

Зависящая от электрического поля энергетическая структура квазиодномерного проводника p -TaS₃

В. Ф. Насретдинова¹⁾, С. В. Зайцев-Зотов

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 125009 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 апреля 2009 г.

С помощью исследования спектральной зависимости фотопроводимости изучена энергетическая структура пайерлсовской щели в ромбическом TaS₃. Наблюдаются край пайерлсовской щели, а также энергетические состояния внутри щели. Амплитуда пиков фотопроводимости, соответствующих состояниям внутри щели, зависит как от температуры, так и от электрического поля. Уже в поле порядка 1–10 В/см происходит перераспределение интенсивности между различными пиками. Малая величина электрического поля, приводящего к изменениям в спектре, свидетельствует о коллективном механизме возникновения энергетических состояний.

PACS: 71.45.Lg, 71.55.-i, 72.40.+w

Нестабильность электрон-фононной системы квазиодномерного металла по отношению к возмущениям с волновым вектором $Q = 2k_F$, где k_F – квазимпульс электронов на уровне Ферми, приводит к образованию волны зарядовой плотности (ВЗП) и открытию пайерлсовской щели в спектре одночастичных возбуждений при температурах ниже температуры пайерлсовского перехода T_P [1]. Величину пайерлсовской щели можно косвенно определить по энергии активации температурных зависимостей проводимости и коэффициента Холла, а также более непосредственно, из измерений туннельной проводимости или оптическими методами.

Взаимодействие ВЗП обуславливает пиннинг ВЗП; пиннинг играет основную роль в явлениях, связанных с нелинейным коллективным транспортом в квазиодномерных проводниках. Примеси также воздействуют на спектр энергетических состояний электронов. Влияние примесей на электронные состояния было теоретически рассмотрено Тутто и Завадовским [2], которые показали, что заряженная примесь порождает пару электронных уровней вблизи краев щели, причем положение уровней зависит от амплитуды обратного рассеяния и фазы ВЗП на примеси. Насколько нам известно, до сих пор внутрищелевые состояния, связанные с примесями, в квазиодномерных проводниках обнаружены не были.

Ромбический TaS₃ (o -TaS₃) является типичным и хорошо изученным квазиодномерным проводником [1] и имеет $T_P = 220$ К. Тем не менее, 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) [3] до 800–850 К ($2\Delta = 0.14$ эВ) [1], в то время как энергия активации постоянной Холла соответствует величине $\Delta = 1000$ К ($2\Delta = 0.17$ эВ) [4]. 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 [5, 6]. При исследовании туннельной проводимости мезоструктур при температурах 100 К $< T < T_P$ было получено значение $2\Delta = 0.18$ эВ, определенное по максимуму туннельной проводимости, при этом туннелирование начиналось с энергий 0.036 эВ [7]. 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) [8].

Фотопроводимость (изменение проводимости вследствие образования неравновесных электрон-дырочных пар при освещении светом) – мощный метод, позволяющий изучать энергетическую структуру полупроводников, в том числе и электронные состояния внутри щели. В данной работе этот метод используется для исследования пайерлсовской щели в o -TaS₃. Показано, что при низких температурах внутри пайерлсовской щели существуют энергетические уровни, зависящие от температуры и электрического поля. Также показано, что величина низкотемпературной пайерлсовской щели в o -TaS₃ составляет не менее $2\Delta \gtrsim 0.2$ эВ при $T \lesssim 50$ К.

Изучались спектры фотопроводимости номинально чистых кристаллов, предоставленных R.E. Thorne (Cornell University), и F. Levy (Institute de Physique

¹⁾e-mail: venera@cplire.ru

Параметры образцов

Номер образца	Длина, мм	σ , $\mu\text{ м}^2$	$R_{300\text{K}}$, $\text{k}\Omega$	Энергии пиков, эВ	$\hbar\omega^*$	Ростовая партия
L1	0.28	0.10	7.6	0.22	0.4	Levy
L2	0.31	0.22	4.3	0.23	0.4	Levy
L3	0.71	0.69	3.1	0.17, 0.18, 0.23	0.4	Levy
L4	0.50	0.22	7.0	0.17, 0.18, 0.23	0.4	Levy
L5	0.16	0.06	7.6	0.20, 0.22	0.4	Levy
L6	0.40	0.15	8.0	0.22	0.4	Levy
T1	1.90	0.33	156.4	0.20, 0.22	0.44	Thorne
T2 ¹⁾	0.39	0.04	3.53	0.15, 0.20	0.44	Thorne
T3	0.4	0.04	26.4	0.20, 0.22, 0.25	0.44	Thorne
T4	1.2	0.09	37.9	0.20, 0.22, 0.25	0.41	Thorne

¹⁾ Образцы # T1 and # T2 отщеплены от одного и того же кристалла.

Appliquée, Lausanne). Все измерения выполнялись в двухконтактном режиме, в режиме заданного напряжения. Качество образцов контролировалось с помощью измерения температурной зависимости сопротивления и значения порогового поля начала нелинейной проводимости. Для повышения относительного вклада фотопроводимости в проводимость объемов изучались сравнительно тонкие кристаллы. Параметры образцов приведены в таблице.

Измерения фотопроводимости осуществлялись с помощью монохроматора, в качестве источника излучения использовался глобар. Фототок измерялся усилителем с синхронным детектором, а интенсивность излучения модулировалась со сравнительно низкой частотой (использовались частоты 3.125 и 6.25 Гц). Чтобы уменьшить эффект поглощения излучения воздухом, монохроматор откачивался до давления ниже 1 торр. Длина оптического пути в воздушной среде составляла 30 см, поэтому области высокого поглощения излучения воздухом вблизи 0.29 и 0.36 эВ из рассмотрения были исключены. Образцы размещались внутри отсека криостата, заполненного теплообменным газом (гелием) при нормальном давлении. Внешнее окно криостата, находившееся при комнатной температуре, было сделано из КРС-5, а внутреннее низкотемпературное – из кремния. Спектры фотопроводимости $S(\hbar\omega)$, приведенные в настоящей работе, 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.

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 [8, 9]. Из-за малой величины фотосигнала (максимальное

значение – несколько пикоампер) нам удалось измерить спектры только в ограниченной температурной области вблизи T_m . Линейная проводимость, которая являлась главным источником шумов, уменьшается с понижением температуры, поэтому температура T_{opt} , при которой удавалось достигнуть лучшего отношения сигнала к шуму, несколько ниже, чем T_m , и варьировалась от образца к образцу в диапазоне $35 \text{ K} \lesssim T_{\text{opt}} \lesssim 45 \text{ K}$.

Зависимости формы спектра фотопроводимости от интенсивности излучения (при ослаблении излучения сетчатыми фильтрами, максимальное ослабление в 8 раз) не наблюдалось. Не было обнаружено также и зависимости формы спектров фотопроводимости от частоты модуляции сигнала при двукратном изменении частоты модуляции.

На рис.1а показаны типичные спектры фотопроводимости образцов из группы L. Все спектры фотопроводимости измерялись при напряжениях, значительно ниже, чем значение порогового поля начала скольжения ВЗП. При энергиях выше 0.3 – 0.35 эВ спектры довольно точно воспроизводят друг друга, при этом в области энергий выше $\hbar\omega^* \approx 0.4$ эВ наблюдается воспроизводимый рост фотопроводимости. При энергиях ниже 0.3 эВ спектры характеризуются набором отличительных признаков, наиболее интересными из которых являются пики фотопроводимости. Мы наблюдали сравнительно узкие пики при энергиях 150, 170, 200 и 220 эВ (полуширина на полувысоте ≈ 5 мэВ) и более широкие пики при 230 – 250 мэВ (полуширина на полувысоте ≈ 20 мэВ). В спектрах некоторых образцов при указанных энергиях вместо пиков имеются сглаженные особенности (заметим, например, небольшой изгиб при 0.22 эВ в спектре образца L1, рис.1а).

Во всех спектрах фотопроводимости изученных образцов можно различить по меньшей мере один из

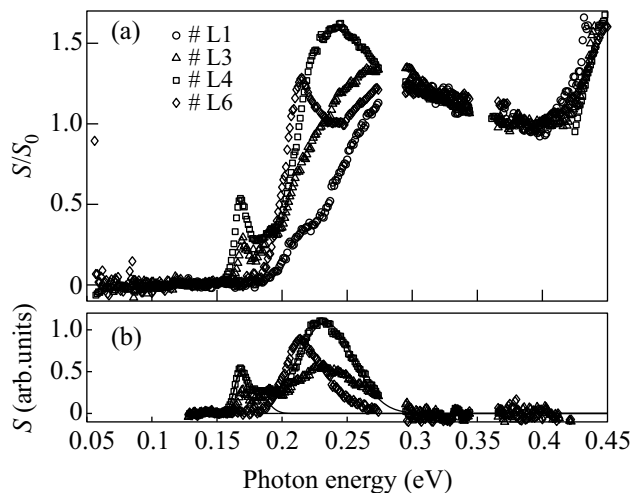


Рис.1. (a) Спектры фотопроводимости 4-х образцов p -TaS₃. Для удобства все спектры нормированы на единицу при энергии $\hbar\omega = 0.35$ эВ; (b) разностные спектры фотопроводимости 3-х образцов: # L2, # L3 и # L4. Разностные спектры получены вычитанием спектра образца # L1 из спектров остальных образцов. Сплошными линиями показана подгонка разностных спектров суммой гауссианов и гауссианы

перечисленных пиков или небольшой изгиб на его месте. Это позволило нам предположить, что любой спектр является суммой спектральных линий и спектра пайерлсовской щели. Мы также пришли к выводу, что в области энергий 0.3–0.4 эВ спектральных линий нет. Если оба эти утверждения верны, то разность между любыми двумя нормированными спектрами фотопроводимости должна представлять собой набор линий.

На рис.1b приведены типичные результаты вычитания нормированных спектров образцов o -TaS₃ – разностные спектры фотопроводимости. Особенностей при энергиях выше 0.30–0.35 эВ не наблюдается, что является признаком практически полного отсутствия спектра пайерлсовской щели в разностных спектрах. При энергиях, меньших 0.3 эВ, отчетливо выделяются пики. Любой разностный спектр достаточно хорошо приближается суммой 1–3 гауссианов.

Качественно похожее поведение наблюдалось в группе T образцов. Однако при количественном рассмотрении обнаруживается разница в высокоэнергетической области спектров: фотопроводимость начинает расти при энергиях $\hbar\omega^* \approx 0.45$ эВ, вместо 0.4 эВ, типичных для образцов из группы L (см. рис.1a). Ряд различий – наличие пиков при более высоких энергиях, чем у образцов из группы L, сдвиг края фотопроводимости ближе к величине 0.22 эВ в 2-х образцах – наблюдался также и в низкоэнергетической

области. Точная причина таких различий пока не ясна.

На рис.2 приведена типичная зависимость формы спектра от температуры. Часть спектра при высо-

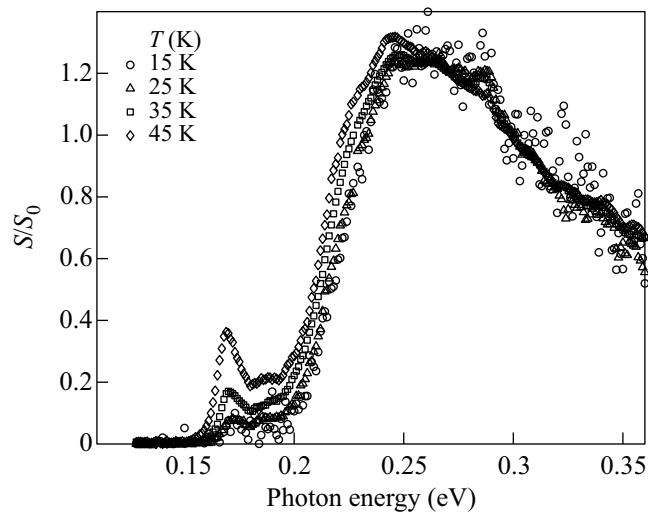


Рис.2. Характерная температурная зависимость спектра фотопроводимости образца o -TaS₃. Для удобства все спектры нормированы на единицу при энергии $\hbar\omega = 0.3$ эВ. Образец # L4

ких энергиях $\hbar\omega > \hbar\omega_1$ (где $\hbar\omega_1 \approx 0.3$ эВ для образцов группы L и 0.35 эВ для группы T) практически не зависит от температуры в пределах точности измерений, в то время как низкоэнергетическая часть спектра существенно меняется. Наиболее заметно быстрое уменьшение величины пика с понижением температуры (см. рис.2). Широкие пики зависят от температуры существенно слабее. Похожее поведение наблюдалось во всех образцах.

Рис.3 иллюстрирует один из наиболее интересных из 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 напряжения от 100 мВ (граница области линейной проводимости) до 1 В (нелинейная проводимость). На рис.3 видно, что рост напряжения V от 0.044 до 0.3 В 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

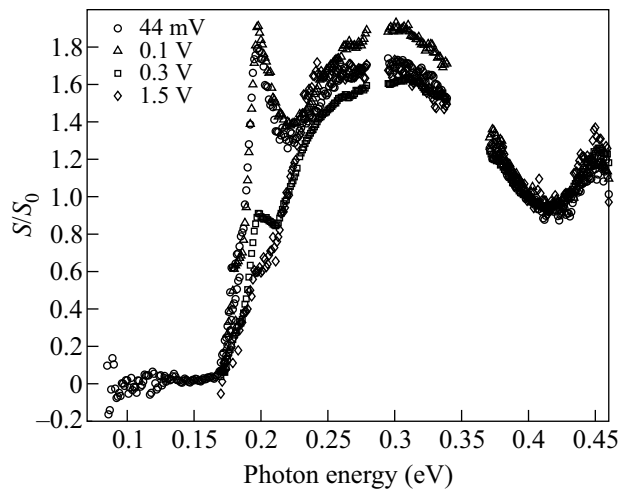


Рис.3. Спектр фотопроводимости образца *o*-TaS₃ как функции напряжения при $T = 30$ К. Образец #Т4

фотопроводимости при энергиях фотона около 0.24–0.25 эВ. Дальнейших изменений в спектре не происходит вплоть до сравнительно больших напряжений около $V = 2$ В. Быстрый рост шума с напряжением вследствие развития крипа ВЗП усложняет исследование спектра в больших электрических полях. Мы не наблюдаем каких-либо существенных изменений в высокоэнергетической части спектра, то есть, при энергиях $E_1 > 0.35$ эВ. Пик при 0.2 эВ, как и другие пики в остальных образцах, подавляется с уменьшением температуры.

Обнаружение энергетических электронных состояний внутри пайерлсовской щели является наиболее важным результатом настоящей работы. Схожие максимумы можно найти в спектрах болометрического отклика [5, 10] при энергиях 62, 100, 136 и 157 мэВ. Природа этих максимумов оставалась невыясненной, за исключением максимума при 62 эВ, который приписывался уровню амплитудного солитона, расположенного в центре пайерлсовской щели ($2\Delta = 125$ мэВ по данным работ [5, 10]). Отметим, что в болометрический отклик дают вклад все процессы, сопровождающиеся поглощением фотона, в том числе и связанные с возбуждением фононов. В отличие от болометрического отклика, изучение фотопроводимости позволяет наблюдать лишь электронные процессы. В настоящей работе мы не наблюдаем уровней при этих энергиях. 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 [11], влияющего на обнаруженные энергетические уровни, доказывает участие коллективных возбуждений в их формировании.

Происхождение состояний внутри пайерлсовской щели может быть обусловлено несколькими причинами. Прежде всего, эти состояния могут возникать из-за примесей и дефектов кристаллов. Физический механизм формирования примесных уровней в квазиодномерных проводниках отличается от такового в полупроводниках. В полупроводниках примесные уровни формируются вследствие орбитального движения электронов в кулоновском потенциале заряженных примесей. В квазиодномерных проводниках нет орбитального движения, при этом заряженные примеси сильно экранируются коллективными возбуждениями. Как было отмечено в начале статьи, заряженная примесь приводит к образованию пары электронных уровней внутри щели [2]. Перекрывание таких состояний в образцах с большим количеством примесей может привести к уменьшению эффективного значения щели и даже к образованию длинных низкоэнергетических “хвостов” состояний внутри щели [6, 12].

Температурная зависимость интенсивности примесных линий (вымораживание с понижением температуры) напоминает феномен, хорошо известный по исследованиям фотопроводимости полупроводников. Такое вымораживание означает, что внутрищелевые состояния локализованы. В этом случае фотовозбуждение носителя тока в это локализованное состояние не вносит вклада в фотопроводимость непосредственно, необходимо дополнительное термическое возбуждение. Так как вероятность термического возбуждения падает как $\exp(-E_i/kT)$, где E_i – глубина примесного уровня (то есть энергетическое расстояние до края пайерлсовской щели), то с понижением температуры происходит вымораживание пиков. Ширина пиков может быть связана с типом перехода: если узкие пики соответствуют межуровневым переходам ($\hbar\omega = 2\Delta - 2E_i$, как исходное, так и конечное состояния локализованы), то широкие пики могут соответствовать переходам с уровня на край щели ($\hbar\omega = 2\Delta - E_i$, либо исходное, либо конечное состояние делокализовано). Как следствие, узкие пики должны вымораживаться, в то время как с широкими этого происходить не должно, что согласуется с нашими наблюдениями. Хотя эта картина находится в качественном согласии с наблюдающимся поведением, тем не менее, в настоящее время мы затрудняемся указать пару линий в спектре, которую можно было бы приписать паре уровней внутри щели. Кроме того, наблюдающийся характер зависимости энергетических уровней от напряжения на образце иной. Согласно работе [2], как амплитуда, так и энергия уровней, создаваемых заряженной примесью, зави-

сит, в частности, от фазы ВЗП на примеси и, следовательно, от электрического поля. Мы же наблюдали лишь изменение амплитуды уровней, в то время как их энергетическое положение не изменялось.

Картина явления может усложняться из-за того, что в квазиодномерных проводниках примеси могут образовывать сверхструктуры [13], что должно приводить к дополнительной модуляции пайерлсовской щели. Атомы некоторых примесей, например, адсорбированных газов, даже при низких температурах способны диффундировать на расстояния порядка межатомных. С началом движения ВЗП при увеличении электрического поля положение таких подвижных примесей может измениться, что должно привести к изменениям в спектре. Для установления соответствия между химическим типом примесей и пиками требуется исследовать специально изготовленные образцы с контролируемым числом примесей.

Кроме того, уровни внутри пайерлсовской щели могут возникать из-за дефектов ВЗП. В качестве таких дефектов можно рассмотреть состояния типа амплитудных и фазовых солитонов, а также состояния, возникающие в дислокациях ВЗП. Дислокации ВЗП могут возникать и вследствие большой величины порогового поля возникновения нелинейной проводимости при низких температурах, хорошо известной для p -TaS₃ [1]. Следует ожидать, что движение ВЗП должно сказываться на этих состояниях. Отметим, что энергетических уровней вблизи центра пайерлсовской щели, которые можно было бы приписать амплитудным солитонам [14], в настоящей работе обнаружено не было.

Недавно методами рентгеноструктурного анализа удалось обнаружить вторую ВЗП в ромбическом TaS₃ при температурах 50–130 К [15]. Существование 2 или более ВЗП при низких температурах в TaS₃ могла бы объяснить часть обнаруженных особенностей в спектрах как результат наложения спектров, соответствующих краям нескольких пайерлсовских щелей, а также уровней, отвечающих краевым дислокациям, возникающим между ВЗП с различными значениями волнового вектора. Однако в этом случае разумно ожидать достаточно хорошую воспроизводимость особенностей от образца к образцу, которая не наблюдается (см. рис.1).

Таким образом, в настоящей работе с помощью метода фотопроводимости продемонстрировано существование энергетических состояний внутри пайерлсовской щели, зависящих от температуры и элект-

рического поля. Также определена величина низкотемпературной пайерлсовской щели в p -TaS₃, для которой получено значение $2\Delta \gtrsim 0.2$ эВ. Для выяснения природы обнаруженных особенностей требуются дополнительные исследования.

Авторы признательны С.Н. Артеменко и В.Я. Покровскому за ценные обсуждения, Р.Е. Thorne и F. Levy за предоставленные высококачественные кристаллы и В.Е. Минаковой за помощь в изготовлении образцов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты #07-02-01131, #06-02-72552). Исследования проводились в рамках Ассоциированной Европейской лаборатории CNRS-РАН-РФФИ “Физические свойства когерентных электронных состояний в конденсированном веществе” между институтом Нееля и ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

1. P. Monceau, in: *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Conductors*, Part 2. Ed. P. Monceau. Dortrecht: D. Reidel Publ. Comp., 1985; G. Grüner, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129 (1988).
2. I. Tüttö and A. Zawadowski, *Phys. Rev. B* **32**, 2449 (1985).
3. T. Sambongi, K. Tsutsumi, Y. Shiozaki et al., *Solid State Commun.* **22**, 729 (1977).
4. Ю. И. Латышев, Я. С. Савицкая, В. В. Фролов, *Письма в ЖЭТФ* **38**, 446 (1983).
5. Ф. Я. Надь, М. Е. Иткис, *Письма в ЖЭТФ* **63**, 246 (1996).
6. S. L. Herr, G. Minton, and J. W. Brill, *Phys. Rev. B* **33**, 8851 (1986).
7. Yu. I. Latyshev, P. Monceau, S. Brazovskii et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 116402 (2006).
8. S. V. Zaitsev-Zotov and V. E. Minakova, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266404 (2006).
9. С. В. Зайцев-Зотов, В. Е. Минакова, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 680 (2004) [*JETP Letters*, **79**, 550 (2004)].
10. М. Е. Иткис, Ф. Я. Надь, *Письма в ЖЭТФ* **39**, 373 (1984).
11. Для $l \lesssim 1$ мкм $E_i/l \gtrsim 10^3$ В/см.
12. G. Minton and J.W. Brill, *Sol. St. Commun.* **65**, 1069 (1988).
13. Q. Xue, Z. Dai, Y. Gong et al., *Phys. Rev. B* **48**, 1986 (1993).
14. С. А. Бразовский, *ЖЭТФ* **78**, 677 (1980).
15. I. Katsuhiko, T. Masakatsu, H. Kazuki et al., *J. Physical Society of Japan* **77**, 093708 (2008).