

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова
Российской академии наук (ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН)

На правах рукописи



Насретдинова Венера Фатиховна

**Фотоэлектрическая спектроскопия
квазиодномерных соединений
p-TaS₃, NbS₃(I) и K_{0.3}MoO₃**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
д. ф.-м. н.
Зайцев-Зотов С. В.

Москва – 2014

Содержание

Введение	4
Глава 1. Пайерлсовская щель в квазиодномерных проводниках и фотоэлектрическая спектроскопия как метод ее изучения	
1.1. Квазиодномерные соединения с пайерлсовской щелью	10
1.2. Влияние флюктуаций	16
1.3. Неидеальный нестинг	20
1.4. Солитонные состояния	22
1.5. Влияние примесей	24
1.6. Проблемы экспериментальных методик исследования пайерлсовской щели	24
1.7. Пайерлсовская щель в p-TaS ₃	27
1.8. Пайерлсовская щель в голубой бронзе K _{0.3} MoO ₃	33
1.9. Щелевое состояние в квазиодномерном полупроводнике NbS ₃ (I)	39
1.10. Фотопроводимость в квазиодномерных проводниках и ее применение для изучения плотности состояний	45
Глава 2. Использованные экспериментальные методики (Техника эксперимента)	
2.1. Изготовление образцов p-TaS ₃ и NbS ₃ (I)	53
2.2. Изготовление образцов голубой бронзы	54
2.3. Методика измерений спектров фотопроводимости	55
2.4. Измерения вольт-амперных характеристик и температурной зависимости проводимости	61
2.5. Синтез кристаллов TaS ₃ и NbS ₃ (I)	61
2.6. Введение примесей индия в TaS ₃	65

Глава 3. Исследование энергетической структуры пайерлсовской щели в TaS_3	66
3.1. Спектры фотопроводимости p - TaS_3	66
3.2. Внутрищелевые состояния в ромбическом TaS_3	85
3.3. Свойства внутрищелевых состояний: влияние поляризации излучени, величины электрического поля, дополнительной подсветки	88
3.4. Дополнительные сведения об исследовавшихся образцах	98
3.5. Проверка наблюдавшихся эффектов	105
3.6. Сравнение результатов с предыдущими данными	107
3.7. Выводы	112
Глава 4. Другие квазиодномерные соединения, исследованные методом фотоэлектрической спектроскопии: $K_{0.3}MoO_3$ и $NbS_3(I)$	113
4.1. Спектры фотопроводимости $K_{0.3}MoO_3$	113
4.2. Сравнение с предыдущими результатами	119
4.3. Дополнительные сведения об исследовавшихся образцах	120
4.4. Выводы	121
4.5. Спектры фотопроводимости $NbS_3(I)$	123
4.6. Внутрищелевые состояния в $NbS_3(I)$ и влияние на них приложенного электрического поля, дополнительной подсветки, поляризации излучения и пластических деформаций	128
4.7. Дополнительные сведения об исследовавшихся образцах $NbS_3(I)$	136
4.8. Выводы	142
Заключение	143
Литература	147

Введение

В середине 20-го века в физике конденсированного состояния вещества появились теории, показавшие существование нестабильностей в модели свободных электронов при понижении размерности рассматриваемого объекта. В частности, Пайерлс [1] показал что основным состоянием одномерной (1D) цепочки атомов при нулевой температуре является диэлектрическое, так как нестабильность одномерного металла по отношению к периодическому потенциалу с волновым вектором $2k_F$ приводит к образованию периодических модуляций электронной плотности и атомов решетки и к открытию щели в энергетическом спектре при энергии Ферми. Такое изменение электронной плотности и связанное с ним смещение атомов решетки называются волной зарядовой плотности (ВЗП). Через некоторое время Фрёлих также рассмотрел случай свободных электронов, взаимодействующих с кристаллической решеткой в одномерной цепочке и пришел к решению с ВЗП, а также предложил бездиссипативный механизм перенос тока ВЗП в бесконечной среде с периодическими граничными условиями. В 70-е годы 20-го века химикам удалось синтезировать низкоразмерные соединения из атомных цепочек или плоскостей, слабо связанных между собой в поперечных направлениях, в которых удалось наблюдать волны зарядовой и спиновой плотности экспериментально и началось бурное изучение обнаруженных явлений. Оказалось, однако, однако, что бездиссипативному переносу тока препятствует сильное взаимодействие ВЗП с примесями — пиннинг ВЗП, приводящий к пороговому характеру нелинейной проводимости. Количественный расчет основных свойств пайерлсовского состояния в квазидномерных 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.

При образовании волны зарядовой плотности в спектре квазичастичных возбуждений открывается щель, называемая пайерлсовской и модельный одномерный кристалл переходит в полупроводниковое состояние. В реальных квазиодномерных кристаллах открытие пайерлсовской щели возможно на фоне уже наличествующего полупроводникового состояния с нулевой щелью [2], а также возможно неполное открытие щели не на всей поверхности Ферми (как в NbSe_3) при этом величина щели может варьироваться от нескольких мэВ (в органических материалах) до сотен мэВ [3, 4]. Кажется естественной идея выяснить, возможно ли возбуждение квазичастичных носителей тока через пайерлсовскую щель при поглощении электромагнитного поля световой волны; известно насколько широко используется фотопроводимость для исследования свойств полупроводников [5, 6].

Долгое время обнаружить фотопроводимость в неорганических квазиди-
номерных соединениях с ВЗП, с которых началось экспериментальное изу-
чение пайерлсовского перехода, не удавалось [7], что, как правило, объясня-
лось малым временем жизни квазичастичных носителей, возбужденных че-
рез энергетическую щель τ . Оценки приводили к τ меньше, чем $10^{-12} - 10^{-13}$
секунды, после которого происходит образование солитонных состояний [8]
с энергией, примерно равной половине величины пайерлсовской щели $W_s =$
 $2\Delta/\pi$. Солитонные состояния могут быть локализованными или малоподвиж-
ными и не давать вклада в проводимость (например, так происходит в цис-
полиацетилене [9]). В 2001 году авторами работы [10] была обнаружена силь-
ная зависимость нелинейной проводимости в голубой бронзе $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ от под-
светки, объясненная движением ВЗП под действием света, однако, по всей
видимости, явившаяся проявлением фотопроводимости в голубой бронзе. В
2004 году было опубликовано сообщение о первом наблюдении фотопроводи-
мости в p-TaS₃ [11].

Настоящая работа посвящена изучению свойств пайерлсовской щели в

трех квазидимерных соединениях при помощи фотоэлектрической спектроскопии — метода, впервые применяемого для исследования квазидимерных проводников. Под изучением свойств понимается прежде всего определение точной величины щели, а также изучение вопроса о наличии внутрищелевых состояний, в том числе солитонных, предсказанных для соединений с ВЗП [8]. Несмотря на более чем тридцатилетнюю историю изучения волны зарядовой плотности к моменту начала работы над диссертацией не существовало единого мнения и однозначных данных по поводу величины пайерлсовской щели в ромбическом TaS_3 . Разброс данных по величине пайерлсовской щели в голубой бронзе был меньше, тем не менее, все еще составлял порядка 30% в зависимости от метода определения [12]; кроме того для обоих соединений данные варьировались от образца к образцу [4]. Расчеты величины щели существовали только для третьего соединения — квазидимерного полупроводника $NbS_3(I)$, по поводу принадлежности которого к классу соединений с ВЗП шла дискуссия [13–16]. Отсутствие однозначных данных было связано с рядом причин. Во-первых, результаты теоретических расчетов на данный момент не являются количественными, что связано с трудностью определения константы электрон-фононного взаимодействия, от которой величина пайерлсовской щели зависит экспоненциально $\Delta \sim \exp(-1/\lambda)$. Во-вторых, свойства индивидуальных кристаллов квазидимерных проводников с ВЗП очень сильно зависят от количества примесей [4], которое остается достаточно высоким — номинально чистыми считаются кристаллы с уровнем примесей менее 10^{-4} атомного процента, а измерить количество примесей в индивидуальном кристалле очень сложно из-за малых размеров и недостаточной изученности количественного влияния примесей на свойства. При этом по данным туннельных экспериментов в одном из соединений, $NbSe_3$ даже малые концентрации примесей, вводимых при росте кристаллов, способны менять величину щели на десятки процентов [17]. В третьих, в экспериментах

разного типа определяются несколько разные значения щели — так в транспортных экспериментах измеряется активационная щель, которая в случае непрямозонности вновь образованной структуры вблизи $2k_F$ будет отличаться от оптической, а непрямозонность практически обеспечена учетом неидеального нестинга в реальных квазидимерных веществах (то есть непараллельности волнового вектора ВЗП направлению наибольшей проводимости из-за наличия взаимодействия в поперечном направлении). Результаты измерений величины щели по туннельной проводимости на меза-структуратах [18], изготовленных из квазидимерных соединений, связаны со свойствами изготавляемых структур — определить сколько туннельных переходов вносит вклад в измеряемую проводимость не представляется возможным. Болометрический отклик увеличивается не только при возбуждении носителей через щель, но и при возбуждении оптических фононов. При этом измерения отражения [19–21], пропускания, поглощения [22] для ромбического TaS_3 не дают достаточного разрешения в области вблизи щели из-за малости сигнала. Из-за огромной элементарной ячейки до сих пор точно не определена структура TaS_3 , то есть точное положение атомов в ячейке, необходимое для первоосновных расчетов энергетического спектра.

Применение метода фотоэлектрической спектроскопии в настоящей работе позволило решить многие из перечисленных затруднений и получить данные о величине щели в перечисленных соединениях. Кроме того, в ромбическом TaS_3 и в $\text{NbS}_3(\text{I})$ удалось наблюдать внутрищелевые состояния, зависящие от приложенного электрического поля и подсветки. Малые величины электрических полей, влияющих на величину фотопроводимости связанной с внутрищелевыми состояниями, а также поляризационная зависимость фотопроводимости свидетельствуют о неодночастичном механизме их образования. Фотоэлектрическая спектроскопия позволила также изучить влияние примесей на щель в ромбическом TaS_3 .

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

- 1) Методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина оптической пайерлсовской щели в квазидномерном проводнике ромбический TaS_3 при температурах ниже 40 К. Величина щели в ромбическом TaS_3 составляет от 0.2 эВ до 0.25 эВ в зависимости от качества образцов.
- 2) Обнаружены внутрищелевые состояния в ромбическом TaS_3 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) Обнаружены внутрищелевые состояния в квазидномерном полупроводнике $NbS_3(I)$ зависящие от электрического поля и подсветки, в том числе при энергиях, предсказанных для солитонных возбуждений.
- 4) Методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина пайерлсовской щели в квазидномерном проводнике $K_{0.3}MoO_3$ при 20 К. Величина щели составляет 0.110 эВ.

Структура и объем диссертации.

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

Структура диссертации: в главе 1 приводятся определения ключевых понятий из физики волн зарядовой плотности и фотоэлектрической спектроскопии, связанных с тематикой диссертации а также сведения о изучаемых

соединениях: p-TaS₃, K_{0.3}MoO₃ и NbS₃(I), включая обзор результатов об изучении пайерлсовской щели в этих соединениях. В главе 2 описываются экспериментальные методики, использованные при работе над диссертацией. Глава 3 посвящена результатам фотоэлектрической спектроскопии p-TaS₃, глава 4 — результатам фотоэлектрической спектроскопии голубой бронзы и фотоэлектрической спектроскопии NbS₃(I). Главы 3 и 4 содержат краткие выводы. Основные выводы излагаются в заключении.

Глава 1

Пайерлсовская щель в квазиодномерных проводниках и фотоэлектрическая спектроскопия как метод ее изучения

1.1. Квазиодномерные соединения с пайерлсовской щелью

Квазиодномерные (q1D) соединения - химические соединения, в которых наблюдается высокая анизотропия физических свойств по одному из трех направлений, приводящая к качественному изменению свойств квазичастичных возбуждений. Многие из неорганических q1D соединений обладают цепочечной структурой, то есть состоят из множества одномерных (1D) цепочек из атомов металла слабо связанных между собой в поперечных к цепочкам направлениях. Структурная анизотропия приводит к анизотропии перекрытия волновых функций — интеграл перескока между цепочками меньше, чем вдоль цепочек $t_{\perp} \ll t_{\parallel}$ и как следствие, к анизотропии физических свойств. Анизотропия проводимости для TaS_3 составляет $\sigma_c/\sigma_a \sim 10^2$, для $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ — $\sigma_b/\sigma_{a+2c} \sim 10^2$ и $\sigma_b/\sigma_{a-2c} \sim 10^3$ [4].

В первом приближении такие системы можно рассматривать как набор не взаимодействующих 1D цепочек, где одна цепочка описывается одномерным газом свободных электронов (то есть длина свободного пробега в поперечных направлениях равна нулю) взаимодействующим с решеткой с периодом a . В такой модели поверхности Ферми — две плоскости, перпендикулярные направлению π/a в импульсном пространстве, и, если число свободных электронов на атом решетки ρ , то концентрация электронов равна $n = \rho/a$,

а число занятых электронных состояний при нулевой температуре из-за вырождения по спину составляет $n/2$. В такой системе становится энергетически выгодным появление нового периода в системе $a' = 2a/\rho$, так как при этом новая граница зоны Бриллюэна попадает на место раздела между свободными и занятymi состояниями, в энергетическом спектре $\epsilon(k)$ открывается щель 2Δ , а энергия свободных носителей понижается, так как на границе зоны Бриллюэна производная $d\epsilon/dk = 0$ см. рис. 1.1. Создать новый период можно как смещением каждого ρ -го атома (при этом будет проигрыш в упругой энергии), так и просто периодическим изменением электронной плотности. Волновой вектор Ферми в такой системе $k_F = \pi\rho/2a$, волновой вектор смещения решетки $Q = 2 \cdot \pi\rho/2a = 2k_F$ а впервые неустойчивость одномерной электронной системы по отношению к смещению с волновым вектором $Q = 2k_F$ показал Р. Пайерлс [1], поэтому и физические величины связанные с данной неустойчивостью, получили название пайерлсовских. С повышением температуры выигрыш электронной энергии будет уменьшаться из-за размывания распределения Ферми на $k_B T$ при некоторой критической температуре должен произойти переход в металлическое состояние. Переход также называется пайерлсовским. В системах большей размерности (2D и 3D) выигрыш электронной энергии будет меньше, так как поверхности Бриллюэна имеют кривизну и при образовании ВЗП открыть щель на всей поверхности не удастся. Проигрыш в упругой энергии приводит к тому, что в 3D случае перехода металл-изолятор не наблюдается; напротив, в одномерном случаем выигрыш за счет понижения электронной энергии (при нулевой температуре) всегда больше, чем увеличение энергии фононной системы за счет фононов [12]. Отчасти это связано с тем, что в уменьшение энергии фононов с волновым вектором $2k_F$ (коновская аномалия) из-за взаимодействия с электронным газом в одномерном случае максимально.

Последнее можно увидеть из более обобщенного способа описания Пай-

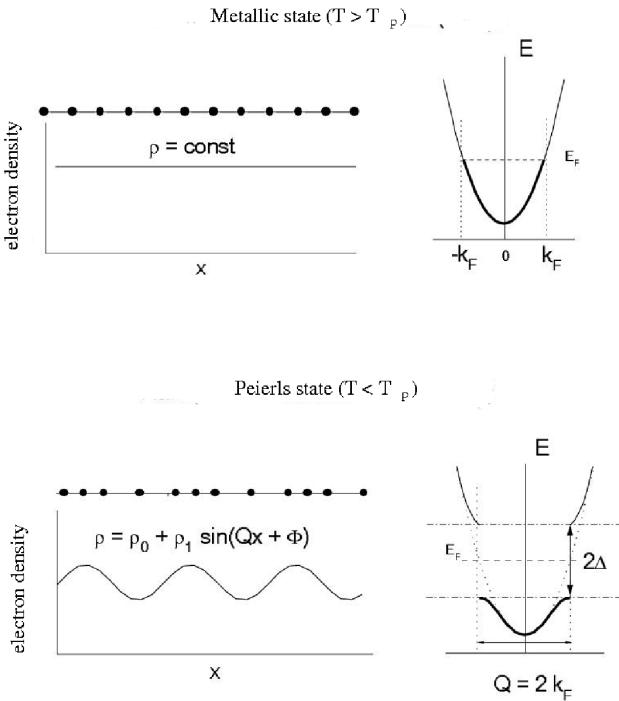


Рис. 1.1. Открытие пайерлсовской щели и образование ВЗП. Рисунок взят из работы [27]

ерлсовского перехода — нестинга. Нестингом называется совмещение поверхностей Ферми или их участков при некотором значении волнового вектора Q , приводящее к расходимости электронной восприимчивости χ_e . В нашей простой модели $\chi_e = \sum_k \frac{f(\epsilon_{k+q}) - f(\epsilon_k)}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_k}$, где $f(\epsilon)$ — распределение Ферми, и условие нестинга выполняется для $q = 2k_F$. При этом отклик электронной плотности на периодическое возмущение решетки $V(q)$ $\rho_q = \chi_e(q)V(q)$, а коэффициент упругости, характеризующий проигрыш в упругой энергии, перенормируется как $K_{eff} = K - 2g\chi_e(q)$. Расходимость $\chi_e(q)$ приводит к уменьшению энергии фононной моды с волновым вектором q — коновской аномалии, максимальной по величине в одномерном случае [12, 23] и индуцирует статическое периодическое смещение атомов решетки.

Квазиодномерные проводники ромбический TaS_3 и $K_{0.3}MoO_3$ (голубая бронза), изучаемые в настоящей работе, при температурах ниже критической T_P переходят в новое фазовое состояние, в котором наблюдается обра-

зование сверхструктур, детектируемое в экспериментах по рентгеновской и электронной дифракции, а также по нейтронному рассеянию, на порядки возрастает сопротивление и ход его температурной зависимости меняется с металлического на активационный, появляется нелинейная проводимость в полях выше пороговых E_t , наблюдается смягчение фононной моды с $q = 2k_F$, возрастает диэлектрическая проницаемость, изменяется магнитная восприимчивость, меняет знак коэффициент Холла и т.д. см. обзор [4]. Все эти явления связаны с образованием ВЗП и переходом в пайерлсовское состояние.

В настоящее время эффекты, связанные с зарядовым упорядочением, ВЗП и волной спиновой плотности наблюдаются в огромном количестве систем [4] разной размерности [24], и продолжают обнаруживаться новые классы соединений с пайерлсовским переходом [25, 26].

Значительная часть теоретических работ, посвященных пайерлсовскому состоянию [4] подходит к описанию щелевого состояния с волной зарядовой плотности исходя из фрелиховского гамильтониана:

$$H = H_{el} + H_{el-ph} + H_{ph}$$

учитывающего только электрон-фононные взаимодействия, где:

$H_{el} = \sum_k \epsilon(k) a_k^+ a_k$, $H_{ph} = \sum_k \hbar \omega_k b_k^+ b_k$, $H_{el-ph} = \sum_p k g(k) a_{p+k}^+ a_p (b_k + b_{-k}^+)$, $\epsilon(k)$ — закон дисперсии электронов, a_k^+ и a_k — оператор рождения и уничтожения электронов с импульсом k (в импульс включен также спиновый индекс), аналогичные операторы для фононов — b_k^+ и b_k , $g(k)$ — константа электрон-фононного взаимодействия, а дисперсия фононов — $\hbar \omega_k = ks$, где s — скорость звука. Последний вклад в гамильтониан можно переписать с использованием электронно-полевых операторов $\psi(x)$ в виде $H_{el-ph} = \sum_k \int dx g(k) (b_k + b_{-k}^+) e^{ikx} \psi(x) \psi^+(x)$. Переход второго рода описываемый при помощи теории среднего поля приводит к тому, что ниже критической температуры заселенность фононных состояний с волновым вектором $2k_F$ становится макроскопической, при этом образуется периодическое искажение

решетки с периодом $2\pi/2k_F$ которое в реальных кристаллах составляет порядка 0.05 ангстрем [27].

1.1.1. Влияние электрон-электронного взаимодействия

На самом деле влияние электрон-электронного взаимодействия на щель существенно: пайерлсовский переход в одномерной цепочке с невзаимодействующими электронами приводит к открытию одинаковой щели в проводимости и в магнитной восприимчивости, в то время как во взаимодействующей электронной системе это может быть не так [28]. Кроме того, состояние с модуляцией электронной плотности вообще можно получить рассматривая только электрон-электронное взаимодействие, при использовании расширенной модели Хаббарда [4, 30]. В этой модели основное состояние одномерной цепочки определяется соотношением параметров $t_{||}$, U и V — величины интеграла перескока вдоль цепочек, кулоновской энергии взаимодействия электронов на одном и том же атоме и энергии взаимодействия между электронами на соседних атомах цепочки.

Случай половинного заполнения зоны Бриллюэна, часто используемый в качестве примера для описания пайерлсовского перехода, на самом деле является специальным случаем. В 3D металле процессы рассеяния электронов с сохранением квазимпульса с точностью до вектора обратной решетки возможны при любом заполнении зоны Бриллюэна, а в 1D металле такие процессы на первый взгляд возможны только при половинном заполнении, а при более аккуратном рассмотрении — только при рациональном значении заполнения ρ (ρN - число электронов в цепочке из N атомов с $2N$ электронными орбиталями) [30]. Из-за процессов переброса электрон-электронное взаимодействие в таких системах сильнее влияет на их свойства. Для сильного отталкивания электронов на соседних атомах и рациональных значений за-

полнения ρ , как показал Хаббард, основное состояние является состоянием наподобие вигнеровского кристалла, в частности для заполнения $\rho = 1/n$ электроны разделены промежутками в n атомов. Для половинного и четвертичного заполнения зоны становится выгодной периодичность в $4k_F$, при этом в случае четвертичного заполнения имеется две конфигурации, одна из которых соответствует ВЗП, другая — тетрамеризации - то есть изменению длин связей вдоль цепочки (так называемая bond-ordered wave, BOW) с периодом $2k_F$. Такие состояния наподобие вигнеровского кристалла сейчас называют зарядово-упорядоченными состояниями.

Возможно существование промежуточных фаз между ВЗП и BOW; обе волны могут иметь периодичность как $2k_F$ так и $4k_F$. Возможно сосуществование ВЗП, волны спиновой плотности и BOW [4]. Концепция BOW, как и вообще подходы, основанные на Хаббардовской модели, часто применяются для описания органических соединений, особенно с соизмеримым вектором ВЗП [30, 31]. Квазиодномерный полупроводник NbS_3 (I фаза), являющийся кристаллическим аналогом полиацетилена и системой с половинным заполнением по своей структуре и свойствам ближе к таким системам, чем к классическим системам с некратным заполнением и несоизмеримой с решеткой ВЗП типа NbSe_3 . Так, в NbS_3 наблюдается димеризация, то есть удвоение периода решетки вдоль цепочек Nb, нелинейные вольт-амперные характеристики и структурные изменения при нагреве , см. раздел 1.9.

Количество эффектов, связанных с ВЗП, огромно, современное введение в проблемы, связанные с зарядовым упорядочением и электронными конденсатами в низкоразмерных системах имеется, например в обзорах [3, 4, 12, 30]. В данной главе я буду касаться только тех явлений, которые связаны с величиной пайерлсовской щели, причем большая часть литературного обзора будет посвящена свойствам пайерлсовского состояния и исследованиям величины пайерлсовской щели в $p\text{-TaS}_3$, $\text{NbS}_3(\text{I})$ и $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, опубликованным к

моменту начала работы над диссертацией.

1.2. Влияние флюктуаций

По теории среднего поля плотность состояний для одночастичных возбуждений в рамках фрелиховской модели описывается обратной корневой зависимостью $dN/dE = D(E) \propto 1/\sqrt{E - 2\Delta}$, но в спектрах реальных квазиодномерных соединениях с волнами плотности обратная корневая зависимость практически никогда не наблюдается [4, 35], экспериментальные спектры плотности состояний практически всегда размыты вблизи энергий $E = 2\Delta$ на величину много больше kT [7, 9, 35–39]. Одной из причин служат сильные флюктуации параметра порядка и электрон-фононное взаимодействие, приводящее к взаимодействию свободных носителей с этими флюктуациями и образованию самосогласованных состояний. Флюктуации, согласно современным представлениям, также приводят к отличию температуры пайерлсовского перехода от величины, предсказываемой теорией среднего поля. Нулевые колебания решетки, количественно характеризующие квантовые флюктуации в соединениях с ВЗП достигает величин порядка смещения атомов вследствие образования ВЗП [40].

Более подробно, параметр порядка, описывающий модуляцию ВЗП, выглядит как $\Delta = g(2k_F)\langle b_{2k_F} + b_{-2k_F}^+ \rangle e^{i2k_F x} = |\Delta|e^{i2k_F x}$, где скобки $\langle \rangle$ обозначают термодинамическое усреднение. В электронном спектре открывается щель 2Δ на уровне Ферми и дисперсия одночастичного возбуждения становится $E(k) = \text{sgn } \epsilon(k)[\epsilon^2(k) + |\Delta|^2]^{1/2}$. Райс и Штрасслер [41] вычислили величину $\Delta(T = 0)$ в приближении сильной связи: $\Delta = \Delta_0 = 4E_F e^{-1/\lambda}$, где $\lambda = \frac{2N(0)|g(2k_F)|^2}{\hbar\omega_{2k_F}}$ и $N(0)$ - плотность состояний на уровне Ферми. Видно, что формула по структуре аналогична формуле для сверхпроводника $\Delta_{SC}(0) = \hbar\omega_D e^{-2/N(0)g_{SC}}$, с заменой характерной дебаевской энергии $\hbar\omega_D$

на энергию Ферми E_F . Поскольку отношение $E_F/\hbar\omega_D$ в реальных материалах составляет 10-100 (в квазиодномерных проводниках скорее ближе к 10), то ожидаемая температура пайерлсовского перехода существенно выше температуры сверхпроводящего перехода. Предсказываемое соотношение между величиной пайерлсовской щели и критической температурой также равно $2\Delta/kT_C = 3.52$ как и для сверхпроводимости.

Тем не менее, согласно многочисленным экспериментальным данным [3, 4, 12] в неорганических квазиодномерных проводниках в зависимости от соединения $2\Delta/kT_P = 8 - 14$, в связи с чем различают температуру перехода по теории среднего поля T_{MF} и экспериментально определяемую T_P . Согласно современным представлениям экспериментально определяемая T_P соответствует температуре трехмерного упорядочения T_{3D} при которой взаимодействие между флюктуациями параметра порядка ВЗП на соседних одномерных цепочках (т.е. в направлении, перпендикулярном к направлению максимальной проводимости) приводит к корреляции параметра порядка по всем трем направлениям и образованию трехмерной ВЗП. Теоретическим обоснованием является работа [42] в которой Ли Райс и Андерсон показали, что ниже $T_{3D} \sim 1/4T_{MF}$ экспоненциально расходится длина корреляции $\xi(T)$, характеризующая поведение корреляционной функции между параметром порядка ВЗП в точках x и x' вблизи $T_{MF} - \langle \Delta(x)\Delta(x') \rangle \sim \exp(|x - x'|/\xi(T))$. Для $T_{MF} \approx 1000$ К [12] это дает близкие к экспериментальным значения T_{3D} порядка 100-200 К. При этом сильные флюктуации параметра порядка Δ существуют и выше T_{3D} , и скоррелированы вплоть до $T^* > T_{3D}$ выше которой длина корреляции ξ_\perp становится меньше расстояния между цепочками. Понижение температуры перехода, полученное в [42] - результат компромисса между двумя противоположными тенденциями: с одной стороны состояние с волной зарядовой плотности является наименее энергетически выгодным при $T < T_{MF}$, с другой стороны, в строго одномерной системе при конечной температуре

дальний порядок невозможен.

Более прямыми экспериментальными проявлениями флюктуаций в квазиодномерных проводниках являются диффузные рентгеновские рефлексы, соответствующие сверхструктуре, и наблюдение псевдощели в оптических спектрах при температурах $T > T_P$ [4, 12], а также флюктуации амплитудной моды возбуждения ВЗП, напрямую наблюдаемые в экспериментах по фемтосекундной спектроскопии [43].

Несмотря на отличие $2\Delta/kT_P$ от предсказываемых теорией, во многих соединениях [4], в частности, в голубой бронзе [28], температурная зависимость величины щели близка к ожидаемой по теории среднего поля, хотя в оптических спектрах наблюдаются признаки существования щели и при более высоких температурах чем T_P , также связываемые с флюктуациями. Для p-TaS₃ и NbS₃(I) имеющихся в литературе данных недостаточно для сравнения с теорией среднего поля.

Как правило, в квазиодномерных системах влияние на пайерлсовскую щель термодинамических флюктуаций параметра порядка рассматривают, следуя Бразовскому [8, 44], аналогично влиянию статического беспорядка — случайному потенциалу с гауссовой корреляцией. Бразовский первым получил размытие оптических спектров, связанные солитонные состояния и некоторые другие особенности, которым посвящен раздел 1.4 и которые были успешно применены для описания неорганических и органических квазиодномерных проводников, в особенности полиацентиlena, в котором вся проводимость оказалась связанной с солитонным вкладом [45, 46].

В работе [39] с учетом флюктуаций численно вычисляются плотность состояний, а также частотная зависимость оптической проводимости, в зависимости от одного безразмерного параметра, количественно описывающего беспорядок, обозначаемого авторами η . В η содержатся вклады от всех видов флюктуаций (квантовых, тепловых, из-за дефектов и примесей). Среди полу-

ченных результатов — размытие обратной корневой зависимости вблизи края спектра термическими флюктуациями на величину порядка величины щели, смещение кажущегося максимума оптической проводимости в меньшие энергии. Масштабированные спектры оптической проводимости следуют одной и той же универсальной кривой, хорошо описывающей экспериментальные данные для голубой бронзы, и некоторых органических соединений. Все параметры масштабирования выражаются через исходный η . Эти же авторы получают фазовый переход в пайерлсовское состояние минимизируя свободную энергию одномерных цепочек с бесконечной 3D длинной корреляции (то есть цепочки изначально скоррелированы по всем трем направлениям), и разрушение пайерлсовского состояния при температурах ниже T_{MF} вследствие квантовых и термических флюктуаций решетки. Причем с увеличением электрон-фононного взаимодействия температурная зависимость все сильнее отличается от зависимости, предсказываемой теорией среднего поля. На наш взгляд, этот подход отличается от [42] скорее стартовой позицией, чем результатом.

В работе [47] влияние флюктуаций на электронную плотность состояний рассматривается исходя из латтинжеровского гамильтониана для одномерной цепочки и при учете взаимодействия между цепочками. В модели Латтинжера дисперсия электронов вблизи уровня Ферми принимается линейной и получается точное решение уравнения Шредингера для свободных электронов, при этом основным состоянием электронов в одномерной цепочке становится латтинжеровская жидкость (см. обзор [30]), в отличие от ферми-жидкости в более высоких размерностях. Возбуждениями латтинжеровской жидкости являются бозоны; в литературе описана модель ВЗП как Латтинжеровской жидкости, стабилизированной примесями [29]. В модели Латтинжера нет щели в спектре квазичастичных возбуждений при нулевой температуре — одночастичная плотность состояний спадает до нуля по степенному закону

$D(\omega) \propto \omega^\alpha$. В зависимости от величины взаимодействия между цепочками автор [47] получает разную величину щели и довольно различные формы спектра плотности состояний.

1.3. Неидеальный нестинг

Пусть ВЗП в модельном кристалле, состоящем из одномерных цепочек без связи (взаимодействия) между цепочками развивается в направлении вдоль цепочек x . Тогда поверхностью Ферми этого кристалла являются параллельные плоскости, перпендикулярные к оси k_x , обозначаемую также x^* , а волновой вектор ВЗП или вектор нестинга имеет единственную компоненту в направлении x^* . Наличие компонент в других направлениях в реальных квазиодномерных кристаллах, в том числе в ромбическом TaS_3 означает гофрировку поверхности Ферми в направлениях, перпендикулярных к x^* , которая возникает из-за ненулевого взаимодействия между цепочками. В приближении сильной связи гофрировка описывается добавлением слагаемого $t_\perp(ky) = -2t_b \cos ky b$ [48, 49], к линейному закону дисперсии $\epsilon(k) - \epsilon_F = v_F(|k_x| - k_F) + t_\perp(ky)$ и сама по себе не нарушает идеального нестинга, то есть идеального совмещения поверхностей Ферми для электронов и дырок, приводящего к пайерлсовской неустойчивости, см. рис.1.2. В этом случае величина щели, как оптической, так и транспортной, остается неизменной по сравнению с модельным случаем без взаимодействия и не зависит от волнового вектора.

Однако, например, синусоидальная модуляция самого интеграла перескока t_\perp с удвоенным периодом приводит к нарушению условий нестинга на определенных участках поверхности Ферми и к зависимости параметра порядка от поперечной компоненты волнового вектора, а следовательно, к периодическому изменению энергий валентной зоны и зоны проводимости,

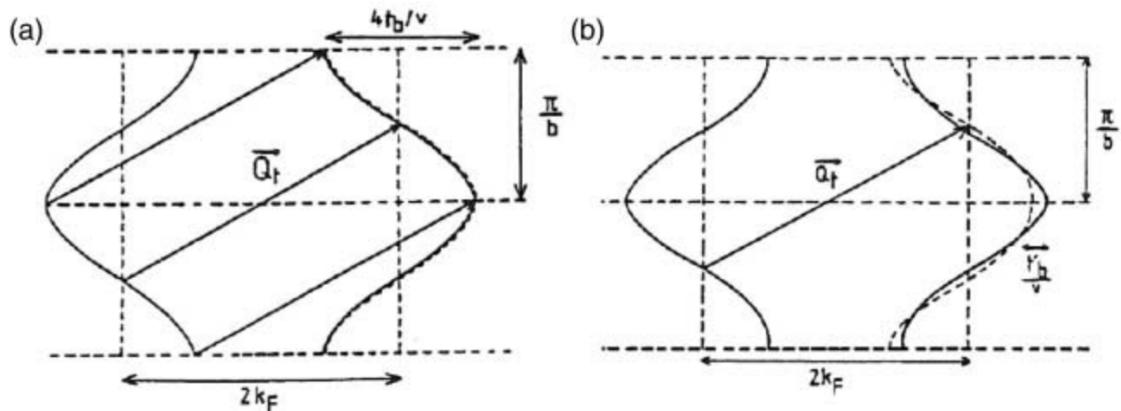


Рис. 1.2. а) Идеальный нестинг при гофрировке поверхности Ферми б) Неидеальный нестинг при гофрировке поверхности Ферми

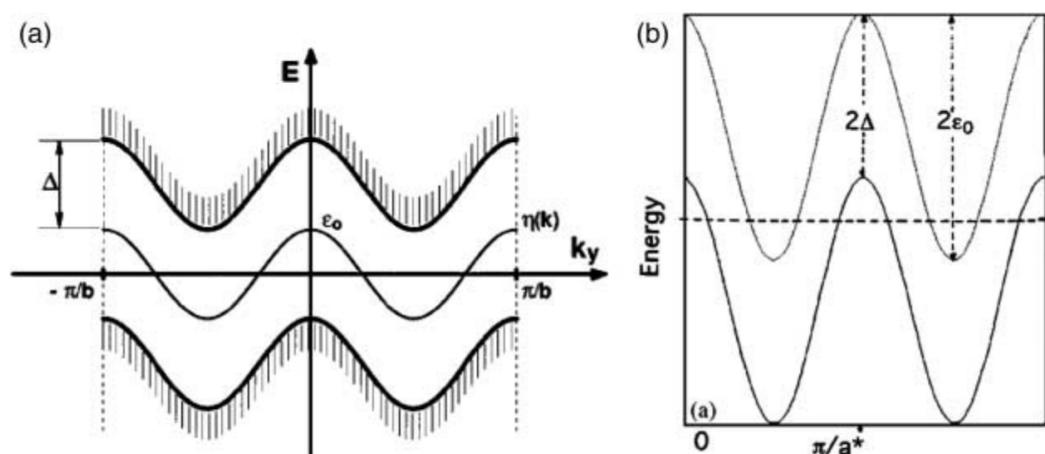


Рис. 1.3. Модуляция щели при неидеальном нестинге вдоль оси k_y

см. рисунок 1.3. В результате, во-первых, при наличии переходов с участием фононов транспортная щель будет отличаться от оптической, соответствуя наименьшей энергии между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, во вторых, как показано в [48, 49], образуются особенности в плотности состояний приводящие к увеличению щели в туннельных экспериментах, по сравнению с оптическими. Такое действительно наблюдалось, например, для органических соединений [50].

1.4. Солитонные состояния

При модификации фрелиховского гамильтониана Бразовским с соавторами [8, 44] были получены солитонные состояния — уровни для одночастичных возбуждений в одномерной цепочке с электрон-фононным взаимодействием. В такой системе избыточные электроны, взаимодействуя с ВЗП, образуют возбуждения ВЗП, характеризующиеся изменением амплитуды (амплитудные солитоны) или фазы (фазовые солитоны) параметра порядка. В реальных квазиодномерных проводниках, в которых существует слабое взаимодействие между цепочками, существование уединенного амплитудного солитона на одной цепочке энергетически невыгодно, и при не слишком низких температурах его появление должно приводить к искажению ВЗП и на соседних цепочках. Поэтому при учете взаимодействия между цепочками в квазиодномерных проводниках образуются смешанные амплитудно-фазовые солитоны, солитонные стенки и дислокации электронного кристалла [51].

Солитоны впервые были обнаружены в полиацетилене, органическом квазиодномерном соединении с димеризацией и большой константой электрон-фононного взаимодействия. Впоследствии практически все оптические и транспортные свойства полиацетиленена были описаны в рамках солитонной модели [45, 46]. Полиацетилен существует в двух формах, цис-изомер и

транс-изомер, при этом цис-изомер нестабилен при комнатной температуре и выше и переходит в транс-форму. Несмотря на то, что спектральная зависимость коэффициента поглощения сходна [52], фотопроводимость в цис-полиацетилене не наблюдается, в то время как в транс-изомере спектр фотопроводимости был измерен [9]. В то же время в цис-полиацетилене наблюдается фотолюминесценция при возбуждении с энергией большей оптической щели $2\Delta \approx 1.5$ эВ, в отличие от транс-изомера, где фотолюминесценции не наблюдается. Все эти отличия были объяснены [9, 45, 46] как особенности солитонной подсистемы - в цис-изомере солитоны образуют связанные состояния, не проявляющиеся в фотопроводимости, а фотопроводимость в транс-изомере обусловлена не одночастичными носителями типа электронов и дырок, а парами солитон-антисолитон, не образующими связанного состояния как в цис-изомере. Спектр фотопроводимости транс-полиацетилене оказался отличным от спектра коэффициента поглощения полиацетилене при больших энергиях и более размытым при низких, что было объяснено урбаховским хвостом состояний связанным с экспоненциальными вероятностями образования сильного искажения решетки, необходимого для фотовозбуждения солитона при энергиях фотонов близких к началу фотопроводимости $2\Delta/\pi$ и увеличением вероятности фотовозбуждения при приближении к 2Δ .

Конкретнее, в квазидномерных проводниках размытие щели в плотности состояний связано с разницей во временах жизни квазичастиц $\tau \approx 10^{-16}$ сек согласно принципу Франка-Кондона, временах жизни спонтанных флюктуаций решетки $\tau_l \approx 10^{-16}$ сек и сильным электрон-фононным взаимодействия. В результате появляется урбаховский хвост в плотности состояний $n(\Delta_0 - \omega) \sim \omega^{-1/2} \exp[-(\omega/\epsilon_1)^{3/2}]$, где $\epsilon_1/\Delta \sim (u/v_F)^{2/3}$ и $u/v_F \sim \omega_{ph}/\Delta_0$, ω_{ph} — характерная частота фононов, а Δ_0 - величина пайерлсовской щели при нулевой температуре [8, 53]. В глубине щели, при энергиях вблизи абсолютного порога поглощения $W_s = 2\Delta(0)/\pi$, где $2\Delta(0)/\pi$ — энергия ампли-

тудного солитона, наблюдаются степенные зависимости плотности состояний $dN/d\epsilon \sim (\epsilon - W_s)^\beta$ с большими значениями показателя β [54].

Экспериментальные свидетельства существования солитонов в трихалькогенидах и голубых бронзах с ВЗП к моменту начала работы над диссертацией были скорее косвенными [12]. Впоследствии были опубликованы сообщения о наблюдении солитонов в NbSe₃ методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [55].

1.5. Влияние примесей

Тутто и Завадовский [57], используя подход, предложенный в [56] рассмотрели влияние примесей на плотность состояний вблизи краев пайерлсовской щели и получили, что в случае слабого (коллективного) пиннинга ВЗП на примесях при малой концентрации примесей возможно появление дискретных состояний вблизи краев пайерлсовской щели. При концентрации примесей, при которой расстояние между ними становится меньше, чем длина амплитудной когерентности ВЗП $\xi_0 \approx 10$ нм, вместо дискретных состояний возникает континуум, приводящий к сдвигу края поглощения $2\Delta' = 2\Delta(1-t^2)^{1/2}$ где $t = T/v_F$ это отношение амплитуды обратного рассеяния на примеси к скорости Ферми. Величина $\xi_0 \approx 10$ нм соответствует концентрации примесей $n_i \approx 10^{18}$ см⁻³ или $n_i \approx 10^{-4}$ ат.-% что согласуется с оценкой для номинально чистых образцов.

1.6. Проблемы экспериментальных методик

исследования пайерлсовской щели

Пайерлсовская щель проявляется во множестве эффектов: активационная зависимость транспортных свойств (проводимости, температурной зави-

симости коэффициента Холла, температурной зависимости магнитной восприимчивости), изменение оптических спектров, изменение поверхности Ферми, исследование спектров туннельной проводимости в мезоструктурах и измерение дифференциальной проводимости непосредственно в сканирующей туннельной микроскопии, изучение динамических характеристик возбуждения в металлическое состояние и релаксации в состояние с ВЗП при помощи фемтосекундной лазерной спектроскопии. Однако проблема экспериментального исследования плотности состояний вблизи энергий 2Δ даже в чистых веществах заключается в том, что из-за сложности систем результаты, полученные разными методами, часто имеют достаточно сильный разброс для одного и того же вещества. Так, неидеальный нестинг (см. разд. 1.3) приводит к особенностям в туннельной плотности состояний при энергиях $2\Delta - \epsilon_0$ и $2\Delta + \epsilon_0$ [49], где ϵ_0 — параметр, характеризующий поперечное взаимодействие и неидеальность нестинга, в то время как в оптических спектрах эти особенности проявиться не должны. Образованием солитонных состояний объясняют как уменьшение транспортной щели по сравнению с оптической [7], так и обратный эффект [50]. Кроме того, для многих неорганических квазидвумерных соединений наблюдается довольно сильный разброс характеристик от образца к образцу, что связывается с влиянием примесей, недостаточно изученным на настоящий момент [4]. Сложности синтеза высокочистых образцов и легирования p-TaS₃ [58, 59] и голубой бронзы добавляют трудностей.

В последнее время развивается направление изучения неклассических неорганических слоистых соединений с ВЗП типа RTe₃, где R — Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, Dy, Er, Tm [4, 25, 26], квазидвумерная структура и высокое качество поверхности которых позволяют исследование методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Исследования поверхности Ферми дают возможность определить величину щели [26], исследовать влияние увеличения степени двумерности соединения и вносят вклад в

исследование микроскопического механизма образования ВЗП, тем не менее, трактовка результатов по классическим соединениям типа голубой бронзы остается достаточно затрудненной. Характерными особенностями спектров интенсивности ARPES-сигнала для соединений с ВЗП является [60] смещение максимума интенсивности, то есть плотности состояний, от уровня Ферми и уширение не по типу лоренциана, характерного для обычных квазичастиц в трехмерных металлах на уровне Ферми, а с более сильным размытием по энергиям. Из неорганических материалов, представленных в данной диссертации, ARPES применялся к голубой бронзе, результаты более подробно изложены в разделе 1.8. Также из близких неорганических соединений недавно исследовался $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ [2]. Упомянем, что до последнего времени смещение и размытия максимума плотности состояний объяснялись в рамках поляронной теории, то есть квазичастицами признавались подвижные поляроны с малой длиной когерентности, хотя для голубой бронзы в этом объяснении и существовали противоречия [61].

Последние исследования [62] показали, что в голубой бронзе спектры ARPES несколько лучше описываются теоретической "лестничной" моделью, в которой существенны электрон-электронные взаимодействия, в то время как в $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ остаются существенными электрон-фононные взаимодействия и ВЗП-щель, по всей видимости, открывается на фоне поляронной щели, существующей при температурах выше T_P [2]. Заметим, что предварительно полученные нами методом, описываем в данной диссертации, спектры фотопроводимости $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ также содержат признаки существования двух щелей при энергиях, описанных в работе [2].

Исследование плотности состояний при энергиях вблизи 2Δ классических квазиодномерных соединений с ВЗП типа трихалькогенидов и голубых бронз методикой СТМ затруднены по причине сложности получения хорошей поверхности и недостаточного разрешения полученных дифференциальных

ВАХ. Тем не менее отметим работу [17] в которой легирование малыми ($< 1\%$) концентрациями Fe кристаллов NbSe_3 приводило к увеличению обоих щелей на 30% по величине, в то время как легирование Co ($< 1\%$) увеличивало величину щели, связанной с верхней ВЗП на 37%, а щели, связанной с нижней ВЗП, на 28%.

В целом, результаты исследования плотности состояний при энергиях вблизи 2Δ для каждого из веществ, изучаемых в данной работе, будут приведены отдельно далее.

1.7. Пайерловская щель в р- TaS_3

1.7.1. Некоторые свойства р- TaS_3

Ромбический TaS_3 (р- TaS_3) обладает лишь одним пайерловским переходом, в отличие от некоторых других квазиодномерных проводников, например, NbSe_3 или моноклинной фазы TaS_3 (м- TaS_3). При комнатной температуре р- TaS_3 является «плохим металлом» — удельное сопротивление составляет $3 - 4 \times 10^{-4}$ ом см (примерно как у Bi; варьируется от образца к образцу), а при понижении температуры до T_P сопротивление активационно падает более чем на порядок и р- TaS_3 становится полупроводником. Проводимость при комнатной температуре — дырочная, и в пайерловском состоянии, при температурах ниже T_P , проводимость р- TaS_3 остается дырочной [63]. Проводимость в пайерловском состоянии, вообще говоря связана с кривизной поверхности Ферми в точке $2k_F$ [64] и для голубой бронзы ниже T_P также становится дырочной, хотя при комнатной температуре у голубой бронзы проводимость n-типа.

Уже при определении T_P проявляется основная черта этого соединения, присущая в той или иной степени многим квазиодномерным проводникам, но

ярко проявляющаяся именно в ромбическом TaS_3 — сильная вариативность свойств от образца к образцу. Даже если не учитывать размерные эффекты, в номинально чистых образцах p-TaS_3 T_P может варьироваться в пределах нескольких градусов от 222 К [65] до 215 К [66]. Из-за размерных эффектов при уточнении образца — т.е. изменении сечения — T_P может упасть и на десятки градусов [65]. Также на T_P влияют примеси [4, 12], при увеличении концентрации примесей в образце T_P понижается, а пайерлсовский переход размывается. Понизить пайерлсовскую температуру T_P на десятки градусов можно и растяжением образца [67], при этом при определенных значениях растяжения кристалла ВЗП переходит в когерентное состояние, пороговое поле срыва ВЗП становится очень маленьким, а также наблюдается отрицательное дифференциальное сопротивление, при других же значениях ВЗП напротив становится соизмеримой с решеткой и нелинейная проводимость исчезает, при этом меняется также термоэдс и некоторые другие характеристики. Влияние перечисленных эффектов — примесей, растяжения, размерных эффектов на величину пайерлсовской щели и плотность состояний вблизи края щели к началу работы над диссертацией почти совсем не было изучено теоретически и совсем не изучалось экспериментально. Сама величина щели оставалась определенной не точно, так как различные непрямые методы давали различные результаты. Размеры элементарной ячейки ромбической фазы TaS_3 очень велики — $a = 36.804 \text{ \AA}$, $b = 15.173 \text{ \AA}$, $c = 3.34 \text{ \AA}$, она формируется из 24-х металлических цепочек [68] из атомов Та, вокруг каждой из которых расположены атомы серы (см. рис. 1.4 где показано сечение перпендикулярное направлению цепочек). Симметрия решетки соответствует пространственной группе $\text{C}2221$ [69] или Cmcm [70]. Точная структура кристаллической решетки ромбической фазы до сих пор неизвестна, на рисунке 1.4 показано предположительное расположение атомов в элементарной ячейке (пунктирный прямоугольник). Различные расстояния между атомами серы

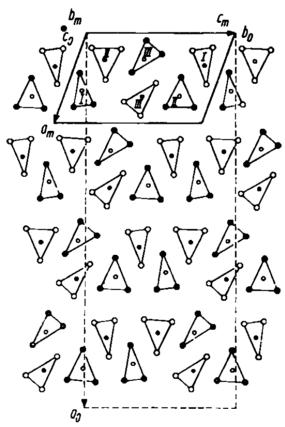


Рис. 1.4. Элементарная ячейка p-TaS₃ (прямоугольник) и м-TaS₃ (ромб). Рисунок взят из работы [70]

в основании треугольника на рисунке влияют на валентность Та, находящегося в центре - при увеличении расстояния между атомами связь Та с атомами S усиливается и степень окисления становится ближе к 5+ вместо 4+ [69]. Пары халькоген-халькоген ведут себя как резервуары электронов и электронная плотность получается различной для различных цепочек. Анализ длин связей S-S также привел авторов работы [69] к выводу, что TaS₃ является более одномерным соединением, чем NbSe₃. Также ими была высказана гипотеза, что из-за большого числа цепочек распределение длин связей сера-серы в реальном кристалле почти непрерывное. Такое распределение соответствовало бы наблюдавшемуся расщеплению фононных мод [71] и затрудняло бы точное определение положений атомов, что и происходит. Ромб на рисунке 1.4 соответствует элементарной ячейке моноклинной фазы TaS₃, структура которой определена точно (кристаллы моноклинной фазы как правило существенно большие по размеру, что облегчает рентгеновское исследование).

Отчасти, что трудности определения структуры ромбического TaS₃ связаны с большим количеством так называемых stacking faults — дефектов упаковки слоев, присущих квазиодномерным соединениям [72]. Такие дефекты приводят к подавлению ВЗП в 2H-TaS₂, соединении с двумерной ВЗП [73].

Кроме того, в $2H$ -TaS₂ единственная дислокация может приводить к изменению упаковки слоев и нелокальному дефекту, который невозможно убрать без перекристаллизации соединения [74].

Ромбический TaS₃ анизотропен уже в металлическом состоянии, величина проводимости вдоль металлических цепочек примерно в 200 раз превышает проводимость поперек цепочек [27] а в диэлектрической фазе начинает увеличиваться и особенно возрастает ниже 50 К, достигая значений 10^8 при температуре жидкого гелия [75]. Ось наибольшей проводимости совпадает с кристаллографической осью с. Компоненты волнового вектора ВЗП при температуре ниже T_P но выше 130 К составляют $q = [0.5a^*, (0.125 - \epsilon)b^*, 0.255c^*]$ где с понижением температуры $\epsilon \rightarrow 0$ и имеется тенденция к достижению четырехкратной соизмеримости вдоль оси c^* т.е. $q_c = 0.250c^*$. В работе [76] рентгеноструктурные исследования при помощи синхротронного излучения показали, что при температурах ниже 130 К возникает соизмеримая с решеткой компонента волнового вектора $q_c = 0.250c^*$ Появлению этой компоненты соответствует расщепление Брегговского пика в рентгенограммах, отражающий расщепление волнового вектора на соизмеримую и несоизмеримую ($q_c = 0.252c^*$) части; обе компоненты сосуществуют вплоть до 30 К; ниже 30 К ВЗП становится полностью соизмеримой. При этом при пропускании через образец тока выше критического происходит изменение отношений интенсивностей компонент брегговского пика — соизмеримая ВЗП становится несоизмеримой. В работе [76] механизм такого перехода связывается с генерацией дислокационных петель ВЗП или солитонов. Наблюдавшееся возрастание анизотропии может быть связано с переходом в полностью соизмеримое состояние ВЗП. Ниже 40 К также наблюдается уменьшение ширины ЭПР-резонанса TaS₃, которое также может быть признаком перехода ВЗП в новое фазовое состояние [77] и изменение характера ВАХ, в которой появляются ярко выраженные участки с крипом [27]. Крипом называется переползание ВЗП

через потенциальные барьеры за счет термических флюктуаций и квантового туннелирования. При увеличении приложенного к образцу электрического поля до значений, близких к меньшему пороговому, энергии флюктуаций становится достаточно для начала крипа ВЗП.

Кристаллы TaS₃ обладают необычными механическими свойствами - они очень растяжимы — максимальное растяжение на 2% от длины кристалла все еще не приводит к его разрыву [67] и при приложении электрического поля испытывают деформацию кручения [78], причем пьезомодули достигают аномально высоких величин.

1.7.2. Особенности в электрофизических свойствах

Одним из наиболее характерных атрибутов температурной зависимости сопротивления кристаллов p-TaS₃ является гистерезис. Петля гистерезиса наблюдается между кривыми, полученными при нагреве и охлаждении образца [79] и связывается с метастабильными состояниями ВЗП. Для каждой температуры существует равновесное значение волнового вектора ВЗП q . От величины волнового вектора зависит и концентрация одночастичных возбуждений, экранирующих дефекты ВЗП и обеспечивающих проводимость. Если слишком быстро менять температуру, то ВЗП не успевает полностью подстроиться и значение волнового вектора не достигает равновесного значения, а вместе с ней не достигают равновесных значений и концентрация одночастичных возбуждений и проводимость. Однако некоторые авторы полагают, что изменение проводимости обеспечивается неравновесным распределением несоизмеримостей волнового вектора — то есть дислокаций электронного кристалла [79].

Наблюдаемое в некоторых образцах TaS₃ отклонение проводимости от активационного закона при температурах $T < 100$ К и соответствующее вкла-

ду дополнительных носителей, приписывают солитонам, так как оно присутствует только в направлении вдоль кристалла и отсутствует для поперечной проводимости [80].

Увеличение порогового поля ниже 100 К приписывают образованию дислокаций ВЗП. Высказывались гипотезы, что именно с образованием дислокаций, ростом соизмеримости и уменьшением экранирования искажений ВЗП могут быть связаны температурные ограничения на наблюдение фотопроводимости в TaS_3 [11].

1.7.3. Обзор результатов о величине пайерлсовской щели в р- TaS_3

Данные о величине пайерлсовской щели сильно отличаются друг от друга: измеренная энергия активации температурной зависимости проводимости варьируется от 600 К ($2\Delta = 0.1$ эВ) [80] до 800-850 К ($2\Delta = 0.14$ эВ) [4], в то время как энергия активации постоянной Холла соответствует величине $\Delta = 1000$ К ($2\Delta = 0.17$ эВ) [63]. В спектральных исследованиях болометрического отклика величина пайерлсовской щели, определенная по началу поглощения составила $2\Delta = 0.125 - 0.127$ эВ при $T \approx 100$ К и $2\Delta = 0.15$ эВ при 20 К [7, 36]. При исследовании туннельной проводимости мезоструктур при температурах $100 \text{ K} < T < T_P$ было получено значение $2\Delta = 0.18$ эВ, определенное по максимуму туннельной проводимости, при этом туннелирование начиналось при с энергией 0.036 эВ [18]. Измерения туннельной проводимости были проведены на структурах, включающих в себя 20-30 атомных слоев поперек которых через наиболее плохой слой и происходило туннелирование, при этом наблюдается плавный размытый спектр, более низкого разрешения, чем для NbSe_3 . Измерения температурной зависимости фотопроводимости позволили оценить энергию активации одночастичной проводимости при низких температурах значением 1250 К ($2\Delta = 0.22$ эВ при $T \approx 50$ К) [82].

Коэффициент поглощения при 80 К составляет порядка $(3 \pm 0.5) \times 10 \text{ см}^{-1}$ на длине волны 2000 см^{-1} . При 15 К на той же длине волны он составляет $2 - 3 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ [22]. Проведенные эксперименты по фотоиндуцированному поглощению не обнаружили солитонных состояний в p-TaS₃ [83].

1.8. Пайерлсовская щель в голубой бронзе K_{0.3}MoO₃

1.8.1. Некоторые свойства K_{0.3}MoO₃

Голубая бронза K_{0.3}MoO₃ - квазиодномерный проводник, который переходит в пайерлсовское состояние при температуре ниже $T_P = 180 \text{ K}$. При этом предвмещающие переход эффекты наблюдаются и гораздо выше T_P . Так, магнитная восприимчивость уменьшается на треть величины в интервале от 700 К до 180 К, а в рентгенограммах вплоть до температур $T^* \sim 2T_P$ при значениях k , соответствующих волновому вектору ВЗП q_{CDW} регистрируются диффузные участки, соответствующие двумерным анизотропным флюктуациям в плоскостях MoO₆; эффекты, связанные с флюктуациями, наблюдаются и при изучении нейтронного рассеяния [12].¹

В пайерлсовском состоянии в энергетическом спектре голубой бронзы открывается щель, а в спектрах поглощения и отражения в инфракрасном диапазоне, спектрах комбинационного рассеяния и спектрах рассеяния нейтронов появляются признаки коллективных возбуждений [4]. В спектре рассеяния нейтронов наблюдается коновская аномалия - смягчение фононной моды с волновым вектором $2k_F$. При этом проводимость в пайерлсовском состоянии - преимущественно дырочная, как показывают измерения холлов-

¹ Голубые бронзы — это класс соединений. При замене K на Rb свойства (T_P , параметры решетки) практически не меняются. Переход металл-диэлектрик в голубой бронзе был обнаружен несколько раньше, чем в трихалькогенидах [84], и лишь после появления сообщений об анизотропии электрической проводимости и об спектров отражения [85] был однозначно определен как пайерлсовский.

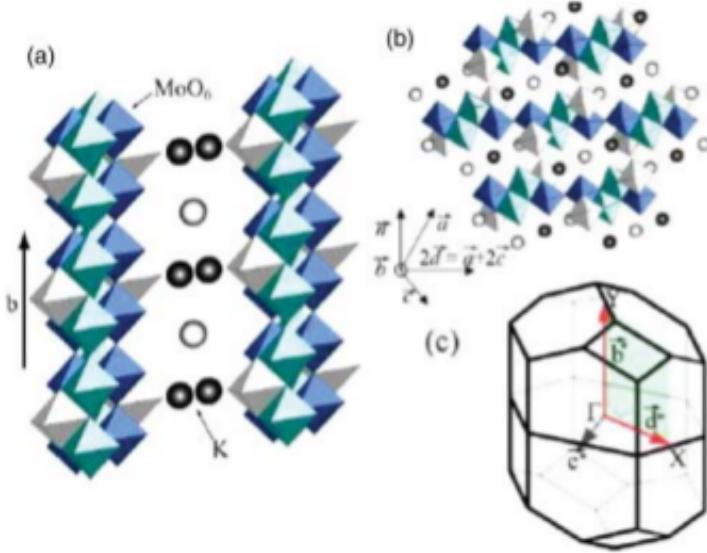


Рис. 1.5. Кристаллическая решетка голубой бронзы (рисунок взят из работы [95])

ского сопротивления [84], в то время как в основном состоянии - электронная, что связано с кривизной поверхности Ферми вблизи точки $2k_F$ [64].

Кристаллическая структура голубой бронзы состоит из слоев, составленных из деформированных октаэдров MoO₆, сгруппированных в повторяющиеся ячейки; между слоями находятся атомы калия, см. рис. 1.5. Особенно хорошо слои видны на части (b) рисунка, они расположены вдоль направления $a + 2c$. Видно, что уже структура отражает большую двумерность по сравнению с p-TaS₃, что соответствует и анизотропии. Тем не менее два типа октаэдров (синие и зеленые на рис. 1.5) формируют также бесконечные цепочки из атомов Mo вдоль оси наибольшей проводимости b , разделяя общие вершины вдоль оси b , что приводит к квазиодномерным свойствам. Наивысшие по энергии зоны кристалла, образующиеся из молекулярных зон MoO₆ заполняются электронами, донорами которых служат атомы K. Анизотропия голубой бронзы при комнатной температуре достигает величин $\rho_b/\rho_{a+2c} \sim 10^2$ и $\rho_b/\rho(\bar{2} 0 1) \sim 10^3$ [28] и несколько меняется от образца к образцу. Симметрия кристаллической решетки голубой бронзы K_{0.3}MoO₃ - центрированная моноклинная, пространственная группа. C2/m. Параметры элементарной ячейки:

$a = 18.25 \text{ \AA}$, $b = 7.560 \text{ \AA}$, $c = 9.855 \text{ \AA}$ и $\gamma = 117, 53^\circ$. Проводимость при комнатной температуре в направлении кристаллографической оси b составляет примерно $\sigma_b = 3 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, в перпендикулярных же направлениях $\sigma_{2a-c} = 10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\sigma_{2a+c} = 0.5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [12]. Деформированные октаэдры MoO_6 сгруппированы в кластеры $\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}$, при этом имеется три типа октаэдров, с немного разными положениями ионов Mo, которые по-разному смещаются при образовании ВЗП, причем смещение в перпендикулярном к цепочкам направлении является наибольшим. То есть поляризация ВЗП является преимущественно поперечной, хотя небольшие смещения атомов в направлении вдоль цепочек также детектируются. Поперечная поляризация ВЗП наблюдалась в рентгеноструктурных исследованиях [87, 88], а также в экспериментах, где измерялось термическое расширение кристаллов [89]. При нагреве образцов до T_P наблюдается анизотропное скачкообразное увеличение коэффициента теплового расширения, наибольший скачок в его величине наблюдается в направлении, перпендикулярном как и к направлению цепочек, так и к плоскости скола $(\bar{2} \ 0 \ 1)$. Величина смещения (0.03 Å для ионов Mo из одного типа октаэдров и 0.05 Å для ионов из другого) модулируется вдоль цепочек с волновым вектором ВЗП $q_{CDW} = (1, q_b, 0.5)$ [87] (все значения даны в периодах решетки в k -пространстве). Величина $q_b = 0.7$ при комнатной температуре, зависит от температуры вплоть до 100 K (при 100 K), почти достигая при этой температуре соизмеримого значения $q_b = 0.75$, не изменяющегося при дальнейшем понижении температуры, хотя по всей видимости полного перехода в соизмеримое состояние не происходит вплоть до температуры 4.2 K [86].

Наблюданная поперечная поляризация ВЗП была связана [89] с наличием двух зон, пересекающих уровень Ферми в металлическом состоянии — наблюдаемое изменение расстояния между цепочками Mo (основной вклад в образование каждой из двух зон обусловлен своей цепочкой) обеспечивает

рассеяние с k -ветви одной зоны на $-k$ ветвь другой, необходимое для одновременного открытия пайерлсовской щели для обоих зон. Гипотезу об одновременном открытии щели на обоих поверхностях Ферми [90] подтвердили расчеты [91]. Было получено, что в металлическом состоянии уровень Ферми пересекают сразу две одномерные невырожденные зоны, что заполнение зон составляет примерно $3/4$, а вектор нестинга, величина которого определяет волновой вектор ВЗП, равен сумме волновых векторов Ферми, соответствующих двум зонам $q_{CDW} = k_{F1} + k_{F2}$. Более поздняя работа [92], где зонная структура рассчитывается методом функционала плотности уточнила этот результат и привела к величине заполнения ближе к величине $q_{b,CDW}$ при T_P : $q_b = 0.7$. Гофрировка поверхности Ферми вдоль k_{\perp} в этих расчетах оказывается порядка величины пайерлсовской щели $t_{\perp} \approx 0.1$ эВ, что, однако, много меньше E_F .

В энергетических спектрах, полученных методом ARPES, наблюдается смещение квазичастичного пика от энергии Ферми при температурах ниже T_P и его сильное размытие. Такие особенности характерны для одномерных соединений, см. [60], и в 2002 году была выдвинута гипотеза об их поляронном происхождении в голубой бронзе [61]. Взаимодействие с фононами (в голубой бронзе наблюдается высокая интенсивность фононных мод с частотами 10-50 мэВ [86]) приводит к увеличению эффективной массы носителя и появлению гармоник в спектре квазичастицы вблизи E_F вместо характерного лоренциана, размытию и смещению квазичастичного пика на $\langle n \rangle \hbar\Omega$, где $\langle n \rangle$ - среднее число фононов, взаимодействующих с электронов, а $\hbar\Omega$ – характерная энергия фонона. Однако последние исследования [62], где квазичастичный пик был получен при 80 К с разрешением порядка 1 мэВ и у него была обнаружена тонкая структура, показали, что эти особенности, а также малая длина когерентности квазичастиц, извлекаемая из дисперсии по k лучше описываются в рамках лестничного приближения, в рамках которого

за пик ответственные связанные состояния, объясняемые наличием спинонных и холонных возбуждений. Особенности, присущие этим возбуждениям в спектрах ARPES размываются из-за гауссовых флюктуаций и флюктуаций волнового вектора ВЗП на поверхности кристалла (метод исследует приповерхностную область толщиной порядка сотен ангстрем). Эксперименты по туннельной микроскопии показали, что на поверхности бронз вероятно возникновение локальных флюктуаций волнового вектора, по всей видимости, связанных с распределением щелочных атомов на поверхностном слое. В экспериментах по рентгеноскопии и туннельной микроскопии эти флюктуации незаметны, так как это нелокальные методики и измеряемая величина волнового вектора усредняется по макроскопическому объему [4].

В измерениях комбинационного рассеяния [93] голубой бронзы был обнаружен пик в области 50 см^{-1} , испытывающий небольшое смягчение частоты (порядка 13%) с уменьшением температуры и исчезающий при повышении температуры выше $T_P = 180 \text{ K}$. Авторы приписывают этот пик амплитудной моде возбуждения ВЗП. Из маленькой энергии возбуждения следует, что эффективная масса ВЗП очень велика. Из подгонки пика в одноосцилляторном приближении $I(\omega) = \Im(\omega_0^2 - \omega^2 - 2i\omega\gamma)^{-1}k^2(\beta(\omega) + 1)$ извлекается температурная зависимость коэффициента связи k .

Замещение Mo изоэлектронными примесями, например, вольфрамом, приводит к снижению температуры пайерлсовского перехода с коэффициентом 30 К/моль, замещение калия щелочными металлами - к более медленному снижению температуры пайерлсовского перехода с коэффициентом 1.4 К/моль [86]. Разница в коэффициентах означает, что межслоевые примеси влияют на ВЗП существенно меньше, чем примеси, замещающие ионы внутри проводящих цепочек. При этом примеси так же влияют на электрические свойства, увеличивая порог нелинейной проводимости и создавая метастабильные состояния ВЗП. Облучение образцов ионами приводит к сходным результатам. При

этом зависимость порогового поля от концентрации примесей соответствует сильному пиннингу на примесях, в отличие от TaS_3 , где, как правило, наблюдаются зависимости соответствующие слабому пиннингу.

1.8.2. Обзор данных о пайерлсовской щели в голубой бронзе

Данные о пайерлсовской щели для голубой бронзы полученные из различных экспериментов, в отличие от p-TaS_3 , достаточно хорошо согласуются. Так, температурная зависимость магнитной восприимчивости приводит к значению $\Delta(0) = 550$ К, т.е. $2\Delta = 0.095$ эВ, которое с хорошей точностью совпадает с величиной, полученной в экспериментах по нейтронному рассеянию [86]. Измерение оптического поглощения и отражения приводят к несколько большим величинам 100-120 мэВ [85, 86], что отчасти связано с выбором точки, соответствующей 2Δ . Так, в первой работе по измерению коэффициента отражения [85], при температурах, ниже $T_P = 180$ К наблюдается спад коэффициента отражения для поляризации $P||b$ при энергиях меньших 0.15 эВ, и авторы определяют $2\Delta = 0.15$ эВ по началу спада, в то время как конец спада находится на значение 0.09 эВ. Температурная зависимость проводимости приводит к сходным значениям энергий активации 80-140 мэВ [12]. Начиная с 90-х годов проводились исследования по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES), которые позволили изучить поверхность Ферми в голубой бронзе непосредственно [61, 94–96] и подтвердили наличие двух зон, пересекающих уровень Ферми и двух волновых векторов Ферми, один из которых оказался зависящим от температуры. Также этим методом удалось определить величину пайерлсовской щели, составившую 80 мэВ [96]. Температурная зависимость щели совпада с предсказываемой по теории среднего поля в пределах ошибки эксперимента.

В работе [83] проведен поиск фотоиндуцированного поглощения в обла-

сти внутри пайерлсовской щели голубой бронзы, а также TaS_3 . Состояний, дающих вклад в фотоиндуцированное поглощение внутри щели не обнаружено, в отличие от референтного образца поливинилена, в котором наблюдалось фотоиндуцированное поглощение в области вблизи края щели и подавление поглощения в области за щелью, аналогичное опубликованным данным. Авторы отмечают, что ни в одном из трех исследованных материалов с волновыми векторами ВЗП отличными от двукратной соизмеримости с решеткой фотоиндуцированного поглощения не наблюдается.

Голубая бронза является материалом, отличным от TaS_3 , обладает в некотором смысле более двумерной поверхностью Ферми, и двумерностью структуры, и, по всей видимости, меньшим количеством структурных дефектов (судя по результатам рентгеноструктурных исследований). Можно также ожидать, что спектры фотопроводимости голубой бронзы также будут отличаться от энергетических спектров ромбического TaS_3 .

1.9. Щелевое состояние в квазиодномерном полупроводнике $NbS_3(I)$

1.9.1. Некоторые свойства $NbS_3(I)$ и обзор данных о щели в $NbS_3(I)$

Степень окисления Nb в соединении $NbS_3(I)$ составляет 4+, с одним электроном на d-орбитали; из-за искажения подрешетки серы при образовании кристалла происходит уменьшение симметрии кристалла и верхняя энергетическая зона Nb расщепляется на подзоны, нижняя из которых может вместить два электрона [97]. Таким образом $NbS_3(I)$ является системой с половинным заполнением. Пайерлсовская модель дает представление о том, почему оказывается выгодным дальнейшее понижение симметрии системы

с открытием щели на уровне Ферми, которое сопровождается димеризацией — смещением атомов Nb, приводящим к чередованию длинных и коротких связей Nb-Nb вдоль цепочек.

Но, как частично обсуждалось выше, в системах с кратным заполнением и особенно с половинным заполнением за счет процессов переброса усиливается электрон-электронное взаимодействие, и в одномерной цепочке с половинным заполнением щель будет наблюдаться при сколь угодно малом электронном взаимодействии без учета смещений в решетке [98]. Исследования проводимости подтверждают сложность применения пайерлсовской парадигмы — пайерлсовского перехода в металлическое состояние не наблюдается при нагреве соединения вплоть до 400 °C [102], когда из соединения начинает вылетать сера; в настоящей работе (см. раздел 4.7) мы подтвердили этот результат, хотя выше $T_C = 67$ °C, совпадающей с температурой перехода в пайерлсовское состояние металлической фазы NbS₃(II), мы наблюдали увеличение проводимости и изменение энергии активации.

Димеризация приводит к удвоению элементарной ячейки вдоль направления наибольшей проводимости b (см. рис. 1.6). Величина смещения, ответственного за димеризацию в NbS₃ составляет $u_0 = 0.005$ ангстрема — совпадая по величине с типичными для ВЗП смещениями [27]. В фазе (II) NbS₃ такого смещения не происходит, и удельная проводимость при комнатной температуре является металлической, 0.1-1 Ом·см, и размеры элементарной ячейки другие, в то время как у первой фазы проводимость при комнатной температуре в продольном направлении составляет порядка 100 Омсм.

Половинное заполнение и димеризация обеспечивают сходство NbS₃(I) с квазиодномерным органическим соединением (транс-)полиацетиленом $-CH_x = CH_x$, в котором наблюдались эффекты, связанные с образованием солитонов [46]. Особенностям энергетической структуры полиацетилена посвящено множество работ, см., например, [32–34, 45]. Если аналогично статье [34] оце-

нить связанную с димеризационным смещением щель по формуле $2\Delta = 8gu_0$ где g — константа электрон-фононного взаимодействия, получим $g = 25$ — в три раза больше, чем в полиацетилене. Существует мнение, что $\text{NbS}_3(\text{I})$ — полупроводник [16], но в целом эта фаза изучена очень мало. Так например, несмотря на явную анизотропию кристаллов — они легко щепятся вдоль плоскостей, параллельных направлению цепочек, в литературе не имеется данных об анизотропии проводимости, что, по всей видимости, связано с крайне высоким удельным сопротивлением. Наш интерес к этому соединению был обусловлен как желанием опробовать метод фотоэлектрической спектроскопии на квазиодномерном соединении с хорошо определенной щелью, для величины которой имеются первопринципные теоретические оценки [16] $\Delta \approx 0.5$ эВ не противоречащие спектрам поглощения [101] и данным по болометрическому отклику [15, 109], так и интересом к сходству с полиацетиленом и возможному наблюдению солитонных состояний в оптических спектрах.

Отчасти малое количество работ по данной фазе связано с трудностями воспроизведимого синтеза определенной фазы. К моменту начала работы над диссертацией достоверно было установлено существование двух фаз [102], имелось единичное сообщений о наблюдении третьей фазы [14], которая, однако, могла являться смесью фаз I и II [78, 103]. Эти фазы легко отличить по величине удельного сопротивления при комнатной температуре, кристаллы также слегка отличаются по внешнему виду (кристаллы фазы I, как правило, крупнее). Вторая фаза NbS_3 , (II) выделяется среди других квазиодномерных соединений необыкновенно высокой температурой пайерлсовского перехода $T_P = 330 - 350$ К [102], также в ней наблюдается второй пайерлсовский переход при $T_{P2} = 150$ К. Интересно, что оба волновых вектора для верхней и нижней ВЗП отличаются только размером модуляции в направлении оси b^* $q_1 = [0,5a^*, 0.298b^*, 0]$, $q_2 = [0,5a^*, 0.352b^*, 0]$, причем выше 340 К (67 °C) рефлексы отвечающие сверхструктуре с q_1 исчезают, в то время как

рефлексы, связанные с q_2 остаются [102]. В ходе работы над диссертацией были синтезированы кристаллы фаз I и II, исследованы условия, необходимые для получения каждой фазы, и опубликованы результаты исследований кристаллов [78, 103] среди которых — тенденция к исчезновению нижнего перехода (150 К) и одновременному повышению удельного сопротивления для кристаллов второй фазы, выращенных при определенной температуре, связанная с изменением квазисверструктуры, наблюдаемой для обычных образцов, и вероятнее всего происходящей от дефектов упаковки. Также в ходе работы над диссертацией было обнаружено, что в NbS₃(I) при температуре 340 К наблюдается изменение энергии активации температурной зависимости проводимости, а также одновременное изменение характера рефлексов на рентгенограммах в направлении, перпендикулярном к цепочкам, похожее на наблюдавшиеся недавно в квазиодномерном полупроводнике TiS₃. Подробнее эти результаты изложены в разделе 4.7.

NbS₃ (I) обладает триклинной симметрией решетки и центром инверсии, пространственная группа $\bar{P}\bar{1}$. Элементарная ячейка решетки NbS₃ (I) имеет следующие параметры: $a=4.963$ Å, $b=6.730$ Å и $c=9.114$ Å, углы $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 97.17^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Элементарная ячейка фазы II в обратном пространстве является подъячейкой элементарной ячейки фазы I. Размер элементарной ячейки фазы II в прямом пространстве в два раза больше размера ячейки фазы I вдоль осей a и c , а вдоль оси b в два раза меньше за счет отсутствия спаривания Nb-Nb)

Исследования теплоемкости [104], проведенные на порошке из кристаллов первой фазы NbS₃, показали, что в области низких температур 12 – 35 К наблюдается квадратичная зависимость удельной теплоемкости от температуры $C \sim T^2$, характерная для слоистых двумерных соединений, в то время как для цепочечных кристаллов ожидаются дробные степени 2.5 и 0.5 с повышением температуры. В области 35 – 80 К наблюдалась зависимость $C \sim T^{1.5}$.

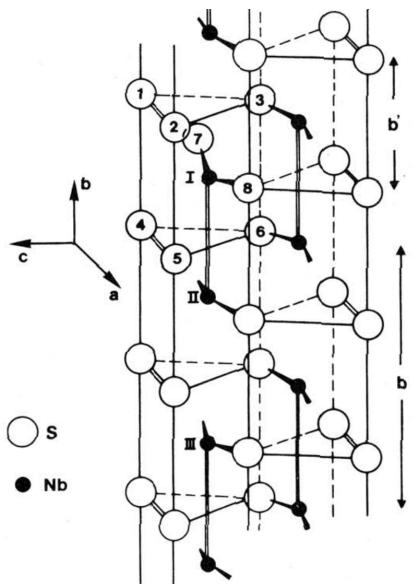


Рис. 1.6. Структура NbS₃(I). Толстыми линиями отмечены более короткие связи Nb-Nb.
Рисунок взят из работы [97]

Эти данные согласуются с двумерными дефектами — квазиупорядоченными сдвигами слоев цепочек друг относительно друга, признаки которых наблюдались в рентгенограммах [105].

Вольт-амперные характеристики NbS₃(I) показывают существенную нелинейность в области высоких полей [14, 15], а именно, степенные зависимости $I \propto V^\beta$, со степенями β , не характерными для связанных с областью пространственного заряда нелинейностей ВАХ, наблюдавшихся в полупроводниках [99]. Некоторые исследователи приписывают ее движению ВЗП [15]. Температурная зависимость проводимости фазы I для многих образцов имеет характерный участок с малой энергией активации, переходящей при понижении температуры в участок с большей энергией активации, что совершенно нехарактерно для обычных полупроводников [106] и может быть связано с фазовыми переходами. При увеличении давления фаза I переходит в металлическое состояние с температурой сверхпроводящего перехода 2.14 K [107]. При нагреве проволок из NbS₃ выше 600 °C они также становятся металлическими, что, по всей видимости, связано с улетучиванием серы [108].

$\text{NbS}_3(\text{I})$, как и TaS_3 , обладает высокой диэлектрической проницаемостью на низких частотах [13], $\epsilon(9.8\text{ГГц}) \approx 10^4$. Такие величины означают высокую поляризацию электронной системы и характерны для соединений с ВЗП [12].

В измеренных спектрах рамановского рассеяния [100, 101] при 300 К и ниже 100 К наблюдаются расщепленные фононныe моды, связанные с образованием новой зоны Бриллюэна при $k = \pi/2b$ из-за димеризации — смещения атомов Nb. Измеренное электронное поглощение имеет максимум для длины волны 600 нм, то есть при 1.77 эВ, за которым следует спад вплоть до 1.5 эВ [101]. В работе [109] опубликована спектральная зависимость коэффициента поглощения образца $\text{NbS}_3(\text{I})$ в области от 1.5 эВ до 0.4 эВ полученная при 300 К и при 8.5 К из измеренных спектров отражения и пропускания. Максимальный коэффициент поглощения в этой области на порядок меньше, чем в p- TaS_3 $\alpha_{\text{NbS}_3(\text{I})} = 3(2) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ при 300 К (8.5 К), а определяемая авторами величина щели составляет 0.8 эВ и не меняется с температурой. Однако нам кажется более логичным определять величину щели по точке изменения наклона кривой $\alpha(\hbar\omega)$ [35], которая согласно приводимым в [109] графикам находится вблизи $8000 \text{ см}^{-1} = 1 \text{ эВ}$ для 8.5 К и лишь для 300 К остается равной 0.8 эВ. Спектр коэффициента отражения, приводимый для 300 К, сильно размыт для обоих поляризаций, в то время как спектр пропускания размыт гораздо меньше, примерно на 10% от величины щели. Температурная зависимость фотопроводимости кристаллов $\text{NbS}_3(\text{I})$ (см. рис. 1.7) приводит к величине щели $2\Delta = 2E_{tau} = 0.8 \text{ эВ}$, меньшей, чем $2\Delta = 1 \text{ эВ}$ в оптических измерениях при температуре 8.5 К, близкой к нулевой по отношению к предполагаемой T_C структурного перехода [109]¹. Расчетные данные [16] также приводят к величине 1 эВ, температурная зависимость проводимости — к ве-

¹ Несмотря на утверждение авторов, оценивающих $2\Delta_{opt} = 0.8 \text{ эВ}$, представленные им графические данные для 8.5 К лучше соответствуют $2\Delta = 1 \text{ эВ}$

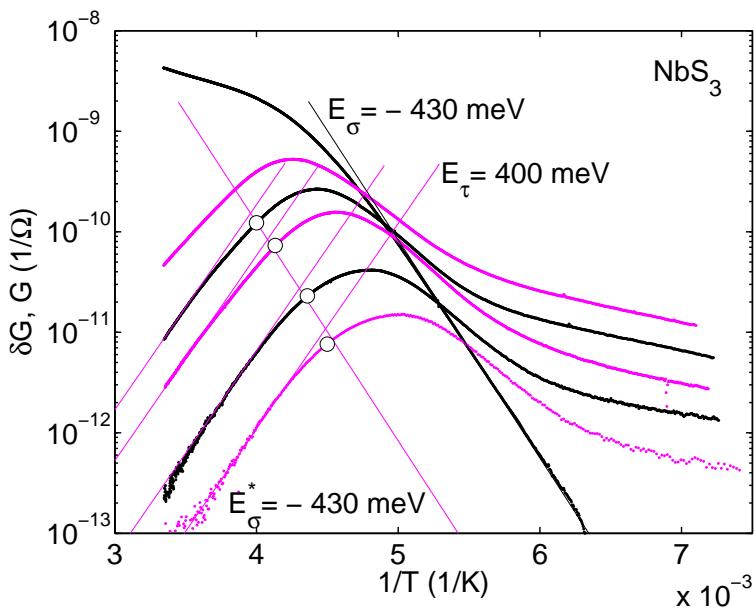


Рис. 1.7. Температурная зависимость фотопроводимости NbS_3 (I). Рисунок взят из работы [110]

личинам $2\Delta_{tr} \approx 0.65$ эВ (варьируется на 10-15%). Следует однако отметить, что для приводимого на рисунке 1.7 образца NbS_3 и величина активации проводимости оказалась несколько больше средней: $E_a \approx 4500$ К, при средней величине [109] $E_{a,mean} \approx 3800$ К (варьируется на 10-15% по данным [109]).

1.10. Фотопроводимость в квазиодномерных проводниках и ее применение для изучения плотности состояний

Фотопроводимость — изменение проводимости при поглощении излучения за счет перехода электрона из валентной зоны или со связанных состояний в зону проводимости или из валентной зоны в связанные состояния (см.табл 1.1) — не включает в себя изменение проводимости за счет фононного поглощения или поглощения на свободных носителях, в отличие от болометрического отклика или оптической проводимости. Спектр фотопроводи-

мости полупроводника определяется спектром поглощения и подвижностью носителей [6], и для соединений, где частота оптических фононов может достигать величин порядка значения щели, позволяет наиболее непосредственно исследовать спектральную зависимость диэлектрической функции, а следовательно, и плотности состояний. В p-TaS₃ выполняются оба условия: наблюдались фононные моды с энергией $\hbar\omega_{ph} = 60$ мэВ [71] и $\Delta = 60 - 75$ мэВ. Для идеального одномерного полупроводникового кристалла плотность состояний пропорциональна $1/\sqrt{E - 2\Delta}$ где $2\Delta = E_g$ — величина щели или ширина запрещенной зоны.

Тем не менее в соединениях с ВЗП, как и в полупроводниках большей размерности, из-за наличия связи между проводящими цепочками может наблюдаться дисперсия энергии в зависимости от волнового вектора в поперечном направлении, приводящая к изменению интегральной плотности состояний, а следовательно, к особенностям Ван Хова в спектрах фотопроводимости при энергиях, больших 2Δ (см. рис. 3.8). Кроме того, флюктуации и взаимодействие с решеткой в соединениях с ВЗП (см. разд. 1.2 1.4) должны привести к размытию спектра и хвосту состояний внутри щели. Помимо этого, к хвосту состояний в соединениях с ВЗП должны привести примеси [57] при концентрации выше критической, а при более низких концентрациях примеси будут способствовать появлению уровней внутри щели. Экситонные уровни [35] и дополнительное размытие спектра вследствие серий таких уровней также могут повлиять на спектр фотопроводимости исследуемых квазиодномерных соединений, хотя до сих пор сообщения о наблюдениях экситонных уровней в квазиодномерных проводниках с ВЗП, насколько нам известно, не публиковались. Во всяком случае ясно, что обратная корневая зависимость сигнала фотопроводимости от энергии излучения может быть замаскирована различными эффектами.

В настоящий момент фотопроводимость применяется для изучения спек-

Таблица 1.1. Оптическая спектроскопия в системах с ВЗП

Метод	Что вносит вклад	Информация
ИК поглощение/отражение; Болометрический отклик	Оптическая плотность состояний ¹ , фононы, коллективные моды возбуждений ВЗП	Величина щели, число степеней свободы системы, симметрия, энергетические уровни
Комбинационное рассеяние	Фононы	Симметрия, структурные переходы
Фотолюминесценция	Электрон-дырочная рекомбинация, экситонная рекомбинация	Величина щели, дефекты; экситонные энергетические уровни
Фотопроводимость	Оптическая плотность состояний, переходы связанные с внутрищелевыми состояниями	Величина щели, дефекты; энергетические уровни
Сверхбыстрая оптическая спектроскопия	Фононы, коллективные моды возбуждений ВЗП, плазмоны	Структурные переходы

[1] Имеется в виду плотность одночастичных состояний.

тров плотности состояний в различных низкоразмерных системах: квазиодномерных органических полупроводниках, нанопроволоках и нанотрубках и цепочечных соединениях в которых наблюдается моттовский переход [81]. Состояние квазиодномерного проводника с ВЗП при $T < T_P$ обладает многими чертами полупроводникового состояния, как было получено в работе [64], при этом уровень легирования зависит от величины волнового вектора ВЗП. Таким образом, можно ожидать наблюдения фотопроводимости при освещении, тем более что фотопроводимость, правда, описанная как солитонная, уже наблюдалась в близком классе соединений - в транс-полиацентилене. Тем не менее фотопроводимость в квазиодномерных проводниках с ВЗП впервые была обнаружена в p-TaS₃ в 2004 году [11], хотя по всей видимости наблюдалась и ранее, но не была опознана в качестве таковой¹. С тех пор в ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН были также проведены измерения фотопроводимости в голубой бронзе[110, 111], моноклинной фазе TaS₃[111], (TaSe₄)₂I(не опубликовано) и квазиодномерного полупроводника NbS₃(I).

¹ Довольно долгое время считалось, что из-за малых времен жизни $\tau \propto 10^{-12} - 10^{-13}$ секунд [53] фотовоизбужденных электрона и дырки фотопроводимость во многих неорганических квазиодномерных проводниках наблюдать нельзя. Столь малые времена жизни связывались с сильным электрон-фононным взаимодействием, приводящим к быстрому образованию локализованных солитонов и поляронов из фотовоизбужденных носителей, что не позволяет внести существенного вклада в проводимость. В 1999 году при помощи фемтосекундной спектроскопии возбуждений в голубой бронзе были получены времена жизни фотовоизбужденных носителей согласующиеся с [53]. Тем не менее, болометрический отклик - изменение проводимости полупроводника в связи с нагревом при освещении - в p-TaS₃ при гелиевых ($T < 50$ K) температурах, о первых наблюдениях которого сообщили Брилл и Херр в 1986 году[7], а также Иткис и Надь, как показали недавние исследования[111], являлся именно фотопроводимостью. Представление о коротких временах жизни явились парадигматическим, и, хотя Брилл и отметил рост относительной величины отклика $\delta G/G$ на два порядка ниже 40 K, который нельзя было связать ни с уменьшением теплопроводности, ни с изменением температурной зависимости сопротивления, тем не менее он счел гипотезу о фотопроводящем происхождении отклика маловероятной. В 2001 году были получены результаты по влиянию подсветки на проводимость ВЗП в голубой бронзе [10], которые были проинтерпретированы как непосредственное движение ВЗП под действием света, однако также гораздо лучше объясняются фотопроводимостью.

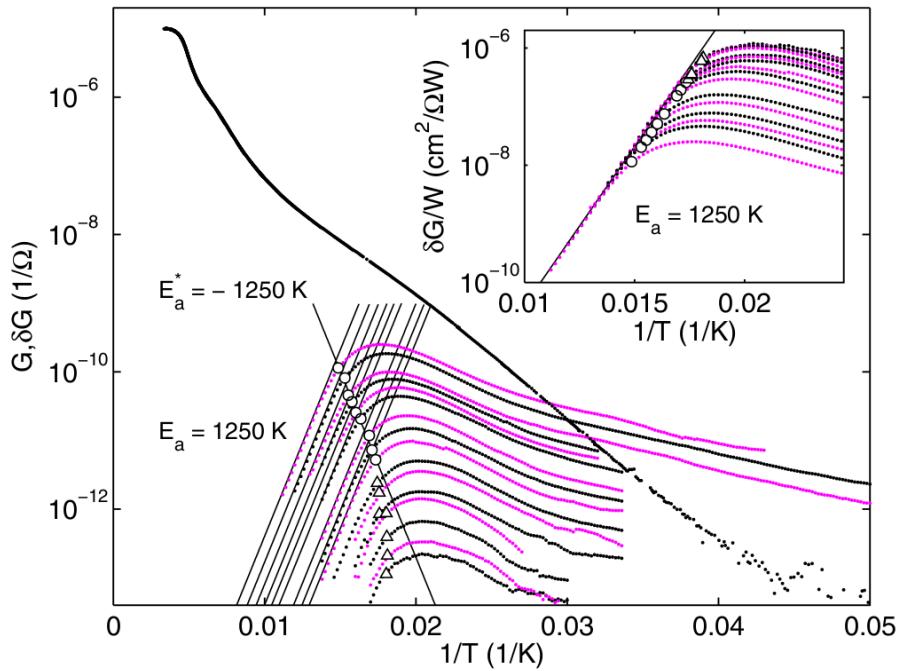


Рис. 1.8. Температурная зависимость фотопроводимости р-TaS₃. Рисунок взят из работы [82].

1.10.1. Свойства фотоотклика в изучаемых соединениях

Температурная зависимость фотопроводимости квазиодномерных соединений является немонотонной. А именно, как показано на рисунке 1.8, фотопроводимость наблюдается при температурах, много меньших T_P , в случае TaS₃, для наиболее тонких кристаллов заметный рост фотопроводимости начинается примерно температурах при $T \sim T_P/2 \sim 100$ K, для более толстых - при более низких температурах, около 70 K, затем наблюдается активационный рост с энергией порядка 1000-1250 K, в зависимости от чистоты образца, а после максимума соответствующего температурам 50 K - 60 K и варьирующегося от образца к образцу наблюдается спад фотопроводимости. Частично эти особенности были объяснены в работе [82] следующим образом: участок активационного роста фотопроводимости с понижением температуры аналогичен режиму линейной рекомбинации носителей в полупроводниках при котором концентрация носителей δn , возбужденных светом через щель, меньше,

чем концентрация термически возбужденных носителей в образце n и фотопроводимость обратно пропорциональна времени жизни термоактивированных носителей, $\delta G(T) \propto \tau^{-1} \propto e^{2\Delta/T}$ [5]. Прекращение роста с охлаждением связано с переходом к нелинейной рекомбинации, а спад фотопроводимости с дальнейшим понижением температуры может быть связан с появлением нового канала рекомбинации носителей, например, с увеличением числа дислокаций ВЗП. На дислокации параметр порядка подавлен, соответственно, щель в энергетическом спектре исчезает. Также спад может происходить из-за падения подвижности носителей тока.

Само появление сигнала фотопроводимости при достаточно низких температурах связывается [82] с увеличением времени жизни носителей за счет пространственного разделения носителей в потенциальном рельефе взаимодействия ВЗП с примесями. С понижением температуры потенциальный рельеф углубляется. Поскольку амплитуду изменения потенциала можно оценить по пороговому полю E_t , необходимому для срыва ВЗП с примесей, и величина этого поля увеличивается при освещении за счет улучшения экранировки искажений ВЗП дополнительными носителями — возможен самосогласованный эффект увеличения времени жизни носителей. И действительно, времена релаксации фотоотклика растут с понижением температуры, как и пороговое поле и при гелиевых температурах в $p\text{-TaS}_3$ достигают величин порядка десятков секунд. Такой медленный, "равновесный" тип фотоотклика наблюдается в режиме линейной рекомбинации (т.е. при слабой интенсивности источника излучения). Всего в ромбическом TaS_3 было обнаружено два типа фотоотклика — второй тип характерен для больших интенсивностей, при которых время релаксации отклика уменьшается с понижением температуры.

При измерении спектров фотопроводимости, приводимых в настоящей работе, практически во всех случаях фиксировалась осциллограмма сигнала. Для спектров фотопроводимости ромбического TaS_3 осциллограмма как

правило (в середине спектра) имела вид более близкий к характерной для быстрого отклика на всех энергиях.

В работах [82] была определена зависимость изменения порогового поля при подсветке от линейной проводимости (при разных уровнях подсветки) - $V_T \propto G^{1/3}$, что соответствует случаю одномерного пиннинга ВЗП примесями[27]. Для тонкого образца и $W = 110 \text{ мВт/см}^2$ изменение концентрации составило 10^{14} см^{-3} а время жизни 10^{-10} сек при 100 К. При понижении температуры до 65 К время жизни становится на два порядка больше. Изменение проводимости при 100 К - порядка 0.01% от проводимости. $dG/G \cdot dT/dG$ дает изменение температуры порядка 1 мК - что означает очень хороший тепловой контакт с подложкой.

Температурная зависимость фотопроводимости в режиме линейной рекомбинации для TaS_3 является активационной $\delta G(T)/G = \delta n/n \propto 1/\tau \propto e^{\Delta/T}$. Авторы [82] обозначают эту энергию активации Δ также как E_τ . Определенная по этой активационной зависимости величина оптической щели 2Δ составляет 2400 – 2900 К для чистых образцов, т.е. 0.21 – 0.22 эВ. Это значительно больше, чем энергия активации обычной проводимости вблизи пайерлсовского перехода, которая приводит к величинам щели $2\Delta \sim 1600 - 2000 \text{ К} = 0.14 - 0.17 \text{ эВ}$ [12]. Авторы [82] используют также и другой способ определения концентрацию одночастичных возбуждений из фотопроводимости. Он состоит в следующем: для интенсивности излучения, при которой начинается квадратичная рекомбинация концентрация фотовозбужденных носителей $\delta n \approx n_0$ и одновременно выполняется $\delta G/W = 2/3\delta G_0/W_0$, где δG_0 - проводимость в пределе малой интенсивности освещения, при которой $\delta G/W = \text{const}$ [5, 82]. Зависимость таким образом определенной концентрации n_0 от температуры хорошо приближается активационной (хоть и на ограниченном промежутке температур) и дает энергию активации E_Δ . Эти две энергии активации для большинства чистых образцов примерно рав-

ны 1200-1300 К и совпадают между собой с довольно хорошей точностью до 50-100 К [82]. В образцах с примесями $E_\tau < E_\Delta$, разница составляет порядка 200-300 К, при этом E_Δ не меняется по сравнению с чистыми образцами.

Для голубой бронзы температурная зависимость фотопроводимости изучены значительно хуже — провести измерения при малых напряжениях, при которых ВЗП не движется, не удается, приходится измерять фотопроводимость в режиме нелинейного отклика на приложенное напряжение. Согласно предварительным измерениям в этом режиме сигнал детектируется при температурах ниже 40 К, не сильно изменяется вплоть 20 К, затем спадает. Энергию активации фотопроводимости в голубой бронзе определить до сих пор не удалось.

Аналогичным способом была измерена температурная зависимость фотопроводимости NbS₃[110](I фаза). При достаточно высоких интенсивностях порядка 1 мВт/см² фотопроводимость наблюдается уже при комнатной температуре. Энергия активации фотопроводимости соответствует величине щели в 0.8 эВ что меньше оптической щели и расчетов для I фазы (см. подробнее главу 4), однако совпадает с транспортной щелью.

Глава 2

Использованные экспериментальные методики (Техника эксперимента)

2.1. Изготовление образцов p-TaS₃ и NbS₃ (I)

Большинство исследованных кристаллов TaS₃ предоставлены R.E. Thorne (Cornell University), и F. Levy (Institute de Physique Appliquée, Lausanne). Также были получены спектры фотопроводимости для нескольких кристаллов TaS₃ синтезированных автором самостоятельно под руководством С. В. Зайцева-Зотова. Все кристаллы NbS₃ синтезированы автором самостоятельно под руководством С. В. Зайцева-Зотова. Описание методик синтеза см. ниже в разделе 2.5.

Образцы TaS₃ и NbS₃ представляли собой нитевидные кристаллы, отбирающиеся по признаку отсутствия видимых дефектов и оптимального для фотопроводимости соотношения ширины к толщине и помещавшиеся для измерений на подложку из ситалла или сапфира. Для повышения относительного вклада фотопроводимости в проводимость объема изучались сравнительно тонкие кристаллы: параметры образцов p-TaS₃ представлены в таблице 3.1, отношение ширины к толщине для образцов NbS₃(I) составляло от 6 до 40. Типичные размеры образцов NbS₃ — сечение порядка ста-двухсот мкм² и длина 1-3 мм.

Малая толщина образцов, эффекты поверхностного натяжения и электростатика приводят к фиксации расположения образца на подложке. После помещения образца на подложку методом холодной пайки изготавливались контакты из индия. Качество образцов TaS₃ контролировалось дополнительно с помощью измерения температурной зависимости сопротивления и значения

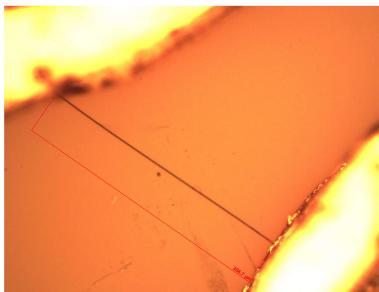


Рис. 2.1. Фотография образца TaS₃. Образец # disq1. Длина образца 387 мкм.

порогового поля начала нелинейной проводимости. Некоторые справочные данные приведены в таблице 3.2.

2.2. Изготовление образцов голубой бронзы

Образцы были изготовлены С. Г. Зыбцевым из кристаллов K_{0.3}MoO₃ предоставленных Р. Торном, Корнелльский университет (США). В процессе изготовления из партии кристаллов отбирался образец в виде тонкой чешуеки с особо тонкопленочным участком, на эти участок прикреплялась маска из вискера ВТСП, покрытого золотом, а остальная поверхность тонкой пленки стравливалась при помощи лазера. На толстопленочные края образца наносились золотые контакты методом лазерного напыления. Получившиеся образцы приблизительно прямоугольны по форме (см.рис. 2.2), прямоугольная часть трех исследовавшихся образцов имела следующие размеры $l = 120$ мкм, ширина $d = 30$ мкм, $l = 275$ мкм, ширина $d = 30$ мкм, $l = 500$ мкм, ширина $d = 20$ мкм и при этом сопротивление образцов при комнатной температуре составляло 10 Ом, 80 Ом и 464 Ома соответственно. Толщина образцов, исходя из оценки сопротивления при комнатной температуре R ($R = \rho l / (ad)$ где $\rho = 0.003$ Ом см - удельное сопротивление, d - ширина, a - толщина) составляла от одного мкм до десятых долей мкм. К контактам из золота при помощи индия подводились электрические провода.

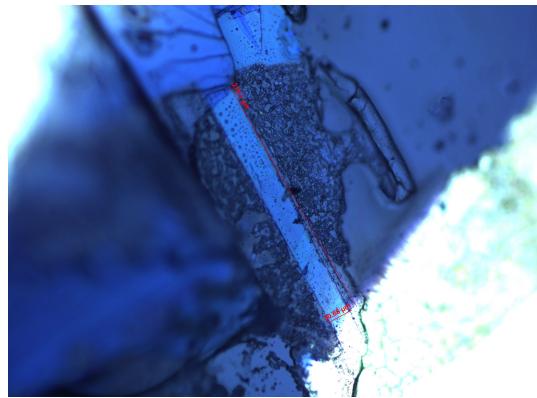


Рис. 2.2. Фотография образца #3, длина образца 275 мкм, ширина 30 мкм

2.3. Методика измерений спектров фотопроводимости

Измерения фотопроводимости производились с помощью решеточного монохроматора ИКС-31 с набором фильтров, излучение с выхода которого перенаправлялось при помощи параболического зеркала на образец, находившийся в оптическом заливном гелиевом криостате. Схема установки представлена на рисунке 2.3. Для TaS_3 и $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ спектры фотопроводимости были получены в ближнем ИК диапазоне (энергия фотона 0.4 эВ – 0.05 эВ что соответствует диапазону $3250\text{-}400 \text{ см}^{-1}$) и в качестве источника излучения использовался глобар (потребляемая мощность составляла примерно 24 Вт при токе 4,5 А). Согласно данным калибровки, величина сигнала фотопроводимости для образца p- TaS_3 в области 6 мкм (0.2 эВ) на нашей установке соответствует величине сигнала фотопроводимости при той же температуре при прямой (без поглощающих окон на оптическом пути, так, КРС-5 поглощает 50% излучения на данной длине волны) засветке образца светодиодом с длиной волны 940 нм при токе через светодиод в 100 мкА, что соответствует мощности излучения светодиода порядка 10 мкВт/см^2 . Изменение температуры, соответствующее такому изменению фотопроводимости составляет менее 1 мК [82]. Такое малое значение, связанное с хорошим тепловым контактом образца с подложкой и нахождением в тепломообмен-

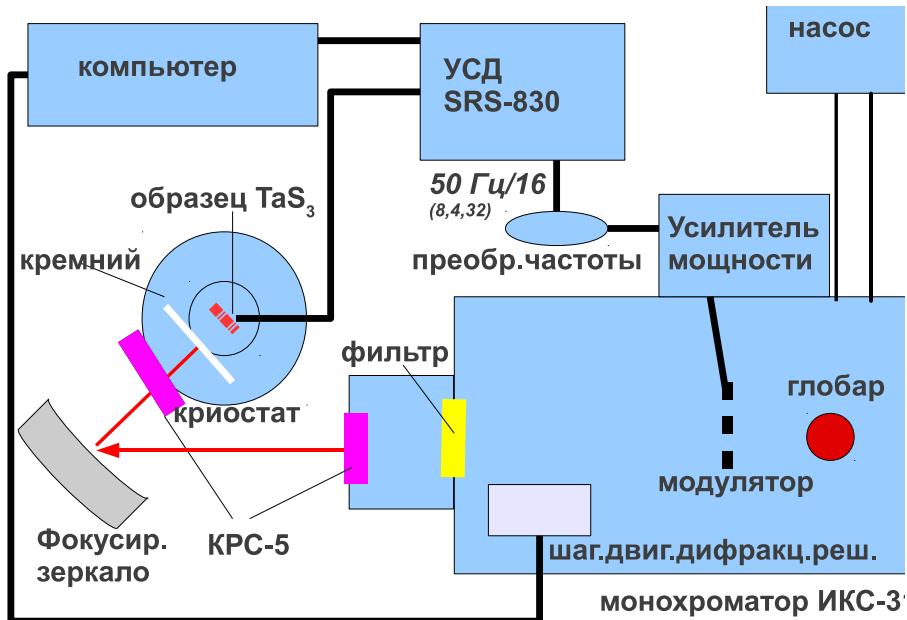


Рис. 2.3. Схема установки по измерению фотопроводимости.

ном газе полностью исключает влияние эффектов нагрева на спектр. Кроме того, фотопроводимость квазиодномерных соединений достигает максимума в температурном диапазоне, где болометрический эффект минимален, см. главу 1 и работу [111]. В целом, измеряемые сигналы имеют характерную величину порядка нескольких пикоампер, что, в сочетании с непрозрачностью использованных окон из КРС-5 и кремния в видимом диапазоне, достаточно осложняет юстировку.

Для NbS_3 спектральный диапазон был другим: 1.6 эВ — 0.4 эВ или $13000 \text{ см}^{-1} — 3250 \text{ см}^{-1}$, и в качестве источника излучения использовалась кварцевая лампа (потребляемая мощность примерно 35 Вт при напряжении 12 В).

В области 1.35 эВ - 0.40 эВ использовалась дифракционная решетка монохроматора 300 штрихов/мм, в области 0.46 эВ - 0.17 эВ решетка 150 штрихов/мм, в области 0.23 эВ - 0.085 эВ - решетка 75 штрихов/мм, в области 0.085 эВ - 0.056 эВ - решетка 50 штрихов/мм. Выделенная длина волны излучения задавалась при помощи автоматизированного поворота дифракцион-

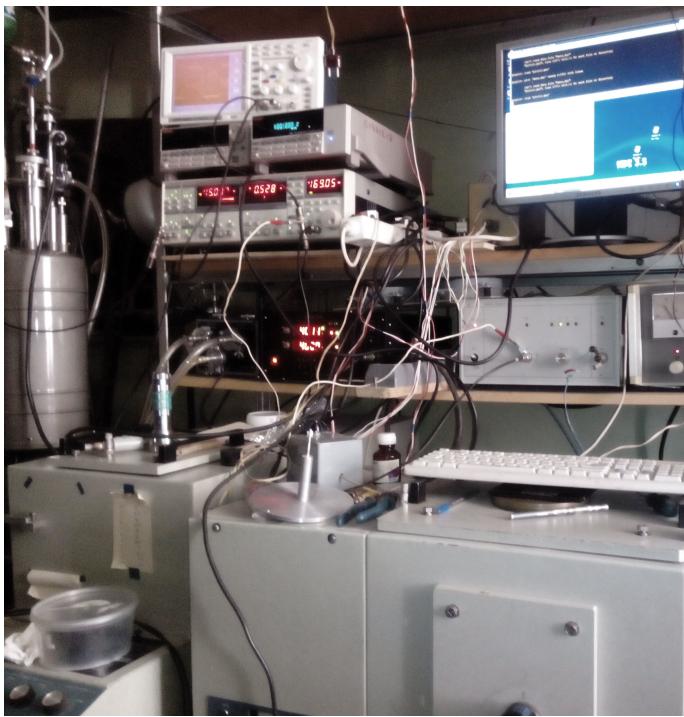


Рис. 2.4. Фотография установки по измерению фотопроводимости.

ной решетки шаговым двигателем. Шаг поворота, пропорциональный длине волны, автоматизированно пересчитывался в энергию фотонов падающего излучения.

Большинство измерений проводилось при раскрытии выходной щели монохроматора 6 мм для максимального увеличения слабого сигнала источника. Разрешение спектров, определенное по калибровке линейчатого спектра излучения составило около 4 мэВ при раскрытии выходной щели в 1,36 мм и дифракционной решетке 300 штр/мм. При раскрытии щели в 6 мм на решетке 300 штр/мм разрешение составило около 16 мэВ, на решетке 150 штр/мм разрешение составило около 5 мэВ, на решетке 75 штр/мм — около 1 мэВ. Для калибровки монохроматора использовалась ртутная лампа в качестве источника и кремниевый фотодиод в качестве фотоприемника. Мы провели также тестовые измерения спектров фотопроводимости квазиодномерного проводника TaS_3 для других значений раскрытия щели (4 мм и 2 мм) и не обнаружили различий в форме зависимости сигнала.

Вертикальный размер изображения щели, проектирующегося на образец, составлял около сантиметра. Все исследуемые образцы имели длину менее двух мм, таким образом образцы засвечивались полностью и вместе с контактами. Мы не применяли маски для образцов квазиодномерных проводников — $K_{0.3}MoO_3$ и $p\text{-TaS}_3$ в связи с малостью контактных эффектов согласно литературе [112] и отсутствия сигнала фотоэдс, который мог бы детектировать такие эффекты, который также не наблюдался и в других исследованиях фотопроводимости [82]. Для одного из образцов квазиодномерного полупроводника $NbS_3(I)$ сигнал фотоэдс наблюдался, в этом случае нами было проведено дополнительное исследование н, кроме двух случаев, для которых было проведено дополнительное исследование с применением масок, изготовленных из полосок фольги, см. раздел 4.6.

Во время измерений голубой бронзы и TaS_3 монохроматор непрерывно откачивался форвакуумным пластинчато-роторным насосом до давления менее 1 Торр, чтобы уменьшить эффект поглощения излучения атмосферой. Тем не менее за счет промежутка между монохроматором и криостатом длина оптического пути в воздушной среде составляла 30 см, поэтому области высокого поглощения излучения вблизи 0.28 эВ и 0.36 эВ из рассмотрения были исключены. Однако наличие подавление сигнала фотопроводимости в этих спектральных областях (более точно: вблизи 0.295 эВ - 0.275 эВ: длина волны - 4.2 мкм - 4.5 мкм) связанное с парами углекислого газа и вблизи 0.345 эВ - 0.365 эВ: (длина волны 3.44 мкм-3.6 мкм) связанное с поглощением парами воды [114], подтверждает правильности калибровки монохроматора.

Спектры фотопроводимости $S(\hbar\omega)$, 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 — фототок, а V — напряжение, приложенное к образцу. В некоторых графиках для удобства используется прямая нотация $\delta I \hbar\omega / W(\hbar\omega) V$ или $\delta G \hbar\omega / W(\hbar\omega)$, где δG — величина

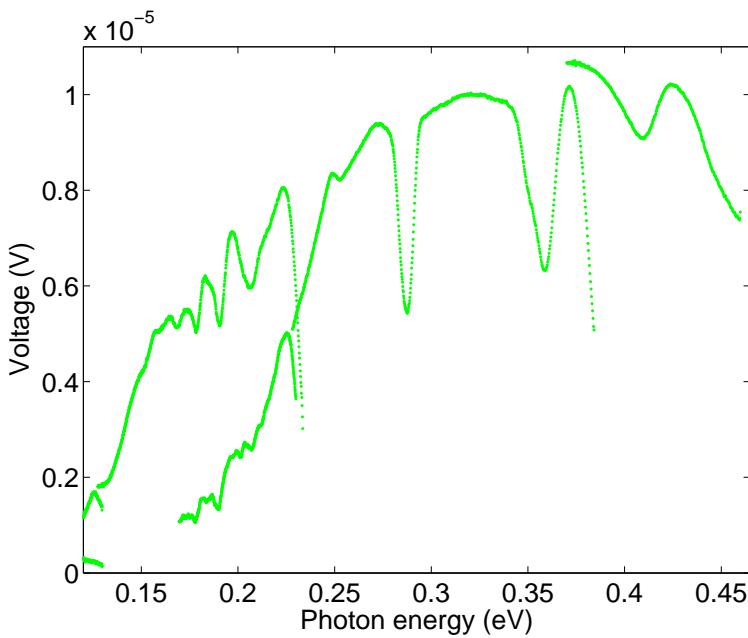


Рис. 2.5. Спектр болометра

фотопроводимости. Спектр болометра в области 0.4-0.10 эВ, на который нормировались измеренные спектры фотопроводимости для TaS_3 , приведен на рисунке 2.5.

На оптическом пути излучения имелось три уменьшающих мощность излучения окна — окно на выходе монохроматора (материал — КРС-5), внешнее окно криостата (материал — КРС-5), находящееся при комнатной температуре и внутреннее окно криостата, находящееся при низких температурах (материал — кремний), что приводило к ослаблению сигнала почти на порядок.

Измерения NbS_3 проходили без откачки монохроматора и с использованием другого оптического канала криостата с кварцевыми окнами.

В большинстве измерений излучение источников было неполяризованным, однако, был проведен также ряд измерений с решеточным ИК-поляризатором Edmund Optics #62-775 (материал — КРС-5). При помощи болометра были получены спектры поляризованного излучения для ИК-поляризатора, которые мы использовали для калибровки этих измерений. Все измерения в

криостате производились в атмосфере теплообменного газа при атмосферном давлении (в качестве теплообменного газа использовался азот при температурах выше 77 К и гелий при остальных температурах).

Измерения проводились двухконтактным методом в режиме заданного напряжения, с использованием стандартного усилителя с синхронным детектором и прерывателя на частоте 3.125 Гц (типичная величина постоянной времени $\tau = 1$ с). Такая частота, соответствующая периоду модуляции, кратному 1/50 Гц, была выбрана, чтобы уменьшить влияние сетевых наводок. Также были проведены тестовые измерения спектров фотопроводимости при которых частота прерывания (модуляции) составила 0.85, 1.7 и 6.25 Гц, не показавшие отличий от спектров фотопроводимости, полученных при частоте прерывания 3,125 Гц. Сопротивление образцов TaS_3 и NbS_3 при температурах, при которых измерялись спектры составляет десятки и сотни мегаом.

Для сбора данных использовался компьютер с платой GPIB и платой управления шаговым двигателем монохроматора Advantech PCL-839. Плата Advantech PCL-839 подключалась к шаговому двигателю с помощью изготовленной самостоятельно электрической схемы, схема поочередно подавала напряжение на 4 электромагнита, управляющих движением шагового двигателя. Для измерений на языке С автором была написана специальная программа, которая по задаваемым спектральному интервалу и количеству точек рассчитывала значения длин волн и посыпала сигнал на плату управления шаговым двигателем. Шаговый двигатель обеспечивал необходимый угол поворота дифракционной решетки и соответствующее изменение длины волны излучения. После установки длины волны производилось автоматизированное измерение сигнала на усилителе с синхронным детектором и запись в файл. Управляющая программа работала в операционной системе Linux (дистрибутив Fedora).

Требуемое значение температуры устанавливалось вручную на терморе-

гуляторе tSTAT310x, подсоединенном к криостату. Регулировка температуры осуществлялась при помощи подачи потока газа в измерительный объем при помощи PID-регулируемого клапана. Колебания температуры вблизи установленной величины за время измерения не превышали 0.1 К.

2.4. Измерения вольт-амперных характеристик и температурной зависимости проводимости

Автоматизированные измерения вольт-амперных характеристик и температурной зависимости проводимости производились на криогенераторе двухконтактным методом, при этом образец во время измерений находился в атмосфере теплообменного газа. Система сбора данных состояла из GPIB-кабелей, интерфейсного модуля GPIB-USB и компьютера с операционной системой Linux и программой измерений (написанной на С).

Напряжение, как правило, задавалось программно и подавалось с выхода электрометра Keythley на образец через защитное сопротивление. Для измерения тока использовались малошумящие триаксиальные кабели с двойным экраном, измерение тока производилось тем же электрометром. Температура устанавливалась программно посредством PID-регулированной подачи напряжения на нагреватель расположенный недалеко от образца.

Не упомянутые в этом разделе, но требующиеся для понимания текста подробности измерительных процессов изложены непосредственно в тексте глав 3 и 4 при описании результатов.

2.5. Синтез кристаллов TaS₃ и NbS₃(I)

Кристаллы TaS₃ были получены методом прямой газофазной реакции компонентов в стехиометрическом соотношении в запаянной и откачанной

кварцевой ампуле при температурном градиенте 670° С — 710° С на длину ампулы (20 см). Рост продолжался в течение 10 дней. Оценка количества примесей образцов TaS_3 проводилась по величине порогового поля нелинейной проводимости при 100 К. Высокочистыми образцами для этого материала считаются кристаллы пороговыми полями 0.5 В/см и ниже.

Пороговые поля полученных автором кристаллов TaS_3 исследовавшихся в данной работе составили от 2.5 до 5 В/см при 100 К, что заметно выше, чем у предоставленных нам Levy и Thorne образцов (0.6 В/см), тем не менее спектры фотопроводимости несущественно отличаются от спектров образцов, синтезированных R. E. Thorne, см. главу 3. Мы считаем, что высокие пороговые поля выращенных нами кристаллов TaS_3 связаны скорее всего с недостатком серы в первых ростах — сера является транспортным агентом реакции и ее недостаток может приводить к росту более дефектных кристаллов [59]. Исследование методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии кристаллов из одной из партий материала, выращенных нами, TaS_3 показало высокий процент содержания Та — на 1,7% превышающий стехиометрический состав.¹

Также может играть роль чистота исходного материала — в работе [77] указывается, что исходный металл может содержать до 10^{-3} примесей железа и других металлов.

Кристаллы фазы I NbS_3 также были получены методом прямой газофазной реакции компонентов в стехиометрическом соотношении с небольшим (1 %) преобладанием серы [78, 103, 113]. Было проведено несколько циклов роста для выявления условий, оптимальных для синтеза каждой из фаз NbS_3 . Рост происходил в запаянной вакуумированной кварцевой ампуле в 3-зонной трубчатой печи Gero с программируемым контроллером температуры

¹ Автор благодарит Евгения Михайловича Дижура и Николая Боровикова за помощь в исследовании структуры и предоставленные данные.

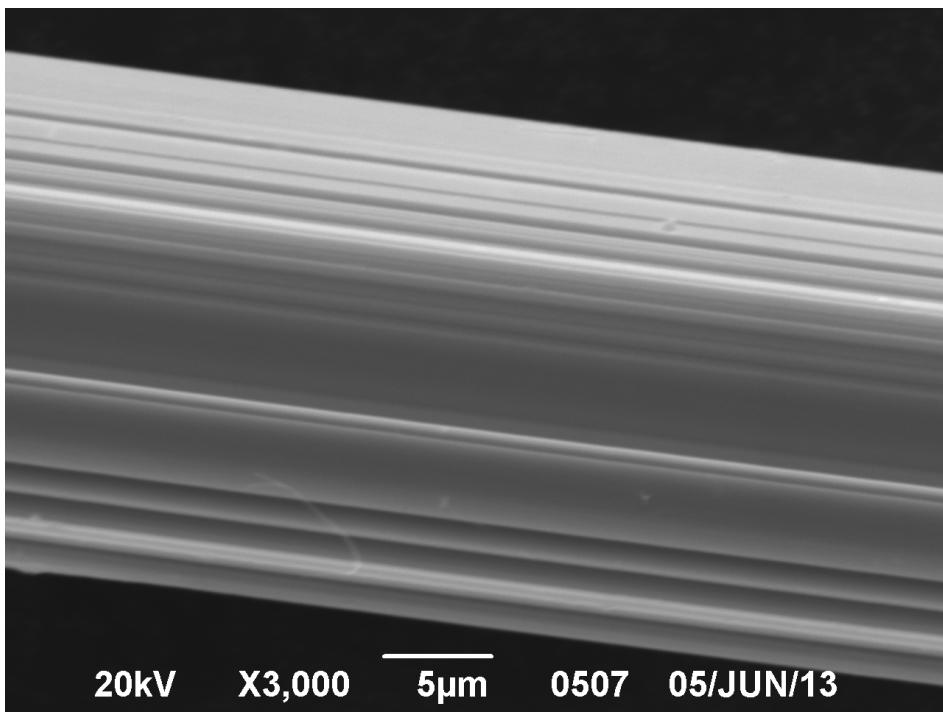


Рис. 2.6. Фотография выращенного нами кристалла TaS_3 , полученная при помощи электронного микроскопа Боровиковым Н. (ИФВД)

Modcon при постоянном температурном градиенте. Температура задавалась по зонам и выравнивалась за счет асбестовой трубы внутри печи, толщиной примерно 8 мм, изготовленной по заказу. Температура внутри трубы при установленной температуре зон измерялась термопарой Pt-Re.

Перед загрузкой реагентов ампула промывалась раствором NaOH , а затем дистиллированной водой, и сушилась в печи при температуре 800-900° С в течение двух суток. После этого в ампулу загружались реагенты, и ампула запаивалась при непрерывной откачке безмасляным насосом. Срок пребывания открытой ампулы на воздухе после сушки не превышал часа. После загрузки ампулы в печь температура сначала плавно повышалась при заданном градиенте от 200° С до требуемой, со скоростью 20° С/в час, а затем оставалась неизменной в течение всего периода роста. Типичное время роста составляло 10 дней. Эксперименты с изменением времени роста не выявили разницы в соотношении количества фаз I и II в получаемом NbS_3 . Неизменными во

всех экспериментах оставались масса реагирующих компонентов Nb и S. После окончания роста ампула вскрывалась, из нее доставался «кокон» (вата из вискеров). Проводились измерения транспортных свойств вискеров (не менее 10), извлеченных из кокона в определённых точках, т.е. на разных расстояниях от холодного конца ампулы. Таким образом была получена информация о физических свойствах кристаллов NbS_3 в зависимости от температуры и градиента.

Рост кристаллов фазы I, использованных для измерений спектров фотопроводимости проводился описанным выше способом в течение трех недель. Градиент вдоль кварцевой ампулы длиной 20 см составлял $570^\circ \text{ C} - 610^\circ \text{ C}$. Эта температура была выбрана в процессе экспериментов в результате которых мы установили, что для того, чтобы получить преимущественно кристаллы фазы I, необходимы температуры не выше 700° C . При более высоких температурах вырастает меньшее количество кристаллов фазы I и повышается содержание кристаллов фазы II [78, 113], в которой наблюдаются два пайерловских перехода, и, соответственно, две ВЗП. При температурах ниже 550° C давление паров серы слишком низкое, и без дополнительного транспортного агента синтез трихалькогенидов не идет, как показал проведенный эксперимент (согласно литературе [59], при использовании галогенов в качестве транспортного агента синтез при таких температурах происходит). Оптимальная температура для синтеза фазы II находится в районе $720-750^\circ \text{ C}$, кристаллы фазы I обнаруживаются в частях кокона, находившихся при температуре ниже 720° C . Кристаллы NbS_3 фазы II оказались рекордно чистыми [103], что дает основания считать, что и кристаллы фазы I также достаточно чистые. Такая разница в эффективности синтеза высокочистых TaS_3 и NbS_3 , близких по химическому составу, может быть связана с особенностями роста халькогенидов Nb и Ta: Nb и Ta трудноразделимы химически, и, по имеющимся данным, примеси Ta в трихалькогениде NbSe_3 обладают геттерными

свойствами [58].

2.6. Введение примесей индия в TaS₃

Примеси вводились с помощью температурной диффузии, следуя методике, описанной в [115] для NbSe₃. Для внедрения примесей образец с прижимными контактами из индиевой проволоки (диаметр проволоки ~ 200 мкм, размер образца 400 мкм на 2 мкм²) нагревался в потоке аргона до температуры 120° С и оставался при этой температуре в течение фиксированного промежутка времени (от двух с половиной до пяти часов). Согласно данным работы [115] скорость диффузии индия в NbSe₃ (для образца 2000 мкм \times 25 мкм²) при этой температуре достигает 1 ат.% в час. Проводился также нагрев на атмосфере, который не выявил никаких отличий в характере изменения спектров по сравнению с нагревом в аргоне, показал, что при нагреве p-TaS₃ на воздухе основным процессом, влияющим на спектр фотопроводимости остается диффузия индия. Точная оценка концентрации введенного индия в объеме для TaS₃ довольно сложна в связи с низкой чувствительностью большинства методов для определения малых (менее 1 ат.%) концентраций примесей в квазиодномерных проводниках и малой толщиной образца (менее одного мкм). По оценке, основанной на изменении величины порогового поля, концентрация введенных примесей составляет $1 - 2 \times 10^{-4}$ ат. %. После того, как суммарное время диффузии достигло 23-х часов, микрорентгеноспектральный анализ подтвердил высокую концентрацию индия вблизи контактов (6 ат.%), которая быстро спадает с удалением от контактов, что подтверждает диффузию индия в образец.

Глава 3

Исследование энергетической структуры пайерлсовской щели в TaS_3

3.1. Спектры фотопроводимости р- TaS_3

Глубина поглощения ИК излучения в области 0.5-0.1 эВ в образцах р- TaS_3 в области температур 20-40 К по данным Иткиса составляет около 1 мкм [75], см. также раздел 3.5. Изучавшиеся нами образцы с толщиной варьирующейся в пределах 0.3 – 0.03 $\mu\text{м}$ попадают в категорию оптически тонких; спектральная зависимость коэффициента отражения, измеренная Иткисом [22, 75], позволяет считать, что спектр фотопроводимости практически полностью определяется спектром поглощения.

Все образцы измерялись в конфигурации нормального падения излучения на образец. В разделе 3.5 приведены спектры одного и того же образца полученные при нормальном падении излучения на образец и при повороте плоскости образца на 45 и 30 градусов относительно падающего луча, при котором происходит изменение эффективной оптической толщины образца.

Первые спектры, полученные нами, показали, что форма спектра при энергиях фотона ниже примерно 0.3 эВ достаточно сильно варьируется от кристалла к кристаллу - см. рис. 3.1 и 3.2. На этих рисунках представлены спектры фотопроводимости нормированные на величину фотопроводимости вблизи максимума для удобства сравнения - так как величина сигнала фотопроводимости для различных образцов могла отличаться на один-два-три порядка. Изменение формы проявляется, например в том, что характерные особенности типа максимума спектральной плотности могут сдвигаться на ве-

личину порядка ~ 10 мэВ¹. При этом при энергиях фотона выше 0.3 эВ спектры спадают с увеличением энергии практически по одному и тому же закону, близкому к обратной корневой зависимости $dN/dE = D(E) \propto 1/\sqrt{E - 2\Delta}$, характерной для плотности состояний одномерных систем — см. пунктирную линию на рис. 3.1.

Заметим, что вследствие большой разницы между величиной сигнала в разных образцах (она могла отличаться на порядки, в более тонких образцах величина сигнала фотопроводимости меньше, чем в толстых) и изменения сигнала фотопроводимости с температурой возникает вопрос, как правильно нормировать немасштабированные спектры для сравнения. Результаты нормировки спектров на величину фотопроводимости при энергиях $\hbar\omega_0 > 0.3$ эВ мало отличаются друг от друга, поэтому здесь и далее мы пользуемся разными $\hbar\omega_0$ из этой области. Заметим, однако, что наиболее оптимальной является нормировка на $\hbar\omega_0 = 0.32$ эВ, которая наиболее полно сохраняет характер температурной зависимости спектров при $\hbar\omega < 0.3$ эВ, поэтому там, где не указано иного, используется именно она.

Мы предположили, что область совпадения спектров соответствует энергиям $\hbar\omega > 2\Delta$, в то время как область различия спектров соответствует области $\hbar\omega \approx 2\Delta$ и описывается суммой спадающей кривой, отвечающей краю пайерлсовской щели и набором пиков фотопроводимости, связанных с внутрищелевыми состояниями. Первоначально мы приближали спадающую кривую спектром образца без пиков фотопроводимости. На рисунке 3.2 представлены спектры фотопроводимости четырех образцов, внизу приведены разностные спектры, полученные вычитанием кривой, соответствующей пайерлсовской щели — заметно, что пики в разностных спектрах имеют разную форму, узкие

¹ Величина сдвига особенностей спектра — ~ 10 мэВ существенно больше, чем вариация пайерлсовской температуры для этих образцов $\delta T_P < 1$ мэВ (см. таблицы 1 и 2). Связи или корреляции между пайерлсовской температурой и характером спектра в низкоэнергетической области не было обнаружено

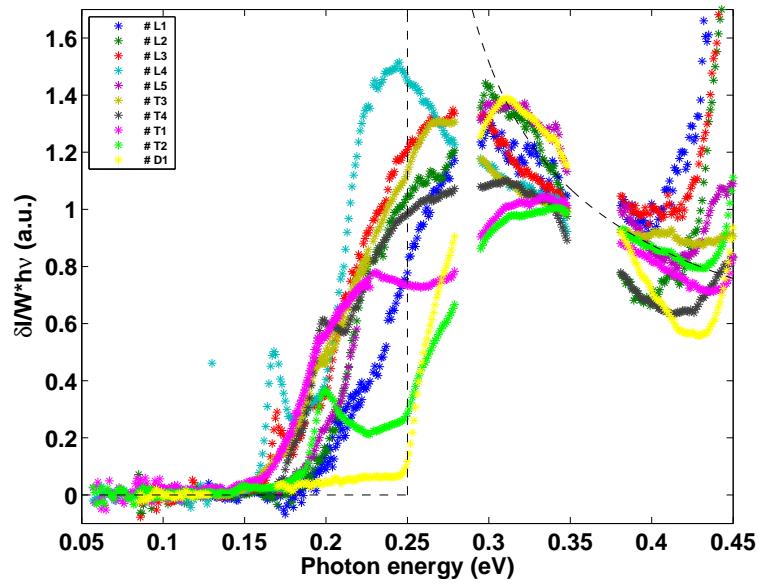


Рис. 3.1. Спектры 10 изученных образцов. Подробности в тексте.

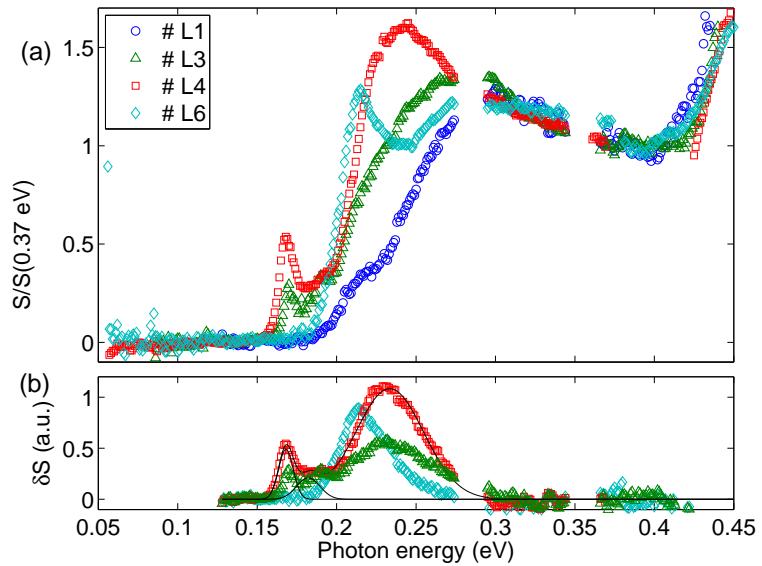


Рис. 3.2. (а) Спектры фотопроводимости 4-х образцов p-TaS₃. Для удобства все спектры нормированы на единицу при энергии $\hbar\omega = 0.35$ эВ; (б) разностные спектры фотопроводимости 3-х образцов: # L2, # L3 и # L4. Разностные спектры получены вычитанием спектра образца # L1 из спектров остальных образцов. Сплошными линиями показана подгонка разностных спектров суммой гауссианов и гауссианы.

пики ближе по форме к лоренциану и расположены при меньших энергиях, в то время как наиболее широкие пики хорошо приближаются гауссианами и расположены при более высоких энергиях. Но гауссовые пики при вычислении спектров можно получить и за счет сдвига края спектра от образца к образцу. Такое может, например, случиться, если флюктуации параметра порядка приводят к большему размытию спектра для одного образца, чем для другого. В работе [39] вычисляется оптическая проводимость, причем флюктуации параметра порядка, вызванные примесями, температурой или квантовые флюктуации учитываются одинаковым образом, а именно, следуя результатам работ [8, 44] — как случайный потенциал с распределением типа гауссового белого шума. Учет флюктуаций приводит к размытию щели, уменьшению амплитуды максимума оптической проводимости и его сдвигу в более низкие частоты. При нормировании спектров оптической проводимости на величину проводимости в максимуме, обратном сдвиге и масштабировании частот с учетом уширения спектры оптической проводимости в области $\hbar\omega < 2\Delta$ совпадают друг с другом, следуя универсальной кривой оптической проводимости. В работе [39] эта универсальная форма получена при численном расчете плотности состояний и описывается формулой:

$$\sigma(\omega) = \sigma(\omega_{peak}) \exp\left[-c_1 \left|\frac{\omega_{peak} - \omega}{\Gamma_{peak}}\right|^2 - c_2 \left|\frac{\omega_{peak} - \omega}{\Gamma_{peak}}\right|^3\right] \quad (3.1)$$

где $c_1 = 0.49$ и $c_2 = 0.2$, Γ_{peak} — полуширина на полувысоте максимума оптической проводимости в области $\hbar\omega < 2\Delta$, ω_{peak} — сдвиг максимума оптической проводимости из-за флюктуаций, $\sigma(\omega_{peak})$ — амплитуда максимума. Все нормировочные параметры зависят от характеризующей флюктуации безразмерной величины $\eta = \gamma/hv_F\Delta$, где $\gamma\delta(x - y) = \langle \xi(x)\xi^*(y) \rangle$ описывает усреднение по беспорядку случайного гауссовым потенциалом обратного рассеяния с нулевым средним $\xi(x)$.

Оригинальная работа Бразовского и Дзялошинского и их последующие работы [8, 44, 53] описывают сходное размытие щели в плотности состояний из-за солитонных эффектов (см. раздел 1.4) в результате появляется урбаховский хвост в плотности состояний $n(\Delta_0 - \omega) \sim \omega^{-1/2} \exp[-(\omega/\epsilon_1)^{3/2}]$, где $\epsilon_1/\Delta \sim (u/v_F)^{2/3}$ и $u/v_F \sim \omega_{ph}/\Delta_0$, ω_{ph} — характерная частота фононов, а Δ_0 — величина пайерлсовской щели при нулевой температуре.

На рисунке 3.3 представлены спектры с рисунка 3.1, отнормированные на соответствующие $\Gamma_{peak}, \omega_{peak}$, $\sigma(\omega_{peak})$, а также кривая, задаваемая формулой 3.1 (синяя штриховая линия). Значения параметров нормировки представлены в таблице 3.3. Видно, что спектры, в принципе, описываются универсальной кривой [39], что пики типа лоренцевых остаются в спектрах, а остальные различия при масштабировании устраняются.

Но какого происхождения эти флюктуации параметра порядка ψ , приводящие к размытию спектра? Флюктуации решетки должны быть одинаковы во всех образцах одинаковой толщины (влияние толщины рассмотрено ниже), а следовательно и размытие спектров должно совпадать, однако между спектрами близких по толщине образцов наблюдаются различия (заметные при сравнении данные таблиц 3.1 и 3.2 и рис. 3.2). Остаются флюктуации, связанные с примесями и дефектами и тепловые флюктуации, а также возможное влияние электрического поля.

Отличия спектров при энергиях $\hbar\omega < 2\Delta$, представленные на рисунках 3.1, 3.3, 3.2, нельзя объяснить тепловыми флюктуациями, несмотря на то, что некоторые из спектров на этих рисунках получены при разных температурах. Эти температуры находятся в области 25 K - 45 K, в котором изменение температуры не меняет существенно уровня размытия спектров ни согласно теории, ни согласно изученной нами температурной зависимости спектров. В изучаемом нами диапазоне $T < 50$ K изменение температуры приводит лишь к небольшому сдвигу края поглощения и не приводит к сильному размытию

спектра. Типичная зависимость спектров от температуры представлена на рисунке 3.11.

Зависимость спектра от электрического поля рассматривается ниже, в разделе 3.3.1. Величина приложенного электрического поля влияет на форму спектра некоторых образцов, изменяя амплитуду фотопроводимости в некоторых областях спектра, однако, сдвига положения спектральных особенностей по энергии с изменением величины приложенного электрического поля не наблюдалось с точностью до ~ 5 мэВ, что много меньше наблюдаемой разницы между спектрами разных образцов.

Изучая нормировку по [39], мы попытались определить коэффициенты корреляции геометрических размеров образцов и параметров нормировки. Наибольших величин, 0.5 и 0.7 соответственно, коэффициент корреляции Пирсона достигает для толщины d и логарифма длины l образцов по отношению к непосредственно величине размытия Γ_{peak} , хотя доверительные интервалы в обоих случаях велики и имеют вид [0.03 0.9]. По последней причине график зависимости Γ_{peak} от $\log(l)$. 3.25 представлен в разделе 3.4. Тем не менее наиболее размытые спектры действительно были получены для самых тонких и длинных образцов.

Влияние толщины согласуется с априорными представлениями - с уменьшением сечения квазиодномерных проводников и p -TaS₃, в частности, наблюдаются эффекты, связанные с ростом флюктуаций параметра порядка - размытие пайерлсовского перехода и понижение пайерлсовской температуры T_P , происходит "увеличение степени одномерности" образца [27]. Кроме того, в очень тонких образцах край поглощения сдвигается в меньшие энергии так как поглощение на одной и той же длине волны для сигнала для более тонкого образца с $d_1 < d_2$ больше $\delta G \sim \exp[-\alpha d]$.

Причины же наибольшей корреляции размытия спектров Γ с длиной образцов, см.рис. 3.25 неочевидны. Мы предполагаем, что приводить к такой

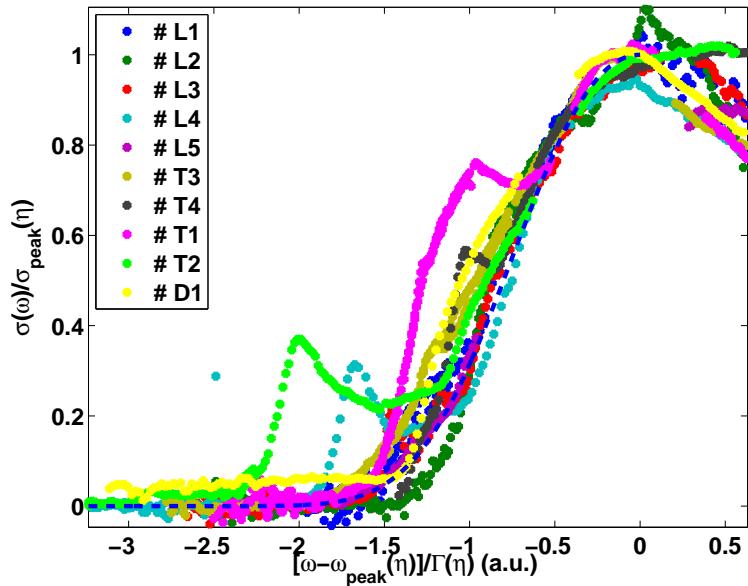


Рис. 3.3. Нормированные согласно [39] спектры 10 изученных образцов. Подробности в тексте

корреляции может наличие внутренних дефектов или градиента свойств по длине образца, например изменения стехиометрии или же концентрации примесей в течении роста кристалла¹. Заметим, что образцы, предоставленные R. E. Thorne (они обозначены буквой Т в аннотации на рис. 3.2) демонстрировали более резкий край спектра, а все образцы, предоставленные Levy, демонстрировали размытый спектр. Мы связываем это с применением Levy галогенов в качестве транспортных агентов [59]. Таким образом мы пришли к гипотезе, что различия спектров в области $\hbar\omega \lesssim 2\Delta$ связаны с размытием вследствие различной концентрации примесей и дефектов, а прямая щель, которой соответствует наибольший спад фотопроводимости составляет не менее 0.2 эВ. Чтобы проверить нашу гипотезу, мы изучили спектры образцов с примесями введенными при росте, а также провели последовательное легирование номинально чистого образца p-TaS₃ индием, со снятием спектров фотопроводимости, набора ВАХ и температурной зависимости проводимости

¹ Известно, что при получении высокочистого Та основной сложностью является отделить Та от Nb, остаточные примеси Nb чрезвычайно трудно отделить так как Та и Nb изоэлектронны друг другу и обладают чрезвычайно высокой степенью химического сходства

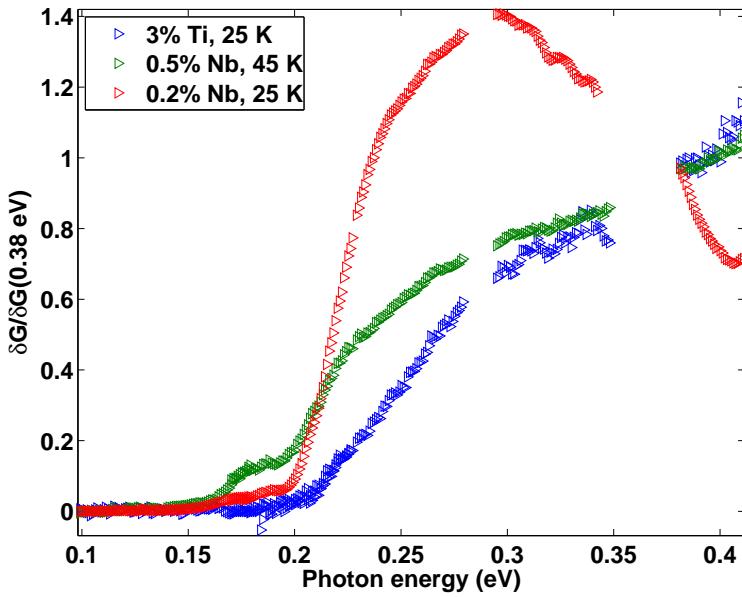


Рис. 3.4. Спектры фотопроводимости образцов p -TaS₃ с примесями Ti и Nb. Подробности в тексте

до и после каждого этапа легирования. Результаты изложены в следующем разделе.

3.1.1. Спектры фотопроводимости легированных образцов

При вводе примесей в p -TaS₃ в процессе синтеза вместе с исходными веществами, процент примесей в легированном кристалле определить достаточно трудно из-за малых размеров кристаллов и неоднородности ростовых условий, осложняющих структурные исследования. Наиболее простым и распространенным способом определения концентрации примесей служат примерные оценки по величине порогового поля начала скольжения ВЗП при температурах около 100 К [12, 117]. Вклад в пороговое поле начала скольжения ВЗП от слабого пиннинга пропорционален квадрату концентрации примесей [27] $E_t h \sim n_i^2$, $E_t \approx 0.1 - 1$ В/см соответствует n_i порядка 10^{18} см⁻³. Известно, что очень малые концентрации примесей в полупроводниках приводят к заметным пикам в спектрах фотопроводимости и методика фототермоионизационной спектроскопии [118] дает возможность измерить эти концентрации с пределом обнаружения в $10^{-6} - 10^{-7}$ см⁻³ или $10^{-15} - 10^{-16}$ ат.%. Следуя ана-

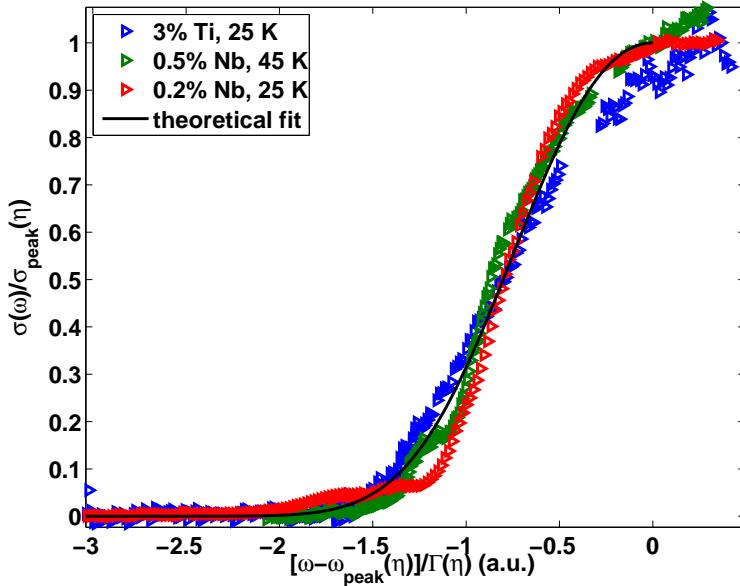


Рис. 3.5. Нормированные согласно [39] спектры фотопроводимости образцов p -TaS₃ с примесями Ti и Nb. Подробности в тексте

логии щелевого состояния ВЗП с полупроводниками, развитой в работе [64] можно ожидать, что примеси окажут влияние на спектр и в нашем случае. Кроме того, работа [57] предсказывает появление парных уровней внутри пайерлсовской щели для одиночной примеси в пайерлсовском проводнике и хвоста состояний - то есть области, непрерывно заполненной состояниями внутри щели в случае слабого пиннинга при концентрации примесей, превышающей определенную критическую (см. ниже).

На рисунке 3.4 представлены спектры фотопроводимости трех образцов, два из которых содержат изоэлектронные примеси Nb - 0.2 и 0.5 атомных %, введенных при росте, и третий - 3 атомных % примесей Ti. Пороговое поле при 77 К для этих образцов составило соответственно около 80 В/см. Это соответствует концентрации примесей порядка 10^{-3} на атом в промежуточном случае между одномерным ($E \propto (n_i)^2/3, n_i \approx 6 \times 10^{-3}$ на атом) и трехмерным пиннингом ($E \propto (n_i)^2, n_i \approx 4 \times 10^{-4}$ на атом) — характерное пороговое поле номинально чистых образцов измеренных нами составляет 1-5 В/см и соответствует концентрации примесей менее, чем 10^{-4} ат.%. Известно [12],

что Ti достаточно плохо легирует p-TaS₃, оставаясь преимущественно между цепочек и кристаллы с примесями Ti плохо щепятся. И действительно, в то время как примеси Nb приводят к появлению "полки" фотопроводимости - области $0.17 < \hbar\omega < 0.2$ эВ, за основным спадом фотопроводимости, соответствующим краю пайерлсовской щели, в которой фотопроводимость остается практически постоянной и мало спадает - для образца с примесями Ti это неверно. Также следует отметить, что спектры образцов с концентрацией примесей больше 0.5% размыты сильнее, чем спектры номинально чистых образцов (см.таблицу 3.3), и не имеют пиков фотопроводимости. Пайерлсовский переход также размыт, а величина логарифмической производной в максимуме, характеризующая качество и чистоту кристалла в 2-5 раз меньше, чем для чистых кристаллов. На рисунке 3.5 показаны отнормированные спектры - видно, что принципиальный характер спада фотопроводимости, соответствующего пайерлсовской щели в целом также приближается теорией [39] и не меняется по сравнению с чистыми образцами. Для ненормированных спектров наибольшая фотопроводимость наблюдается в образце с 0.2 ат.% Nb, для более высоких концентраций фотопроводимость, как и проводимость, подавляются сильнее.

Для образца с 0.5% Nb также была измерена температурная зависимость фотопроводимости при различных интенсивностях света [116]. Температурная энергия активации фотопроводимости составила примерно 700 K, что соответствует оптической щели $2\Delta_a \approx 0.13$ эВ - то есть началу фотопроводимости на рис. 3.4. Аналогичное различие наблюдалось и для чистых образцов, см.подробнее в разделе 3.4

Следует также отметить, что достаточно высокая концентрация примесей больше, чем $n \approx 0.5$ атомных % приводит к изменению характера спектра в области энергий выше 0.3 эВ, что, по всей видимости, связано с подавлением обратной корневой зависимости характерной для плотности состояний

одномерных систем, то есть, с уменьшением анизотропии свойств кристаллов.

Увеличение фотопроводимости в области $0.17 < \hbar\omega < 0.2$ эВ соответствует теории [57] для случая слабого пиннинга. Однако хвост состояний может появиться и в номинально чистом кристалле, поскольку необходимая критическая концентрация примесей по [57], соответствующая расстоянию между примесями меньше, чем длина амплитудной когерентности ВЗП $\xi_0 \approx 10$ нм равна 10^{18} см⁻³ или 10⁻⁴ ат.-% величине, типичной для номинально чистых образцов.

Примером последнего случая явился номинально чистый кристалл #D1, подвергнутый нами последовательной процедуре легирования индием [117]. Пороговое поле этого образца при 100 К составило 4.7 В/см, что несколько больше, чем у большинства номинально чистых образцов, измеренных нами и означает большее (от 2 до 3-х раз) количество примесей или дефектов. В спектре фотопроводимости нелегированного #D1 (синяя кривая на рис. 3.6) мы наблюдаем хвост состояний при энергиях $\hbar\omega < 0.25$ эВ, наличие которого согласуется с более высоким пороговым полем, чем у образцов, у которых данный хвост проявлен в меньшей степени.

Легирование производилось методом температурной диффузии, описанным в [115] для NbSe₃ и примененном нами как изложено в последнем разделе главы 2; концентрация примесей, измеренная при помощи зондового микронализа быстро спадала при удалении от контактов, что послужило доказательством диффузии.

Результаты измерения спектров фотопроводимости при увеличении времени диффузии индия представлены на рисунке 3.6. Заметно линейное со временем увеличение сигнала фотопроводимости в области $\hbar\omega < 0.25$ эВ. Одновременно с ростом сигнала фотопроводимости происходит уменьшение температуры пайерлсовской перехода T_P и увеличение порогового поля нелинейной проводимости [117]. После 23-х часов суммарной процедуры диффу-

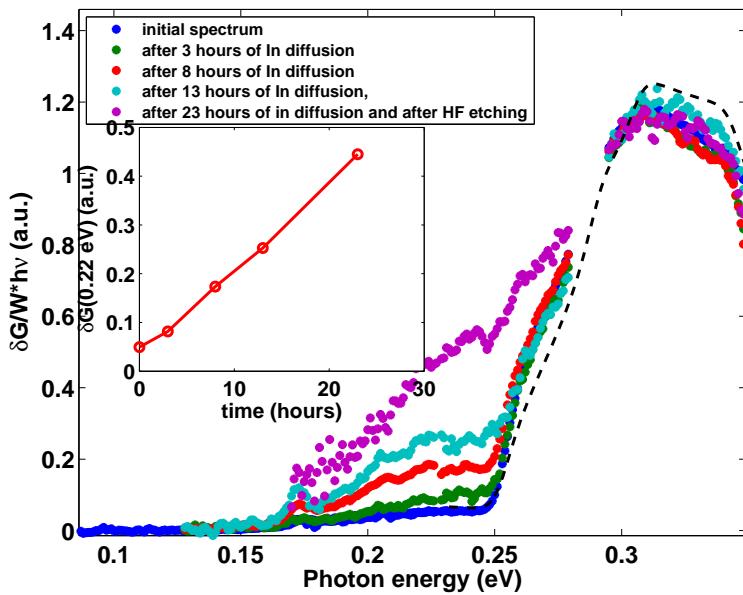


Рис. 3.6. Изменение спектра фотопроводимости номинально чистого образца № D1 p-TaS₃ с увеличением времени диффузия индия. На вставке показано амплитуда сигнала фотопроводимости при 0.22 эВ в зависимости от времени диффузии

зии наблюдается размытие края пайерлсовской щели на величину порядка 50 эВ, суммарный сдвиг $\delta T_P \approx -5$ К и увеличение порогового поля $E_{t,100}$ на 20%. Такое увеличение соответствует количеству введенных примесей от 1.3×10^{-4} ат.% в случае трехмерного пиннинга до 2.7×10^{-4} ат.% в случае одномерного пиннинга, то есть увеличению общего количества примесей в номинально чистом образце примерно в 2 раза (начальная концентрация примесей n_0 в этом образце, определенная по E_{t0} 3.2 составляет $n_0 \approx 3 \times 10^{-4}$ ат.% (3D) или $n_0 \approx 3 \times 10^{-3}$ ат.% (1D)). Аналогичные изменения наблюдались в образцах, которые находились между измерениями на атмосфере при комнатной температуре - см. рисунок 3.7, но только в достаточно коротких ($L < 400$ мкм). По всей видимости это свидетельствует, что диффузия индия происходит и при комнатной температуре. Влияние окисления поверхности на спектры исключается проведенным травлением образца в HF, изучением влияния атмосферы на процедуру диффузии (влияния не обнаружено, см. главу 2), а также отсутствием спектральных изменений в достаточно длин-

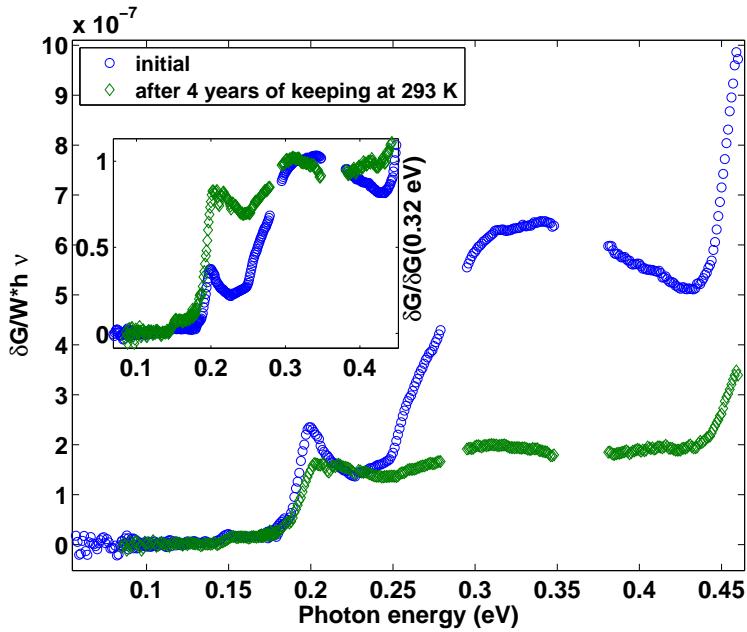


Рис. 3.7. Изменение спектра фотопроводимости номинально чистого образца # T2 p-TaS₃ с течением времени. На вставке показаны отнормированные на величину при 0.32 эВ спектры

ных образцах, находившихся при комнатной температуре.

Сдвиг края щели из-за континуума состояний, связанных с примесями, по формуле из [57] должен составлять $2\Delta' = 2\Delta(1 - t^2)^{1/2}$ где $t = T/v_F$ это отношение амплитуды обратного рассеяния на примеси к скорости Ферми. Исходя из спектров 3.6 для #D1 мы приняли $2\Delta = 0.25$ и $2\Delta' = 0.15$ что привело к величине $T = 0.6$, адекватной для случая слабого пиннинга и сравнимой с величиной $T = 0.7$ полученной в [7].

Таким образом проведенное исследование показало, что хвост состояний, наблюдаемый в легированных образцах при энергиях меньших 0.2 – 0.25 эВ действительно связан с примесями, а величина прямой щели в TaS₃ составляет не менее 0.2 эВ (точное значение, по всей видимости, близко к 0.25 эВ).

Также мы обнаружили что сигнал фотопроводимости $\delta G(\hbar\omega)$ становится нулевым при энергиях фотонов $\hbar\omega \leq 0.15 \pm 0.015$ эВ для практических образцов, независимо от степени легирования. Положение максимума или начала спада фотопроводимости варьируются сильнее, см. таблицу 3.3.

При этом величина 0.15 эВ примерно совпадает с энергией активации температурной зависимости проводимости. Несовпадение точки появления фотопроводимости и спада, который мы приписываем пайерлсовской щели может включать в себя вклады от нескольких эффектов. Влияние примесей, приводящее к континууму состояний согласно теории [57] мы только что обсудили выше. Следующая возможность: несовпадение и хвост состояний могут быть следствием несовершенного нестинга [48, 49], приводящего к периодическому изменению фазы параметра порядка в k -пространстве и непрямой щели $2\Delta_i$ с переходами с участием фононов в области энергий $2\Delta_i < \hbar\omega < 2\Delta$. Также хвост состояний могут давать самолокализованные состояния электрона, характерные для квазиодномерных систем [53], упоминавшиеся в разделе 1.4.

В данном разделе мы показали, что вклад примесных состояний существенен, и не противоречит существующим теоретическим моделям [57]. В следующем разделе рассматривается модель, учитывающая неидеальный нестинг и модуляцию щели в k -пространстве, опубликованная нами в [111], хорошо описывающая особенности Ван-Хова, наблюдающиеся при энергиях близи 0.25 эВ в наиболее совершенных образцах p-TaS₃, а также спектры фотопроводимости голубой бронзы 4.1 и NbS₃(I) 4.5.

3.1.2. Модуляция щели в k -пространстве

Модель, в которой дисперсия энергии электронов в валентной зоне и зоне проводимости вследствие неидеального нестинга является промодулированной, но с разными амплитудами до сих пор в литературе, насколько нам известно, не рассматривалась. При этом условии величина оптической щели начинает зависеть от величины волнового вектора электрона, то есть, фактически, является разной в разных точках обратного пространства, см. уравнение 3.2 и рисунок 3.10. Физически это можно интерпретировать как

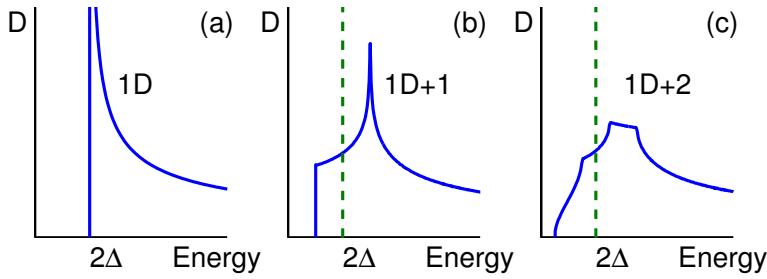


Рис. 3.8. Особенности Ван Хова в оптической плотности состояний в случае а) отсутствия модуляции щели б) модуляции по одному направлению с) модуляции по двум направлениям

разное значение скоростей Ферми в верхней и нижней точках параболы $\epsilon(k)$, возле которых оказываются дно и максимум зон проводимости и валентной зоны при открытии пайерлсовской щели, то есть учет параболичности закона дисперсии электрона в точках близких к E_F .

$$E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) = 2\Delta + (\hbar\delta k_{\parallel})^2/m^* + \varepsilon_1 \cos(\pi k_{\perp 1}/a) + \varepsilon_2 \cos(\pi k_{\perp 2}/b), \quad (3.2)$$

где a и b это период изменения пайерлсовской щели в направлениях перпендикулярных к цепочкам, и k_{\parallel} , $k_{\perp 1}$ и $k_{\perp 2}$ — компоненты волнового вектора в направлениях вдоль и поперек цепочек.

Изменение величины щели от точки обратного пространства означает изменение и в прямом пространстве, то есть модуляцию величины щели на разных цепочках. Эффекты, связанные с изменением щели в обратном пространстве действительно наблюдались для некоторых квазиодномерных и квазидвумерных соединений [25, 119]. В работе [121] рассмотрена модель с двумя цепочками и разными скоростями Ферми, и получена вариация величины щели E_g в обратном пространстве. В работе [62] рассмотрено сходное лестничное приближение.

На рисунке 3.9 представлено приближение спектра фотопроводимости образца #D1 при помощи модели уравнения 3.2, значения параметров даны в подписи к рисунку. Амплитуда модуляции величины щели составляет порядка 10% от величины щели, при этом величина гауссовых флюкту-

аций, ответственных за размытие особенностей Ван Хова много меньше $\delta\epsilon \approx 2\%$ и хорошо совпадает с величиной приборного разрешения в эксперименте (см.главу 2). Видно, что приближение 3.2 хорошо описывает спектр свежеприготовленного образца #D1, включая характерные особенности — точки изменения наклона спектра, которые в этом приближении связаны с Ван Ховскими особенностями межзонной плотности состояний. Это же приближение показано на рисунке 3.6 черной штриховой линией, где видно, что в результате легирования индием спектр размывается и характерные особенности (типа точек зануления первой или второй производных $dI/d\omega$ и $d^2I/d\omega^2$, где I - фототок) становятся неразличимы на фоне размытия спектра. Стоит отметить, что подобные характерные особенности не наблюдались для кристаллов, предоставленных Levy, а для других кристаллов наблюдались только в случае высококачественных образцов с хорошим качеством поверхности и изготовленных непосредственно перед измерением. С течением времен эти характерные особенности также становятся неразличимы, как и в спектрах образцов, предоставленных Levy см. рис. 3.7. Это означает, что необычайно широкое размытие спада спектра, соответствующего пайерлсовской щели $\delta\Delta \approx 50 - 100$ мэВ, где $\delta\Delta$ — полуширина на полувысоте, см. 3.1 и таблицу 3.2 наблюдающееся для всех образцов, может быть связано не только с количеством примесей, но и с условиями роста образцов, например, большей или меньшей стехиометричностью. Так или иначе, из хорошего совпадения модели и эксперимента следует вывод, что относительно большое размытие спектра $\delta\Delta$ в свежеприготовленном образце p-TaS₃ лучше согласуется с моделью с модуляцией величины щели, чем с электрон-фононным взаимодействием меняющим вероятность Франк-Кондоновских процессов [53], которое могло бы приводить к сходному эффекту. Мы предполагаем что размытие из-за электрон-фононного взаимодействия связано скорее с хвостом состояний внутри щели $\hbar\omega < 2\Delta$.

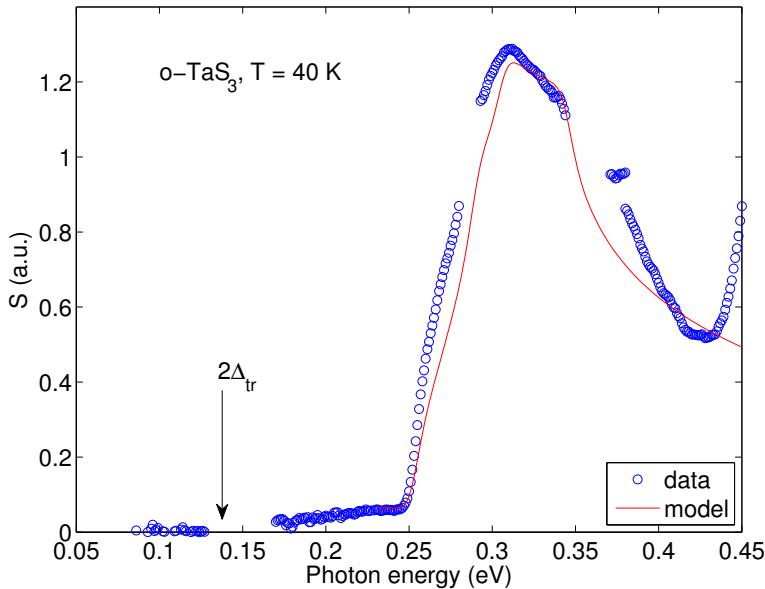


Рис. 3.9. Приближение спектра фотопроводимости TaS_3 при помощи уравнения 3.2. Значения параметров, использованных для подгонки $2\Delta = 0.253$ эВ, $\epsilon_1 = 27$ мэВ и $\epsilon_2 = 19$ мэВ, $\delta\epsilon = 4$ мэВ.

Заметим, что для p-TaS_3 имеются отдельные основания считать гипотезу о модуляции щели в обратном, а следовательно, и в прямом пространстве очень вероятной. Огромная величина элементарной ячейки, состоящей из 24-х цепочек Та, окруженных серой и расположенных, по всей видимости, достаточно близко, и особенности структуры квазидвумерных трихалькогенидов, где очень важную роль играют расстояния в паре S-S и близость цепочек друг другу¹, приводили некоторых авторов к заключению, что цепочки очень мало отличаются друг от друга и возможна длинноволновая модуляция параметра порядка на цепочках [69]. Эти данные подтверждаются исследованием рамановских мод, количества которых удивительно мало, при этом наблюдается расщепление основных мод [71] — что как раз соответствует случаю почти идентичных цепочек.

¹ При очень небольшом изменении расстояний внутри элементарной ячейки электронная плотность на атомах Та, и, как следствие, валентность Та и проводимость вдоль цепочек могут сильно меняться. Некоторые авторы предполагают, что именно с возможностью аккумулирования части электронов в “резервуары” связей серы связано сильное взаимодействие ВЗП и основной решетки, проявляющееся в аномально больших пьезоэлектрических константах и эффекте кручения ВЗП в электрическом поле [78]

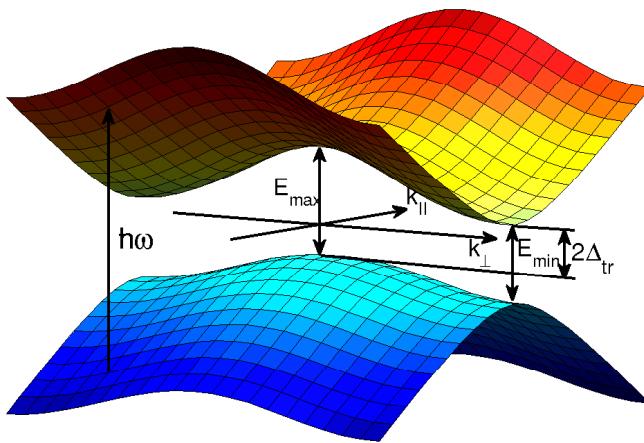


Рис. 3.10. Предполагаемая модуляция зон проводимости (желто-красный цвет) и валентной зоны (синий цвет) вблизи пайерлсовской щели в трехмерной проекции.

На рисунке 3.10 представлена пайерлсовская щель для TaS_3 , получающаяся согласно модели 3.2. Окончательным подтверждением модели явилось бы прямое наблюдение изменения величины щели при помощи, например, туннельной спектроскопии. Несмотря на относительную сложность эксперимента, он остается возможным при современном уровне развития туннельной спектроскопии, хотя и выходит за рамки настоящей диссертации.

3.1.3. Влияние температуры на спектры фотопроводимости

Температурная зависимость фотопроводимости $p\text{-TaS}_3$ при энергиях фотонов $\hbar\omega \gtrsim 0.2$ эВ оказалась немонотонной с максимумом при температуре $T_m \approx 50$ К. Это согласуется с предыдущими исследованиями, проводившимися при $\hbar\omega \approx 1.3$ эВ [11, 82]. Из-за малой величины фотосигнала на фоне большой величины омического тока в десятки наноампер (максимальное значение фотосигнала — несколько пикоампер на фоне) нам удалось измерить спектры только в ограниченной температурной области вблизи T_m . Линейная

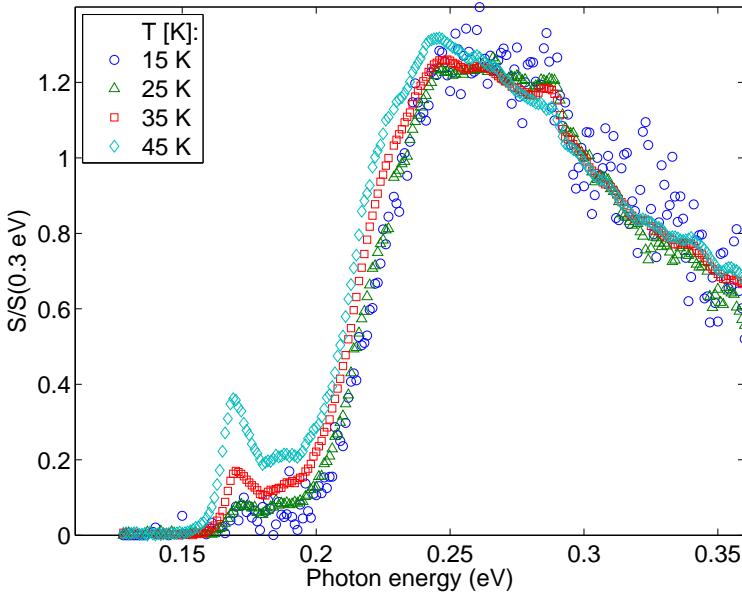


Рис. 3.11. Характерная температурная зависимость спектра фотопроводимости образца о-TaS₃. Для удобства все спектры нормированы на единицу при энергии $\hbar\omega = 0.3$ эВ. Образец # L4.

проводимость, которая являлась главным источником шумов, уменьшается с понижением температуры, поэтому температура T_{opt} при которой удавалось достигнуть лучшее отношение сигнала к шуму, несколько ниже, чем T_m и варьировалась от образца к образцу в диапазоне $25\text{ K} \lesssim T_{opt} \lesssim 45\text{ K}$. У тонких образцов величина максимума расположена при более высокой температуре, так, для двух образцов #T1 и #T2, отщепленных от одного кристалла, для более тонкого #T1 максимум сигнала наблюдается при температуре 30 К, т.е. на 5 К выше, чем у в 10 раз более толстого #T2.

На рис. 3.11 приведена типичная зависимость формы спектра от температуры. Часть спектра при высоких энергиях $\hbar\omega > 0.3$ эВ практически не зависит от температуры в пределах точности измерений, а спад фотопроводимости, соответствующий размытому краю пайерлсовской щели $\hbar\omega < 0.3$ эВ, сдвигается в низкие энергии с повышением температуры со скоростью 0.0003 эВ/К. Энергия активации, соответствующая уменьшению фотопроводимости с понижением температуры в области края щели, составляет $E_a \approx 15$ К. Ненормированный сигнал фотопроводимости с понижением тем-

пературы от T_{opt} на 15-20 К падает примерно на порядок. Независимость формы спектра от температуры соответствует практической независимости размытия щели от температуры при гелиевых температурах, полученной в [39]. Наиболее заметно уменьшение относительной величины пика при 0.17 эВ с понижением температуры, которое происходит несколько быстрее, чем сдвиг края фотопроводимости, хотя ненамного $E_{a_{peak}} \approx 20$ К. Для большинства других пиков наблюдалась схожая зависимость, однако с некоторыми нюансами, которые будут изложены в следующем разделе.

3.2. Внутрищелевые состояния в ромбическом TaS₃

Как следует из графика 3.2, уже в первых измеренных спектрах p-TaS₃ нам удалось обнаружить пики фотопроводимости в области внутри пайерлсовской щели. Мы изучили зависимость амплитуды пиков от угла падения, чтобы исключить интерференционное происхождение, а также некоторые другие тесты, см. раздел 3.5 и убедились, что пики являются свойством материала p-TaS₃. Пики наблюдались исключительно в номинально чистых образцах TaS₃, но не во всех. Изначально мы выделяли два типа пиков - широкие при более высоких энергиях 0.2 – 0.23 эВ и узкие при энергиях менее 0.2 эВ, см. [123] и приближали форму пиков гауссианами, однако затем более обоснованным оказалось рассматривать большинство широких пиков как размытие спектра и сдвиг края щели вследствие размытия согласно [39]. Обновленные данные о пиках представлены в таблице 3.1.

На рисунке 3.12 представлено приближение пика при 0.17 эВ в образце #L4 тремя разными способами - гауссианом (так же, как на рисунке 3.2), резонансом Фано и обратной корневой зависимостью (ОКЗ), размытой при помощи гауссовых флуктуаций, а также приближение спектра суммой универсальной кривой 3.1 и резонанса Фано и оригинальный спектр.

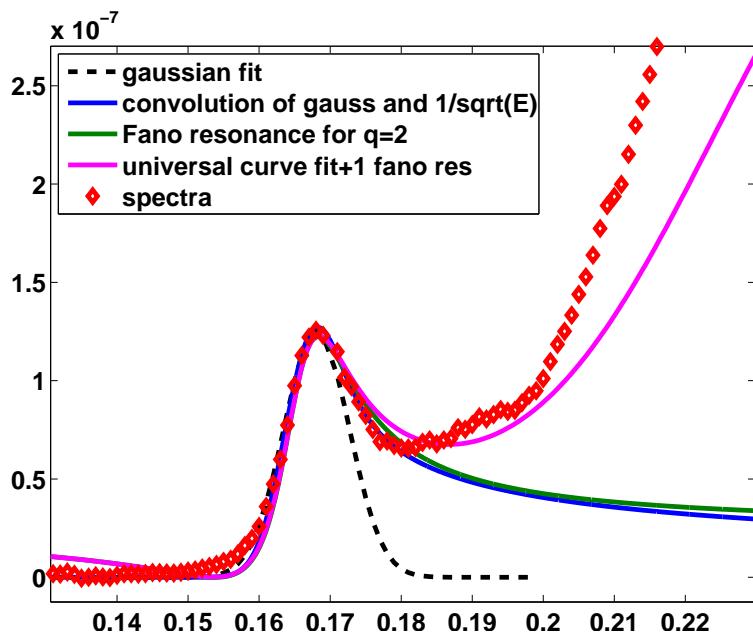


Рис. 3.12. Образец # L4, различные приближения формы пика при $\hbar\omega_p = 0.17$ эВ. Пунктиром обозначено приближение пика гауссианом, синим цветом — конволюция $\int_{-\infty}^{+\infty} (\hbar\omega - \hbar\omega_p)^{-1/2} F(\hbar\omega) \hbar d\omega$, где $F(\hbar\omega)$ — нормальное распределение, зеленым цветом — резонанс Фано построенный по ф-ле $(2\Gamma_f/2 + \hbar\omega - \hbar\omega_p + 2)^2 / (\Gamma_f^2/4 + (\hbar\omega - \hbar\omega_p + 2)^2)$, где $\hbar\omega_p$ — энергия пика, $\Gamma_{f/p}$ — соответствующее значение уширения. Розовым цветом обозначена сумма резонанса Фано и приближения края спектра по ф-ле 3.1; красным цветом построены оригинальные данные измерений.

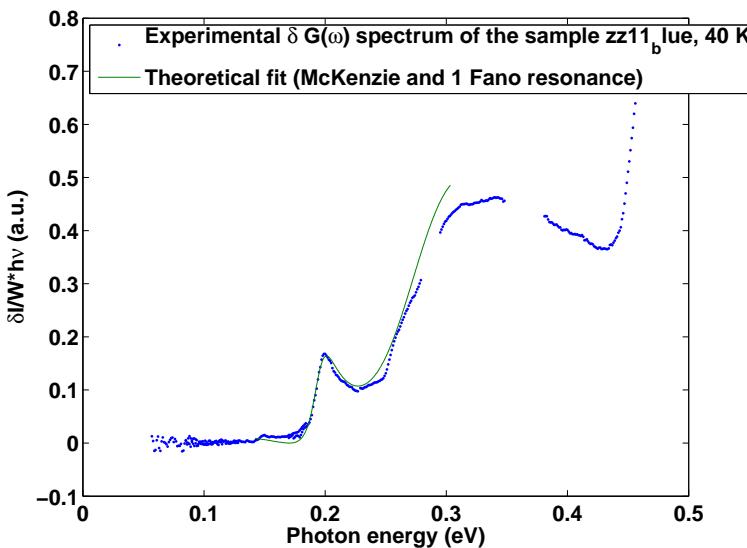


Рис. 3.13. Образец # T2. Синим цветом обозначены оригинальные данные измерений, зеленым цветом — сумма резонанса Фано и приближения края спектра по ф-ле 3.1.

Видно, что асимметрия пика, которую на рис. 3.2 приходилось приближать дополнительным гауссовым пиком, достаточно хорошо описывается всего одним резонансом Фано или обратной корневой зависимостью. Интересно, что форма резонанса Фано и обратной корневой зависимости размытой по гауссу совпадают. Также заметно, что сумма универсальной кривой и резонанса Фано хорошо приближает спектр вплоть до энергий 0.2 эВ, а дальше расходится, что, по всей видимости, все-таки связано с наличием состояний вблизи 0.22-0.23 эВ. Для свежеотщепленного образца #T2 эта сумма работает значительно лучше, см. рис. 3.13.

Физической причиной появления резонансов Фано в спектрах мог быть аналогичный наблюдающемуся в сильно легированном кремнии резонанс между континуумом состояний на краю щели и оптическими фононными переходами, которые становятся разрешенными в присутствии акцепторных примесей [124]. Также экситонные пики, соответствующие по форме резонансам Фано, наблюдаются в спектрах оптического поглощения полупроводников и полупроводниковых гетероструктур, в том числе, за краем щели вблизи особенностей Ван Хова [106, 125].

Обратная корневая зависимость, размытая по гауссу, может возникнуть вследствие присутствия одномерных дефектов, на которых параметр порядка подавлен. Тем не менее, согласно нашим представлениям, для появления вклада в фотопроводимость требуется достаточно большая концентрация одномерных дефектов, причем именно внутри цепочек. В принципе, в их роли могли бы выступать наблюдающиеся в трихалькогенидах дефекты упаковки. Однако не удалось обнаружить в литературе информации о взаимодействии одномерных дефектов с ВЗП и проявлении такового в оптических свойствах.

Достаточно экзотической возможностью, комбинирующей две последних гипотезы, кажется гипотеза о существовании экситонного газа, приводящего к ОКЗ. Тем не менее далее будут приведены экспериментальные наблюдения, которые подводят некоторую почву под такую гипотезу.

3.3. Свойства внутрищелевых состояний: влияние поляризации излучения, величины электрического поля, дополнительной подсветки

3.3.1. Влияние электрического поля

Рис. 3.14 иллюстрирует один из наиболее интересных обнаруженных эффектов — зависимость спектра фотопроводимости от напряжения, приложенного к кристаллу. Образец, для которого был обнаружен этот эффект, выделялся сильной зависимостью фотопроводимости от напряжения: величина сигнала фотопроводимости δG возрастала почти на полтора порядка при увеличении напряженности приложенного электрического поля от $E = 0.3$ В/см (граница области линейной проводимости) до 8.2 В/см (нелиней-

ная проводимость).¹ На рис. 3.14 видно, что рост поля от $E = 0.3$ В/см до $E = 2.4$ В/см приводит к заметному подавлению фотопроводимости при $\hbar\omega < 0.3$ эВ и, в частности, к подавлению пика при $\hbar\omega = 0.2$ эВ. Эта область значений напряжений соответствует началу гладкой нелинейности на вольт-амперной характеристике. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к почти полному исчезновению этого пика и одновременно к возрастанию фотопроводимости при энергиях фотона около 0.24 - 0.25 эВ. Дальнейших изменений в спектре не происходит вплоть до сравнительно больших полей около $E_M = 16.4$ В/см. Быстрый рост шума с напряжением вследствие развития крипа ВЗП усложняет исследование спектра в больших, чем E_M электрических полях. Мы не наблюдаем каких-либо существенных изменений в высокоэнергетической части спектра, т.е., при энергиях $E_1 > 0.3$ эВ. Пик при 0.2 эВ, как и другие пики в остальных образцах, подавляется с уменьшением температуры.

Вообще пик 0.2 эВ был обнаружен нами в спектрах многих образцов, преимущественно из ростовой партии, предоставленной R. E. Thorne, правда, в некоторых более тонких образцах (например #T1 и #T3), где спектры оказались сильно размытыми вглубь щели, пики приобрели форму особенностей на фоне спада, см. рис. 3.2. Тем не менее, среди первоначально исследовавшихся образцов только один образец продемонстрировал изменение амплитуды этого пика с напряжением. Кроме того, через два месяца после пребывания образца на воздухе относительная амплитуда пика 0.2 эВ уменьшилась примерно в два раза, хотя характер зависимости от приложенного напряжения

¹ Для некоторых образцов TaS_3 а также NbS_3 наблюдается резкое возрастание фотопроводимости при увеличении приложенного электрического поля. Это возрастание тем не менее спектрально разное, в образце TaS_3 #T2 оно составляет почти порядок при энергиях 0.2 эВ и выше и уменьшается почти в два раза в области пика при 0.15 эВ. По всей видимости оно связано с изменением потенциального рельефа ВЗП, которое приводит к углублению потенциальных ям для свободных дырок и электронов и увеличению времени жизни носителей.

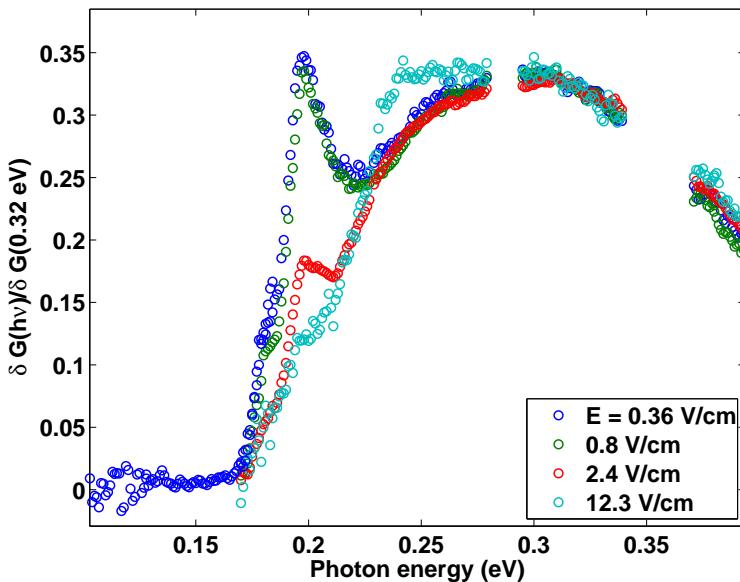


Рис. 3.14. Образец #T4, $T = 30$ К, спектры фотопроводимости при разных значениях приложенного к образцу электрического поля.

сохранился, а через четыре года пик исчез из спектров полностью. При этом рост амплитуды фотопроводимости в области 0.24-0.25 эВ при приложении поля $E > 10$ В/см сохранился.

В спектрах номинально чистых образцов из другой партии, также представленной R. E. Thorne, пики и особенности при 0.2 эВ также продемонстрировали зависимость от электрического поля, однако теперь оказалось, что амплитуда пика увеличивается с приложенным напряжением. Эти образцы также, как и #T4 продемонстрировали сильную зависимость фотопроводимости от напряжения, относительно большую величину проводимости вплоть до температур 10 К и линейные ВАХ при этих температурах, нехарактерные для чистых образцов, а также "полку" в температурной зависимости проводимости в области температур от 50 К до 100 К, см. раздел 3.4. При этом пороговые поля при 100 К оставались удивительно низкими $E_t h \approx 0.1$ В/см, что говорит о высокой чистоте образцов.

На рисунках 3.15 и 3.16 представлены спектры одного из таких образцов с зависимостью пика 0.2 эВ от приложенного электрического поля для

различных поляризаций излучения глобара. Фотоотклик на излучение с поляризацией вдоль образца (параллельно металлическим цепочкам и оси проводимости $P \parallel c$) обозначен δG_{\parallel} , а перпендикулярно цепочкам ($P \perp c$) — δG_{\perp} . Видно, что на самом деле пик при 0.2 эВ появляется только для излучения поляризованного продольно, таким образом в спектре полученном при неполяризованном излучении, который является суммой спектров $\delta G_{\perp} + \delta G_{\parallel}$ мы можем наблюдать не пик, а сглаженную особенность. Появление пика, зависящего от напряжения в отклике на продольную поляризацию и волнообразное изменение фотосигнала в меньшем поле на рис. 3.15 очень напоминают спектры фотопроводимости одномерных органических полупроводников, в частности, поливинилена [35, 126], в которых подобные особенности были количественно описаны как проявление экситонных состояний на краю щели. В работе [126] была также получена немонотонная зависимость проводимости, связанной с экситонными состояниями от приложенного к образцу поля. При небольшом увеличении электрического поля $E \approx E_{medium}$ таком, что все еще существует барьер для ионизации экситона $E_{medium} \cdot v L_{exciton} < \hbar\omega_{exciton}$, фотопроводимость образца в целом и в области экситонного пика увеличивается, так как происходит ионизация посредством туннелирования через барьер. Здесь $L_{exciton}$ и $\hbar\omega_{exciton}$ — расстояние, на котором локализованы электрон и дырка и энергия экситона соответственно. При сильном увеличении поля $E_{large} \cdot L_{exciton} \gg \hbar\omega_{exciton}$ фотопроводимость в целом растет, однако образование связанных экситонных состояний становится невозможным и пик поглощения, связанный с экситонами, исчезает. Подобные рассуждения в применении к р-TaS₃ позволяют объяснить наблюдавшееся подавление пика при 0.2 эВ в одном образце ($E \approx E_{medium}$, $E \cdot L_{exciton} \gg \hbar\omega_{exciton}$) и рост в других, в которых $E \approx E_{large}$ и $E \cdot L_{exciton} < \hbar\omega_{exciton}$. Тем не менее на данный момент остаются неясными причины сильного разброса в характерных значениях E_{large} и E_{medium} для различных номинально чистых образцов.

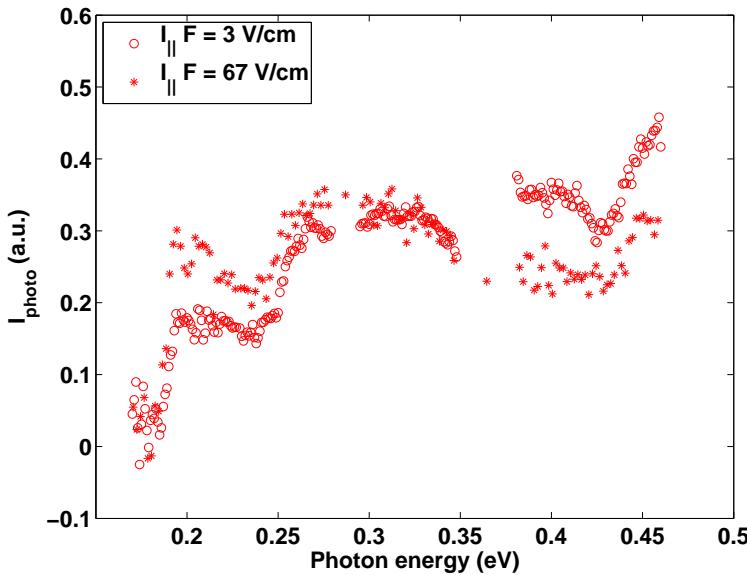


Рис. 3.15. Образец #Z2, $T = 20$ К, спектры фотопроводимости при разных значениях приложенного к образцу электрического поля.

При этом исчезновение пика фотопроводимости при 0.2 эВ после продолжительного хранения образца #T4 на воздухе может быть объяснено диффузией примесей (в т.ч. из индивидуальных контактов, см. раздел 3.4), приводящее к уменьшению вероятности связывания носителей в пару из-за увеличения рекомбинации на примесях. Это также объясняло бы наблюдаемое отсутствие пиков в образцах с примесями - известно, что в обычных полупроводниках для наблюдения экситонных пиков требуются чистые образцы [127].

Заметим, что образцы с пиками, зависящими от напряжения обладают также характерной формой спектра, в которой наклон в области энергий $\hbar\omega < 0.3$ эВ сравнительно меньше, чем у других образцов, т.е. спектры имеют более "квадратную" форму, чем у других образцов. Это также крайне напоминает описанное в работах [35, 126] исчезновение обратной корневой зависимости плотности состояний в спектрах фотопроводимости в связи с образованием экситонов с энергиями выше щели в образцах одномерных органических полупроводников.

И все же главным вопросом, возникающим при обсуждении гипотезы об

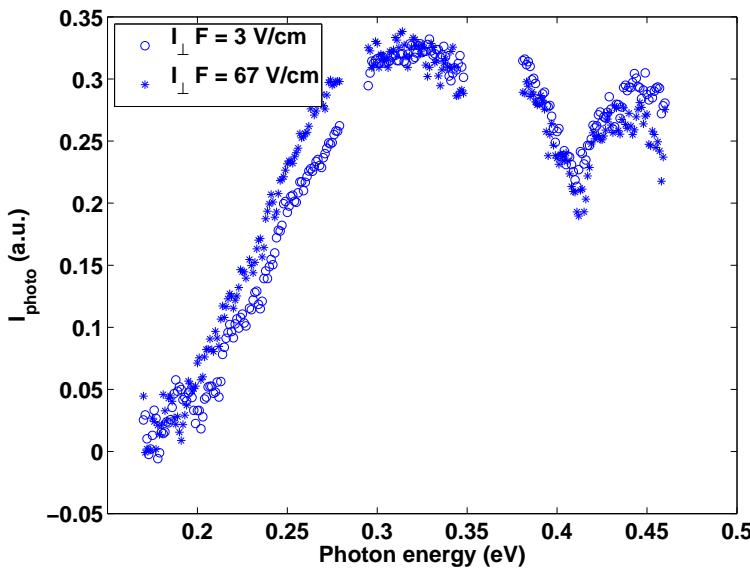


Рис. 3.16. Образец #Z2, $T = 20$ К, спектры фотопроводимости при разных значениях приложенного к образцу электрического поля.

экситонном происхождении пиков, остается малая величина приложенного поля, приводящая к изменению в спектрах. Так, в образце #Z2 эта величина соответствует размеру экситона порядка 2 $\mu\text{м}$, что сравниво с длинной корреляции ВЗП. Таким образом, природа исследуемого состояния может быть сложнее, чем одиночный экситон.

Интересной особенностью является также наблюдавшийся в одном из свежеотщепленных образцов небольшой сдвиг пик 0.2 эВ в область больших энергий на величину порядка нескольких мэВ при понижении температуры до 10 К.

3.3.2. Влияние дополнительной подсветки на состояния вблизи середины щели

На рисунках 3.17 и 3.18 показаны спектры образца #T2 при энергиях глубоко внутри пайерлсовской щели, близко к середине, для разных значений приложенного электрического поля и дополнительной подсветки светодиодом с длиной волны 940 нм.

При включении дополнительной подсветки с энергией излучения выше ширины запрещенной зоны на фоне приложенного электрического поля в 25 В.см амплитуда фотопроводимости падает практически для всех спектральных длин волн, что связано с уменьшением времени жизни носителей вследствие квадратичной рекомбинации при высокой интенсивности излучения. Однако амплитуда пика фотопроводимости при 0.15 эВ, наблюдавшегося в образце #T2, не падает даже в абсолютном выражении, а относительная величина (если нормировать спектры при 0.2 эВ, см. рис. 3.18) напротив, возрастает. Это означает отсутствие перехода к квадратичной рекомбинации для носителей, связанных с состояниями при 0.15 эВ. С одной стороны, отсутствие рекомбинации как минимум частично объясняется малым поглощением внутри щели приводящим к малой концентрации носителей, и большим временем рекомбинации этих носителей. С другой стороны, отсутствие рекомбинации может быть также следствием других особенных свойств носителей, связанных с состояниями при 0.15 эВ, таких как большая эффективная масса и малая подвижность, характерных для электронов в самолокализованных состояниях типа поляронных или солитонных. Энергия этих состояний может быть близка к середине щели [53].

Пики поглощения при энергиях, близких к середине щели действительно наблюдались в полиакриленте и были идентифицированы с солитонными состояниями [45, 46]. Следует также отметить необычную температурную зависимость пика при 0.15 эВ — мы наблюдали увеличение его относительной амплитуды с понижением температуры до 5 К.

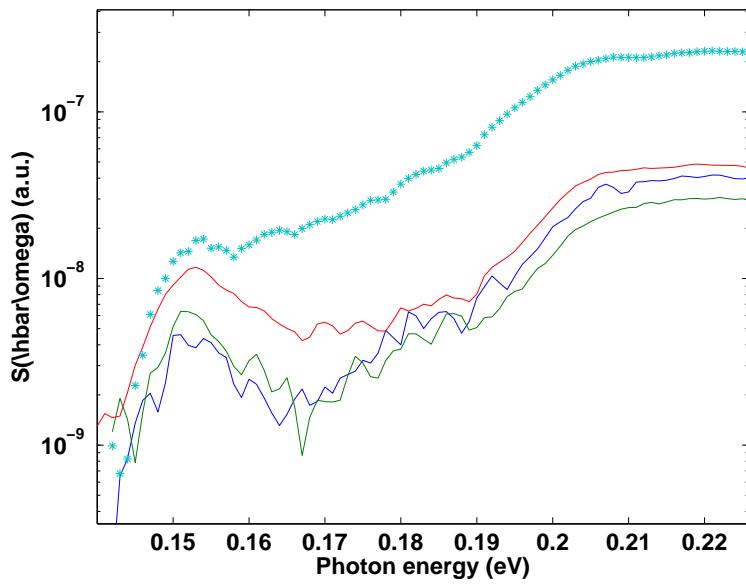


Рис. 3.17. Пик фотопроводимости при 0.15 эВ в образце #T2, 15 К. Синим цветом показан исходный спектр для приложенного поля $E = 4$ В/см и без подсветки, зеленым цветом — для $E = 4$ В/см и подсветке светодиодом с мощностью $P = 0.05$ мВт/см 2 , красным — для $E = 25$ В/см и $P = 0.05$ мВт/см 2 , голубыми * — $E = 25$ В/см и без подсветки.

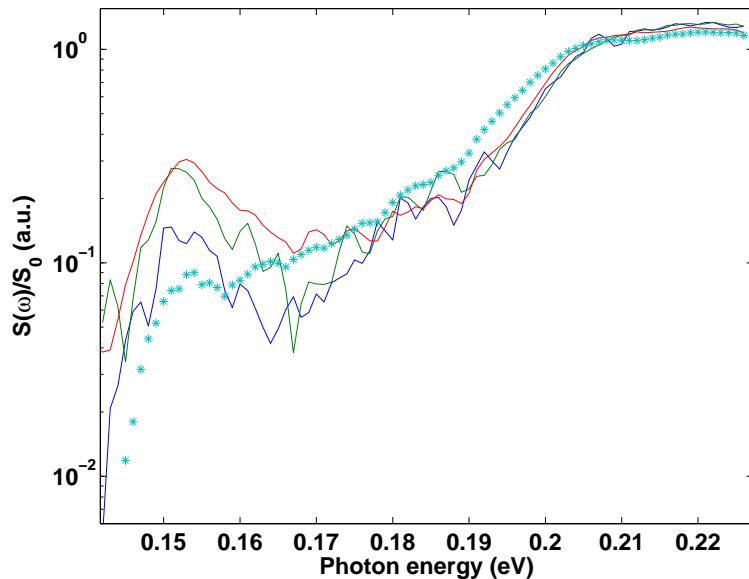


Рис. 3.18. Нормированные спектры с рисунка 3.17, изменения в относительной амплитуде пика при 0.15 эВ в образце #T2, 15 К

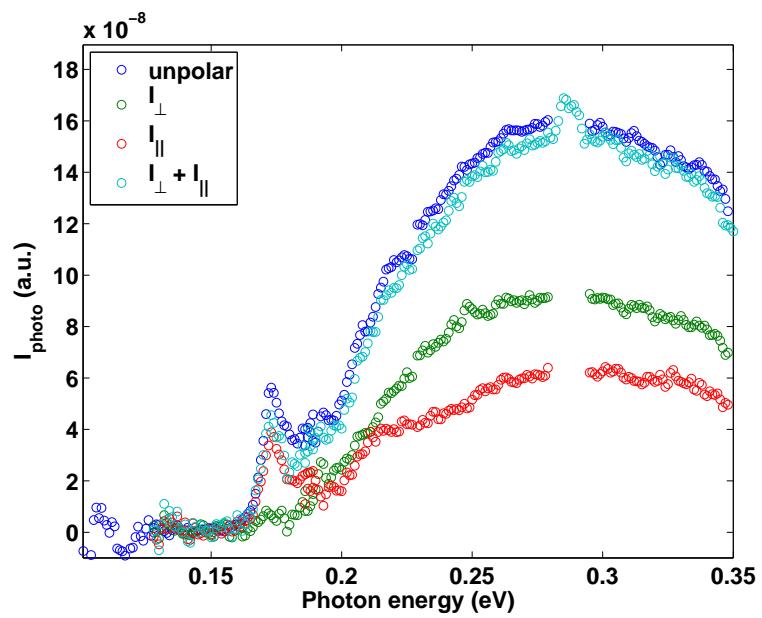


Рис. 3.19. Спектры фотопроводимости для разных поляризаций излучения глобара образца #L3, 40 К

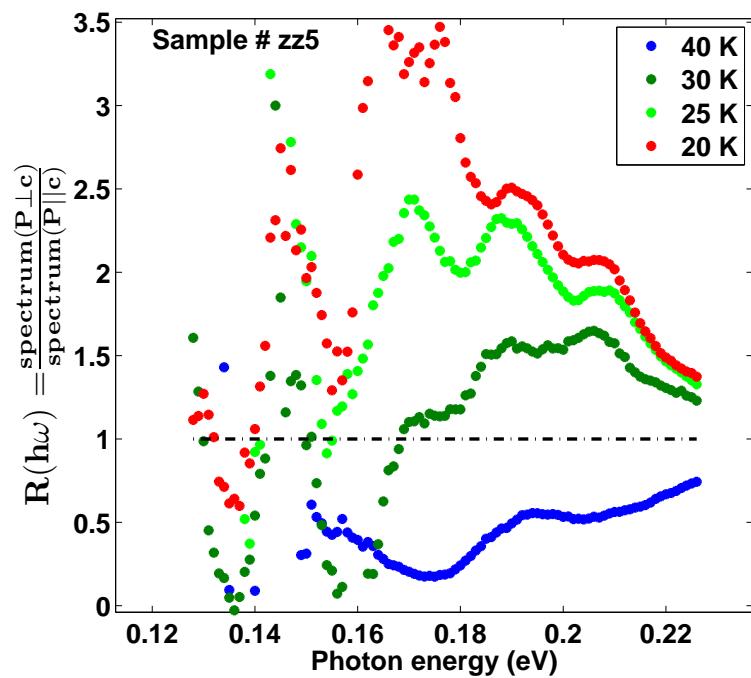


Рис. 3.20. Аномальная температурная зависимость спектров от поляризованного излучения

3.3.3. Влияние поляризации излучения на спектры. Аномальный образец: солитонные стенки?

Следует отдельно упомянуть о влиянии поляризации излучения на спектры фотопроводимости. При 40 К наблюдается преобладание фотоотклика на поляризацию перпендикулярную к направлению цепочек за пайерлсовской щелью вплоть до энергии E_c , равенство откликов при энергии E_c и преобладание отклика на поляризацию вдоль цепочек при энергиях фотонов $\hbar\omega < E_c$. Это можно увидеть на рисунке 3.19, такое поведение наблюдалось для всех образцов при $T = 40$ К.² Такое поведение очень похоже на поведение спектров фотопроводимости одномерного полупроводника поливинилена [35], для которого точка пересечения спектров для разных поляризаций E_c расположена по энергиям вблизи величины запрещенной зоны $E_c \approx E_g$. E_g определяется по точке изменения наклона $d^2 I_{photo} / d(\hbar\omega)^2 = 0$.

В ромбическом TaS_3 величина E_g , определяемая по точке изменения наклона, для разных образцов будет разной из-за сильного размытия спектров в зависимости от примесей и дефектов в каждом конкретном образце, варьируясь на величину порядка $\delta E_g \approx 50 - 100$ мэВ. При этом точка пересечения спектров E_c для р- TaS_3 варьируется существенно меньше, не более чем на 30 мэВ $E_c = 0.22 - 0.25$ эВ. Для свежеприготовленного образца #D1 до легирования индием E_c в точности равно $E_g = 2\Delta_{opt} = 0.25$ мэВ.

Следует отметить, что такая величина щели согласуется со значением $\Delta(0) = \Delta_{MF} \sim 0.25$ эВ полученной из температуры T_{MF} , рассчитанной по теории среднего поля и соотношения $2\Delta_{MF}/k_b T_{MF} = 3.52$.

С понижением температуры для большинства образцов отношение откликов на поляризацию остается таким же, как и при 40 К. Для некоторых

² Все наблюдаемые пики фотопроводимости для которых измерялась зависимость от поляризации излучения всегда проявляются только в спектрах для поляризации вдоль цепочек $I_{||}$.

образцов нам удалось получить спектры для температур вплоть до 4.2 К, для других мы проверили это типичное поведение до 10 или 20 К (из-за сильного поглощения материалом поляризатора - КРС-5 сигнал с понижением температуры падает быстрее, чем при обычных измерениях). Однако в одном из изученных 5 образцов (#L3) наблюдалась необычная зависимость отношения поляризаций от температуры - с понижением температуры вклад отклика на перпендикулярную поляризацию для $\hbar\omega < E_c$, то есть внутри щели, стал расти и при 30 К превысил величину отклика на параллельную поляризацию. Температурная зависимость отношения поляризаций представлена на рис. 3.20. Такое явление может быть связано с образованием дислокаций электронного кристалла ВЗП или солитонных стенок при понижении температуры. По данным синхротронных рентгеноструктурных исследований вблизи 30 К наблюдается переход ВЗП в соизмеримое с решеткой состояние, который может приводить к образованию дислокаций [76].

У образца с аномальным откликом также наблюдались чрезвычайно высокие пороговые поля при гелиевых температурах, которые в литературе связываются именно с образованием дислокаций. Это можно увидеть на рисунке 3.21 представлены вольт-амперные характеристики трех номинально чистых образцов при 11 К. Видно также, что образец с пиком, зависящим от напряжения, напротив, имеет очень низкие пороговые поля.

3.4. Дополнительные сведения об исследовавшихся образцах

Из таблицы 3.1 можно сделать вывод, что пик 0.17 эВ наблюдается в сравнительно толстых образцах с сечением $\sigma = 0.2 - 1 \mu\text{м}^2$, в то время как пик 0.22 эВ наблюдается исключительно в тонких образцах, сечение которых на 1-2 порядка меньше $\sigma = 0.02 - 0.04 \mu\text{м}^2$

Таблица 3.1. Параметры номинально чистых образцов

Номер образца Длина, мм $\sigma, \mu \text{ м}^2$ $R_{300K}, \text{k}\Omega$ Энергии пиков, эВ Ростовая
партия:

L1	0.28	0.10	7.6	0.22	Levy
L2	0.31	0.22	4.3	0.23	Levy
L3	0.71	0.69	3.1	0.17	0.23 Levy
L4	0.50	0.22	7.0	0.17	0.23 Levy
L5	0.16	0.06	7.6	0.20 0.22	Levy
L6	0.40	0.15	8.0	0.22	Levy
T1	1.90	0.04	156.4	0.20 0.22	Thorne
T2 ¹	0.39	0.33	3.53	0.15 0.20	Thorne
T3	0.4	0.04	26.4	0.20 0.22	Thorne
T4	1.2	0.09	37.9	0.20 0.22	Thorne
D1 ²	0.39	1	1.2	0.17	IRE
Z2	0.30	0.9	0.91	0.20	Thorne, 2nd

[1] Образцы # T1 and # T2 отщеплены от одного и того же кристалла. [2] Есть небольшой пик вблизи 0.2 эВ в спектре для продольной поляризации

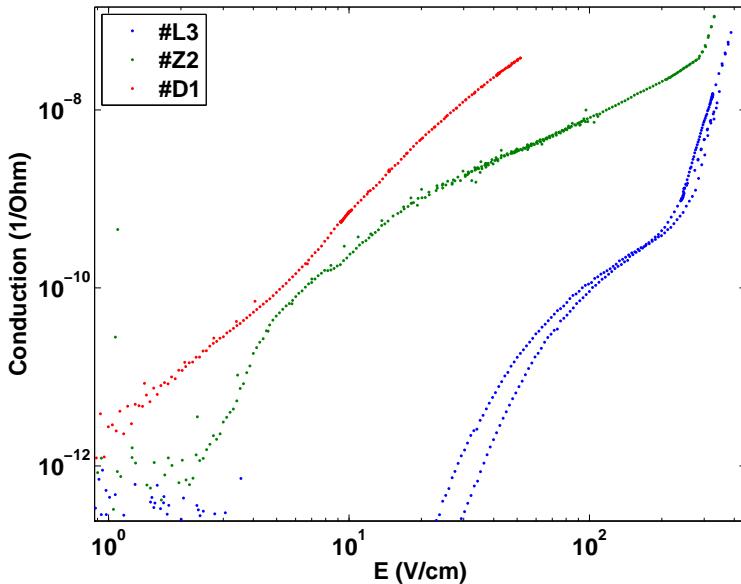


Рис. 3.21. ВАХ трех образцов при 11 К: #L3 - с аномальной поляризационной зависимостью спектра (синяя линия), #Z2 - с пиком, зависящим от напряжения (зеленая линия), #D1 - образец, синтезированный в ИРЭ (красная линия).

На рисунках 3.22, 3.23 и 3.24 представлены данные о температурной зависимости проводимости. Энергия активации проводимости в области температур до 100 К E_a , обычно связывается с величиной транспортной щели $E_a = 0.5\Delta_{tr}$ для уровня Ферми в середине запрещенной зоны. Это условие для пайерлсовских проводников выполняется почти всегда из-за температурной зависимости q_{DW} [64]. Определенная E_a не очень сильно отличается от образца к образцу, и среднее значение соответствует величине $2\Delta_{tr} = 0.15$ эВ, хорошо совпадающей с началом фотопроводимости на спектрах фотопроводимости, см. значения $2\Delta_0\%$ в таблице 3.2.

В колонках таблицы 3.2 приведены данные о максимуме логарифмической производной по обратной температуре D_{max} , характеризующей качество образца, полуширине максимума на полувысоте δD , отношению длины образца 1 к сопротивлению при комнатной температуре R_{300K} , пропорциональному толщине образца, пороговым полям E_t при различных температурах, точке начала фотопроводимости $2\Delta_0\%$ и точке, где величина фотопроводи-

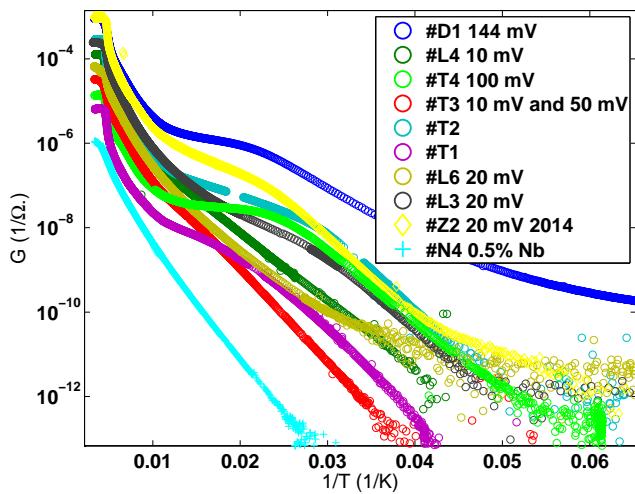


Рис. 3.22. Температурные зависимости проводимости для образцов из таблицы 3.1.

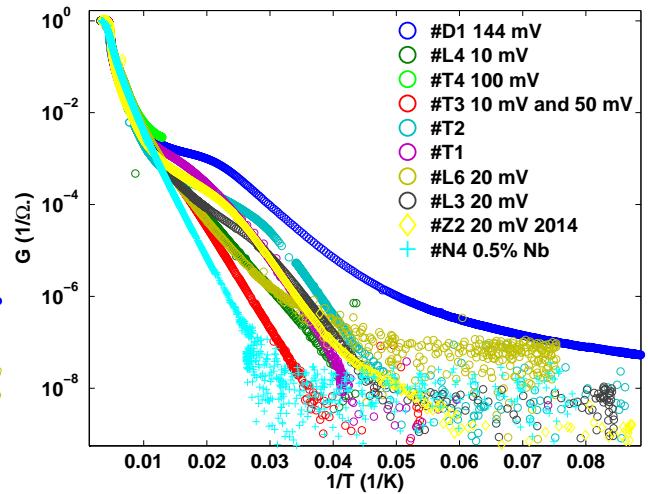


Рис. 3.23. Нормированные температурные зависимости проводимости для образцов из таблицы 3.1.

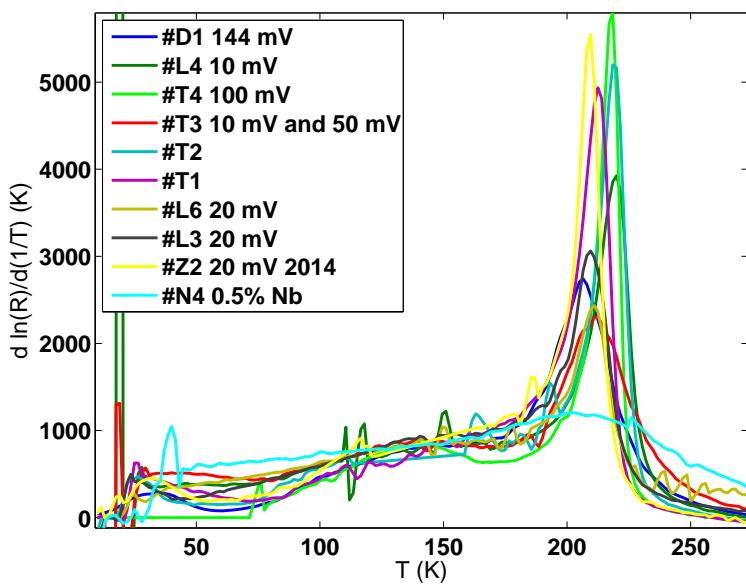


Рис. 3.24. Логарифмические производные сопротивления по обратной температуре для образцов из таблицы 3.1. T_P определяется по положению пика.

Таблица 3.2. Электрофизические и фотоэлектрические параметры номинально чистых образцов

Образец	T_P (К)	D_{max} (К)	δD (К)	$d \sim l/R_{300K}$ (мкм/кОм)	$E_{t,(80K)}$ (В/см)	$E_{t(40-45K)}$ (В/см)	$2\Delta_{0\%}$ (эВ)	$2\Delta_{10\%}$ (эВ)	δG_{max} (усл.ед.)
#D1	206,2	2764.6	13	3.225	6	10	0.15	0.25	130e-7
#L4	219,2	3894.7	6,7	0.7159		25	0.15	0.2	3e-7
#T4	218,2	6026.5	3,2	0.3214	1,6	8	0.16	0.2	45e-7
#T3	209,2	2109.6	14,7	0.1432		≈ 50	0.15	0.18	0.3e-7
#T2	218,9	5371.5	5,5	1,1048	1,05	87	0.15	0.18	6e-7
#T1	212,9	4896.4	5,5	0.1218	1,5	122	0.15	0.17	0.09e-7
#N4/Nb	206,7	1172.1	46,2	0.4545	80		0.13	0.15	0.01e-7
#L6	211	2400	16	0.52	1.6	50	0.16	0.18	0.38e-7
#L3	209	3000	9	2,63	4	20	0.15	0.16	6e-7
#Z2	210.5	5580	6	3.29	5	20	0.15	0.17	14e-7
#D1/In	203	2060	18		8		0.15	0.17	0.1e-7
#T4/3г	214.3	5231.7	3.8				0.16	0.2	7e-7

Таблица 3.3. Параметры подгонки спектров с рис. 3.2 в рамках модели [39]: ω_{peak} , σ_{peak} , Γ , а также геометрические размеры образцов, использовавшиеся для поиска корреляций.

Образец	ω_{peak} (усл.ед.)	σ_{peak} (усл.ед.)	Γ (усл.ед.)	l мкм	b мкм	d мкм	l/R (мкм/кОм)
L1	4.2961	1.2446	0.07	285.31	0.81	0.1321	0.3846
L2	3.4883	1.2995	0.085	318.55	1.89	0.1176	0.7813
L3	3.9088	1.35	0.0693	709.8	2.16	0.318	2.6316
L4	5.2785	1.6014	0.0466	304.7	1.08	0.1989	0.7159
L5	4.0588	1.5608	0.0609	157.89	0.54	0.1154	0.2763
T3	3.987	0.5797	0.07032	378	0.5	0.0859	0.1432
T4	3.763	0.6491	0.07239	1218	0.5	0.1928	0.3214
T1	3.0179	0.4914	0.112	1905	1	0.0365	0.1218
T2	5.4398	0.4725	0.058	390	1	0.3314	1.1048
N2/Nb	4.9461	0.9896	0.0527	448.74	1.35	0.1955	0.9
D1	6.8582	0.7878	0.0454	387	2	0.4838	3.225
L6	5.7673	1.1405	0.0468	401.65	0.945	0.1582	0.5211

мости равна 10% от фотопроводимости в максимуме, δG_{max} , соответственно. Величины пороговых полей при 100 К не приводятся, так как в измеренных случаях мало отличались друг от друга и составляли менее 1 В/см (за исключением образца #D1 $E_{t,100\text{ K}} = 4.7$ В/см и образцов с примесями Nb #N2 и #N4).

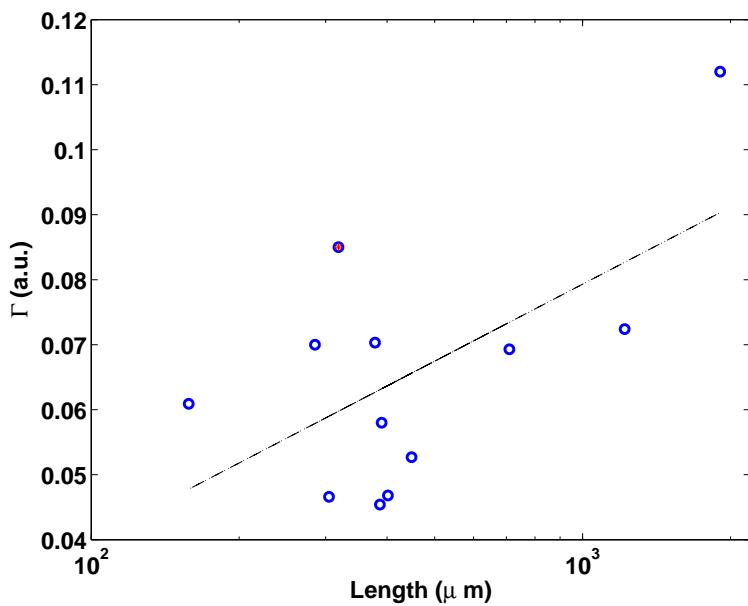


Рис. 3.25. Корреляция между длиной образца и параметром Γ — полуширины спектра при величине фотопроводимости равной половине от максимальной — характеризующим размытие. Коэффициенты прямой получены методом наименьших квадратов.

На рисунке 3.25 показана корреляция между длиной образца l и размытием спектра Γ . Коэффициент корреляции Пирсона r , определенный в стат.пакете R на основании данных таблицы 3.3 (вместо длины образцов использовался логарифм длины, так как распределение логарифма длины, как и параметра Γ являлось нормальным), составил 0.6 с 95% доверительным интервалом $r \in [0.040.87]$

3.5. Проверка наблюдавшихся эффектов

Все измерения TaS₃ проводились без маски, закрывающей контакты, что могло бы быть существенным, если бы на границе с контактами наблюдался барьер Шотки. Однако согласно работе [128] пространственное распределение электрического поля в p-TaS₃ при малых полях $E < 2$ В/см в области температур 30-50 К, использовавшихся для наших измерений, не отличается от однородного. Согласно [112] барьера Шотки в p-TaS₃ не наблюдается вообще. Также мы не наблюдали сигнала фотоэдс для образцов p-TaS₃.

Кроме того, использованный для большинства метод холодной пайки индием приводит к нависанию индия над приконтактной областью образца и ее затенению. Спектры образцов с золотыми контактами качественно не отличались от спектров образцов с индивидуальными контактами. Таким образом мы сделали вывод, что наблюдаемые эффекты не могут быть связаны с контактными явлениями.

Наличие пиков могло бы быть связано с интерференционными эффектами. Чтобы исключить эту возможность, мы провели измерения спектра одного и того же образца при разных углах падения излучения на образец, не меняя других условий эксперимента, в результате чего менялась эффективная толщина образца. Вычисленный исходя из формулы 3.3 и из отношения спектров коэффициент поглощения в области 0.2 эВ совпадает с оценками, полученными в [22, 75] — порядка единиц на 10⁴ см⁻¹, а в области пика 0.17 эВ возрастает почти на порядок. Важно, что мы не наблюдали сдвига энергии пика при повороте образца (с точностью до 2-х мэВ), ожидаемого в случае интерференционного происхождения пика, что подтверждает связь наблюдавшейся в области 0.17 эВ фотопроводимости с внутрищелевыми состояниями.

$$\delta G(\theta) \sim I = W \cdot S_n \cdot \exp(-\alpha \cdot d_n) = W \cdot S_0 \cos(\theta) \cdot \exp(-\alpha \cdot d_0 / \cos(\theta)) \quad (3.3)$$

Все приведенные спектры нормируются на спектр болометра 2.5 δG_{bolo} , чтобы не учитывать особенности, связанные с поглощением воздуха. Неудачная нормировка могла бы привести к появлению особенностей в спектрах фотопроводимости в p-TaS₃. Особые сомнения вызывал у нас пик при 0.170 эВ. Поэтому, обрабатывая данные по фотопроводимости для образца #L4 с наиболее выраженным пиком 0.17 эВ мы использовали для нормировки $(\delta G_{bolo})^\alpha$, где различные значения α соответствующие различной длине оптического пути, проходящего по воздуху. Результаты нормировки позволяют утверждать, что пик 0.17 эВ не связан с поглощением воздуха.

Как впервые обнаружил Вуд, дифракционные решетки по-разному отражают падающее на них излучение в зависимости от его поляризации. Это приводит к появлению особенностей в спектре поглощения фотоприемника, называемых особенностями Вуда [129], связанных с поверхностными резонансами при определенных длинах волн в определенной поляризации. Монохроматор, который мы использовали, оборудован дифракционными решетками для выделения определенной длины волны из падающего излучения — для p-TaS₃ мы использовали решетки 150 штрихов/мм, 75 штрихов/мм и 50 штрихов/мм. Мы получили спектры поглощения поляризованного излучения болометром для двух различных поляризаций — параллельной выходной щели монохроматора и перпендикулярной ей, чтобы выяснить, не являются ли наблюдаемые особенности в спектрах фотопроводимости p-TaS₃ особенностями Вуда. Оказалось, что отношение спектров болометра для этих двух поляризаций для решетки 150 штрихов/мм не содержит особенностей в области внутрищелевых пиков, наблюдаемых в p-TaS₃. Наблюдаются две особенности при 0.250 эВ и при 0.420 эВ, при этом амплитуда пикообразной особенности при 0.250 эВ — менее 10% — не соответствует изменениям в спектрах фотопроводимости при этой энергии, и поэтому не может являться их причиной. Отношение спектров для решетки 75 штрихов/мм напротив содержит особен-

нность при 0.210 эВ, однако во всех спектрах, в которых обнаружены особенности фотопроводимости в этой области, они наблюдаются и для решетки 150 штрихов/мм, все еще подходящей для использования в этой области. Таким образом, мы смогли исключить связь внутрищелевых состояний с особенностями Вуда.

Кроме того, в то время как фотопроводимость образцов со временем уменьшается, см. рис. 3.7, относительная амплитуда пиков фотопроводимости не изменяется или возрастает — что подтверждает связь пиков фотопроводимости с внутрищелевыми состояниями в p-TaS₃.

Величина электрического поля, при котором меняются спектры, составляет порядка десятков вольт на см для NbS₃(I) и порядка нескольких В/см для p-TaS₃, а энергия, приобретаемая свободным электроном в таком поле на масштабах порядка длины свободного пробега (меньшей чем длина образца) — порядка десятков мэВ для NbS₃ и единиц мэВ для p-TaS₃. Эти величины для обоих материалов на два порядка меньше энергий, характерных для областей в которых происходят зависящие от напряжения изменения. Следовательно, эффект влияния электрического поля на спектры, наблюдаемый в p-TaS₃ и NbS₃ не связан с явлениями типа ударной ионизации и другими одночастичными эффектами.

3.6. Сравнение результатов с предыдущими данными

В работе [77] в номинально чистых образцах TaS₃ был обнаружен ЭПР-отклик при температурах 5-70 К, соответствующий концентрации примесей железа Fe³⁺ порядка $10^{-5} - 10^{-3}$ на атом. Эти концентрации согласуются с вводимыми нами концентрациями примесей индия, качественно изменяющими характеристики спектров фотопроводимости.

Как частично обсуждалось ранее в тексте, со значением 1700 К (0.14 эВ),

полученным из энергии активации как продольной, так и поперечной проводимости при $T > 100$ К [4], а также, со значением 0.150 эВ, наблюдавшемся при изучении болометрического отклика в области низких температур [7, 36, 37] согласуется энергия, при которой мы наблюдаем исчезновение спектрального сигнала фотопроводимости в большинстве нелегированных образцов $2\Delta_0\%$.

В то же время начение энергии, соответствующей основному спаду $2\Delta \gtrsim 0.22 - 0.25$ эВ, близко к максимуму туннельной проводимости при 100 К в мезоструктурах из TaS_3 , $2\Delta_{tunn} \approx 0.18$ эВ [18] и согласуется с с энергией активации линейной фотопроводимости, $2\Delta = 0.22$ эВ [82], измеренной при низких температурах для образцов из Т-группы. Следует отметить, что в случае неидеального нестинга особенность в туннельных спектрах будет наблюдаться при энергиях $2\Delta - \epsilon_0$ и $2\Delta + \epsilon_0$, где ϵ_0 — параметр, характеризующий гофрировку щели из-за нестинга [49]. Кроме того, приводимые в [18] спектры при 100 К все еще очень сильно размыты на величину порядка величины щели, неясно, из-за несовершенства структур или из-за температурного размытия. Если оценивать величину ϵ_0 исходя из построенной нами в разделе 3.1.2 модели, считая, что по порядку она совпадает с оцененными из эксперимента $\epsilon_1 \approx 0.03$ эВ то величина щели, соответствующей максимуму туннельной проводимости может составлять как $2\Delta = 0.18 + \epsilon_0 = 0.21$ эВ так и $2\Delta = 0.18 - \epsilon_0 = 0.15$ эВ.

В спектрах коэффициента отражения p-TaS_3 при $T = 6$ К для излучения, поляризованного вдоль цепочек, опубликованных в [19] для широкого диапазона частот от 10^{-1} см $^{-1}$ до 10^5 см $^{-1}$, основной спад коэффициента отражения (от 90% до 10 %) наблюдается в области вблизи 100 см $^{-1}$ (12 мэВ). Небольшие изменения коэффициента отражения в области до 100 см $^{-1}$ описываются авторами как возбуждение амплитудной моды колебаний ВЗП. Вблизи $\hbar\omega = 1000 - 1500$ см $^{-1} = 0.12 - 0.17$ эВ наблюдается уменьшение коэффици-

ента отражения до нуля. Эта величина очень приблизительно соответствует нашему началу фотопроводимости $2\Delta_0\%$. В диссертации М. Е. Иткиса [75], а также в [22] приводятся спектры коэффициента отражения R для поляризации перпендикулярной к цепочкам в области $500\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, то есть 60-500 мэВ для трех температур - 300 К, 80 К, 15 К. Зависимость спада R от энергии фотона довольно плавная уже при высоких температурах, а при 15 К еще сглаживается. R постепенно спадает с 60% при 60 мэВ (300 -80 К, 40% для 15 К) до 18% примерно при $\hbar\omega_0 1800\text{ см}^{-1} = 0.22$ эВ и дальше меняется слабее. Эта величина вполне совпадает с данными наших измерений. При этом в [75] утверждается, что измеренное $R = 60\%$ для продольной поляризации (вдоль цепочек) при $3000\text{ см}^{-1} = 0.37$ эВ, т.е. существенно больше, чем для перпендикулярной и не совсем совпадает с данными [19].

Спектральная зависимость коэффициента поглощения α при 15 К, приводимая в [75], имеет максимум при 0.33 эВ, что примерно соответствует максимуму в спектре наших образцов, при этом величина $\alpha = 3 \cdot 10^4\text{ см}^{-1}$ соответствует характерной глубине поглощения $d \approx 1$ мкм.

Основными данными для сравнения из-за методики, наиболее приближенной к использованной в диссертации, являются данные по спектрам болометрического отклика p-TaS₃, полученные Бриллом и коллегами [7, 38], а также Иткисом и Надем [36, 37, 75]. Проведенные В.Е. Минаковой и С. В. Зайцевым-Зотовым исследования [111] температурной зависимости болометрического отклика и фотопроводимости показывают, что преобладающий отклик ниже $T \approx 70$ К дает фотопроводимость, а низкотемпературные, т.е., полученные в этой области температур, спектры болометрического отклика являются на самом деле спектрами фотопроводимости. Характерные черты низкотемпературных спектров, приводимых в работах [36, 37, 75] соответствуют описанным в этой главе, подтверждая наши результаты.

Спектры же непосредственно болометрического отклика, полученные при

температурах выше 70-80 К [36, 37, 75] в для продольной поляризации излучения сильно отличаются от спектров фотопроводимости — так наблюдается существенно более сильное размытие спектра на величины порядка $\delta\Delta \gtrsim 0.2$ эВ при 100 К по сравнению с более резким краем спектра фотопроводимости $\delta\Delta \lesssim 0.05$ эВ, трактуемое авторами [36, 37] как проявление эффектов, солитонного вкладом в проводимость и температурной зависимости щели. Однако те же эффекты могут быть следствием вклада поглощения на оптических фонах. В то же время для поперечной поляризации излучения край спектра болометрического отклика и при высоких температурах размыт несильно, а положение края меняется от 20 К до 100 К всего на 20 мэВ [7]. При этом, согласно работе [130] при наличии не параллельных цепочкам компонент ВЗП спектральный отклик на излучение, поляризованное перпендикулярно к цепочкам будет качественно подобен отклику на параллельно поляризованное излучение. Учитывая эти аргументы, особенно невозможность отделения фононного вклада мы полагаем, что следует осторожно отнестись к данным о величине пайерлсовской щели при температурах выше 100 К и о выводах о температурной зависимости щели на их основе.

Обнаружение энергетических электронных состояний внутри пайерлсовской щели является одним из важных результатов настоящей работы и включено в положения, выносимые на защиту. Схожие максимумы можно найти в спектрах болометрического отклика [36, 37] при энергиях $E_i = 62, 100, 136$ и 157 мэВ для поляризации вдоль цепочек и при температурах выше 70 К. При более высоких энергиях пики практически не наблюдались, за исключением небольшой особенности при 170 мэВ. Природа этих максимумов оставалась невыясненной, по утверждению работ [36, 37] за исключением максимума при 62 эВ, который первоначально приписывался уровню амплитудного солитона, расположенного в центре пайерлсовской щели ($2\Delta = 125$ мэВ по утверждению работ [36, 37], определенной при $T > 100$ К). Тем не менее,

в диссертации [75] приведен график, представляющий наблюдавшийся сдвиг максимумов при $\hbar\omega < 0.145$ эВ на величины порядка 6 мэВ в большие энергии при изменении падения излучения на образец на наклонное. Это означает высокую вероятность интерференционного вклада, объясняющего происхождение пиков. Особенность при 157 мэВ при этом не сдвигается. Отметим, что мы не наблюдали подобного смещения при наклонном падении излучения для наших пиков фотопроводимости см. раздел 3.5. Заметим также, что спектры рамановского рассеяния дают фононные частоты в 62 мэВ [71]. В отличие от болометрического отклика, изучение фотопроводимости позволяет наблюдать лишь электронные процессы.

В настоящей работе мы не наблюдали уровней при этих энергиях E_i , за исключением пика при 0.15 эВ. Необычной особенностью обнаруженных состояний является их зависимость от электрического поля. Малая величина электрического поля $\mathcal{E} \ll E_i/l$, где l — длина свободного пробега (Для $E = 1$ В/см $\Delta/E \sim 1$ мм), влияющего на обнаруженные энергетические уровни доказывает участие коллективных возбуждений в их формировании. В [75] приводится спектр болометрического отклика в котором наблюдается рост сигнала в максимуме $E_i = 0.137$ эВ при небольшом превышении электрического поля выше порогового E_t , однако не указана температура. Насколько нам известно, этот спектр не был опубликован в других источниках.

Степенные зависимости плотности состояний, предсказываемые для жидкости Латтинжера [30], нами обнаружены не были, ни в чистых, ни в легированных Nb образцах, в которых можно было бы ожидать появление жидкости Латтинджера, стабилизированной примесями [29].

3.7. Выводы

В данной главе мы показали, что величина прямой щели в ромбическом TaS_3 при температурах ниже 50 К составляет не менее 0.2 эВ, а особенности формы спектра связаны с количеством примесей и дефектами, образующимися при росте. Мы обнаружили внутрищелевые состояния, связанные с неодночастичными эффектами типа экситонных и/или солитонных, природа которых требует дополнительного выяснения. Основные выводы представлены ниже.

- 1) Величина прямой щели в ромбическом TaS_3 составляет от 0.2 до 0.25 эВ, в зависимости от качества образца, размытие щели в области описывается флуктуационной теорией [39].
- 2) Сигнал фотопроводимости наблюдается начиная с энергий фотонов 0.15 ± 0.015 эВ, что близко к 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 [57]. При увеличении концентрации примесей номинально чистого образца на величину порядка $\delta n_0 \approx 10^{-4}$ ат.% наблюдается размытие края спектра фотопроводимости на величину порядка 50 мэВ.
- 3) В номинально чистых образцах наблюдаются пики фотопроводимости, поляризованные в направлении наибольшей проводимости, амплитуда которых изменяется под действием электрического поля и дополнительной подсветки, что свидетельствует о коллективном механизме образования внутрищелевых состояний, связанных с пиками. Пики на краю щели, амплитуда которых зависит от электрического поля, поднимают вопрос о существовании экситонных состояний в квазиодномерных неорганических проводниках, который требует отдельного исследования.

Глава 4

Другие квазиодномерные соединения, исследованные методом фотоэлектрической спектроскопии: $K_{0.3}MoO_3$ и $NbS_3(I)$

Фотоэлектрическая спектроскопия квазиодномерных проводников являлась совершенно новым методом по отношению к этому классу соединений к моменту начала работы над диссертацией и в литературе были освещены только результаты фотоэлектрической спектроскопии квазиодномерных органических полупроводников [9, 35]. Поэтому нами было принято решение дополнить исследование энергетической структуры p-TaS₃ при помощи фотоэлектрической спектроскопии сравнением с результатами применения метода к “классическому” квазиодномерному проводнику с ВЗП: голубой бронзе $K_{0.3}MoO_3$, и к квазиодномерному полупроводнику, структурному аналогу (транс)полиацетиlena, $NbS_3(I)$. Результаты фотоэлектрической спектроскопии этих двух веществ излагаются в данной главе вместе с дополнительно проведенной характеризацией образцов (см.раздел 4.3 и 4.7).

4.1. Спектры фотопроводимости $K_{0.3}MoO_3$

Температурная зависимость фотопроводимости $K_{0.3}MoO_3$ такова, что заметный сигнал фотопроводимости появляется только при температурах ниже 25-30 К [110], при этом уменьшается с понижением температуры. При этом при 20 К, величина сигнала в максимуме спектральной зависимости составляет всего лишь порядка нескольких сотен фемтоампер. Вследствие этого все спектры фотопроводимости $K_{0.3}MoO_3$ были измерены при единственной

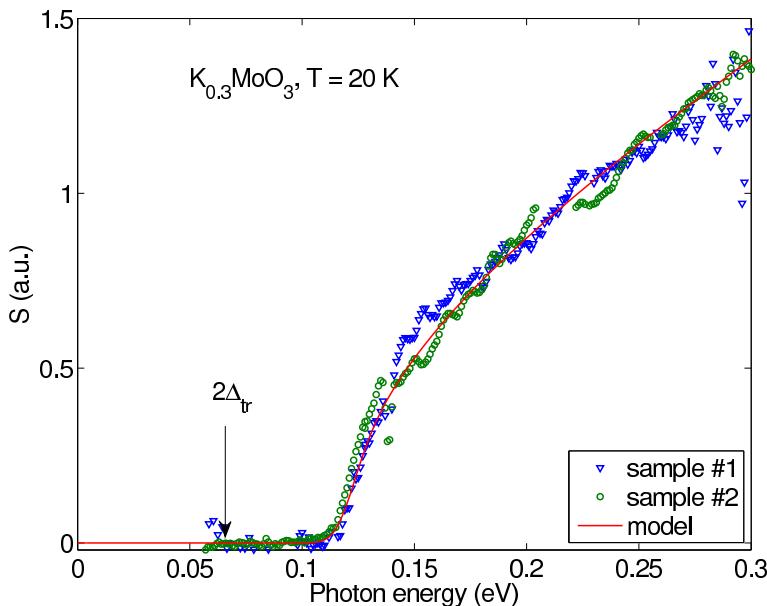


Рис. 4.1. Спектры фотопроводимости двух различных образцов $K_{0.3}MoO_3$. $T = 20$ К. Красная линия показывает приближение основанное на модели с модуляцией величины пайерлсовской щели в обратном пространстве; см. раздел 3.1.2. Параметры модели: $2\Delta = 0.119$ эВ, $\epsilon_1 = 250$ мэВ и $\epsilon_2 = 350$ мэВ, $\delta\epsilon = 6$ мэВ.

температура - 20 К, оказавшейся оптимальной для спектральных измерений.

На рисунке 4.1 приведены спектры образцов #1 и #2, нормированные на величину фотосигнала при 0.2 эВ. Напряжение на образцах составляло 1 В и 18,8 мВ соответственно. Напряжение, как и в случае TaS_3 , выбирается так, чтобы сигнал фотопроводимости был максимальным, но величина электрического поля не превышала порогового; то, что напряжение оказалось столь разным для двух образцов, связано с разницей в индивидуальных геометрических размерах образцов.

Спектры двух разных образцов практически полностью совпадают, в отличие от спектров p- TaS_3 , где наблюдается значительная варьируемость в спектрах от образцов к образцу. Это хорошо согласуется с меньшим разбросом величины щели голубой бронзы, полученной различными методами в предыдущих экспериментальных исследованиях. Большинство значений укладывается в диапазон $2\Delta = 0.1 \pm 0.01$ эВ, то есть в пределах 20% от величины щели, в то время как для p- TaS_3 величина Δ , полученная различными мето-

дами отличается на 60% 1.8. По всей видимости, это связано с лучшим качеством или отличающимися свойствами структуры образцов голубой бронзы, меньше влияющими на спектры, а также с более двумерным, т.е. менее одномерным, характером кристаллов.

Из рис. 4.1 хорошо определяется величина щели. Как и для TaS₃ мы принимаем за значение величины щели энергию, при которой поглощение падает практически до нуля, в данном случае это 110 мэВ. Это значение хорошо совпадает с большинством экспериментальных данных, например, с работами [12, 85, 93], при учете способа выбора величины щели.

Данные, представленные на рисунке 4.1 на первый взгляд согласуются с представлением о наличии прямой щели. Тем не менее, приближение, описанное для p-TaS₃ в разделе 3.1.2 оказывается применимым и в этом случае, однако, в отличие от p-TaS₃, со значениями параметров модуляции энергетических зон $\epsilon_1 = 250$ мэВ и $\epsilon_2 = 350$ мэВ, в несколько раз превышающих величину оптической щели — полная амплитуда модуляции величины щели равна $2\epsilon_1$ вдоль одной из осей, перпендикулярной к цепочкам и $2\epsilon_2$ вдоль другой. Такие значения параметров вызывают сомнения в применимости модели, однако прекрасно согласуются с гофрировкой поверхности Ферми в состоянии с ВЗП, полученной в последних экспериментах по фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) [62]. В этой работе [62] получены изображения поверхности Ферми - четырех гофрированных плоскости - при 80 К в плоскости k_{\parallel}, k_{\perp} , из которых можно оценить амплитуду модуляции вектора Ферми $k_{F\parallel}$ с изменением перпендикулярной компоненты k_{\perp} в 20% от величины $k_{F\parallel}$. Такому изменению волнового вектора на дисперсионной кривой, приводимой в [62] соответствует изменение E_F на 300 мэВ. Гофрировка связана с поперечным взаимодействием между “лестницами” — “лестницей” в данном случае называется пара проводящих цепочек из кластеров MoO₆ — см.введение 1.8. По оценке теоретиков, приводимой в [62]

взаимодействие между "лестницами" характеризуется интегралом перескока $t_{\perp} \approx 100$ мэВ, а поперечное взаимодействие между двумя цепочками в одной и той же лестнице — интегралом перескока $t_{rung} \approx 500$ мэВ.

Следует отметить отсутствие каких-либо внутрищелевых состояний на спектрах 4.1.

4.1.1. Зависимости спектров фотопроводимости от напряжения

Нами также была предпринята попытка изучить зависимость спектров фотопроводимости образца №2 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ от напряжения. Следует отметить, что, как и в TaS_3 движение ВЗП приводит к возрастанию шума фотосигнала, затрудняя измерения. При этом, начало нелинейности на образце №2 соответствует напряжению в 20 мэВ, что сильно ограничило диапазон подаваемых напряжений. На рис. 4.2 приведены спектры фотопроводимости образца №2 при двух разных напряжениях, в 3 раза отличающихся по величине (соответствующих электрическому полю в 0.002 и 0.006 В/см). Никаких значимых изменений спектра не обнаруживается. Спектр образца, полученный в поле 0.05 В/см, приведенный на рис. 4.1 также нисколько не отличается от приведенных на рис 4.2. При дальнейшем увеличении поля шумы возрастили настолько, что измерение спектров становилось невозможным.

Таким образом, эффекты влияния поля на спектр образца, подобные наблюдаемым в TaS_3 3.3.1, где сравнительно небольшое изменение величины поля приводит к изменению величины пиков, то есть к возбуждению электронов с соответствующих внутрищелевых состояний или NbS_3 4.6, где с увеличением поля, при низких температурах, образуются состояния при энергии, равной половине щели, в голубой бронзе нам наблюдать не удалось.

Причиной отсутствия наблюдаемых эффектов в голубой бронзе могла бы быть более двумерная структура материала, приводящая к уменьшению

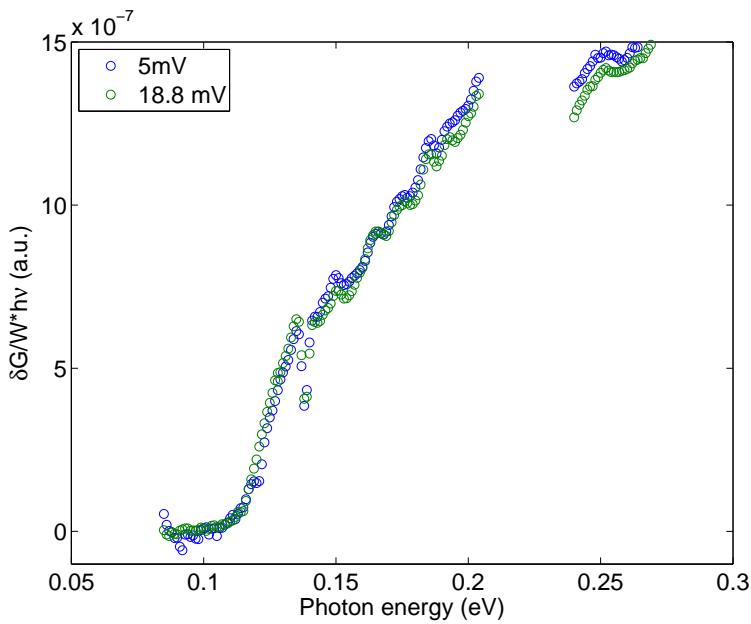


Рис. 4.2. Спектры фотопроводимости образца #2 $K_{0.3}MoO_3$ при двух различных напряжениях. $T = 20$ К

влияния солитонных эффектов и иному типу взаимодействия с примесями. С другой стороны, можно предположить, что приложенного поля просто не хватило для наблюдения каких-либо эффектов из-за малых пороговых полей начала движения ВЗП, затрудняющих измерения. Если предположить, что энергия создания солитонных возбуждений будет примерно одного порядка в обоих материалах, т.к. величины пайерлсовских щелей, полученные из фотопроводимости, сравнимы (~ 0.1 эВ и ~ 0.25 эВ), температуры перехода близки — $T_P = 220K$ и $T_P = 180$ К, при этом волновой вектор ВЗП в обоих материалах при низких температурах близок к четырехкратной соизмеримости, то можно ожидать, что характерные масштабы полей, влияющих на динамику солитонов также близки. При этом экспериментально определенные величины полей, влияющих на спектры TaS_3 составляют 1-50 В/см, что на порядок-два больше полей, которые мы смогли использовать в экспериментах с образцами $K_{0.3}MoO_3$. В этом случае порог создания коллективных возбуждений в спектре этого материала можно оценить как $E_{th} \gtrsim 0.1$ В/см. Тем не менее, если бы создание возбуждений, приводящих к изменениям в

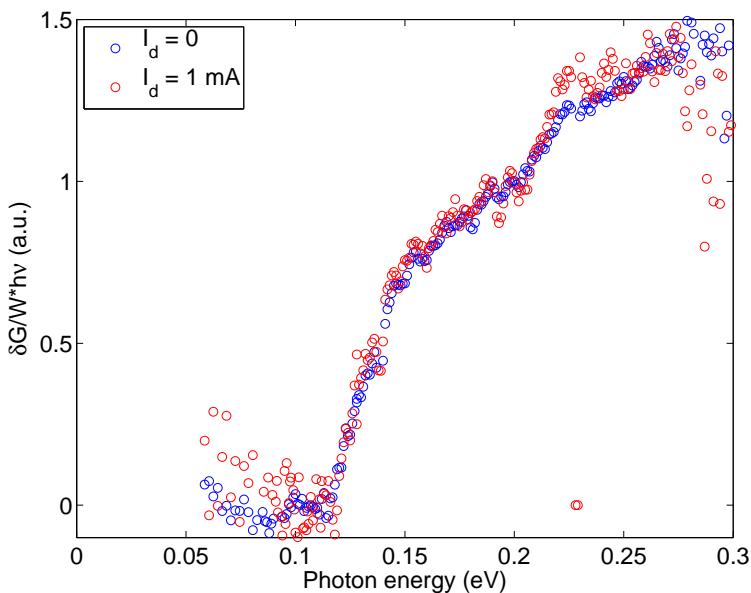


Рис. 4.3. Спектр фотопроводимости образца №1 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ при дополнительной подсветке светодиодом (красная кривая) и без подсветки (синяя кривая). Напряжение на образце 1 В. $T = 20$ К

спектре было связано только с изменениями в ВЗП и не зависело от совершенства структуры кристалла и пиннинга, то характерным параметром было бы отношение приложенных полей к пороговым полям - E/E_t при этой же температуре, которое в наших экспериментах варьировалось примерно одинаково для TaS_3 и $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$: $E/E_t \sim 2 - 5$.

4.1.2. Зависимости спектров фотопроводимости от дополнительной подсветки

В поиске возможности возбуждения внутрищелевых состояний мы изучили также влияние дополнительной немодулированной подсветки на спектры фотопроводимости $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. Для этих целей использовалось как широкополосное ИК-излучение, генерируемое нагретой проволокой, расположенной снаружи криостата, так и подсветка светодиодом, смонтированным на одном держателе с образцом, с длиной волны 940 нм (1.3 эВ). На рис. 4.3 приводятся спектры фотопроводимости образца №1 с подсветкой светодиодом и без; напряжение на образце в обоих случаях составляло 1 В. Приведенные

спектры нормированы на величину сигнала фотопроводимости при 0.2 эВ; при измерениях при включении подсветки светодиодом величина фотопроводимости падала вследствие перехода в режим нелинейной рекомбинации ¹. Как видно из приведенных графиков, никаких изменений в спектре при подсветке светодиодом нам обнаружить не удалось. Широкополосное излучение, генерируемое нагретой проволокой использовалось при измерении спектров в области 60 мэВ - 150 мэВ, в этой области также были получены спектры при двух других интенсивностях излучения светодиода (в 3 и в 10 раз превышающих интенсивность соответствующую зеленой кривой на рисунке 4.3), никаких изменений спектра также обнаружено не было. Таким образом нам не удалось возбудить внутрищелевые состояния при помощи подсветки.

Эти результаты согласуются с результатами работы [83], в которой проводился поиск внутрищелевых состояний в спектрах фотоиндуцированного поглощения голубой бронзы (в качестве источника излучения в таких экспериментах стандартно используется лазер). Состояний, дающих вклад в фотоиндуцированное поглощение обнаружено не было, в отличие от поливинилена, в котором наблюдалось фотоиндуцированное поглощение при энергиях вблизи середины щели (при тех же энергиях мы наблюдаем зависящий от напряжения и дополнительной подсветки пик фотопроводимости в NbS_3).

4.2. Сравнение с предыдущими результатами

На самом деле первые спектры фотопроводимости голубой бронзы были получены в 2001 году N.Ogawa [10] при 7.5 К, однако авторы неправильно объяснили наблюдаемый фотосигнал динамическим фазовым переходом

¹ Интенсивность излучения светодиода пропорциональна току через него, составлявшему 1 мА, при этом согласно данным дополнительной калибровки интенсивность излучения глобара соответствует интенсивности излучения светодиода при токе через светодиод в 100 мкА

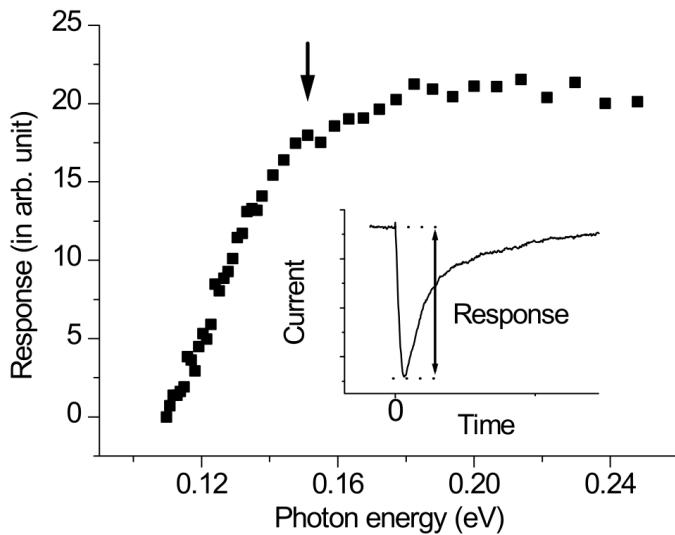


Рис. 4.4. Спектры фотоотклика при 7.5 К, опубликованные в работе [10].

ВЗП. На рис. 4.4 представлен полученный в [10] спектр. Видно, что спектр количественно согласуется с полученными нами спектрами при 20 К.

4.3. Дополнительные сведения об исследовавшихся образцах

На рис. 4.5 приводится характерная температурная зависимость сопротивления $K_{0.3}MoO_3$ (образец #1). Из температурной зависимости проводимости легко определить энергию активации проводимости и оценить величину транспортной щели в энергетическом спектре, которая оказывается равной примерно $2\Delta_{tr} = 800$ К или примерно 70 мэВ. Эта величина меньше оптической $2\Delta_{opt} = 0.11$ мэВ, см. рис. 4.1.

В квазиодномерных проводниках несовпадение транспортной и оптической щели может быть объяснено несколькими способами, наиболее вероятным выглядит вклад в транспорт от примесных состояний [57], не проявляющийся в оптическом спектре из-за малости сигнала, или же электрон-фононное взаимодействие и франк-кондононовские процессы, не вносящие вклада в

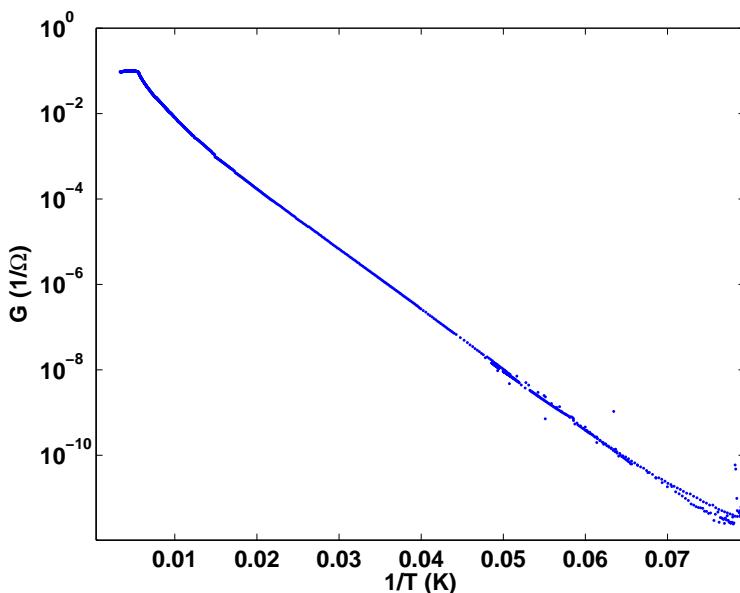


Рис. 4.5. Температурная зависимость проводимости $K_{0.3}MoO_3$, образец #2.

оптический спектр, однако проявляющиеся в транспорте [53]. В любом случае, отсутствие хвоста состояний в спектре фотопроводимости, подобного наблюдавшему в p-TaS₃ интригует, хотя малость измеренного сигнала не позволяет сделать окончательный вывод.

На рис. 4.6 приведены вольтамперная характеристика образца #2 при температуре 20 К, при которой производилось измерение спектра. Видна типичная для квазиодномерного проводника нелинейность, начало которой при 20 мВ (см. вставку на рис. 4.6), соответствует пороговому полю $E_t = 0.7 < 1$ В/см, что ниже приводимых в литературе значений при этой температуре ($E_t \sim 10 - 20$ В/см[86]) и свидетельствует о высокой чистоте образца.

4.4. Выводы

1) Методом фотоэлектрической спектроскопии определена величина щели в голубой бронзе $K_{0.3}MoO_3$ при 20 К $2\Delta = 0.11$ мэВ. Эта величина хорошо согласуется с другими исследованиями и подтверждает применимость метода для исследования пайерлсовской щели в квазиодномерных соединени-

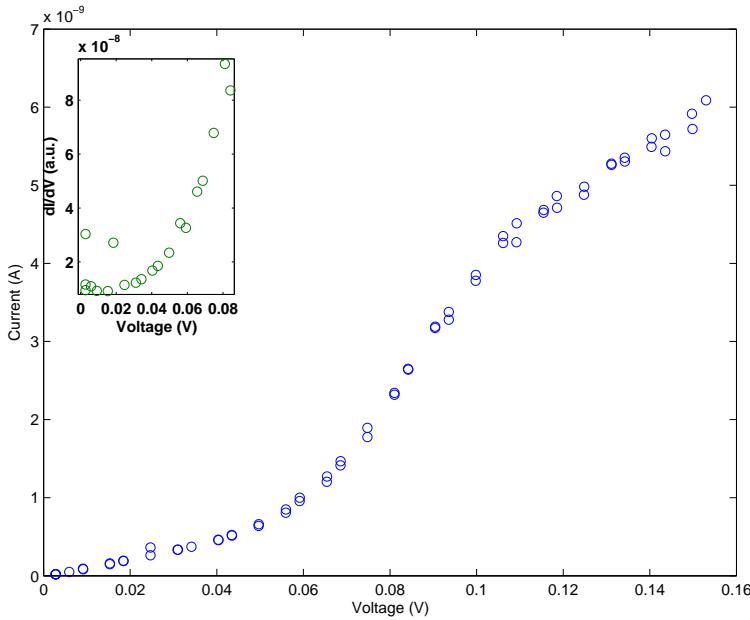


Рис. 4.6. Вольтамперная характеристика $K_{0.3}MoO_3$ (образец #2). На вставке показана дифференциальная проводимость в зависимости от напряжения, полученная численным дифференцированием

ях с ВЗП. Параметры подгонки моделью с зависимостью $\Delta(k)$ по порядку совпадают с величиной гофрировки, полученной в последних исследованиях прямым наблюдением поверхности Ферми.

2) Превосходное совпадение спектров фотопроводимости голубой бронзы для разных образцов, в отличие от p-TaS₃, говорит о более высоком качестве образцов голубой бронзы, которое может быть связано как с условиями роста, с меньшим влиянием примесей и дефектов на энергетический спектр и/или с большей степенью двумерности материала.

3) Нам не удалось обнаружить внутрищелевых состояний при 20 К, что 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.

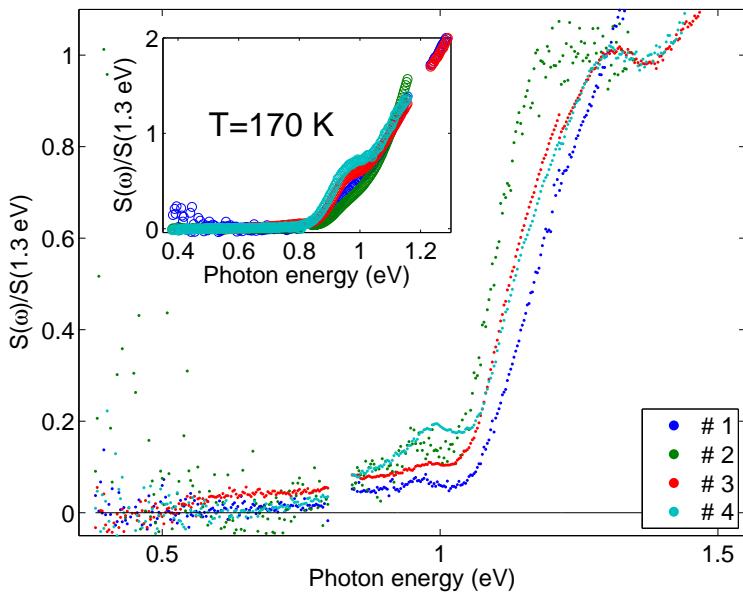


Рис. 4.7. Спектры фотопроводимости четырех образцов NbS₃ измеренные при $E \sim 5V/cm$ at $T = 78$ K. На вставке показаны спектры при $T = 170$ K, $E \sim 5V/cm$, виден пик при 0.9 эВ

4.5. Спектры фотопроводимости NbS₃(I)

NbS₃(I) является мало изученным соединением и основные данные по проводимости и оптическим спектрам содержатся в нескольких статьях [14, 15, 101, 109], особенно в [15, 109]. Поэтому мы будем проводить сравнение с литературой по ходу текста, не выделяя в отдельный подраздел, как ранее.

В работе [109] приводятся данные о коэффициенте поглощения при 300 и при 8.5 K, из которых можно определить характерную длину поглощения — порядка 10 микрон ($\alpha \approx 10^3 \text{ см}^{-1}$ в области $\hbar\omega = 1$ эВ). 5 образцов NbS₃, для которых мы получили спектры фотопроводимости, обладают типичными размерами около $5 \text{ мкм} \times 50 \text{ мкм} \times 1500\text{-}3000 \text{ мкм}$, то есть не вполне являются оптически тонкими. Мы не учитывали отражение при обработке спектров, так как коэффициент отражения достаточно мал [109]. Для измерений мы использовали выращенные нами вискеры (см.раздел 2.5), не прибегая к расщеплению кристаллов.

На рисунке 4.7 приведены спектры фотопроводимости четырех образ-

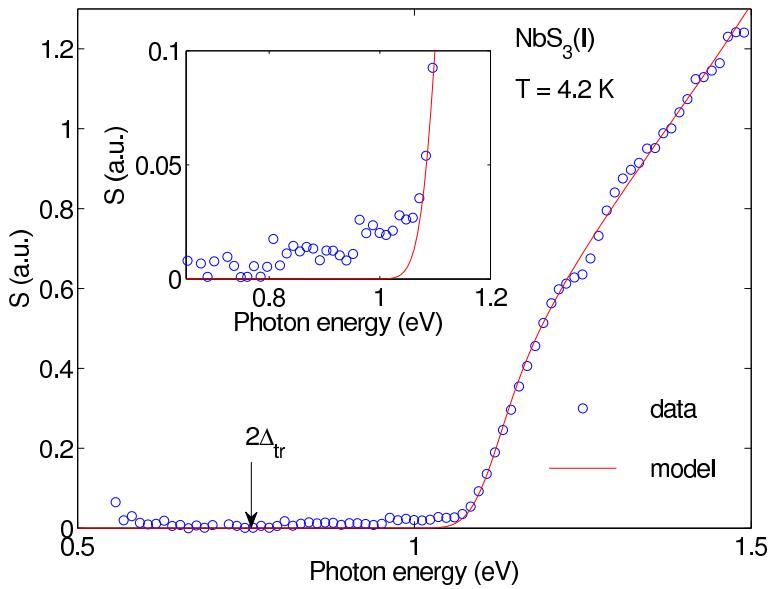


Рис. 4.8. Спектры фотопроводимости одного из образцов $\text{NbS}_3(\text{I})$. $T = 4.2$ К. Красная линия показывает приближение основанное на модели с модуляцией величины пайерлсовской щели в обратном пространстве; см. раздел 3.1.2. Параметры модели: $2\Delta = 1.11$ эВ, $\epsilon_1 = 0.6$ эВ и $\epsilon_2 = 0.3$ эВ, $\delta\epsilon = 30$ мэВ. На врезке показан хвост состояний вблизи края щели.

цов при температуре 78 К, на врезке - при температуре 170 К, а на рис. 4.8 - спектр одного из образцов и приближение спектра моделью с модуляцией величины щели щели $\Delta(k)$. Отметим наличие хвоста состояний в приводимых спектрах при энергиях ниже 1 эВ. Этот хвост имеет вид полки при температурах ниже 100 К из-за малой величины фотопроводимости, при более высоких температурах спектр экспоненциально спадает вплоть до 0.6 эВ как на рис. 4.7, однако в нормированных спектрах на фоне большого сигнала в области 0.8-1.5 эВ этого незаметно, как на врезке к рис. 4.9. Начало фотопроводимости $2\Delta_{0\%} = 0.6$ эВ совпадает с величиной транспортной щели, получаемой из температурной зависимости проводимости для изучавшихся образцов, см. раздел 4.7. При 170 К видна особенность при энергии 0.9 эВ. Мы обнаружили, что увеличение электрического поля и/или температуры значительно влияет на амплитуду фотопроводимости в области хвоста состояний, приводя при энергиях 0.6 эВ и 0.9 эВ, подробнее эта зависимость описана ниже. Таким образом, спектры NbS_3 состоят из спада, соответствующего краю щели и вос-

производимым особенностям внутри щели, которые зависят от приложенного электрического поля и температуры. Величина края, определенная при 4.2 К составляет 1.11 эВ, слабо меняется вплоть до 100 К и согласуется с данными по оптическому пропусканию [15, 109]. 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 3.1.2. Увеличение $\delta\epsilon$ соответствует уменьшению разрешения при замене решетки монохроматора. Параметры модели $\epsilon_1 = 0.6$ эВ (50% от величины щели, полная амплитуда — 100% от величины щели) и $\epsilon_2 = 0.3$ эВ, означают довольно большую модуляцию $\Delta(k)$, а значит и энергии электронов $\epsilon(k)$ приводящую к большому отличию между транспортной и оптической щелью. Тем не менее, несмотря на относительно небольшую транспортную щель в 0.6 эВ (или даже меньше в некоторых образцах, см. [14]), NbS₃(I) является высокоомным соединением с удельным сопротивлением порядка 100 Ом·см при комнатной температуре. Высокое сопротивление при малой щели может быть следствием малой подвижности носителей, причиной для которой может стать как дополнительная локализация носителей из-за электрон-электронного взаимодействия (усиленного процессами переброса в системе с половинным заполнением) так и большая эффективная масса носителей из-за электрон-фононного взаимодействия. К сожалению, данных о подвижности носителей в NbS₃(I) в литературе нам обнаружить не удалось, а непосредственные измерения оказались затруднены.

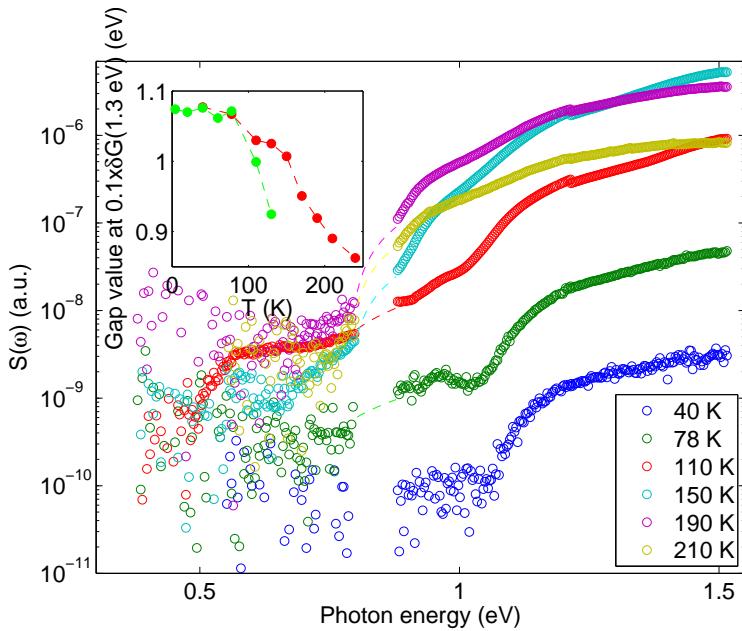


Рис. 4.9. Температурная зависимость спектра фотопроводимости образца #1, приложенное поле - $E = 6$ В/см. На вставке показана температурная зависимость величины щели при $E = 6$ В/см (красный цвет) and $E = 670$ В/см (зеленый цвет) для одного и того же образца

4.5.1. Температурная зависимость спектров фотопроводимости

$\text{NbS}_3(\text{I})$

Величина щели (см. вставку на рис. 4.9) и форма спектра в значительной мере зависят от температуры при $T > 120$ К. При этом для всех изученных образцов эволюция температурного спектра в области температур 60 К - 250 К имеет практически одинаковый характер. Но не для всех образцов удалось измерить спектр при температурах ниже 60 К из-за очень высоких значений сопротивлений образцов — порядка тероАм при азотных температурах. Уровень шума нашей измерительной системы ограничивает измеряемые сигналы величиной 10^{-14} А при постоянной времени измерений $\tau = 1s$ и частоте $\nu = 3.125$ Гц. Для образцов, сопротивление которых позволяет измерения при гелиевых температурах, такого, как на рис. 4.9 в температурной зависимости проводимости наблюдался необычный "хвост" (зеленая линия на рис. 4.17).

Охлаждение от 200 К до 120 К приводит к сдвигу края фотопроводи-

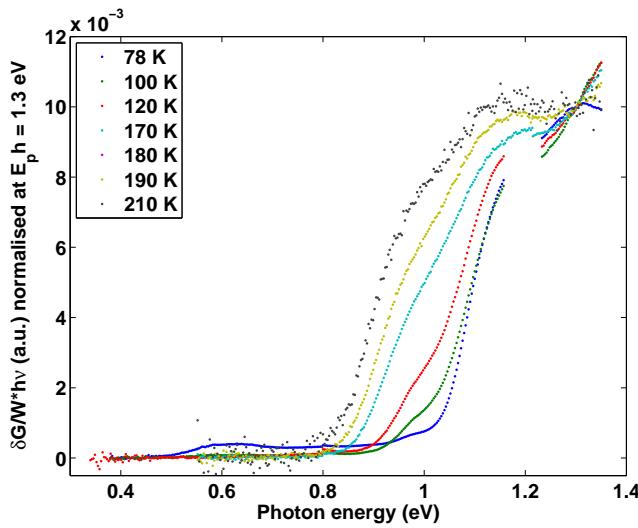


Рис. 4.10. $E = 500$ В/см

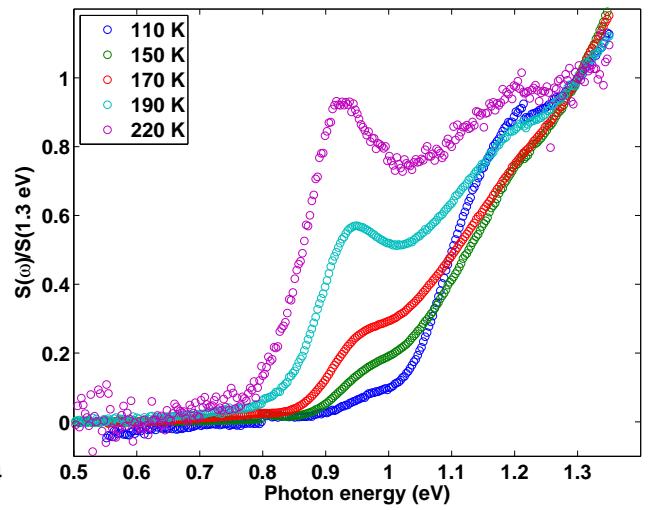


Рис. 4.11. $E = 5$ В/см

мости в спектрах на 0.2 эВ в сторону больших энергий (см. вставку на рис. 4.9). Дальнейшее понижение температуры вплоть до гелиевой не влияет на величину щели. Величина щели определенная как энергия, при которой фотопроводимость составляет 10 % от значения фотопроводимости δG при 1.3 эВ близка к значению 1.05 эВ при 78 К и к значению 0.95 эВ при 170 К. Определить величину щели при температурах выше 150 К сложнее, чем при более низких, так как становится трудно отделить спад фотопроводимости, сливающийся с возрастающей амплитудой пика 0.9 эВ у края щели, см. рис. 4.11. 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. врезку на рис. 4.7). При этом приложение электрического поля $E \sim 500$ В/см к образцу (см. рис. 4.10 и 4.16) пода сдвигает край фотопроводимости в сторону меньших энергий на величину порядка ~ 0.1 эВ.

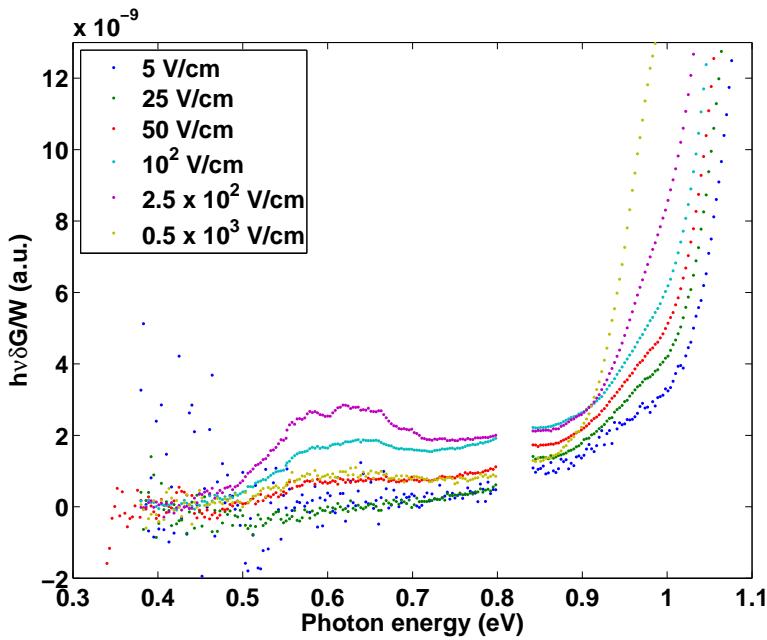


Рис. 4.12. Пик 0.6 эВ в спектре образца #2. Т = 100 К.

4.6. Внутрищелевые состояния в NbS₃(I) и влияние на них приложенного электрического поля, дополнительной подсветки, поляризации излучения и пластических деформаций

В NbS₃(I) внутрищелевые состояния проявляющиеся как пики фотопроводимости наблюдаются при одних и тех же энергиях 0.9 эВ и 0.6 эВ для всех образцов и величина их зависит от приложенного электрического поля и дополнительной подсветки. Кроме того, наблюдается спадающий сигнал при энергии меньше $2\Delta(T)$ - "хвост фотопроводимости", также зависящий от приложенного поля и подсветки. 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 ВЗП [53]. Пик хорошо заметен на приведенных на рис. 4.16 нормированных спектрах четырех образцов при максимальных величинах приложенного электрического поля. В общем случае пик наблюдается

при температурах ниже 100 К во всех образцах при величине приложенного электрического поля E больше некоторого порогового значения E_{th} . Значение E_{th} зависит от температуры (см. врезку на рис. 4.16), увеличиваясь с понижением температуры. При 78 К $E_{th} \approx 100$ В/см, а при 100 К и $E_{th} \approx 50$ В/см. Амплитуда пика 0.6 эВ при фиксированном приложенном электрическом поле возрастает в 4 раза с увеличением температуры от 40 К до 80-90 К. Только остаточные признаки пика при энергии 0.6 эВ присутствуют в спектре при $T = 20$ К. При температуре 4,2 К при максимальном значении электрического поля, которого мы могли достигнуть (670 В/см), пик не виден, но вместо него мы наблюдали возникновение длинного хвоста фотопроводимости (т.е. практически постоянное положительное значение фотопроводимости) в области 0.5 - 1 эВ при одновременном включении дополнительной подсветки.

Мы полагаем, что при температурах ниже 40 К использованных нами напряжений (не более 100 В) недостаточно для образования состояний, ответственных за пик. Таким образом, зависимость пика от температуры при фиксированном поле является немонотонной с максимумом примерно при $T = 80$ К. В температурном диапазоне 100 К - 120 К зависимость амплитуды пика от электрического поля также является немонотонной (смотри врезку на рис. 4.16) и амплитуда пика при максимальном значении приложенного к образцу электрического поля (соответствующего приложенному напряжению $V = 100$ В) стремится упасть до нуля, т.е. происходит подавление пика.

При включении дополнительной подсветки светодиодом с интенсивностью $W \sim 1$ мВт/см² (что примерно в 100 раз больше интенсивности основного излучения), пик 0.6 эВ появляется уже при напряжении $E_{th} \approx 5$ В/см — как можно увидеть на рис. 4.13, а относительная амплитуда пика остается постоянной при дальнейшем увеличении электрического поля. При этом в электрическом поле 100 В/см абсолютная амплитуда пика уменьшается вместе с увеличением интенсивности от $W \sim 0.05$ мВт/см² до $W \sim 1$ мВт/см².

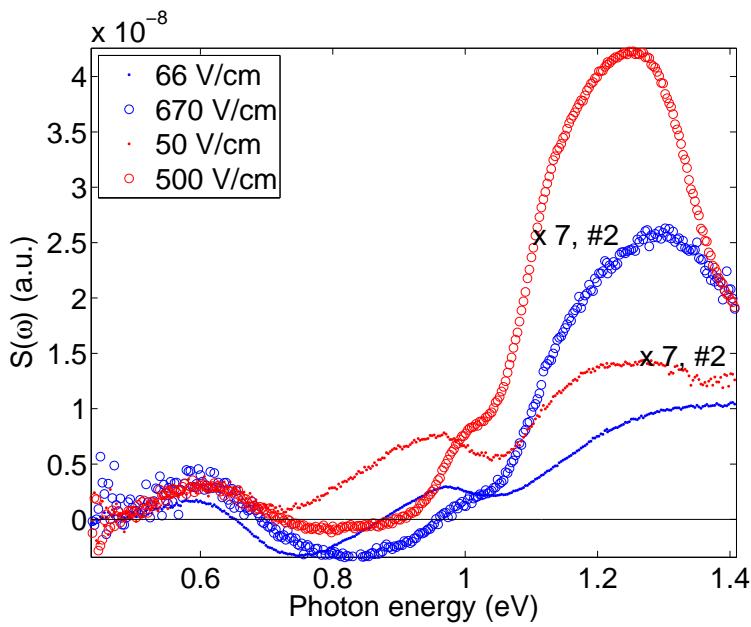


Рис. 4.13. Спектры фотопроводимости двух образцов: #1 (красный цвет) и #2 (синий) при дополнительной подсветке светодиодом, $W \sim 1 \text{ мВт/см}^2$. Кружки соответствуют спектрам в большом электрическом поле $E > 500 \text{ В/см}$, а точками построены спектры в электрическом поле $E < 100 \text{ В/см}$

из-за подавления сигнала вследствие квадратичной рекомбинации носителей, в то время как относительная остается почти постоянной.

Заметим, что значения пороговых полей нарастания пика $E_{th} \approx 50 \text{ В/см}$ соответствуют началу нелинейности на ВАХ при этой температуре, $I \propto V^\beta$ (см. раздел 4.7), причем степень $\beta = 2$ наблюдаемая при $E \lesssim 100 \text{ В}$ наблюдается в случае инжекции носителей в обычных полупроводниках [99]. При этом при включении подсветки нелинейные ВАХ становятся линейными (см. раздел 4.7 и рис. 4.18) за счет увеличения омического вклада. Мы делаем заключение, что для наблюдения состояний, связанных с пиком 0.6 эВ необходимо создание неравновесных условий, а точнее, некой критической концентрации избыточных носителей тока n_c . Мы предполагаем, что в NbS₃(I) избыточные долгоживущие при низких температурах носители тока, взаимодействуя со статическими возмущениями решетки создают автолокализованные состояния - солитоны, предсказанные в [53] при энергии 0.6 эВ - близко к середине щели как ожидается [53].

При этом уменьшение относительной амплитуды пика при одновременном повышении температуры до 100 К и увеличении поля до 0.5×10^3 В/см, по всей вероятности, связана с увеличением энергии, связанной с взаимодействием носителя тока с электрическим полем характерной энергии взаимодействия носителя тока со статическими флюктуациями решетки, а также с изменением времени жизни статических флюктуаций.

Амплитуда пика для поляризации излучения, направленной вдоль цепочек (ось b^*) превышает амплитуду для поперечной поляризации, как можно увидеть на рис. 4.14. Этот результат вполне совпадает с ожидаемым для солитонов результатом: так как солитон это электрон взаимодействующий с локальным искажением ВЗП, возникающей в первую очередь вдоль цепочек, то его подвижность вдоль цепочек должна быть более высокой, и колебания электрического поля вдоль цепочек должны в большей мере порождать/отвечать за движение солитонов. Наличие перпендикулярной компоненты в пике может быть связано с неполной поляризацией излучения, так как 0.6 эВ находится вблизи коротковолновой границы работы использованного нами решеточного поляризатора Edmund Optics.

Для пиков фотопроводимости, связанных с внутрищелевыми состояниями в $p\text{-TaS}_3$, отклик на продольную поляризацию излучения также преобладает.

Мы также обнаружили, что изгибная деформация образца приводит к изменениям в амплитуде пика при $\hbar\omega = 0.6$ эВ. Пик полностью исчезает после изгиба, как можно увидеть на рисунке 4.15. Вместо пика мы наблюдаем экспоненциальный спад сигнала на протяжении более, чем двух порядков. При этом шумы, связанные с пиком при 0.6 эВ также исчезли. Известно, что структура $\text{NbS}_3(\text{I})$ содержит плоскостные дефекты, так называемые дефекты упаковки [105]; мы предполагаем, что пластическая изгибная деформация образца увеличивает их число, и, как следствие, спонтанные искажения решет-

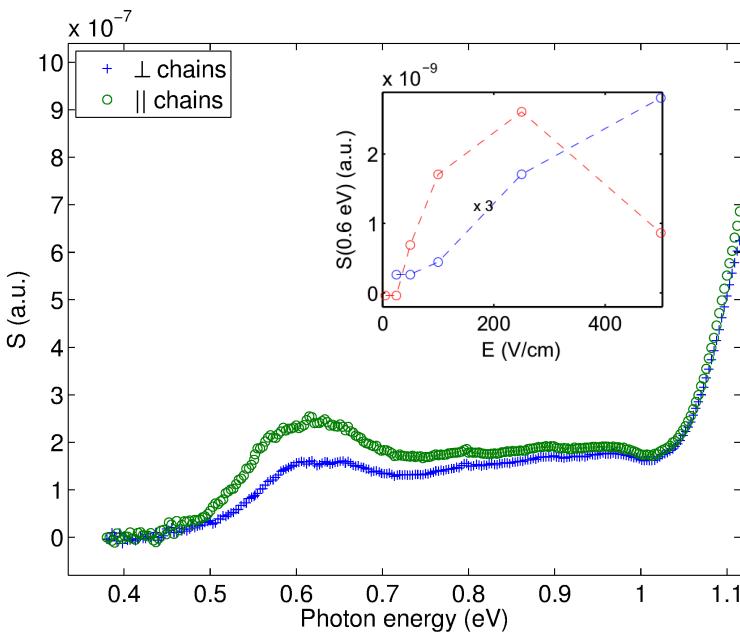


Рис. 4.14. Спектры фотопроводимости образца NbS_3 для разных поляризаций исходящего излучения

ки, необходимые для создания солитонов или солитоноподобных состояний, становятся менее энергетически выгодными.

Увеличение приложенного поля E влияет и на вторую обнаруженную внутрищелевую особенность — хвост состояний при энергиях меньше 1 эВ, см. 4.16. В некоторых образцах мы обнаружили относительную отрицательную фотопроводимость — подавление фотосигнала при $E > 300 - 500$ В/см вплоть до перемены знака фотопроводимости при $E > 600$ В/см. Этот факт говорит о наличии рекомбинационных состояний в области $0.7 < \hbar\omega < 1$ эВ, на которые влияет электрическое поле. На данный момент неясно, связаны ли эти состояния с глубокими примесями или же они соответствуют экситоноподобным или поляронным уровням. С одной стороны, в р- TaS_3 хвост состояний связан с примесями, однако в транс-полиацетилене, структурном аналоге $\text{NbS}_3(\text{I})$, вся фотопроводимость внутри щели связывалась с солитонами, при этом хвост состояний глубоко внутри щели в спектрах объяснялся размытием солитонного спектра [9, 46, 53], а также раздел 1.4.

В режиме отрицательной фотопроводимости мы наблюдали, что сигнал

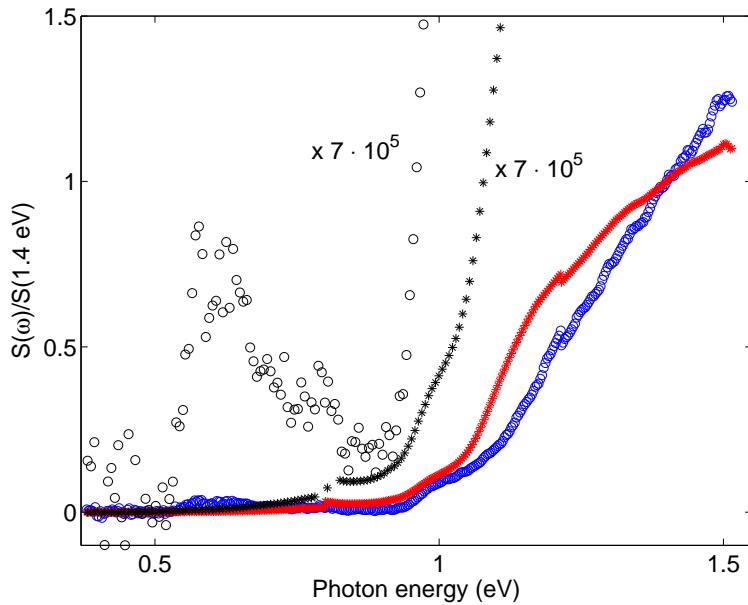


Рис. 4.15. Спектры фотопроводимости одного образца NbS_3 до (синий цвет) и после (красный) изгиба. Черным цветом обозначены масштабированные спектры (увеличенные в 7×10^5). Пик при 0.6 эВ подавляется после изгиба

фотоотклика, наблюдаемый на осциллографе и характеризующий релаксацию возбужденных носителей, становился треугольным вместо прямоугольного. Треугольная форма характерна для кривых релаксации при наличии центров рекомбинации, причем именно многократных центров прилипания или центров прилипания α -типа в [5]. Для центров α -типа время установления термического равновесия между центрами прилипания и зоной проводимости много меньше времени жизни электрона τ_n [5].

Совместное приложение большого электрического поля и дополнительной подсветки светодиодом еще сильнее изменяет форму спектра (см. рис. 4.13). В этом случае отрицательная фотопроводимость наблюдается во всех образцах. В одном из образцов со сравнительно высокой низкотемпературной проводимостью (зеленая кривая на рис. 4.17) наблюдалось подавление фотопроводимости ниже нуля при дополнительной подсветке уже в малом электрическом поле $E \sim 60$ В/см (синяя кривая, обозначенная точками на рис. 4.13). В этом же образце негативная фотопроводимость наблюдалась вообще без под-

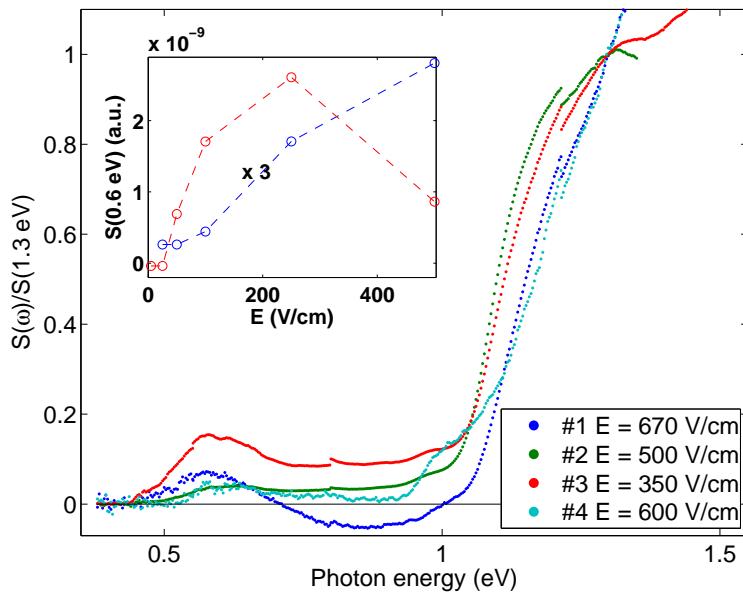


Рис. 4.16. Спектры фотопроводимости четырех образцов NbS₃ при $T = 78\text{K}$ в высоком приложенном электрическом поле; заметен пик при 0.6 эВ. На вставке показана зависимость амплитуды пика от электрического поля для образца #2 при 78 К (синяя кривая) и при 100 К (красная кривая).

светки только при приложении большого электрического поля (синяя кривая на рис. 4.16).

Зависимость формы спектра в области энергий меньших 1 эВ от подсветки является нетривиальной. А именно, с увеличением интенсивности подсветки обычное подавление фотопроводимости (вследствие нелинейности фототокла при высоких интенсивностях подсветки) становится спектрально- зависимым. Мы наблюдаем два минимума в спектрах фотопроводимости, образующихся при увеличении интенсивности подсветки от $W \sim 0.1$ до $W \sim 1 \text{ mW/cm}^2$ — при 0.7 эВ, то есть внутри щели — и при 1.4 эВ, то есть выше щели. Подавление фотопроводимости в этих минимумах в два раза сильнее, чем при остальных энергиях фотонов. Появление второго минимума, при 1.4 эВ при включении дополнительной подсветки можно обнаружить на рисунке 4.13, и этот эффект наблюдается во всем температурном диапазоне от 4.2 К до 190 К.

Третьей внутрищелевой особенностью, которую мы наблюдали, является

ся особенность, напоминающая пик, расположенная при энергии 0.9 эВ, т.е. близко к краю щели (пик виден на вставке в рис 4.7). Он появляется при температурах выше 70-80 К, и его относительная амплитуда увеличивается с ростом температуры и насыщается при 210-220 К. В большинстве образцов при температуре ниже 170 К амплитуда пика относительно мала, и пик почти сливаются с крутым спадом фотопроводимости, соответствующим краю щели. При температурах ниже 150 К амплитуда пика при 0.9 эВ мала для всех образцов, что приводит к появлению ступенеобразной особенности при 0.9 эВ на фоне спада фотопроводимости. Энергия пика слегка увеличивается с понижением температуры, а амплитуда уменьшается (см Рис.4.9) и при 78 К вместо пика наблюдается полка вблизи энергии 1 эВ. Пик подавляется, если приложить к образцу продольное электрическое поле порядка 100 В/см, подобно тому, что мы наблюдали в *p*-TaS₃ [123], см. также раздел 3.3.1 для пика 0.2 эВ, который по всей видимости связан с экситоноподобными состояниями.

В образце с наиболее выраженным пиком при 0.9 эВ наблюдался ненулевой фототок при приложенном нулевом напряжении. Для других образцов с более слабыми пиками при 0.9 эВ аналогичного ненулевого сигнала обнаружено не было. В этом образце затенение одного из контактов и изменение направления тока вдоль образца на обратное влияло на амплитуду пика при температурах выше 150 К, изменяя ее в 2-3 раза. Мы заключаем, что амплитуда пика 0.9 эВ при высоких температурах зависит от контактных эффектов, таких, как инжекция носителей из-за неодинаковости контактов или существование плоскостных дефектов. В той же экспериментальной конфигурации (геометрии) с затененными контактами никаких изменений амплитуды пика при 0.6 эВ для этого образца не наблюдалось.

При температурах ниже 170 К дополнительная подсветка образца светодиодом приводит к значительному возрастанию амплитуды пика при 0.9 эВ,

в то время как при $T = 200$ К дополнительная подсветка практически не влияет на пик.

4.7. Дополнительные сведения об исследовавшихся образцах NbS₃(I)

Мы пытались измерить анизотропию образцов в четырехконтактной геометрии методом Монтгомери, в том числе ниже комнатной температуры, однако измеряемые напряжения поперек слоев оказались слишком малыми для точного определения коэффициента анизотропии, поэтому мы не приводим здесь этих данных. Тем не менее высокая слоистость кристаллов и предварительные оценки, полученные из наших измерений, говорят о высокой анизотропии не менее $\sigma_b/\sigma_{a+c} > 100$.

На рисунке 4.17 представлены зависимость проводимости от температуры для трех из измерявшихся образцов, полученные при напряжении 1 В, которое соответствует линейной области ВАХ (см.врезку). Ход температурной зависимости совпадает от комнатной температуры до примерно 200 К, при этом энергия активации от комнаты до этой температуры равна примерно $E_{a1} = 2500$ К (0.21 эВ), а начиная с 200 К и до 100 К составляет $E_a = 3500$ К, соответствуя $2\Delta_{tr} = 0.6$ эВ. При этом проводимость с 200 К до 100 К падает на 6 порядков. Для образца #3 однако наблюдается скорее переход от E_{a1} к $E_{a3} = 1900$ К с малым промежуточным участком который можно отнести за счет E_a . Мы предполагаем, что участок с энергией E_{a3} , также наблюдающийся на графике для образца #1 связан с возрастанием нелинейности сигнала при низких температурах. Величина $E_a = 3500$ К близка к приводимым в литературе данным [109] $E_a = 3800$ К и совпадает с началом фотопроводимости на спектрах 4.7.

Типичные вольт-амперные характеристики для двух изучавшихся об-

разцов показаны на вставке в рисунок 4.17. Вольт-амперные характеристики нелинейны: линейная зависимость исчезает в поле $E > E_1 \sim 10$ В/см, при этом характерная величина E_1 спадает с понижением температуры. При температурах $T \lesssim 100$ К вольт-амперные характеристики демонстрируют степенные зависимости $I \sim E^\beta$ где $\beta \sim 2$ для $E_1 < E < E_2$ и $\beta \sim 4$ $E \gtrsim E_2 \approx 100$ В/см. В принципе, такое поведение может быть следствием движения ВЗП, а также следствием инжекции носителей тока. При этом следует отметить, что степень $\beta \approx 4$ слишком велика для известных моделей инжекции, в то время как $\beta = 2$ хорошо известна и соответствует различным случаям инжекции в обычных полупроводниках [99].

Нами также проводилось исследование зависимости сопротивления от температуры при нагреве образцов фазы I выше комнатной температуры. Некоторые образцы были изготовлены из половины кристаллов, затем использовавшихся нами для получения дифрактограмм см.раздел 4.7.1. Характерные размеры образца составляли $4\text{ mm} \times 20\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$. Удельное сопротивление при комнатной температуре этих образцов (с контактами из серебряной пасты) оказалось очень велико: 500 Ом·см. Все измерения проводились с использованием четырехконтактной методики. Во время нагрева образец находился в гелиевой атмосфере.

Для всех образцов наблюдалось увеличение проводимости и изменение наклона зависимости $R(T)$ при достижении 67 °C(340 К), типичная зависимость проводимости от температуры приведена на рис. 4.19. Энергия активации при этом меняется примерно в 2 раза - с 2500 К при температурах от 200 К до 340 К до 1800 К при $T > 340$ К. Степень проявленности этого изменения варьируется от образца к образцу. Наиболее выраженное изменение наблюдалось для образца #5 и очень напоминает наблюдавшийся Вангом и другими переход в фазе II [102].

Мы также изучили химический состав поверхности образцов до и по-

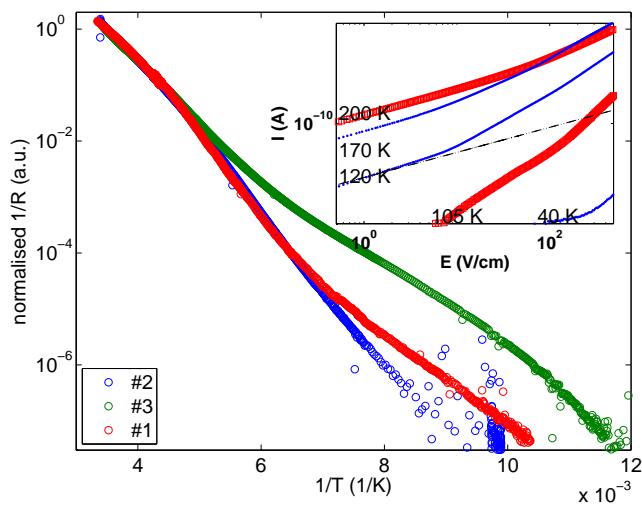


Рис. 4.17. Температурная зависимость проводимости $\text{NbS}_3(\text{I})$ для трех образцов, нормированная при 300 К. На вставке показаны ВАХ образцов #1 и #2, пунктирная линия соответствует закону Ома.

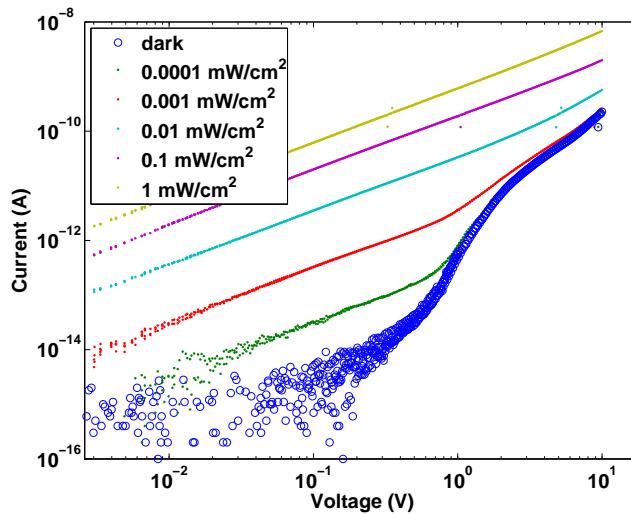


Рис. 4.18. Изменение ВАХ при увеличении интенсивности подсветки.

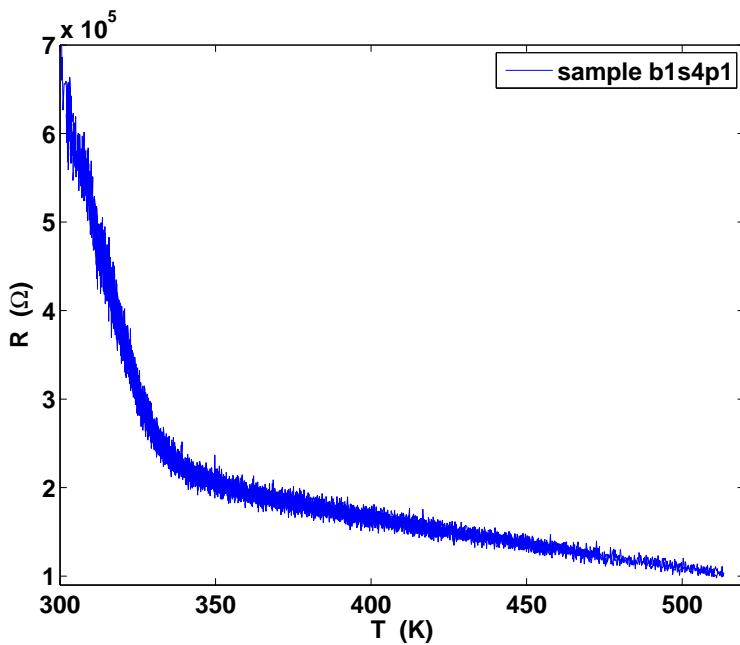


Рис. 4.19. Температурная зависимость проводимости образца #5 для температур выше комнатной

сле нагрева при помощи энергодисперсионного рентгено-спектрального микронализа, при этом мы исследовали относительное изменение стехиометрии поверхности. Мы сравнили свежеизготовленный образец, образец, нагревавшийся до 520 К (250 °C) и до 620 К (350 °C). Мы не обнаружили никаких изменений в стехиометрии поверхности, с точностью до 1 атомного процента. Исследования на электронном микроскопе показали улучшение гладкости поверхности нагревавшихся образцов, по всей видимости связанное с испарением серных капель с поверхности или улетучиванием осажденных на поверхность примесных атомов.

4.7.1. Данные рентгеноструктурного анализа

Поскольку к моменту начала исследования не существовала единого мнения по поводу класса соединений, к которому следует отнести NbS_3 (I), мы проверили тестовые исследования 6 образцов NbS_3 с целью поиска возможных следов примесей фазы II или сверхструктуры соответствующей волне зарядовой плотности при температурах выше комнатной. Для фазы NbS_3 (II)

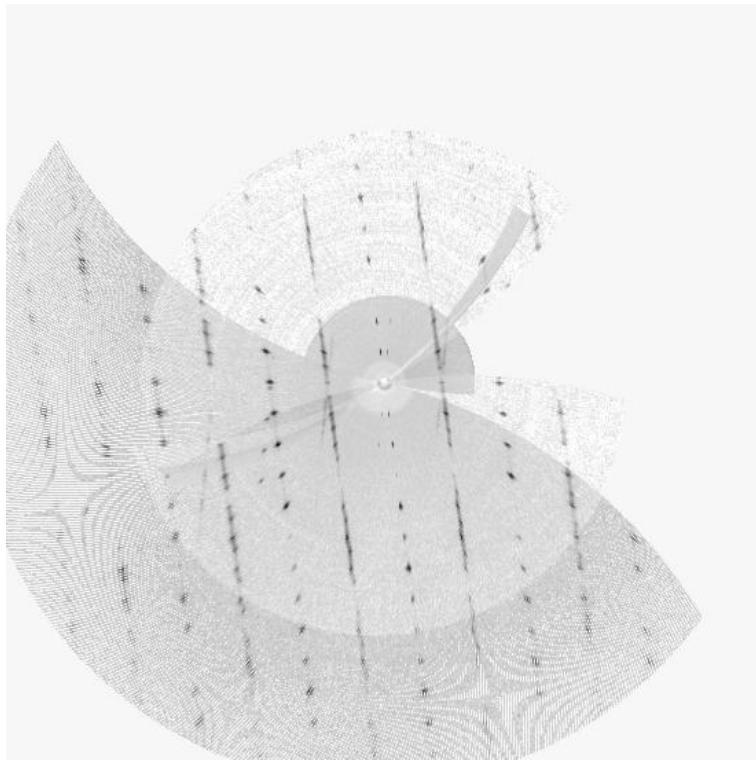


Рис. 4.20. Дифрактограмма образца bs6, плоскости дифракции $h0l$, $T = 375$ К

в дифракционной рентгенограмме наблюдаются признаки несоизмеримой с решеткой сверхструктуры — дублетная структура с волновым вектором, близким к $1/3$ обратной решетки [131], исчезающие при нагреве кристаллов до 350 К, как обнаружили Ванг и другие [102]. Исследование проводилось автором и Оливье Лено на диффрактометре kappaCCD фирмы Brucker в Институте Нееля в Гренобле под руководством Пьера Монсо. Для изготовления образца выбирался достаточно крупный кристалл фазы I с гладкой поверхностью и без видимых дефектов, который приклеивался быстросохнущим kleem типа БФ к стеклянной трубке диаметром $2\text{--}3$ мм снаружи или вставлялся внутрь капилляра, если образец был слишком тонкий. Ось наибольшей проводимости кристаллов NbS_3 практически совпадала с осью трубки, отличаясь лишь на несколько градусов. Трубочка вставлялась в гониометрический держатель так, чтобы конец кристалла отступал от края держателя примерно на 1 мм. Таким образом исследуемая длина образцов была примерно одинакова, ти-

личная длина кристаллов составляла около 2 мм, поперечные размеры варьировались от 5 мкм \times 30 мкм до 30 мкм. Изображения, получаемые на данном дифрактометре, представляют собой неискаженные изображения узлов обратной решетки, перпендикулярных выбранной оси вращения кристалла с держателем, например, при съемке вокруг произвольно выбранной оси d - плоскостей (hkn). Во время всех экспериментов образец находился в камере, через которую пропускался поток газообразного азота. Мы получили рентгенограммы при нескольких температурах - комнатной, 345! К, 375 К, 105 К.

Для фазы NbS_3 (II) в дифракционной рентгенограмме наблюдаются признаки несоизмеримой с решеткой сверхструктуры — дублетная структура с волновым вектором, близким к $1/3$ обратной решетки [131], исчезающие при нагреве кристаллов до 350 К, как обнаружил Ванг и другие [102].

Мы не обнаружили подобной структуры в рентгенограммах кристаллов фазы I, однако наблюдали чередующиеся диффузные отрезки(линии) в рентгенограммах зон ($h0l$) и ($1kl$), проходящие через решеточные рефлексы в обратном пространстве и параллельны направлению c^* в обратном пространстве. Эти диффузные линии соответствуют двумерным дефектам — дефектам упаковки, а именно, сдвигу на вектор $0.46a + c$ в плоскости, перпендикулярной оси c^* [105]. Связь между колоннами Nb-S в плоскостях очень слабая, и осуществляется за счет механизма Ван-дер-Ваальса. Похожие двумерные дефекты наблюдались и в II фазе NbS_3 [132], а также в новом квазиодномерном соединении с нелинейными ВАХ TiSe_3 [133]. При этом в середине диффузных отрезков наблюдались дополнительные рефлексы, для некоторых из кристаллов приводившие к удвоению периода вдоль направления c . Такое удвоение периода решетки может означать, что дефекты сдвига организованы в структуру, подобную доменной.

При повышении температуры выше 340 К мы обнаружили сдвиг дополн-

нительных рефлексов на величину порядка 10% от размеров элементарной ячейки вдоль оси b , с образованием "зигзагообразной структуры". Данные для 375 К представлены на рис. 4.20. При 340 К величина сдвига несколько меньше, но все еще заметна. Область температур 340-375 К близка к 350 К, при которых наблюдается увеличение проводимости и изменение наклона температурной активации для наших кристаллов— см.предыдущий раздел — и переход в металлическое состояние для кристаллов фазы (II) [102]. Таким образом, причина увеличения проводимости кристаллов $\text{NbS}_3(\text{I})$ может заключаться в структурном переходе квазидоменной структуры.

4.8. Выводы

1) Мы определили величину прямой оптической щели 2Δ в $\text{NbS}_3(\text{I})$ и изучили ее температурную зависимость; при 4.2 К 2Δ составляет 1.11 эВ, до 77 К практически не меняется, с дальнейшим повышением температуры до 210 К уменьшается до 0.8 эВ. Величина щели при 4.2 К хорошо согласуется с другими исследованиями, в том числе с теоретическими расчетами и подтверждает применимость метода для исследования пайерлсовской щели в квазидимерных соединениях с ВЗП.

2) Мы обнаружили внутрищелевые состояния, зависящие от электрического поля и дополнительной подсветки, близкие по своим свойствам к наблюдавшимся в $p\text{-TaS}_3$. Это пики фотопроводимости при энергиях 0.6 эВ и 0.9 эВ и спадающий экспоненциально хвост фотопроводимости при энергии фотонов меньше 2Δ . Пик 0.6 эВ расположен при энергии $\hbar\omega_0 \approx \Delta$ и появляется только при приложении к образцу электрического поля $E > E_{th}(T)$, что говорит о его солитонной природе.

Заключение

В проделанной экспериментальной работе изучались спектры фотопроводимости квазиодномерных соединений с волной зарядовой плотности p-TaS₃, K_{0.3}MoO₃ и квазиодномерного полупроводника NbS₃(I) в широком диапазоне температур, в зависимости от приложенного электрического поля и дополнительной подсветки. Целью работы являлось исследование спектра возбуждений квазиодномерных соединений с пайерлсовской щелью методом фотоэлектрической спектроскопии в области энергий вблизи края щели.

Основными задачами являлись:

- 1) Определение величины пайерлсовской щели в квазиодномерных соединениях с волной зарядовой плотности p-TaS₃ и K_{0.3}MoO₃ методом фотоэлектрической спектроскопии при температурах много меньше температуры перехода T_P
- 2) Поиск внутрищелевых состояний, в особенности, образующихся вследствие коллективных взаимодействий, в квазиодномерных проводниках p-TaS₃, K_{0.3}MoO₃ и квазиодномерного полупроводника NbS₃(I).

В работе были получены следующие результаты:

- 1) Величина прямой оптической щели в ромбическом TaS₃ при температурах ниже 40 К составляет от 0.2 до 0.25 эВ, в зависимости от качества образца, размытие щели в области описывается флюктуационной теорией [39].
- 2) Сигнал фотопроводимости в p-TaS₃ наблюдается начиная с энергий фотонов 0.15 ± 0.015 эВ, что близко к 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 [57]. При увеличении концентрации примесей номинально чистого образца на величину порядка $\delta n_0 \approx 10^{-4}$ ат.% наблюдается размытие края фотопроводимости на величину порядка 50 мэВ.

3) В номинально чистых образцах p-TaS₃ наблюдаются пики фотопроводимости, поляризованные в направлении наибольшей проводимости, амплитуда которых изменяется под действием 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 K_{0.3}MoO₃ 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); изучена ее температурная зависимость; при 4.2 К 2Δ составляет 1.11 эВ, до 77 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 [16] 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 $E > E_{th}(T)$.

Некоторые вопросы, возникшие в ходе исследований, остаются открытыми. Так, модель с модуляцией величины щели в импульсном пространстве хорошо описывает спектры всех трех изучавшихся соединений и позволяет идентифицировать наблюдавшиеся особенности спектров при энергиях $\hbar\omega > 2\Delta$ как особенностей Ван Хова. Это ставит вопрос об экспериментах, способных подтвердить модуляцию величины щели в импульсном, а следовательно, и в прямом пространстве для данных соединений и квазиодномерных проводников в целом. Физические причины модуляции величины щели связаны с разной скоростью Ферми электронов на разных цепочках, входящих в элементарную ячейку, и подтверждение этого факта позволило бы развить новые теоретические подходы к описанию исследовавшихся соединений. Вопрос о том, связаны ли наблюдаемая хорошая воспроизводимость спектров фотопроводимости $K_{0.3}MoO_3$ и $NbS_3(I)$ для разных образцов, а также большие значения параметров модуляции щели в поперечном направлении $\epsilon_1 \sim \Delta$ и $\epsilon_2 \sim \Delta$ с большей двумерностью структуры этих материалов по сравнению с TaS_3 также требует отдельного исследования.

Но, конечно, наиболее интересным является вопрос о происхождении внутрищелевых состояний в TaS_3 и $NbS_3(I)$, вклад в фотопроводимость от которых зависит от приложенного поля и дополнительной подсветки нелинейным образом. Пики при энергиях ближе к середине щели по своим свойствам близки к солитонным состояниям, наблюдавшимся в органических одномерных соединениях [46], пики на краю щели поднимают вопрос о существовании экситонных состояний в квазиодномерных неорганических проводниках с ВЗП и зарядовым упорядочением. Малая величина электрического поля, приводящая к изменениям соответствует большим расстояниям порядка длины когерентности амплитуды ВЗП. Идентификация наблюдавшихся пиков позволила бы сделать новый шаг в понимании квазиодномерных систем с волнами зарядовой плотности.

Я глубоко признательна своему научному руководителю Сергею Владимиrowичу Зайцеву-Зотову за возможность реализовать себя в области фундаментальной физики, за творческий подход к постановке задачи, ценную критику и дискуссии, внесшие определяющий вклад в мое развитие как научного сотрудника, и за поддержку на всех этапах работы.

Я благодарна Леониду Артуровичу Опенову и коллективу кафедры 38 сверхпроводимости и наноструктур МИФИ за поддержку интереса к физике конденсированного состояния и силы, вложенные в мое образование в этой области. Я признательна коллегам С. Г. Зыбцеву и В. Е. Минаковой за помощь в изготовлении образцов и ценные обсуждения, С. Н. Артеменко и В. Я. Покровскому за поддержку и ценные обсуждения, R. E. Thorne and F. Levy за предоставленные высококачественные кристаллы. Я благодарна всем коллегам, работа или обсуждение с которыми внесли непосредственный вклад в данную работу, лично Пьеру Монсо и сотрудникам института Neel в Гренобле а также Б. Якимову, Е. Дижуру, J. Marcus, O. Lenaud, K. Biljakovic, D. Dominko, D. Staresinic, D. Mihailovic, T. Mertelj, Виктору Кабанову, а особенно Наташе Кировой и Сергею Бразовскому за интерес к работе, ценные обсуждения, и предоставленные возможности поделиться своими результатами с сообществом.

Мне приятно поблагодарить своих друзей и коллег Д. Васильева, Н. Амбург, Я. Герасименко, Т. Криштоп и В. Криштоп и Я. Родионова а также А. Павлова за поддержку на всех этапах работы и ценные обсуждения. Я благодарна своим коллегам по лаборатории А. Одобеско, А. Дмитриеву, А. Майзлаху, И. Дюжикову и Н. Федорову за поддержку и превосходную творческую атмосферу в лаборатории. Я благодарна сотрудникам ИРЭ РАН и особенно О. Н. Дьячковой за помощь в решении организационных вопросов, связанных с защитой диссертации.

Литература

- [1] R. E. Peierls Quantum Theory of Solids // Oxford University, Oxford. — 1955. — P. 108.
- [2] M. Grioni et. al. Electronic Instability in a Zero-Gap Semiconductor: The Charge-Density Wave in (TaSe₄)₂I. // Phys. Rev. Lett. — 2013. — V. 110. — P. 236401.
- [3] L. P. Gor'kov and G. Grüner Charge density waves in solids // Modern Problems in Condensed Matter — 1989. — Vol.25.
- [4] Pierre Monceau Electronic crystals: an experimental overview // Advances in Physics. — 2012. — Vol.61.4 — P. 325-581
- [5] С. М. Рывкин Фотоэлектрические явления в полупроводниках // Издательство ФИЗМАТГИЗ, Москва. — 1963.
- [6] T.S. Moss, G.J. Burrel, B. Ells Semiconductor Opto-Electronics // Butterworth & Co (Publishing) Ltd. — 1973.
- [7] S. L. Herr, G. Minton, and J.W. Brill Bolometric measurement of the charge-density-wave gap in TaS₃ // Phys. Rev. B. — 1986. — V. 33 — P. 8851
- [8] С. А. Бразовский Электронные возбуждения в состоянии Пайерлса-Фрелиха // Письма в ЖЭТФ. — 1978. Т. 28, Вып.10. — С. 656-660.
- [9] S. Etemad, T. Mitani, M. Ozaki, T.C. Chung, A.J. Heeger and A.G. MacDiarmid Photoconductivity in polyacetylene. // Solid State Communications. — 1981. — Vol. 40 — P. 75-79.
- [10] Ogawa, N. and Shiraga, A. and Kondo, R. and Kagoshima, S. and Miyano, K. Photocontrol of Dynamic Phase Transition in the Charge-Density

Wave Material $K_{0.3}MoO_3$ // Phys. Rev. Lett. — 2001. — V.87, 25. — P. 256401-256403

- [11] С.В. Зайцев-Зотов, В.Е. Минакова Фотопроводимость и управляемые светом коллективные эффекты в пайерслсовском проводнике TaS_3 // Письма в ЖЭТФ. — 2004. — Т. 79. — С. 680.
- [12] G. Grüner Density Waves in Solids // Addison-Wesley — 1994.
- [13] N. P. Ong et al. Microwave and Hall Studies of TaS_3 and NbS_3 // Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1982. — V.81:1. — P. 41-47
- [14] A. Zettl, C.M. Jackson, A. Janossy, G. Grüner, A. Jakobsen and A.H. Thompson Charge density wave transition and nonlinear conductivity in NbS_3 // Sol. State Commun. — 1982. — V. 43. P. 345.
- [15] M. E. Itkis, F. Ya. Nad', S. V. Zaitsev-Zotov and F. Lévy Electrical and optical properties of quasi-one-dimensional conductor NbS_3 with two-fold commensurate superstructure // Solid state communication. — 1989. — V.71, 11. — P. 895-898
- [16] D. W. Bullett, Electronic structure and properties of NbS_3 and Nb_3S_4 // Journal of the solid state chemistry. — 1980. — V. 33. — P. 13-16
- [17] Z. Dai, C. G. Slough and R. V. Coleman Charge-density-wave modifications in $NbSe_3$ produced by Fe and Co doping // Phys. Rev. B. — 1992. — V 48. P. 9469.
- [18] Yu. I. Latyshev, P. Monceau, S. Brazovskii et al. Subgap collective tunneling and its staircase structure in charge density waves // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Mar. — Vol. 96. — P. 116402.

- [19] Degiorgi L., Grüner G. Pinned and bound collective-mode state in charge-density-wave condensates // Phys. Rev. B. — 1991. — Oct. — Vol. 44. — P. 7820-7827.
- [20] Nakahara, J., Taguchi, T., Araki, T., Ido, M. Effect of charge density waves on reflectance spectra of TaS₃ and NbSe₃ // Physical Society of Japan Journal — 1985 — Vol. 54 — P. 2741-2746
- [21] W.N Creager, P.L Richards, A Zettl Far infrared reflectance and conductivity of TaS₃: Completion of the AC response spectrum // Synthetic Metals. — 1991. — Vol. 43. — P. 3867-3870.
- [22] M. E. Itkis and F.Ya. Nad' Temperature dependent form of the peierls gap edge in quasi-one-dimensional conductors. // Synthetic Metals — 1989 — V. 29 — P. F421-F426
- [23] Comes, E. et al., Inelastic Neutron Scattering Study of the $2k_F$ Instability in K₂Pt(CN)₄Br_{0.30}· x D₂O (KCP) // Phys. Status Solidi B. — 1975. — V. 71 — P. 171–178.
- [24] Jixia Dai et al. Microscopic evidence for strong periodic lattice distortion in two-dimensional charge-density wave systems // Phys. Rev. B. — 2014. — V.89:16. — P. 165140
- [25] Sinchenko, A. A., Grigoriev, P. D., Lejay, P. and Monceau, P. Spontaneous Breaking of Isotropy Observed in the Electronic Transport of Rare-Earth Tritellurides // Phys. Rev. Lett. — 2014. — V. 112:3 — P. 036601
- [26] Z.-X. Shen et. al. Fermi surface evolution across multiple charge density wave transitions in ErTe₃ // Phys. Rev. B. — 2010. — V. 81 — P. 073102

- [27] С.В. Зайцев-Зотов, Размерные эффекты в квазиодномерных проводниках с волнной зарядовой плотности. // УФН. — 2004. — Т. 174. С. 585–608.
- [28] C. Schlenker Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors. // Springer Science aBusiness Media — 1996.
- [29] S. N. Artemenko Impurity-induced stabilization of Luttinger liquid in quasi-one-dimensional conductors // Письма в ЖЭТФ — 2004 — Т.79:6 — С. 335-339
- [30] T. Giamarchi Quantum Physics in One Dimension. // Clarendon Press, Oxford. — 2003.
- [31] K. C. Ung, S. Mazumdar, and D. Toussaint Metal-Insulator and Insulator-Insulator Transitions in the Quarter-Filled Band Organic Conductors. // Phys. Rev. Lett. — 1994. — V. 73:19 — P. 2603.
- [32] Baeriswyl D. and Maki K. Electron correlations in polyacetylene // Phys. Rev. B. — 1985. —V. 31:10. — P. 6633–6642
- [33] Kivelson, S. and Su, W.-P. and Schrieffer, J. R. and Heeger, A. J. Missing bond-charge repulsion in the extended Hubbard model: Effects in polyacetylene // Phys. Rev. Lett. — 1987. — V. 58:18 P. 1899–1902.
- [34] S. Kivelson and D. E. Heim Hubbard versus Peierls and the Su-Schrieffer-Heeger model of polyacetylene. // Phys. Rev. — B. 1982. — V. 26 P. 4278.
- [35] D. Moses, J. Wang, A.J. Heeger, N. Kirova, S. Brazovski Singlet Exciton Binding Energy in polyphenylene vinilene. // Proc. Natl. Acad. Sci. – 2001. — V. 98(24) — P. 13496.
- [36] F.Ya. Nad, M.E.Itkis Energy spectrum of excitations in quasi-one-dimensional conductors with a charge-density wave. // Journal of

Experimental and Theoretical Physics Letters. — 1996. — V. 63(4). — P. 262-266

- [37] М.Е. Иткис, Ф.Я. Надь Край фундаментального поглощения пайерлсовского диэлектрика орторомбического трисульфида тантала // Письма в ЖЭТФ. — 1984. — Т. 39 — С. 373.
- [38] S. L. Herr and J.W. Brill Enhanced bolometric response of TaS_3 in the non-Ohmic regime // Phys. Rev. B. — 1983. — V. 27. — P. 3916.
- [39] K. Kim, R.H. McKenzie and J.W. Wilkins Universal Subgap Optical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Peierls Systems // Phys. Rev. Lett. — 1993. — V. 71 — P. 4015–4018
- [40] R.H. McKenzie and J.W. Wilkins Effect of Lattice Zero-Point Motion on Electronic Properties of the Peierls-Fröhlich State. // Phys. Rev. Lett. — 1992. — V. 69. — P. 1085–1088.
- [41] M.J. Rice, S. Strässler Theory of the soft phonon mode and dielectric constant below the Peierls transition temperature. // Solid State Communications. — 1973. — V. 13:12. — P. 1931–1933.
- [42] P.A. Lee, T.M. Rice and P.W. Anderson Fluctuation Effects at a Peierls Transition. // Phys. Rev. Lett. — 1973. V. 31.7 — P. 462.
- [43] D. Mihailovic et.al. Coherent dynamics of macroscopic electronic order through a symmetry breaking transition. // Nature Physics. — 2010. — V. 6. — P. 681.
- [44] S. A. Brazovskil, I. E. Dzyaloshinski, and S. P. Obukhov. The effect of umklapp processes on the dynamics of the Peierls-Frohlich state. // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1976. — V. 72 — P. 1550-1558.

- [45] S. A. Brazovskii, N. N. Kirova Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymers. // JETP letters. — 1981. — V. 33. P. 4.
- [46] A. Heeger et. al. Solitons in conducting polymers. // Reviews of Modern Physics. — 1988. — V. 60:3. — P. 781-851.
- [47] Y. Suzumura Electronic density of states for Quasi-One-Dimensional Charge Density Waves. // Journal of Physical Society of Japan. — 1987. — V. 56:7 — P. 2494.
- [48] K. Yamaji Semimetallic SDW state in Quasi One-Dimensional Conductors. // J. Phys. Soc. Jpn. — 1982. — , V. 51. — P. 2787.
- [49] X. Huang and K. Maki Imperfect nesting and density of states in charge and spin density waves // Synth. Met. — 1991. — V. 41-43. — P. 3827.
- [50] H. R. Zeller et al. Fluctuations and order in a one-dimensional system. A spectroscopical study of the Peierls transition in $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3(H_2O)$. // Phys. Rev. B. — 1975. V. 12 — P. 219.
- [51] Serguei Brazovskii and Thomas Nattermann Pinning and sliding of driven elastic systems: from domain walls to charge density waves. // Advances in Physics. — 2004. — V. 53:2. — P. 177-252
- [52] D. M. Hoffman Conversion of cis-polyacetylene to trans-polyacetylene during doping. // Phys. Rev. B. — 1983. V. 27.2 — P. 1453.
- [53] S.A. Brazovskii Self-localized excitations in the Peierls-Fröhlich state. // Zh. Exp. Teor. Fiz. — 1980. — V. 78 — P. 677.
- [54] S. A. Brazovskii, S. I. Matveenko Pseudogaps in incommensurate charge density waves and one-dimensional semiconductors. // Journal of Experimental and Theoretical Physics. — 2003. — V. 96. — P. 555-563

- [55] S. Brazovskii, C. Brun, Z.-Z. Wang, and P. Monceau Scanning-Tunneling Microscope Imaging of Single-Electron Solitons in a Material with Incommensurate Charge-Density Waves. // Phys. Rev. Lett. — 2012. — V. 108. — P. 096801
- [56] S. E. Barnes and A. Zawadowski Theory of Josephson-Type Oscillations in a Moving Charge-Density Wave. // Phys. Rev. Lett. — 1983. — V. 51. — P. 1003
- [57] I. Tüttö and A. Zawadowski Quantum theory of local perturbation of the charge-density wave by an impurity: Friedel oscillations. // Phys. Rev. B. — 1985. V. 32 — P. 2449.
- [58] R. E. Thorne Effect of crystal-growth conditions on charge-density-wave pinning in NbSe_3 . // Phys. Rev. B. — 1992. V. 45 — P. 5804.
- [59] F. Lévy and H. Berger Single Crystals of Transition Metal Trichalcogenides. // Journal of Crystal Growth — 1983. — V. 61 p. 61–68
- [60] M. Grioni et. al. Recent ARPES experiments on quasi-1D bulk materials and artificial structures. // J. Phys.: Condens. Matter. — 2009. — V. 21 — P. 023201.
- [61] L. Perfetti et al. Spectroscopic Indications of Polaronic Carriers in the Quasi-One-Dimensional Conductor $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$. // Phys. Rev. B. — 2002. V. 66 — P. 075107.
- [62] X. Zhou et al. Charge-density wave and one-dimensional electronic spectra in blue bronze: Incoherent solitons and spin-charge separation. // Phys. Rev. B. — 2014. V. 89 — P. 201116

- [63] Ю. И. Латышев, Я. С. Савицкая, В. В. Фролов Эффект Холла при пайерловском переходе в TaS₃.// Письма в ЖЭТФ. — 1983. — Т.38. — С. 446.
- [64] S. N. Artemenko, V. Ya. Pokrovskii, and S. V. Zaitsev-Zotov Electron-hole balance and semiconductor properties of quasi-one-dimensional charge density-wave conductors. // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1996. — V. 110 — P. 1069-1080.
- [65] D. V. Borodin, S. V. Zaitsev-Zotov, and F. Ya. Nad' Coherence of a charge density wave and phase slip in small samples of a quasi-one-dimensional conductor TaS₃. //Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1987. — V. 93 — P. 1394-1409.
- [66] A. Zettl and G. Grüner Charge-density-wave transport in orthorhombic TaS₃. III. Narrow-band "noise". // Phys. Rev. B. — 1983. V. 28 — P. 2091
- [67] V. B. Preobrazhensky, A. N. Taldenkov, I. Ju. Kalnova The conductivity of orthorhombic TaS₃ under uniaxial strain .// Charge Density Waves in Solids, Lecture Notes in Physics. — 1985. — V. 217. — P. 357-360
- [68] Bjerkelund E. and Kjekshus A. On the Properties of TaS₃, TaSe₃ and TaTe₄. // Z. anorg. allg. Chem. — 1964. — V. 328 P. 235–242
- [69] C. Roucau et. al. Electron Diffraction and Resistivity of TaS₃. // Phys. stat. sol. (a) — 1980. — V. 68. P. 483.
- [70] J. Rouxel and C. Schlenker Structural Electronic Properties and Design of Quasi-One-Dimensional Inorganic Conductors. // L.P. Gor'kov and G. Grüner (Eds.) Charge Density Waves in Solids, Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Amsterdam. — 1989. V. 25— P. 15.

- [71] S. Sugai Effect of the charge-density-wave gap on the Raman spectra in orthorhombic TaS₃. // Phys. Rev. B. — 1984. — V. 29. — P. 953
- [72] James M. Corbett Transmission Electron Microscopy of CDW-Modulated Transition Metal Chalcogenides.// Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures. — 1999. — V. 22 —P. 121-151.
- [73] P. Darancet et.al. Three-dimensional metallic and two-dimensional insulating behavior in octahedral tantalum dichalcogenides. // Phys. Rev. B. — 2014. — V. 90. — P. 045134.
- [74] F. Jellinek The system Tantalum-Sulphur. // Journal of Less Common Metals. — 1962. — V. 4. P. 15
- [75] Иткис М. Е. Особенности энергетического спектра и электропроводность квазиодномерного проводника TaS₃ с волной зарядовой плотности: диссертация / Москва. 1989.
- [76] Field-induced discommensuration in charge density waves in o-TaS₃ / Katsuhiko Inagaki, Masakatsu Tsubota, Kazuki Higashiyama et al. // Journal of the Physical Society of Japan. — 2008. — Vol. 77, no. 9. — P. 093708.
- [77] J. Dumas, J.C. Lasjaunias, K. Biljakovic, M. Miljak, H. Berger, F. Levy EPR study of the low temperature charge density wave state of o-TaS₃ // Solid State Communications — 2004 —V. 132 — P.661–665.
- [78] В.Я. Покровский, С.Г. Зыбцев, М.В. Никитин, И.Г. Горлова, В.Ф. Насретдинова, С.В. Зайцев-Зотов. Высокочастотные, ‘квантовые’ и электромеханические эффекты в квазиодномерных кристаллах с волной зарядовой плотности. // Успехи физических наук. — 2013. — Т.183. С. 33.

- [79] A.W. Higgs and J.C. Gill Hysteresis in the electrical properties of orthorhombic tantalum trisulphide: Evidence for an incommensurate-commensurate charge-density wave transition? //Solid State Commun. — 1983 — V. 47 — P. 737.
- [80] Peierls transition in TaS₃ / T. Sambongi, K. Tsutsumi, Y. Shiozaki et al. // Solid State Communications. — 1977. — Vol. 22, no. 12. — P. 729 – 731.
- [81] Linear and nonlinear optical properties of one-dimensional mott insulators consisting of Nihalogen chain and CuO-chain compounds / M. Ono, K. Miura, A. Maeda et al. // Phys. Rev. B. — 2004. — Aug. — Vol. 70. — P. 085101.
- [82] 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. — Dec. — Vol. 97. — P. 266404.
- [83] G. Minton, and J.W. Brill Search for photoinduced absorption in charge-density-wave materials with non-half-filled bands // Phys. Rev. B. — 1992. — Apr. — Vol. 45. No.15 — P. 8256.
- [84] Fogle W., Perlstein J. H. Semiconductor-to-metal transition in the blue potassium molybdenum bronze, K_{0.30}MoO₃, example of a possible excitonic insulator // Phys. Rev. B. — 1972. — Aug. — Vol. 6. — P. 1402-1412.
- [85] The blue bronze K0:3MoO₃: A new one-dimensional conductor / G. Travaglini, P. Wachter, J. Marcus, C. Schlenker // Solid State Communications. — 1981. — Vol. 37, no. 7. — P. 599–603.
- [86] Claire Schlenker, Jean Dumas Charge density wave properties of

molybdenum bronzes.// Int.Journal of Modern Physics B. — 1993. — V. 7 — P. 4045.

- [87] M. Sato, H. Fujishita, S. Sato and S Hoshino Neutron inelastic scattering and x-ray structural study of the charge-density-wave state in $K_{0.3}MoO_3$. // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1985. — V. 18 — P. 2602-2614.
- [88] J. P. Pouget, S. Kagoshima, C. Schlenker and J. Marcus Evidence for a Peierls transition in the blue bronzes $K_{0.3}MoO_3$ and $Rb_{0.3}MoO_3$. // J. Physique - LETTRES. — 1983. — V. 44 — P. L-113-L-120
- [89] M. Hauser, B. Plapp, and G. Mozurkewich Thermal expansion associated with the charge-density wave in $K_{0.3}MoO_3$. // Phys. Rev. B. — 1991. V. 43 — P. 8105
- [90] J.P. Pouget, C. Noguera, A.H. Moudden and R. Moret Structural study of the charge-density-wave phase transition of the blue bronze : $K_{0.3}MoO_3$. // Journal de Physique. — 1985 V. 46 P. 1731.
- [91] Whangbo M. H., Schneemeyer L. F. Band electronic structure of the molybdenum blue bronze A0:30MoO₃ (A = K, Rb) // Inorganic Chemistry. — 1986. — Vol. 25, no. 14. — P. 2424-2429.
- [92] Mozos J.-L., Ordejón P., Canadell E. First-principles study of the blue bronze K0:30MoO₃ // Phys. Rev. B. — 2002. — Jun. — Vol. 65. — P. 233105.
- [93] Travaglini G., Morke I., Wachter P. CDW evidence in one-dimensional K0:30MoO₃ by means of raman scattering // Solid State Communications. — 1983. — Vol. 45, no. 3. — P. 289-292.

- [94] Veuillen J. Y., Cinti R. C., Nemeh E. A. K. Direct determination of fermi wave vector in the blue bronze by means of angle-resolved photoemission spectroscopy // EPL (Europhysics Letters). 1987. — Vol. 3, no. 3. — P. 355.
- [95] Angle-resolved photoemission study of K0:30MoO3 : direct observation of temperature dependent fermi surface across the peierls transition / H Ando, T Yokoya, K Ishizaka et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2005. — Vol. 17, no. 32. — P. 4935.
- [96] Dardel B. et al. Temperature dependence of the spectral function through the Peierls transition in quasi-one-dimensional compounds. // Europhysics Letters. — 1992. — V. 19 — P. 525
- [97] E. Sandre et al. Giant Molecules in Solid State Chemistry: Using Niobium Trisulfide as an Example // Journal of Chemical Education — 1991. — V. 68 N. 10 — P. 809
- [98] P. Sengupta et. al. Bond-order-wave phase and quantum phase transitions in the one-dimensional extended Hubbard model // Phys. Rev. B — 2002 — V. 65 — P. 155113
- [99] M.A. Lampert and P. Mark Current injection in solids // Academic Press, New York and London — 1970.
- [100] A. Zwick et al Correlation between $k = 0$ optical phonons in NbS3 and phonons in ZrS3 // Physica B+C — 1981— Vol.105 — P 361-365.
- [101] C. Sourisseau, R. Cavagnat, M. Fouassier and P. Maraval the electronic, vibrational and resonance raman spectra of the layered semlconducting NbS3 compound // Journal of Molecular Structure — 1990 — Vol. 219. P. 183-188

- [102] Z. Z. Wang, P. Monceau, H. Salva, C. Roucau, L. Guemas, and A. Meerschaut Charge-density-wave transport above room temperature in a polytype of NbS₃ // Phys. Rev. B — 1989 — V.40 — P.11589
- [103] S.G.Zybtsev, V.Ya.Pokrovskii, V.F. Nasretdinova and S.V. Zaitsev-Zotov Gigahertz-range synchronization at room temperature and other features of charge-density wave transport in the quasi-one-dimensional conductor NbS₃ // Applied Physics Letters — 2009 — vol. 94 —
- [104] K. R. Zhdanov et al Structural anisotropy and heat capacity of NbS₃ // Phys. Stat. Sol. (a) — 1984 — V. 83. — P. 147
- [105] T. Iwazumi et al. Stacking disorder in NbS₃ and ZrX₃ (X=S,Se) // Physica B+C — 1986 Vol. 143 — P. 255-257
- [106] П. Ю, М. Кардона Основы физики полупроводников Пер. с англ. И. И. Решиной. Под ред. Б. П. Захарчени. // М.: ФИЗМАТЛИТ — 2002.
- [107] E. Dizhur, M. Il'ina, and S. Zaitzev-Zotov Assumed Peierls transition in NbS₃ under pressure // Phys. Status Solidi B — 2009 — V. 246 No. 3 — P.— 500-503.
- [108] M. Izumi et. al. Superconducting Properties in Metallic Phase of NbS₃ // Molecular Crystals and Liquid Crystals — 1985 — Vol. 121 — P. 79.
- [109] M. E. Itkis and F. Ya. Nad' Energy band structure of the quasi-one-dimensional conductor NbS₃ // Synthetic Metals 1991 V. 41-43 P. 3969-3972
- [110] S.V. Zaitsev-Zotov, V.E. Minakova, V.F. Nasretdinova, S.G. Zybtsev Photoconduction in CDW conductors // Physica B — 2012 — V. 407 — P. 1868-1873.

- [111] S.V. Zaitsev-Zotov, V.E. Minakova, V.F. Nasretdinova Charge-density waves physics revealed by photoconduction // doi:10.1016/j.physb.2014.11.064, arXiv:1410.7002
- [112] S.V. Zaitsev-Zotov Transport properties of TaS₃ and NbSe₃ crystals of nanometer-scale transverse dimensions // Microelectronic Engineering — 2003 — Vol. 69 — P. 549-554
- [113] S.G. Zybtsev, V.Ya. Pokrovskii, V.F. Nasretdinova, S.V. Zaitsev-Zotov Growth, crystal structure and transport properties of quasi one-dimensional conductors NbS₃ // Physica B — 2012 — Vol. 407 — P. 1696-1699
- [114] Edward D. Palik Handbook of Optical Constants of Solids.// Academic Press. — 1991.
- [115] J.C. Gill Dislocations and the motion of weakly pinned charge-density waves: Experiments on niobium triselenide containing mobile indium impurities // Phys. Rev. B. — 1996. — V. 53 P. 15586.
- [116] Минакова Б. Е. Влияние света на проводимость квазиодномерного проводника с волнной зарядовой плотности ромбического TaS₃: диссертация / Москва. — 2013.
- [117] V.F. Nasretdinova, E.B. Yakimov, S.V. Zaitsev-Zotov Indium doping-induced change in the photoconduction spectra of o-TaS₃ // doi:10.1016/j.physb.2014.11.065, arXiv:1411.0253
- [118] Kogan S. M., Lifshits T. M. Photoelectric spectroscopy. A new method of analysis of impurities in semiconductors // Physica status solidi a — 1977 — v. 39 — p. 1

- [119] I.B. Altfedr, S.V. Zaitsev-Zotov Hexagonal phase with mosaic structure of charge-density waves observed by scanning tunneling microscopy at the surface of a NbSe_3 crystal. // Phys. Rev. B. — 1996. V. 54 — P. 7694.
- [120] J. S. Brooks et. al. Pressure effects on the electronic structure and low-temperature states in the α -(BEDT-TTF)₂MHg(SCN)₄ organic-conductor family (M=K, Rb, Tl, NH₄) // Phys. Rev. B — 1995 — Vol. 52 — P. 14457
- [121] S. N. Artemenko and A. F. Volkov Energy spectrum of Peierls semiconductors in the two-band model // Zh. Eksp. Teor. Fiz. — 1985 — V. 89 P. 1757-1764
- [122] Hidefumi Akiyama Review Article: One-dimensional excitons in GaAs quantum wires. // J. Phys.: Condens. Matter — 1998. —V. 10 — P. 3095–3139
- [123] Насретдинова В.Ф., Зайцев-Зотов С.В. Зависящая от электрического поля энергетическая структура квазиодномерного проводника p-TaS₃. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 2009. - Т.89. - №10. - С. 607.
- [124] Observation of fano resonance in heavily doped p-type silicon at room temperature / A. W. Simonian, A. B. Sproul, Z. Shi, E. Gauja // Phys. Rev. B. — 1995. — Aug. — Vol. 52. — P. 5672-5674.
- [125] Филипс Дж. Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения // Мир, Москва. — 1968 .
- [126] N.Kirova, S.Brazovskii Optical and electrooptical absorption in conducting polymers // Thin Solid Films — 2002 — V.403-404 — P. 419-424.

- [127] Н.С. Аверкиев, Д.А. Зайцев, Г.М. Савченко, Р.П. Сейсян "Экситонная" фотопроводимость кристаллов GaAs // Физика и техника полупроводников — 2014 — том 48 — вып. 10
- [128] M. E. Itkis et al. Metal-one-dimensional Peierls semiconductor interface phenomena // J. Phys.: Condens. Matter —1993 — V. 5 P. 4631
- [129] A. Hessel and A. A. Oliner A New Theory of Wood's Anomalies on Optical Gratings // Applied Optics — 1965 — Vol. 4 — Issue 10 — P. 1275-1297
- [130] Артеменко С. Н. К теории высокочастотных свойств квазиодномерных проводников // Физика низких температур. — 1988. — Том 14, Выпуск 5 — С. 528-531
- [131] Peierls distortion, chain polytypism, and dislocation coupling in NbS₃ / T. Cornelissen, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx // physica status solidi (a). — 1978. — Vol. 48, no. 1. — P. K5-K9.
- [132] Prodan et al An approach to the structure of incommensurately modulated NbS₃ type II // J. Phys.C: Solid State Phys — 1998 — Vol. 21 — p. 4171
- [133] I.G. Gorlova et al. Nonlinear conductivity of quasi-one-dimensional layered compound TiS₃ // Physica B — 2012 — V. 407 — P. 1707-1710.