

Фотопроводимость и управляемые светом коллективные эффекты в пайерслсовском проводнике TaS₃

С. В. Зайцев-Зотов¹⁾, В. Е. Минакова

Институт радиотехники и электроники РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 апреля 2004 г.

Обнаружено, что освещение тонких кристаллов квазиодномерного проводника с волной зарядовой плотности TaS₃ приводит к значительным изменениям линейной (G) и нелинейной проводимости. Увеличение G сопровождается подавлением нелинейной проводимости, ростом порогового поля E_T , возникновением переключений и гистерезиса в нелинейной проводимости. Эффекты, наблюдающиеся в нелинейной проводимости, связываются с уменьшением модуля упругости волны зарядовой плотности при освещении, что приводит, в частности, к возникновению зависимости $E_T \propto G^{1/3}$, ожидаемой для случая одномерного пиннинга.

PACS: 72.15.Nj, 72.40.+w

Квазиодномерные проводники (квази-1D) с волной зарядовой плотности (ВЗП) являются одной из наиболее интересных физических систем с коллективным переносом тока [1]. Взаимодействие между электронами, сконденсированными в ВЗП, вносит определяющий вклад в упругие свойства электронного кристалла – ВЗП. Упругие свойства ВЗП определяют такие характеристики квази-1D проводников, как величина порогового поля начала скольжения ВЗП E_T , длина фазовой корреляции, диэлектрическая проницаемость и т.д. В свою очередь, упругие свойства ВЗП зависят от квазичастиц (электронов и дырок), термически возбуждаемых через пайерслсовскую щель в энергетическом спектре и экранирующих электрические поля, возникающие при деформации ВЗП. Таким образом, изменение концентрации квазичастиц (или полной концентрации носителей) может послужить инструментом, позволяющим управлять свойствами квази-1D проводников с ВЗП. Попытка воздействовать на полную концентрацию носителей тока с помощью эффекта поля была предпринята в работе [2]. В частности, было обнаружено, что изменение полной концентрации носителей тока всего на 1% с помощью приложения поперечного электрического поля приводит к 40%-ному изменению порогового поля. Другим хорошо известным способом изменения концентрации носителей тока является возбуждение неравновесных носителей тока светом. Например, при освещении полупроводников концентрация носителей тока может возрастать на порядки. Эти изменения легко регистрируются по изменению проводимости (фотопроводимость). Фо-

топроводимость является одним из наиболее плодотворных методов изучения деталей энергетической структуры, времен рекомбинации носителей тока и других параметров полупроводников. Подобие ряда физических свойств квази-1D проводников с ВЗП и полупроводников, возникающее благодаря наличию энергетической щели в плотности состояний, хорошо известно [3].

Ряд экспериментальных попыток поиска фотопроводимости в материалах с ВЗП [4–7] привел к противоречивым результатам. В работе [4,5] никакой заметной фотопроводимости в TaS₃ обнаружено не было. Однако был обнаружен болометрический отклик, который использовался для детального изучения энергетической структуры TaS₃. Кроме того, было обнаружено усиление болометрического отклика в области нелинейной проводимости [4]. В работе [6] в голубой бронзе K_{0.3}MoO₃ было обнаружено вызванное светом увеличение проводимости ВЗП. При этом ни о каких вызванных светом изменениях линейной проводимости и порогового поля не сообщалось. Было показано, что красная граница эффекта соответствует величине пайерслсовской щели. Явление связывалось с инициированием депиннинга ВЗП оптически-возбужденными электронами. В работе [7] сообщалось о наблюдении вызванного светом изменения перехода от скольжения ВЗП к крипу в K_{0.3}MoO₃: было обнаружено, что освещение светом увеличивает как E_T , так и скорость крипа ВЗП. Эффект был приписан локальному разрушению ВЗП, которое приводит к фотоиндуцированному проскальзыванию фазы ВЗП и ее перераспределению. О наблюдении изменений линейной проводимости не сообщалось. Таким образом, несмотря на некоторое подобие между

¹⁾e-mail: SerZZ@cplire.ru

квази-1D проводниками с ВЗП и полупроводниками, никакого фотоотклика в области линейной проводимости не было найдено на протяжении более 25 лет изучения материалов с ВЗП. Следует отметить, что такое отсутствие фотопроводимости согласовывалось с теориями, в которых обосновывалось чрезвычайно малое время жизни квазичастиц, порядка 10^{-12} с [8]. И действительно, измерения методами фемтосекундной спектроскопии, выполненные на $K_{0.3}MoO_3$, показали, что время рекомбинации электрон-дырочных пар находится в субпикосекундном диапазоне [9]. С этой точки зрения, квазичастицы (электроны и дырки) являются плохо определенными объектами, а отсутствие фотопроводимости рассматривается как характерная особенность квази-1D проводников с ВЗП. Таким образом, вопрос о существовании фотопроводимости весьма существен для физики квази-1D проводников с ВЗП.

В настоящей работе мы показываем, что фотопроводимость в квази-1D проводнике TaS_3 может напрямую наблюдаться в низкочастотных измерениях проводимости. В частности, при освещении линейная проводимость может быть увеличена на порядок величины. Возникающие при этом изменения нелинейной проводимости также весьма велики и проявляются в существенном росте порогового поля, подавлении нелинейной проводимости около E_T и появлении переключений. Мы также показываем, что увеличение E_T может быть целиком описано как следствие вызванного освещением уменьшения модуля упругости ВЗП. Никаких экзотических предположений относительно вызванного светом проскальзывания фазы ВЗП [7] или депиннинга ВЗП [6] не требуется. Более того, наши результаты свидетельствуют об обратном – о подавлении коллективной проводимости при освещении.

Ромбический TaS_3 является типичным пайерлсовским проводником. В этом материале образование ВЗП происходит при $T_p = 220$ К и сопровождается полной диэлектризацией электронного спектра. Все пять изученных образцов (полученных расщеплением высококачественных кристаллов) с площадями поперечного сечения $0.002 \leq s \leq 0.15$ $\mu\text{м}^2$ продемонстрировали качественно подобное поведение. Такие тонкие образцы были выбраны для того, чтобы увеличить относительный вклад освещенной области [10]. В наших образцах фотопроводимость развивалась во всем поперечнике, а не только в поверхностном слое, как в работах [4–7]. Использование тонких образцов позволяет радикально уменьшить эффекты нагрева за счет исключительно хорошего теплового контакта с сапфировой подложкой. Кроме того, уве-

личение потенциального рельефа, возникающее из-за размерных эффектов [11], приводит к значительному увеличению фотопроводимости благодаря пространственному разделению электронов и дырок, рождаемых при освещении. Контакты были изготовлены холодной пайкой индием, измерения проводились в двухконтактной конфигурации. Для освещения образца использовался ИК светодиод, обеспечивавший интенсивность света на образце (10^{-6} – 1) $\text{Вт}/\text{см}^2$ и работающий на длине волны $\lambda = 0.94$ $\mu\text{м}$. Таким образом, энергия фотонов была выше оптической ширины пайерсловской щели, равной 125 мэВ [5].

На рис.1 показан набор температурных зависимостей проводимости $G(T, W)$ наиболее толстого образца TaS_3 при различных интенсивностях стациона-

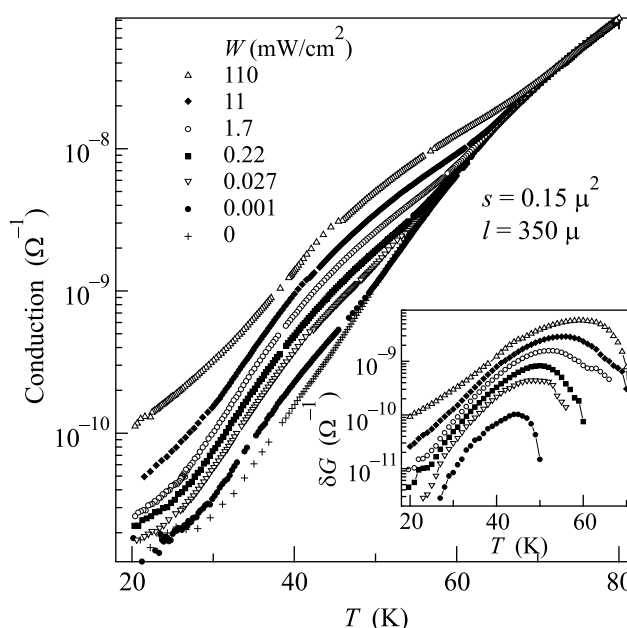


Рис.1. Температурные зависимости проводимости G при различных уровнях стационарной интенсивности света W . На вставке показаны соответствующие температурные зависимости фотопроводимости, $\delta G = G(T, W) - G(T, 0)$. Все кривые были измерены при охлаждении для исключения эффектов, связанных с гистерезисом проводимости

нного освещения W . Заметное отклонение от темновых кривых наблюдается при $T < 70$ К. На вставке показан соответствующий набор величин фотопроводимости, $\delta G = G(T, W) - G(T, 0)$. Положение максимума зависимости $\delta G(T)$ изменяется с W в диапазоне 45–60 К. Для более тонких образцов отклонение начинается при несколько более высоких температурах. Так, например, для самого тонкого образца с $s = 0.002$ $\mu\text{м}^2$ при $T = 100$ К $\delta G/G \sim 0.01\%$. Максимум

$\delta G(T)$ при $W = 110 \text{ мВт/см}^2$ находится при $T = 65 \text{ К}$. Зная значение $\delta G/G$ при $T = 100 \text{ К}$, можно оценить верхнюю границу вызванного светом нагрева весьма малой величиной $(\delta G/G)/(dG/dT) \sim 1 \text{ мК}$, что является следствием исключительно хорошего теплового контакта между образцом и подложкой. Все приведенные ниже результаты относятся к этому наиболее тонкому образцу с длиной $l = 340 \text{ мкм}$ и сопротивлением при комнатной температуре $R_{300} = 430 \text{ кОм}$.

Зависимость величины фотопроводимости δG от интенсивности света W изучалась двумя методами. В температурном диапазоне $27\text{--}95 \text{ К}$ регистрировалась проводимость образцов, измеряемая на переменном токе на частоте $f = 4.5 \text{ Гц}$, как функция интенсивности W стационарного освещения. Такая низкая частота была выбрана из-за необходимости измерять очень малую проводимость. При температуре $T > 90 \text{ К}$ отношение $\delta G/G$ становилось слишком малым и было сопоставимо с вкладом флуктуаций температуры. Поэтому для повышения качества измерений при $T = 81\text{--}100 \text{ К}$ использовался метод двойной модуляции. А именно, измерялась модуляция проводимости на переменном токе частотой $f = 335 \text{ Гц}$, возникающая при освещении, которое модулировалось на частоте $f_{ch} = 4.5 \text{ Гц}$. Результаты показаны на рис.2. Зависимости могут быть аппроксими-

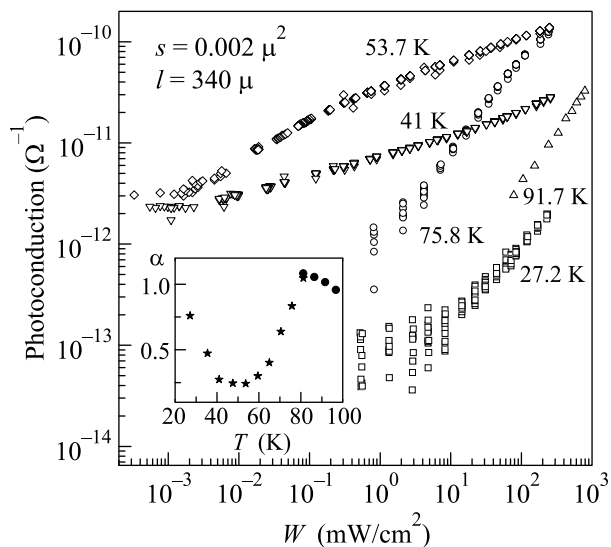


Рис.2. Зависимости фотопроводимости δG от интенсивности света W при различных температурах. Вставка показывает температурную зависимость показателя степени $\alpha = d \ln \delta I / d \ln W$ (различные значки соответствуют различным методам измерения, см. текст)

рованы степенным законом $\delta I = W^\alpha$, где фототок $\delta I = \delta G V$. Зависимости сильно нелинейны в середине температурного диапазона ($\alpha < 1$) и приближают-

ся к линейным ($\alpha \approx 1$) на его концах. Температурная зависимость показателя степени α , определяемая как $\alpha = d \ln \delta I / d \ln W$ при $W > 10 \text{ мВт/см}^2$, показана на вставке к рис.2. Эта зависимость имеет заметный минимум при $T = 50 \text{ К}$, при котором изменение интенсивности света на 4 порядка приводит к увеличению линейной проводимости всего лишь на один порядок величины.

При достаточно низких температурах вызванные светом изменения проводимости становятся столь велики, что они отчетливо видны на вольт-амперных характеристиках (ВАХ). На рис.3 показана эволюция ВАХ (построенных как зависимость $G = I/V$ от V),

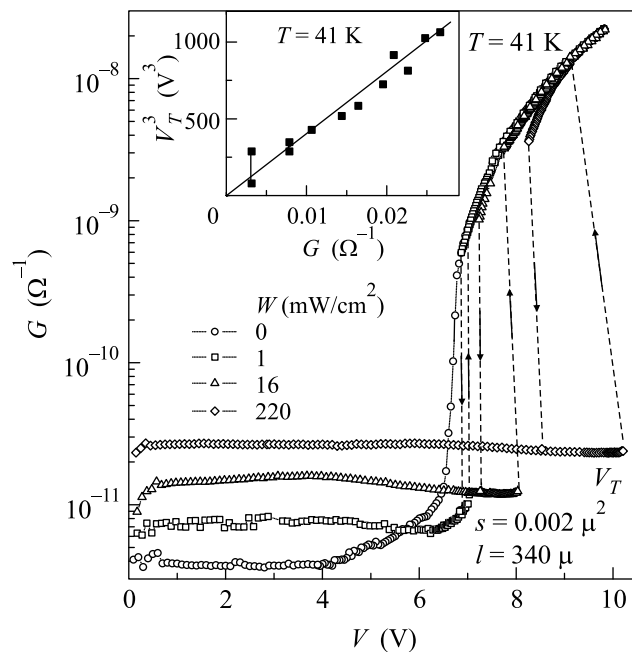


Рис.3. Зависимости проводимости $G = I/V$ от напряжения на образце V при различных уровнях стационарного освещения W . Стрелками указано направление изменения тока. На вставке показана зависимость V_T^3 от линейной проводимости G (измерена при напряжении на образце 100 мВ) при различных уровнях освещения. Вертикальные линии соответствуют неопределенности в определении V_T при $W = 0$ и $W = 1 \text{ мВт/см}^2$

вызываемая освещением, при $T = 41 \text{ К}$. Темновые зависимости $G(V)$ имеют обычную форму: в малых полях наблюдается участок линейной проводимости, затем область крипа (слабая нелинейность) и область скольжения ВЗП (сильная нелинейность). Кривые имеют плавный характер без переключений и гистерезиса. При освещении образца форма кривых $G(V)$ существенно изменяется как в области линейной, так и в области нелинейной проводимости. Видно, что освещение приводит к: 1) возрастанию линейной про-

водимости вплоть до 10 раз, 2) уменьшению проводимости при росте напряжения в области крипа, 3) возрастанию порогового поля начала скольжения ВЗП на 60% и уменьшению нелинейной проводимости вблизи V_T , 4) появлению режима переключения (необычного для TaS₃), сопровождающегося гистерезисом на ВАХ [12]. Рост порогового поля и появление переключений при освещении светом также наблюдалось в K_{0.3}MoO₃ [7].

На рис.4 показана температурная эволюция зависимостей $G(V)$, измеренных в темноте и при стационарной подсветке

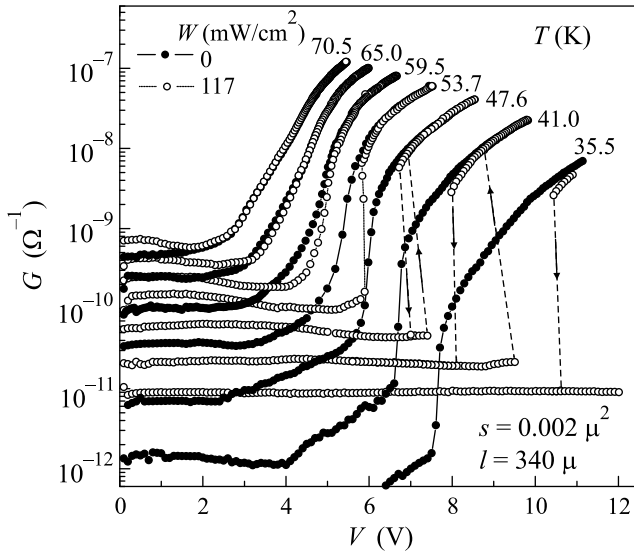


Рис.4. Зависимости проводимости G от напряжения на образце V при различных температурах. Черные кружки соответствуют темновым измерениям, светлые — стационарной подсветке

нарном освещении ($W = 117 \text{ мВт/см}^2$). При температурах выше 65 К (отвечающей максимальной величине фотопроводимости для данного образца) изменения в форме $G(V)$ видны лишь в линейной проводимости и области крипа ВЗП. С уменьшением температуры зависимость $G(V)$, измеренная при освещении, начинает заметно отклоняться от темновой также и в области скольжения ВЗП. Переход к режиму скольжения становится более резким, появляются переключения и возникает петля гистерезиса.

Следует отметить, что все кривые $G(V)$, полученные при освещении, совпадают с темновыми в области высоких электрических полей $E \gg E_T$. Это свидетельствует о том, что: 1) относительное изменение нелинейной проводимости при освещении много меньше изменения линейной проводимости, 2) нагрев при освещении действительно мал (нагрев приводил

бы к росту проводимости, а также к уменьшению порогового поля).

Полученные результаты позволяют оценить время рекомбинации τ фотоносителей в TaS₃. Концентрация фотоносителей Δn определяется балансом между скоростью их генерации $kaLn_{ph}(1 - e^{-\beta b})$ и релаксации $abL\Delta n/\tau$ (считаем, что $\Delta n \ll n$), где k — квантовая эффективность фотогенерации, n_{ph} — количество падающих фотонов в единицу времени на единичную площадь в единицу времени, β — коэффициент поглощения света, а a , b и L соответственно ширина, толщина и длина образца. Тогда для $\beta b \ll 1$ получаем $\tau = \Delta n/k\beta n_{ph}$. При $T = 100 \text{ К}$ $\Delta n(\propto \delta G) \propto n_{ph}(\propto W)$, то есть τ не зависит от интенсивности света W . Как упоминалось выше, для данного образца $\delta G/G \sim 0.01\%$ при $T = 100 \text{ К}$. Так как $\Delta n/n(T) = \delta G/G(T)$, $n_{100} \approx 10^{-3}n_{300}$, $n_{300} \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, то $\Delta n \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Величина k неизвестна. Полагая $k = 1$ и $1/\beta = 0.3 \text{ мкм}$ [10], для $W = 110 \text{ мВт/см}^2$ получаем $\tau_{100} \approx 10^{-10} \text{ с}$. Более того, эта величина становится примерно на два порядка больше при 65 К при той же интенсивности освещения. Это время существенно меньше типичных времен рекомбинации фотоносителей в чистых полупроводниках, что объясняет, почему фотопроводимость в квази-1D проводниках не могли измерить в течение долгих лет. В то же время, τ в тонких кристаллах TaS₃ на порядки величины больше $\tau \approx 5 \cdot 10^{-13} \text{ с}$, измеренного оптическими методами в голубой бронзе при такой же температуре [9]. Возможные физические механизмы, обеспечивающие возрастание фотопроводимости в тонких образцах TaS₃, будут рассмотрены далее.

В температурном интервале $30 \text{ К} < T < 70 \text{ К}$ наблюдается сильно нелинейное соотношение между интенсивностью света и величиной фотопроводимости (вставка к рис.2), причем фотопроводимость достигает своего максимума (см. вставку к рис.1). Это означает, что в этом температурном диапазоне время рекомбинации фотоносителей: 1) зависит от их концентрации, 2) существенно больше, чем вне этого диапазона температур. Такое поведение присуще так называемой замороженной (задержанной) фотопроводимости, хорошо известной для некоторых неоднородных полупроводников [13]. В нашем случае барьеры для рекомбинации возникают благодаря потенциальному рельефу, создаваемому запиннированной ВЗП. Характерный масштаб потенциального рельефа может быть оценен из соотношения $\delta\zeta \sim E_T L_{||}$, где $L_{||}$ — длина фазовой корреляции ВЗП. При высоких температурах E_T уменьшается (см. рис.4), что приводит к $\delta\zeta \ll T$. В результате, барьеры для ре-

комбинации перестают играть роль, рекомбинация ускоряется и ее скорость перестает зависеть от интенсивности света. При охлаждении пороговое поле быстро возрастает и возникает ситуация, при которой $\delta\zeta \sim \Delta$. В этом случае можно ожидать возникновения дислокаций ВЗП и появления новых каналов рекомбинации фотоносителей. Это может объяснить спад фотопроводимости в области низких температур (см. вставку к рис.1). Кроме того, так как E_T зависит от освещения, то и сам потенциальный рельеф оказывается зависящим от концентрации фотоносителей. Взяв $L_{\parallel} = 1-10$ мкм [11] и $E_T \approx 30$ мВ/мкм для $T = 41$ К при $W = 220$ мВт/см² (см. рис.3), получаем $\delta\zeta \simeq 300-3000$ К $\gg T$, что сопоставимо с величиной пайерлсовской щели в TaS₃ (1700 К). Ясно, что такие барьеры должны заметно сказываться на скорости рекомбинации. Так как из-за размерного эффекта [11] E_T тонких образцов на порядки величины больше, чем в образцах обычных размеров, то именно тонкие образцы оказываются предпочтительными для наблюдения фотопроводимости.

Другая интересная особенность освещенных образцов, которая видна на рис.3, – появление участка ВАХ, на котором при увеличении электрического поля в области крипа ВЗП, то есть при $E \lesssim E_T$, проводимость уменьшается. С формальной точки зрения, это поведение соответствует отрицательному вкладу ВЗП в области крипа в проводимость освещаемого образца. Мы полагаем, однако, что это уменьшение проводимости возникает или из-за уменьшения концентрации фотоносителей при крипе, или из-за появления (или исчезновения) возможного дополнительного вклада в проводимость, возникающего вследствие изменения конфигурации ВЗП при изменении концентрации носителей тока (конфигурационная фотопроводимость). Заметим, что уменьшение концентрации фотоносителей соответствует увеличению скорости рекомбинации из-за возникновения временной эволюции потенциального рельефа ВЗП в области крипа. Отметим также, что Огава и др. [7] связали рост проводимости при $E \lesssim E_T$ при освещении с увеличением скорости крипа, то есть с противоположным эффектом.

Вызванный освещением рост концентрации носителей тока должен влиять на все статические и динамические свойства ВЗП из-за изменения условий экранирования её деформаций. В частности, можно ожидать изменения величины волнового вектора ВЗП, появления метастабильных состояний и изменения скорости их релаксации, изменения величины E_T , низкочастотной диэлектрической проницаемости ($\epsilon \propto 1/E_T$ [1]), кинетических коэффициентов ВЗП

и т.п. Изложенные в этой работе результаты позволяют проверить соотношения между концентрацией носителей тока, коэффициентом упругости ВЗП и E_T . Так как поперечные размеры изучавшихся образцов меньше длины фазовой корреляции ВЗП в поперечном направлении, то пиннинг ВЗП можно считать одномерным [11]. В этом случае $E_T \approx (n_i w / K_{\parallel})^{1/3}$, где n_i – концентрация примесей, w – потенциал пиннинга и K_{\parallel} – модуль упругости ВЗП [1, 11]. Так как $K_{\parallel} \propto 1/n$ [14], то $E_T \propto n^{1/3}$. На рис.3 (вставка) показана зависимость V_T^3 от G . Эта зависимость действительно близка к линейной.

Хорошо известно, что диссипация энергии при скольжении ВЗП обеспечивается потоками квазичастиц, принимающих участие в экранировании зависящей от времени деформации ВЗП. Таким образом, следует ожидать, что вызванный освещением рост концентрации носителей тока будет увеличивать проводимость ВЗП. Тем не менее, никакого заметного изменения нелинейной проводимости при $E \gg E_T$ не наблюдается. Мы можем заключить, что концентрация фотоносителей уменьшается при увеличении скорости ВЗП. Заметное уменьшение фотопроводимости начинается уже в области крипа ВЗП (рис.3).

Происхождение переключения на ВАХ является темой широкой дискуссии [15]. Режим переключений наблюдается в NbSe₃, в котором диэлектризация электронного спектра, сопровождающая образование ВЗП, не является полной, что приводит к сохранению некоторого количества свободных носителей во всем температурном диапазоне. Наши результаты доказывают, что происхождение эффекта переключения связано с наличием избыточного количества носителей тока в квазиодномерном проводнике вне зависимости от их происхождения – остаточных электронов, как в NbSe₃, или возбужденных светом, как в TaS₃ (настоящая работа), или в K_{0.3}MoO₃ [7].

Таким образом, было обнаружено, что освещение светом тонких кристаллов квазиодномерного проводника TaS₃ приводит к изменению практически всех его электрофизических свойств. А именно, в освещенных образцах мы наблюдали:

- 1) существенный рост линейной проводимости;
- 2) сильную немонотонную температурную зависимость фотопроводимости;
- 3) сильно нелинейную зависимость фотопроводимости от интенсивности света;
- 4) уменьшение проводимости с ростом напряжения в области крипа ВЗП;
- 5) рост порогового поля и подавление нелинейной проводимости вблизи E_T ;

6) пренебрежимо малое влияние на нелинейную проводимость при $V \geq V_T$;

7) возникновение переключений на ВАХ.

Наблюдение фотоотклика в линейной проводимости является решающим фактором для понимания эффектов, происходящих в области нелинейной проводимости. Фотопроводимость квази-1D проводников представляет собой значительно более сложное явление, чем фотопроводимость обычных полупроводников из-за наличия сильной взаимосвязи между квазичастицами и ВЗП. Возможность контролируемого изменения квазичастичной проводимости открывает широкие перспективы для исследований различных статических и динамических свойств квазиодномерных проводников с ВЗП.

Авторы благодарны С. Н. Артёменко и В. Я. Покровскому за полезные обсуждения, Р. Е. Торну (R. E. Thorne) за предоставление высококачественных кристаллов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект # 04-02-16509), программой Президиума РАН, NWO, CRDF (RP2-2563-MO-03), INTAS-01-0474.

1. G. Grüner, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988); P. Monceau, in: *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Conductors*, Part 2, Ed. P. Monceau, Dordrecht: D. Reidel Publ. Comp., 1985.

2. T. L. Adelman, S. V. Zaitsev-Zotov, and R. E. Thorne, Phys. Rev. Lett. **74**, 5264 (1995).
 3. С. Н. Артеменко, В. Я. Покровский, С. В. Зайцев-Зотов, ЖЭТФ **110**, 1069 (1996).
 4. J. W. Brill, S. L. Herr, Phys. Rev. **B27**, 3916 (1983).
 5. М. Е. Иткис, Ф. Я. Надь, Письма в ЖЭТФ **39**, 373 (1984).
 6. R. Gaál, S. Donovan, Zs. Sörlei, and G. Mihály, Phys. Rev. Lett. **69**, 1244 (1992).
 7. N. Ogawa, A. Shiraga, R. Kondo et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 256401 (2001).
 8. С. А. Бразовский, ЖЭТФ **78**, 677 (1980).
 9. J. Demsar, K. Biljakovic, and D. Mihailovic, Phys. Rev. Lett. **83**, 800 (1999).
 10. Глубина проникновения света в TaS_3 порядка 0.1–1 мкм (М. Е. Иткис, частное сообщение).
 11. С. В. Зайцев-Зотов, УФН **174**, 585 (2004).
 12. Измерения ВАХ проводились в режиме заданного напряжения с нагрузочным сопротивлением 10 МОм. В результате скачки напряжения оказываются неvertикальными при больших токах.
 13. Б. А. Волков, Л. И. Рябова, Д. Р. Хохлов, УФН **172**, 857 (2002).
 14. С. Н. Артеменко, А. Н. Круглов, ЖЭТФ **83**, 1134 (1982).
 15. T. L. Adelman, J. McCarten, M. P. Maher et al., Phys. Rev. **B47**, 4033 (1993).