранирование деформации и поляризации ВЗП квазичастицами; гистерезисные явления в квазичастичной проводимости.

Интенсивные научные исследования пайерлсовских проводников начались в конце 70-х, но многие фундаментальные электрофизические свойства этих соединений до сих пор не поняты до конца. Так, в частности, к моменту начала данной работы отсутствие фотопроводимости, несмотря на многочисленные попытки ее обнаружить [4–7], трактовалось как специфическая особенность данных соединений.

Цель работы состояла в поиске и экспериментальном исследовании влияния света на омическую и нелинейную проводимость в ромбическом TaS<sub>3</sub> – пайерлсовском проводнике из группы трихалькогенидов переходных металлов, который может рассматриваться как модельное соединение с характерными для всех квазиодномерных проводников физическими свойствами.

Для ее достижения были решены следующие **основные задачи**: 1) Поиск необходимых условий для проявления влияния освещения на омическую проводимость в TaS<sub>3</sub>, а также способов корректного измерения фотопроводимости в этом соединении.

2) Экспериментальное исследование особенностей фотопроводимости в TaS<sub>3</sub>.
3) Экспериментальное исследование и сравнительный анализ характера фотопроводимости в номинально чистых образцах TaS<sub>3</sub> и с примесями Nb.

4) Экспериментальное исследование влияния света на нелинейную проводимость в TaS<sub>3</sub>

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Обнаружено, что освещение тонких кристаллов пайерлсовского проводника  $TaS_3$  приводит к увеличению омической проводимости при температурах T < 100 K. Величина фотопроводимости  $\delta G$  зависит от интенсивности освещения W и имеет немонотонный характер по температуре с максимумом в области 40 - 65 K.

2. В TaS<sub>3</sub> обнаружены два режима рекомбинации носителей тока, ответственных за фотопроводимость: линейный и квадратичный. Доказано, что в области высоких температур, соответствующей режиму линейной рекомбинации, зависимость  $\delta G(T)$  обусловлена активационной зависимостью времени рекомбинации неравновесных носителей тока  $\tau \propto \exp(E_{\tau}/kT)$ , а отклонение от этой зависимости при понижении температуры связано с переходом к квадратичной рекомбинации. Измерено время линейной рекомбинации возбужденных светом носителей тока, определена энергия активации его температурной

зависимости  $E_{\tau} = (1300 \pm 100)$  К (для номинально чистых образцов).

3. Исследование фотопроводимости позволило впервые отделить вклад одночастичных возбуждений в низкотемпературную омическую проводимость в TaS<sub>3</sub> от остальных механизмов проводимости. Обнаружена активационная зависимость проводимости носителей тока, ответственных за фотопроводимость,  $G_0(T) \propto \exp(E_{\Delta}^*/kT)$ , и извлечена энергия активации одночастичных возбуждений, участвующих в фотоотклике  $E_{\Delta}^* = (1200 \pm 100)$  K.

4. Показано, что омическая проводимость  $G(T) \propto \exp(E_L/kT)$  в TaS<sub>3</sub> осуществляется, главным образом, не электронами и дырками, возбуждаемыми через пайерлсовскую щель, а коллективными возбуждениями, имеющими при T < 100 К энергию активации  $E_L = (500 \pm 70)$  К много меньшую, чем величина пайерлсовской щели, и шунтирующими вклад одночастичных возбуждений, отвечающих за фотопроводимость.

5. Обнаружено, что при низких температурах (соответствующих области квадратичной рекомбинации) освещение образцов TaS<sub>3</sub> изменяет состояние неподвижной ВЗП вследствие изменения процессов экранировки ее деформаций под действием света, что проявляется в появлении долгоживущей фотопроводимости с временами релаксации, превышающими 10<sup>3</sup> с.

6. Обнаружено, что в TaS<sub>3</sub> в той же низкотемпературной области вызванное светом увеличение омической проводимости  $G(W) = G(0) + \delta G(W)$  приводит к изменению состояния движущейся ВЗП, проявляющегося в появлении целого ряда эффектов: подавлению нелинейной проводимости, росту порогового поля начала нелинейной проводимости  $E_T$  и возникновению переключений и гистерезиса в нелинейной проводимости.

7. Обнаружена корреляция между величиной  $E_T(W)$  и величиной изменяющейся под действием света линейной проводимости G(W). Предложено объяснение полученной зависимости  $E_T \propto G^{1/3}$  в рамках модели слабого пиннинга в одномерном случае: изменение порогового поля начала нелинейной проводимости под действием света связано с уменьшением модуля упругости волны зарядовой плотности при освещении вследствие изменения условий экранировки из-за появления неравновесных носителей тока.

#### Практическая значимость.

1. Обнаружена возможность контролируемого изменения квазичастичной проводимости в TaS<sub>3</sub> с помощью света, что, в свою очередь, позволяет управлять коллективными эффектами.

2. Предложена оригинальная методика изучения фотоотклика в пайерлсовских проводниках, содержащая рекомендации для корректного измерения фотопроводимости (использования тонких образцов, модулированного света, выбора температурного диапазона и т.д.) и открывающая широкие перспективы для исследований различных свойств пайерлсовских проводников.

3. Обнаружено, что из-за наличия сильного взаимодействия между квазичастицами и ВЗП фотопроводимость пайерлсовских проводников – значительно более сложное явление, чем фотопроводимость полупроводников. Следовательно, обнаружение и изучение этого явления важно для понимания фундаментальных свойств квазиодномерных проводников с ВЗП.

## Апробация работы.

Основные результаты диссертации докладывались на следующих российских и международных конференциях: 12 и 13 Международных Симпозиумах «Наноструктуры: физика и технология» (Санкт Петербург, 2004 и 2005); VII, VIII и IX Российских конференциях по физике полупроводников «Полупроводники-2005» (Звенигород), «Полупроводники-2007» (Екатеринбург), «Полупроводники-2009» (Новосибирск – Томск); Симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2006); Международном Совещании «Последние достижения в низкоразмерных проводниках с волнами зарядовой плотности» (Скрадин, Хорватия, 2006); З Европейской конференции по фундаментальным проблемам мезоскопической физики и наноэлектроники (Можакар, Испания, 2007); 4 и 6 Международном Совещании по электронным кристаллам «ECRYS-2005» и «ECRYS-2011» (Каргез, Франция); II, III, V, VII и IX Конференциях «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления» (Троицк, 2004, 2005, 2007, 2009 и 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 научные работы, список которых приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора заключается в выращивании кристаллов  $TaS_3$ ; разработке методики изготовления и изготовлении тонких образцов  $TaS_3$  с площадям поперечного сечения ~  $10^{-3} - 10^{-1}$  мкм<sup>2</sup> с контактами; участии в создании экспериментальной установки; проведении экспериментов, обработке экспериментальных данных и анализе полученных результатов; участии в написании научных статей и подготовке их к публикации; выступлении с докладами на российских и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка литературы, включающего 121 источник. Работа содержит 130 страниц, 36 рисунков и 2 таблицы.

# Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и перечислены основные решенные задачи, аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов и приведены выносимые на защиту научные положения.

**Первая глава** представляет собой обзор литературы, отражающий общую характеристику квазиодномерных проводников и содержащий теоретические и экспериментальные результаты исследования их физических свойств.

В начале отмечено, что в строго одномерных системах фазовые переходы невозможны из-за сильных одномерных флуктуаций. Межцепочечное

взаимодействие в реальных квазиодномерных кристаллах подавляет флуктуации и синхронизирует фазы ВЗП на соседних цепочках. В результате, при понижении температуры в большинстве квазиодномерных соединений вследствие развития пайерлсовской неустойчивости относительно образования сверхструктуры с новым периодом, соответствующим  $2k_F$ , реализуется пайерлсовский переход с возникновением энергетической щели на уровне Ферми и образованием трехмерно упорядоченной ВЗП. Механизм этого перехода рассмотрен для случаев двукратной и четырехкратной соизмеримости конечной и исходной решетки кристалла (второй случай осуществляется в ряде квазиодномерных соединений с ВЗП, в частности, в исследуемом TaS<sub>3</sub>).

Далее рассмотрено взаимодействие ВЗП с примесями и дефектами, разрушающее дальний порядок и приводящее к появлению конечной длины фазовой корреляции ВЗП, которое хорошо описывается моделью Фукуямы-Ли-Райса [8], рассматривающей ВЗП как упругий электронный кристалл с бесконечным числом степеней свободы фазы ВЗП, находящийся в хаотическом потенциале примесей. В случае сильного пиннинга ВЗП взаимодействует с каждой примесью независимо, роль упругости ВЗП пренебрежимо мала, а  $E_T$  пропорционально концентрации примесей  $n_i$ . В случае слабого пиннинга ВЗП деформируется для минимизации энергии взаимодействия с примесями, при этом фаза ВЗП  $\phi$  зависит от координаты x, а  $E_T$  описывается формулой

$$E_T \propto \left(\frac{w_i^4 n_i^2}{K^D}\right)^{1/(4-D)},\tag{1}$$

где K – модуль упругости ВЗП,  $w_i$  – потенциал взаимодействия ВЗП с примесями, а D – размерность пространства.

Далее описан процесс скольжения ВЗП при  $E > E_T$ , сопровождающийся узкополосной генерацией электромагнитных колебаний, отмечена возможность крипа (переползания) ВЗП при  $E < E_T$  вследствие преодоления энергетических барьеров, обусловленных пиннингом, за счет тепловых и квантовых флуктуаций. Кратко описаны: процесс проскальзывания фазы ВЗП вблизи контактов при конверсии тока ВЗП в нормальный ток; нелинейные возбуждения ВЗП (амплитудные и фазовые солитоны), возникающие из-за наличия степеней свободы ВЗП и способные давать вклад в проводимость пайерлсовских проводников; а также метастабильные состояния ВЗП – их типы, причины происхождения, процессы их релаксации и способы их устранения.

Далее кратко рассмотрены модели движения жесткой ВЗП с независящей от координаты фазой [3] и полупроводниковая модель с уровнем химического потенциала, зависящим от деформации ВЗП [9], базирующаяся на подобии физических свойств полупроводников и пайерлсовских проводников с неподвижной ВЗП, которое обусловлено наличием энергетической щели в плотности состояний.

Далее в главе кратко охарактеризованы основные размерные эффекты в пайерлсовских проводниках [10], возникающие в случае, когда их размеры становятся меньше соответствующих длин фазовой корреляции.

В конце главы кратко сформулированы основные физические свойства ромбического TaS<sub>3</sub>, выбранного в качестве объекта исследований.

Вторая глава посвящена изучению фотопроводимости в TaS<sub>3</sub> при стационарном освещении. В начале главы дан анализ результатов экспериментальных работ по поиску фотопроводимости в пайерлсовских проводниках, где подчеркнуто, что несмотря на наличие многих полупроводниковых свойств, никакого фотоотклика в области омической проводимости материалов с ВЗП не было найдено на протяжении более 25 лет их изучения [4–7]. Отмечено, что такое отсутствие фотопроводимости согласовывалось как с рядом теорий, в которых обосновывались чрезвычайно малые времена жизни квазичастиц  $\sim 10^{-13} - 10^{-12}$  с [11], так и с экспериментально измеренными [12] временами рекомбинации электрон-дырочных пар в K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub> (лежащими в субпикосекундном диапазоне), полученными с помощью методов фемтосекундной спектроскопии. Таким образом, на момент начала данной работы факт отсутствия фотопроводимости был общепризнанным и объяснимым.

В результате анализа всех имевшихся противоречивых работ по фотопроводимости пайерлсовских проводников, было принято решение продолжить поиск эффекта, но, в отличие от предшественников, использовать очень тонкие кристаллы с площадями поперечного сечения  $S = (2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1})$  мкм<sup>2</sup>. Это и способствовало экспериментальному обнаружению фотопроводимости, так как в таких тонких образцах, во-первых, увеличивается относительный вклад освещенной области, и фотопроводимость развивается во всем сечении образца, а не только в поверхностном слое из-за малой глубины проникновения света, как это было во всех предшествующих работах, во-вторых, радикально уменьшаются эффекты нагрева за счет исключительно хорошего теплового контакта с подложкой. Далее описаны методика изготовления таких тонких образцов; экспериментальная установка и методика измерений, позволяющие измерять очень малые токи  $\sim 10^{-14}$  A, обусловленные использованием высокоомных образцов; приведены параметры ИК светодиода, использованного для освещения образца: диапазон интенсивности света  $W = (10^{-9} - 0.03) \; \mathrm{Bt/cm^2}$ , длина волны  $\lambda = 0.94$  мкм (энергия фотонов была примерно в 5 раз выше ширины оптической пайерлсовской щели в TaS<sub>3</sub>).

Зависящая от интенсивности света W фотопроводимость  $\delta G(T, W)$  регистрировалась как изменение омической проводимости при включенном стационарном освещении по сравнению с темновой проводимостью:  $\delta G(T, W) = G(T, W) - G(T, 0)$ . Было обнаружено, что при температурах  $T \leq 100$  К омическая проводимость в тонких образцах TaS<sub>3</sub> увеличивается на несколько порядков при освещении. Зависимость  $\delta G(T)$  имеет немонотонный характер: максимум  $\delta G$  (лежащий в диапазоне 40 - 65 К) увеличивается и сдвигается в сторону больших температур как с ростом W, так и с уменьшением S.

Измеренные при различных температурах зависимости  $\delta G(W)$  оказа-

лись очень сложными и запутанными, и заставили нас предположить, что стационарное освещение может рождать неравновесные долгоживущие метастабильные состояния ВЗП (подобные тем, которые рождаются при различных деформациях ВЗП), которые наряду с фотопроводимостью могут давать свой дополнительный вклад в изменение проводимости под действием света.

Для проверки этого предположения были изучены процессы релаксации проводимости после приложения коротких одиночных импульсов света. Было обнаружено, что с понижением температуры развивается долгоживущая фотопроводимость, релаксация которой продолжается на временах  $t > 10^3$  с, и которая при низких температурах становится очень существенной. Было также обнаружено, что долгоживущие метастабильные состояния ВЗП в данной температурной области (при T < 60 K) могут возникать и без влияния света – при приложении к образцу импульса напряжения с  $V > V_T$ . Похожие метастабильные состояния наблюдались ранее при высоких температурах [3].

Были сделаны предположения: 1) долгоживущая фотопроводимость может быть вызвана как долговременной релаксацией фотопроводимости электронов и дырок, пространственно разнесенных в потенциальном рельефе, создаваемом запиннингованной ВЗП, так и релаксацией метастабильных состояний ВЗП, рождаемых вследствие изменения концентрации носителей тока под действием света; 2) физический механизм, приводящий к появлению метастабильных состояний при освещении, по-видимому, аналогичен механизму, вызывающему температурное изменение волнового вектора ВЗП Q(T) при подаче импульса напряжения [9]. Сделан вывод о том, что освещение квазиодномерного проводника TaS<sub>3</sub> оказывает влияние не только на проводимость квазичастиц, но и воздействует на состояние статической ВЗП.

**Третья глава** посвящена изучению кинетики фотопроводимости в  $\text{TaS}_3$ , измерявшейся при прямоугольной модуляции света в интервале температур, лежащем ниже максимума зависимости  $\delta G(T, W)$ . Это исследование было

предпринято для получения более простой картины явления. Оно показало, что время релаксации фотопроводимости в низкотемпературной части зависимости  $\delta G(T, W)$  зависит от температуры: при низких температурах T < 40 К релаксация фотопроводимости быстрая и происходит на временах t < 1 с; при температурах  $40 \lesssim T \lesssim 60$  К релаксация фотопроводимости медленная, времена релаксации фотопроводимости  $t \gtrsim 1$  с. При этом амплитуда и форма отклика зависят от частоты модуляции света f. Полная амплитуда фотопроводимости измеряется только в случае стационарной фотопроводимости, когда время релаксации фотопроводимости  $\tau < 1/(2\pi f)$ . При нестационарной фотопроводимости  $(\tau > 1/(2\pi f))$  измеряемое значение фотопроводимости всегда занижено.

Детальное изучение температурной эволюции кинетики фотопроводимости показало, что быстрый низкотемпературный отклик можно рассматривать как предельный случай больших интенсивностей света. Кроме того, было обнаружено, что температурная область T < 40 К характеризуется степенным законом  $\delta G \propto \sqrt{W}$ , а при повышении температуры наблюдается отклонение от этого закона, и зависимость  $\delta G(W)$  приближается к линейной.

Далее отмечено, что подобный степенной закон  $\delta G \propto \sqrt{W}$ , соответствующий режиму квадратичной рекомбинации носителей тока, наблюдается, в частности, в очень чистых полупроводниках в пределе высоких интенсивностей света [13]. Случай низких интенсивностей света в полупроводниках характеризуется линейной зависимостью  $\delta G \propto W$ , а переход от линейной к нелинейной рекомбинации возбужденных светом носителей тока происходит при значения фотопроводимости, близких к значениям темновой проводимости, т.е. при условии  $\delta G \sim G$ . Далее описана предложенная нами методика определения точки перехода от линейного к нелинейному режиму рекомбинации возбужденных светом носителей тока, основанная на аналогии квазиодномерных проводников с неподвижной ВЗП с полупроводниками.

В заключении главы описан предпринятый поиск режима линейной рекомбинации носителей тока при малых W и его обнаружение при значениях  $\delta G/G \ll 1$ . Сделан вывод, что немонотонный характер зависимости  $\delta G(T)$ обусловлен изменением режима рекомбинации неравновесных носителей тока: при уменьшении температуры меняется концентрация возбужденных светом квазичастиц, что приводит к смене линейного режима рекомбинации неравновесных носителей тока (соответствующего значениям  $\delta G/G \ll 1$ ) квадратичным режимом ( $\delta G/G \gtrsim 1$ ). Далее отмечены две отличительные особенности фотопроводимости в TaS<sub>3</sub> по сравнению с полупроводниками:

1) Переход от линейного к нелинейному режиму рекомбинации происходит при очень малых уровнях фотопроводимости, когда  $\delta G/G \ll 1$ .

2) Режим квадратичной рекомбинации неравновесных носителей тока в номинально чистых образцах TaS<sub>3</sub> наблюдается достаточно легко (в случае полупроводников этот режим проявляется только в очень чистых материалах). Это является указанием на отсутствие каких-либо альтернативных каналов рекомбинации неравновесных носителей тока в данном соединении.

Четвертая глава посвящена детальному изучению зависимостей  $\delta G(T,W)$ , в результате чего удалось получить аргументы в пользу коллективного механизма низкотемпературной омической проводимости в TaS<sub>3</sub>. В начале главы в кратком обзоре отмечен известный факт, что во многих материалах с ВЗП термоактивационная зависимость омической проводимости в доль кристалла G(T), наблюдающаяся ниже температуры пайерлсовского перехода  $T_P$ , претерпевает изменение при  $T \leq T_P/2$  – первоначальная энергия активации (для TaS<sub>3</sub>  $E_{\Delta} \approx 800$  K) уменьшается почти вдвое, в отличие от поперечной проводимости, не изменяющей своего характера. С момента обнаружения это отклонение G(T) от первоначального активационного закона предположительно приписывалось вкладу коллективных возбуждений, обусловленных наличием степеней своебоды ВЗП (фазовых и амплитудных

солитонов и т.д.), и не было никаких экспериментальных доказательств того, что оно не связано с одночастичными возбуждениями, движущимися в пространственно неоднородном потенциальном рельефе, создаваемым запиннингованной ВЗП, или с прыжковым механизмом проводимости.

Обнаружение и детальное исследование фотопроводимости позволило нам прояснить природу низкотемпературной омической проводимости в TaS<sub>3</sub>. Сначала было четко доказано, что максимум  $\delta G(T, W)$  разделяет области линейной и квадратичной рекомбинации неравновесных носителей тока. А именно: совпадение нормированных кривых  $\delta G(T, W)/\sqrt{W}$  при низких температурах (T < 40 K) соответствует режиму квадратичной рекомбинации; совпадение нормированных кривых  $\delta G(T, W)/W$  в высокотемпературной области (60 < T < 100 K), ход которых соответствует единому активационному закону  $\delta G(T)/W \propto \exp(E_{\tau}/kT)$  с энергией активации  $E_{\tau} = (1300 \pm 100)$  K, доказывает существование режима линейной рекомбинации. Показано, что в этом режиме температурная зависимость времени рекомбинации  $\tau(T)$  определяется только температурным изменением концентрации квазичастиц n(T)и не зависит от W, т.е.  $\tau(T) \propto \delta n(T)/W \propto \delta G(T)/W$ . Таким образом, в области высоких температур зависимость  $\delta G(T)$  определяется активационной зависимостью  $\tau(T)$ , а отклонение от этой зависимости при понижении температуры связано с переходом к квадратичной рекомбинации носителей тока.

По разработанной нами методике определения точки перехода от линейной к нелинейной рекомбинации, на зависимостях  $\delta G(T, W)$  мы выделили точки, в которых величина фотопроводимости равна темновой проводимости носителей, ответственных за фотоотклик,  $\delta G = G_0$ , и показали, что проведенная через них зависимость является термоактивационной зависимостью одночастичных возбуждений  $G_0(T) \propto \exp(-E_{\Delta}^*/kT)$  с энергией активации  $E_{\Delta}^* = (1200 \pm 100)$  K, много большей энергии активации  $E_L = (500 \pm 70)$  K омической проводимости  $G(T) \propto \exp(E_L/kT)$  в TaS<sub>3</sub> в той же области температур T < 100 К. Этот факт позволил нам сделать вывод, что одночастичный канал проводимости в номинально чистых и пространственно однородных образцах TaS<sub>3</sub> не может быть определяющим при низких температурах. Повидимому, он шунтируется дополнительным неодночастичным механизмом низкотемпературной проводимости, связанным со степенями свободы ВЗП.

Далее показано, что отклонение зависимости  $G_0(T)$  от активационного закона при понижении температуры связано с переходом от стационарной к нестационарной фотопроводимости из-за роста  $\tau(T)$  до величин  $\tau \gtrsim 1/(2\pi f)$ . Время релаксации фотопроводимости при температуре начала этого отклонения ( $T \approx 60 \ K$ ) было оценено двумя способами: напрямую (по величине частоты модуляции f)  $\tau \sim 1/(2\pi f) \approx 3.5 \cdot 10^{-2}$  с и из пересчета измеренной величины фотопроводимости  $\tau(T) \propto \delta G(T, W)/W \approx 2.5 \cdot 10^{-3}$  с. Эти времена существенно больше теоретической оценки  $\tau \sim 10^{-13} - 10^{-12}$  с [11] и данных, полученных в эксперименте на голубой бронзе,  $\tau \approx 5 \times 10^{-13}$  с [12].

Глава заканчивается подробным описанием разработанной нами методики исследования фотопроводимости квазиодномерных проводников с ВЗП (содержащей основные рекомендации и полезные советы, позволяющие исключить различные ошибки при ее изучении), которая также была нами успешно применена при исследовании фотопроводимости образцов NbS<sub>3</sub> первой фазы и образцов TaS<sub>3</sub> с примесями Nb и дефектами [A4].

Пятая глава посвящена изучению влияния света на нелинейную проводимость TaS<sub>3</sub>. В начале главы описано первое явное наблюдение вызванных светом изменений нелинейных транспортных свойств материалов с ВЗП, представленное в работе [7] на голубой бронзе  $K_{0.3}$ MoO<sub>3</sub>, где было обнаружено вызванное светом увеличение крипа ВЗП, рост  $E_T$ , появление на ВАХ режима переключения, сопровождаемое гистерезисом, а также показано, что красная граница эффекта соответствует величине пайерлсовской щели в энергетическом спектре. Так как фотопроводимость обнаружена не была, то эффект объяснялся экзотически – влиянием света непосредственно на ВЗП.

В TaS<sub>3</sub> мы также обнаружили вызванное светом увеличение  $E_T$ , но при этом крип ВЗП, наоборот, подавлялся. Кроме того, обнаружив фотопроводимость, мы смогли количественно изучить влияние освещения на нелинейную проводимость TaS<sub>3</sub>, что позволило дать альтернативное (позже общепризнанное) объяснение этих эффектов, основанное на уменьшении модуля упругости ВЗП вследствие изменения условий ее экранировки при освещении.

Изучались ВАХ I(V), а также зависимости проводимости G = I/V от напряжения на образце V при фиксированных температурах и стационарном освещении. Было обнаружено, что рост W приводит к возрастанию на порядок омической проводимости, возрастанию порогового напряжения  $V_T$ на 60 %, подавлению крипа и уменьшению нелинейной проводимости вблизи  $V_T$ , появлению режима переключения, сопровождающегося гистерезисом.

Анализ температурной эволюции ВАХ показал, что понижение температуры при постоянной интенсивности света W приводит к тем же изменениям ВАХ, что и увеличение W при фиксированной T, а также, что все изменения под действием света происходят при сравнительно небольших значениях V: в области высоких напряжений  $V \gg V_T$  кривые G(V) при освещении совпадают с темновыми. Это означает, что: 1) относительное изменение нелинейной проводимости при освещении много меньше изменения омической проводимости (отличается и знак эффекта: омическая проводимость увеличивается, нелинейная – уменьшается); 2) нагрев при освещении действительно мал (нагрев приводил бы к росту проводимости, а также к уменьшению  $V_T$ ).

Поскольку свет позволяет менять концентрацию носителей тока n(W), экранирующих деформацию ВЗП, нам удалось впервые количественно проверить соотношения между n(W), коэффициентом упругости ВЗП K и  $E_T(W)$ в модели слабого пиннинга, см. формулу 1. Для нас важно, что в нее входит K и размерность пиннинга D. Согласно работе [14]  $K \propto 1/n$ . Считаем, что при фиксированной температуре  $n(W) \propto G(W)$ . Тогда величина  $E_T(W) \propto G(W)^n$ , где n = 1/3 для случая одномерного (1D) пиннинга, n = 1 для двумерного и n = 3 для трехмерного пиннинга. Сравнение полученной экспериментальной зависимости  $V_T(G)$  с теоретическими зависимостями для разных D дало однозначное совпадение эксперимента с предсказаниями теории для 1D случая в интервале температур 20 < T < 50 К:  $E_T \propto G^{1/3}$ .

Сделан вывод: так как размеры исследовавшихся образцов соответствовали случаю 1D пиннинга [10], то эффект действительно связан с уменьшением модуля упругости ВЗП вследствие изменения условий экранировки из-за появления неравновесных носителей тока при освещении.

В заключении главы обсуждаются вопросы, связанные с природой долгоживущей низкотемпературной фотопроводимости, а также процессы уменьшения времени релаксации фотопроводимости при движении ВЗП, связанные с временны́м изменением потенциального рельефа, создаваемого ВЗП.

В заключении приведены основные результаты работы и отмечено, что изучение влияния света на проводимость TaS<sub>3</sub> позволило нам впервые построить общую картину этого явления в пайерлсовских проводниках, которая из-за наличия в нем конденсированного состояния и его взаимодействия с одночастичными возбуждениями оказалась намного сложнее и богаче, чем в полупроводниках, а именно: помимо известного в полупроводниках рождения фотопроводимости, свет, увеличивая концентрацию неравновесных носителей, изменяет состояние ВЗП, влекущее изменение нелинейной проводимости. Таким образом, мы столкнулись с совершенно новыми, наблюдаемыми только в квазиодномерных проводниках с ВЗП, физическими процессами.

В приложении приведены таблицы с характеристиками образцов.

### На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Обнаружена фотопроводимость в тонких образцах пайерлсовского проводника TaS<sub>3</sub> при температурах  $T \leq 100$  K. Зависимость фотопроводимости

от температуры  $\delta G(T)$  имеет максимум, положение и величина которого зависит от интенсивности освещения.

2. В TaS<sub>3</sub> наблюдается два режима рекомбинации возбужденных светом носителей тока: линейный и квадратичный. В высокотемпературной области, соответствующей режиму линейной рекомбинации, зависимость  $\delta G(T)$  определяется активационной зависимостью времени рекомбинации неравновесных носителей тока, а отклонение от этой зависимости при понижении температуры связано с переходом к квадратичной рекомбинации.

3. Проводимость, обусловленная одночастичными возбуждениями, имеет существенно большую энергию активации, чем энергия активации низкотемпературной омической проводимости в той же области температур, и не является основным каналом низкотемпературной омической проводимости в TaS<sub>3</sub>, что свидетельствует в пользу существования дополнительного неодночастичного механизма низкотемпературной проводимости, обусловленного наличием степеней свободы волны зарядовой плотности.

4. Освещение образцов TaS<sub>3</sub> изменяет статические и динамические свойства ВЗП, что проявляется в целом ряде новых эффектов в нелинейной проводимости. Предложено объяснение данных эффектов уменьшением модуля упругости волны зарядовой плотности вследствие изменения условий экранировки из-за появления неравновесных носителей тока при освещении.

## Список публикаций

- А1 С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова. "Фотопроводимость и управляемые светом коллективные эффекты в пайерлсовском проводнике TaS<sub>3</sub>". *Писъма в ЖЭТФ* 79, 680 (2004).
- A2 S. V. Zaitsev-Zotov, V. E. Minakova. "Photoconduction and photocontrolled collective phenomena in Peierls conductor TaS<sub>3</sub>". *Journal de Physique IV*,

(France), **131**, 95 (2005).

- A3 S. V. Zaitsev-Zotov, V. E. Minakova. "Evidence of collective charge transport in the ohmic regime of o-TaS<sub>3</sub> in the charge-density-wave state by photoconduction study". *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266404 (2006).
- A4 S. V. Zaitsev-Zotov, V. E. Minakova, V. F. Nasretdinova, S. G. Zybtsev."Photoconduction in CDW conductors". *Physica B* 407, 1868 (2012).
- A5 S. V. Zaitsev-Zotov, V. E. Minakova. "Photocontrolled collective transport in TaS<sub>3</sub> nanowires". Proceedings of 12th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia, 134 (2004).
- A6 V. E. Minakova, S. V. Zaitsev-Zotov. "Photoconduction in the charge density wave conductor TaS<sub>3</sub>". Proceedings of 12th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia, 126 (2004).
- А7 С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова. "Управляемые светом коллективные явления в пайерлсовском проводнике TaS<sub>3</sub>". Устный доклад, Семинар "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", Троицк (2004). Тезисы докладов, стр. 2.
- A8 V. E. Minakova, S. V.Zaitsev-Zotov. "Photoconduction relaxation in the Peierls conductor TaS<sub>3</sub>". Proceedings of 13th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology", St. Petersburg, Russia, 195 (2005).
- А9 С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова. "Кинетика фотопроводимости в пайерлсовском проводнике TaS<sub>3</sub>". Семинар "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", Троицк (2005). Тезисы докладов, стр. 12.
- А10 С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова. "Фотопроводимость в квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности". Приглашенный доклад, VII Российская конференция по физике полупроводников (Полупроводники - 2005), Звенигород. Тезисы докладов, стр. 106.
- A11 S. V. Zaitsev-Zotov, V. E. Minakova. "Photocontrolled collective phenomena

in TaS<sub>3</sub>". Приглашенный доклад, 4th International Workshop on Electronic Crystals *"ECRYS - 2005"*, Cargese, France (2005), abstracts.

- A12 V. E. Minakova, S. V. Zaitsev-Zotov. "Illumination-dependent linear conduction in TaS<sub>3</sub>". 4th International Workshop on Electronic Crystals "ECRYS -2005", Cargese, France (2005), abstracts.
- А13 С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова. "Фотопроводимость и управляемые светом коллективные явления в пайерлсовском проводнике TaS<sub>3</sub>". Труды симпозиума *"Нанофизика и наноэлектроника*", Нижний Новгород (2006), т. 1, стр.79.
- A14 S. V. Zaitsev-Zotov, V. E. Minakova. "Photoconduction in o-TaS<sub>3</sub>". Proceedings of the Workshop "Recent developments in low dimensional charge density wave conductors", Scradin, Croatia (2006), p. 46.
- А15 С. В. Зайцев-Зотов, В. Ф. Насретдинова, В. Е. Минакова, К. Билякович, Д. Старисинич. "Электрофизические и фотоэлектрические свойства квазиодномерного проводника ромбического TaS<sub>3</sub> с примесями Nb". V Конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", Троицк (2007). Тезисы докладов, стр. 18.
- А16 В. Ф. Насретдинова, С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова. "Спектр фотопроводимости квазиодномерного проводника ромбического TaS<sub>3</sub>". V Конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", Троицк (2007). Тезисы докладов, стр. 19.
- A17 S. V. Zaitsev-Zotov, V. F. Nasretdinova, V. E. Minakova, K. Biljaković,
  D. Staresinić. "Electron transport and photoconduction in Peierls conductor o-TaS<sub>3</sub> with Nb impurities". The 3rd European Conference on the Fundamental Problems of Mesoscopic Physics and Nanoelectronics, Mojacar, Spain (2007). Тезисы докладов, стр. 44.
- А18 С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова, В. Ф. Насретдинова, Д. Старисинич, К. Билякович. "Электрофизические и фотоэлектрические свойства ква-

зиодномерного проводника ромбического TaS<sub>3</sub> с примесями Nb". VIII Российская конференция по физике полупроводников (*Полупроводники* - 2007), Екатеринбург. Тезисы докладов, стр. 254.

- А19 В. Ф. Насретдинова, С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова. "Спектр фотопроводимости квазиодномерного проводника ромбического TaS<sub>3</sub>". VIII Российская конференция по физике полупроводников (*Полупроводники* -2007), Екатеринбург. Тезисы докладов, стр. 272.
- A20 S. V. Zaitsev-Zotov, V. E. Minakova, V. F. Nasretdinova, K. Biljaković, D. Staresinić. "Impurity Effect on Photoconduction in the Peierls Conductor o-TaS<sub>3</sub>". Устный доклад, 5th International Workshop on Electronic Crystals "ECRYS 2008", Cargese, France (2008), p. 34.
- А21 С. В. Зайцев-Зотов, В. Ф. Насретдинова, В. Е. Минакова, С.Г. Зыбцев. "Поиск вклада солитонов в проводимость и оптические свойства квазиодномерных проводников". IX Российская конференция по физике полупроводников (Полупроводники - 2009), Новосибирск – Томск. Тезисы докладов, стр. 132.
- А22 С. В. Зайцев-Зотов, В. Ф. Насретдинова, В. Е. Минакова, И.Н. Дюжиков, С. Г. Зыбцев. "Поиск вклада солитонов в проводимость и оптические свойства квазиодномерных проводников". Конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", Троицк (2009). Тезисы докладов, стр. 9.
- А23 В. Е. Минакова, С. В. Зайцев-Зотов. "Двухкомпонентная проводимость и фотопроводимость в пайерлсовском проводнике p-TaS<sub>3</sub>". IX Конференция "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления", Троицк (2011). Тезисы докладов, стр. 16.

## Цитированная литература

[1] Р. Пайерлс. "Квантовая теория твердых тел". (ИЛ, Москва, 1956).

- [2] H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. A. **223**, 296 (1954).
- [3] Свойства квазиодномерных соединений с ВЗП описаны в обзорах:
  P. Monceau. "Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Conductors", Part 2. (Ed. by P. Monceau. Dortrecht: D. Reidel Publ. Comp., 1985); G. Grüner. Rev. Mod. Phys. 60, 1129 (1988); P. Monceau. "Electronic Crystals: an experimental overview". Advances in Physics, 61:4, 325 (2012).
- [4] J. W. Brill, S. L. Herr. *Phys.Rev. B* 27, 3916 (1983).
- [5] М. Е. Иткис, Ф. Я. Надь. *Письма в ЖЭТФ* **39**, 373 (1984).
- [6] R. Gaál, S. Donovan, Zs. Sörlei, G. Mihály. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1244 (1992).
- [7] N. Ogawa, A. Shiraga, R. Kondo, S. Kagoshima, K. Miyano. *Phys. Rev. Lett.* 87, 256401 (2001).
- [8] H. Fukuyama, P. A. Lee. *Phys. Rev. B* 17, 535 (1978); P. A. Lee, T. M. Rice.
   *Phys. Rev. B* 19, 3970 (1979).
- [9] С. Н. Артёменко, В. Я. Покровский, С. В. Зайцев-Зотов. ЖЭТФ 110, 1069 (1996).
- [10] С. В. Зайцев-Зотов. *УФН* **174**, 585 (2004).
- [11] С. А. Бразовский. Письма в ЖЭТФ 28, 656 (1978); С. А. Бразовский.
   ЖЭТФ 51, 342 (1980).
- [12] J. Demsar, K. Biljakovic, D. Mihailovic. *Phys. Rev. Lett.* 83, 800 (1999).
- [13] С. М. Рывкин. "Фотоэлектрические явления в полупроводниках". (Физ. Мат. Гиз., Москва, 1963).
- [14] С. Н. Артёменко, А. Н. Круглов. *ЖЭТФ* 83, 1134 (1982).