

Логарифмическая релаксация фотопроводимости квазиодномерного полупроводника TiS_3

И. Г. Горлова⁺, С. Г. Зыбцев⁺, В. Я. Покровский¹⁾, С. А. Никонов⁺, С. В. Зайцев-Зотов⁺, А. Н. Титов[×]

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

^{*}Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, факультет физики, 105066 Москва, Россия

[×]Институт физики металлов им. М. Н. Михеева Уральского отделения РАН, 620108 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 9 мая 2024 г.

После переработки 14 июня 2024 г.

Принята к публикации 28 июня 2024 г.

Исследованы переходные процессы в фотопроводимости монокристаллов TiS_3 при подаче на образец прямоугольных импульсов света в области длин волн $\lambda = 405\text{--}940$ нм. Установлено, что спад фотопроводимости после выключения излучения при температурах от 180 до 78 К описывается логарифмическим законом в интервале от 10^{-3} до 10^2 с, т.е. при изменении времени на 5 порядков. Это означает, что процесс релаксации характеризуется временами, распределенными в диапазоне от десятков микросекунд до десятков минут, как минимум. Показано, что релаксация имеет преимущественно последовательный характер: барьер для рекомбинации повышается по мере приближения проводимости к равновесному значению.

DOI: 10.31857/S123456782414009X, EDN: WXHC0Q

Квазиодномерный слоистый полупроводник TiS_3 несколько десятилетий привлекает внимание исследователей, что связано как с перспективами практического применения этого слоистого трихалькогенида в наноэлектронике [1] и оптоэлектронике [2], так и с его необычными электронными свойствами [3]. Много лет идет дискуссия о возможности возникновения коллективных электронных состояний в TiS_3 ([4] и ссылки в ней, [5]). Особенности, связанные с предполагаемыми фазовыми переходами, наблюдались, в частности, в фотопроводимости [6]. Несмотря на ряд аргументов в пользу образования волны зарядовой плотности (ВЗП) или экситонного диэлектрика [7], существование подобного состояния до сих пор не доказано. Вместе с тем, сильная корреляция электронов в TiS_3 – общее свойство низкоразмерных соединений – не вызывает сомнений. Так, ряд оптических и фотоэлектрических свойств TiS_3 не описывается одноэлектронными моделями [8]. Например, сообщается о вкладе распада экситонов в люминесценцию [9].

Согласно [2] TiS_3 является прямозонным полупроводником с запрещенной зоной ~ 1 эВ, однако по некоторым данным переходы между валентной и проводящей зоной не прямые [10, 11]. Уровень Ферми при комнатной температуре находится примерно на 1 эВ выше потолка валентной зоны [12], т.е. вбли-

зи дна зоны проводимости. Соответственно, проводимость – электронная [13, 14]. Эта картина объясняется существованием донорного уровня или минизоны вблизи энергии Ферми [12, 15–17]. В соответствии с энергией активации холловской концентрации электронов [13, 14], этот уровень расположен на 400 К ниже края подвижности зоны проводимости. В [6] выдвинуты аргументы в пользу того, что релаксация фотопроводимости идет через этот уровень. Предположительно, электроны, возбужденные из валентной зоны в зону проводимости, быстро переходят на донорный уровень, в то время как рекомбинация электронов с донорного уровня – гораздо более медленный процесс. Таким образом, за малые времена устанавливается динамическое равновесие между электронами на донорном уровне и в зоне проводимости, а время жизни на этом уровне определяет время релаксации τ фотопроводимости $\delta\sigma$. На основании величины $\delta\sigma$ и оценки числа фотонов, поглощаемых в образце в единицу времени, была получена приблизительная оценка времени релаксации: $\tau = 3\text{--}25$ мкс [6]. Однако в некоторых соединениях τ может зависеть от величины $\delta\sigma$ (см., например [18–21]). В этом случае релаксацию невозможно описать одним значением τ , т.е. функцией $\exp(-t/\tau)$.

Прямым способом определения времен жизни фотоносителей является экспериментальное исследование переходных процессов в фотопроводимости.

¹⁾e-mail: vadim.pokrovskiy@mail.ru

В данной работе изучен процесс релаксации фотопроводимости после выключения подсветки. Обнаружено, что спад фотопроводимости в диапазоне температур 78–180 К хорошо описывается как $\delta\sigma \propto -\ln(t)$. Сравнение переходных процессов при разных интенсивностях засветки показало, что релаксация имеет, преимущественно, последовательный характер.

Монокристаллические висеры TiS_3 были синтезированы в ИФМ УрО РАН (Екатеринбург). Перед измерениями висеры расщеплялись механически в плоскости ab , параллельной проводящим слоям, до толщины ~ 100 нм с помощью электрохимически заточенных вольфрамовых игл. В образцах большей толщины значения $\delta\sigma/\sigma_0$, где σ_0 – темновая проводимость, были меньше. Сопротивление образцов в исследованном диапазоне температур, 78–300 К, было порядка 1 МОм. Фотопроводимость исследовалась в двухконтактной конфигурации [6]. Контакты были изготовлены методом лазерного распыления золота [22]. Сопротивление контактов при температурах от гелиевой до комнатной было на 3–4 порядка ниже сопротивления самих образцов [22], поэтому зондовые исследования TiS_3 можно считать вполне корректными. Часть измерений проводилась на переменном токе, что позволяет исключить вклад фотоэлектродвижущей силы в измеряемый сигнал.

В качестве источников излучения использовались светодиоды с длинами волн излучения $\lambda = 405, 470, 525, 660$ и 940 нм. Светодиоды располагались снаружи криостата с образцом. Излучение подводилось к висеру по волоконному кабелю. Это обеспечивало стабильность параметров излучения при изменении температуры образца. Ток светодиода I_d задавался с помощью низкочастотного генератора, сигнал на выходе которого имел вид однополярного меандра. Длительность фронтов излучения при включении или выключении светодиодов была существенно меньше 1 мс. Измерения проводимости образца TiS_3 проводилось в режиме заданного напряжения: сигнал, пропорциональный току, снимался с эталонного сопротивления, как правило – 100 кОм. Записывались осциллограммы $\delta\sigma(t)$ как при возрастании, так и при спаде $\delta\sigma$ (вставка к рис. 1). Более детально изучены были переходные процессы после выключения светодиода.

Важной экспериментальной задачей было исследование релаксации в максимально широком диапазоне времен, причем, в условиях, когда $\delta\sigma$ может составлять сотые доли процента от σ_0 . В связи с этим переходные процессы записывались в двух режимах. При измерениях релаксации на малых време-

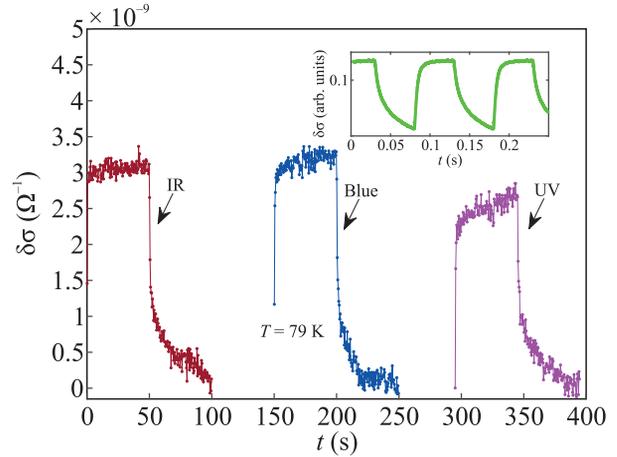


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фрагменты осциллограмм фотопроводимости при включении-выключении светодиодов с длинами волн 940 нм (IR), 470 нм (синий) и 405 нм (UV) фиолетовый. Образец # 1, $T = 79$ К. Значения I_d подобраны так, чтобы амплитуды изменения $\delta\sigma$ были близкими. Вставка: пример осциллограммы фотопроводимости при подаче на светодиод тока в виде меандра: I_d изменяется от 0 до 5 мА. $T = 100$ К, $\lambda = 525$ нм

нах ($\sim 10^{-4}$ – 0.2 с) на образец подавалось постоянное смещение. Напряжение с эталонного сопротивления подавалось на вход усилителя PAR 113, включенный в режим измерения переменного напряжения, причем фильтр был настроен на максимально широкий диапазон частот – от 0.03 Гц до 300 кГц. В данном режиме можно без существенных искажений исследовать переходные процессы на временах от десятков мкс до десятых долей секунды. Сигнал с выхода PAR 113 записывался с помощью цифрового осциллографа, с использованием режима многократного усреднения.

Для исследования релаксации фотопроводимости на больших временах (~ 0.2 – 100 с) на образец TiS_3 подавалось переменное напряжение, и ток измерялся с помощью синхронного детектора SR830, с использованием опции сдвига нуля по выходу. Напряжение с аналогового выхода SR830 подавалось на цифровой осциллограф. Светодиод включался вручную на время около 1 с, после этого выключался. При включении светодиода на 10 с получены аналогичные результаты.

Записи на малых и больших временах сшивались, причем единственным подгоночным параметром был сдвиг нуля проводимости.

В числе деталей эксперимента отметим также необходимость стабилизации температуры с точностью $\sim 10^{-3}$ К. Это позволило регистрировать изменения проводимости с точностью не хуже

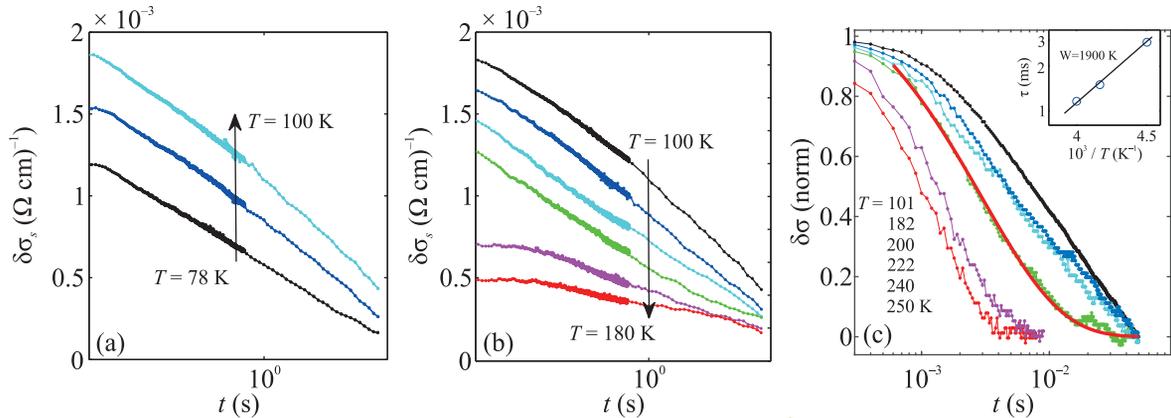


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а), (б) – Зависимости удельной фотопроводимости $\delta\sigma_s$ от времени в полулогарифмическом масштабе при разных T . (а) – Низкие температуры. Снизу вверх: $T = 78, 90, 100$ К. (б) – Высокие температуры. Сверху вниз: $T = 100, 110, 140, 150, 160, 180$ К. На панелях (а) и (б) стрелка указывает направление повышения T . Образец # 2. (с) – Зависимости от времени фотопроводимости $\delta\sigma$, нормированной на значение в момент выключения светодиода. Образец # 1. При $T = 222$ К зависимость $\delta\sigma$ приближена как $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ с $\beta = 0.7$ и $\tau = 3$ мс. На вставке: зависимость τ от обратной температуры, где значения τ получены таким же приближением $\delta\sigma(t)$ при $T = 250, 240$ и 222 К

$\delta\sigma/\sigma_0 \sim 10^{-5}$. Все данные приведены на двух образцах с размерами $62 \times 3 \times 0.3 \text{ мкм}^3$ (# 1) и $540 \times 7 \times 0.5 \text{ мкм}^3$ (# 2). Наиболее полный цикл измерений, в диапазоне t от 2×10^{-4} до 10^2 с, был проведен на образце # 2.

Зависимость характера переходного процесса от λ была особо заметна на переднем фронте, при включении светодиода. Как видно из рис. 1, после включения ультрафиолетового (УФ) светодиода ($\lambda = 405$ нм) рост фотопроводимости не насыщается за время 50 с. При более длительных измерениях, в течение нескольких минут, мы также наблюдали непрерывный рост проводимости без признаков насыщения. После выключения УФ подсветки значение σ не снижалось до начального темнового значения. Повторная подсветка еще более увеличивала проводимость. Необратимый рост σ был замечен и при облучении синим светом ($\lambda = 470$ нм). При облучении на других длинах волн рост σ насыщался (рис. 1). Медленный рост фототока в TiS_3 после включения излучения в УФ диапазоне наблюдался и в [23]. Необратимый рост σ можно объяснить воздействием коротковолнового излучения на межатомные связи или на генерацию вакансий серы, по аналогии с долговременными переходными процессами в фотопроводимости ZnO [24].

Из рисунка 1 также видно, что после выключения света спад фотопроводимости проходил примерно по одному и тому же закону для разных λ . В дальнейшем мы сосредоточились на изучении спада σ после выключения светодиода, ограничившись подсветкой на длине волны $\lambda = 525$ нм.

На рисунке 2 приведены кривые релаксации фотопроводимости в логарифмическом масштабе по оси t при разных температурах. На панелях (а) и (б) приведены значения удельной фотопроводимости, $\delta\sigma_s(t)$, для образца # 2. Зависимости получены сшиванием кривых, записанных с помощью цифрового осциллографа в двух диапазонах времени²⁾. При этом точка отсчета $\delta\sigma$, т.е. темновая проводимость, известна приблизительно. На рисунке 2с приведены кривые релаксации фотопроводимости, нормированной на ее максимальное значение, измеренные на образце # 1, причем, – до более высоких температур.

Максимальной величины $\delta\sigma$ на образце # 2 достигает в области 100 К, в согласии с [6]. Поэтому, чтобы кривые не перекрывали друг на друга, мы привели их на двух панелях: при $T \leq 100$ К (слева) и при $T \geq 100$ К (справа). Видно, что во всем диапазоне температур, при которых удалось измерить $\delta\sigma(t)$, кривые релаксации описываются логарифмическим законом, начиная с $t \sim 10^{-3}$ с до максимального времени измерения, 10^2 с. При этом возрастающие времена начала логарифмической релаксации до

²⁾ Детали измерений. Малые времена ($t < 0.4$ с): I_d – однополярный меандр с частотой 1.08 Гц. Запись после выключения в течение 0.43 с, частота дискретизации – 5 кГц. Сигнал многократно усреднен. Большие времена ($t > 0.2$ с): I_d включается на время ≈ 1 с и выключается вручную. Проводимость TiS_3 измеряется на переменном токе с помощью SR830 на частоте 42 Гц. Постоянная времени SR830: 0.1 с. Осциллограф записывает сигнал с аналогового выхода SR830 с использованием опций смещения нуля и дополнительного усиления $\times 100$ в течение 100 с с частотой дискретизации 100 Гц. Значения $\delta\sigma$ усреднены по времени.

10^{-2} с при 160 и 180 К (рис. 2b) нельзя связать с переходным процессом в светодиоде. Этот результат нас удивил, поскольку с повышением температуры можно ожидать снижения всех характерных времен релаксации. Отметим, что на образце # 1 такого малого наклона кривых $\delta\sigma$ от $\log(t)$ при $t \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ с не наблюдалось (рис. 2с).

При максимальных t и T в некоторых случаях был замечен переход к $\delta\sigma(t) = \text{const}$, что означает полную релаксацию фотопроводимости. Такой переход хорошо виден на образце # 1 (рис. 2с), на котором удалось наблюдать релаксацию до более высоких температур – до 220 К.

Логарифмический вид зависимости $\delta\sigma(t)$ означает, что вначале процесс релаксации характеризуется малыми временами, затем – замедляется. Например, из начального наклона зависимости $\ln(\delta\sigma)$ от t при $T = 35$ К (рис. 2а) можно оценить $\tau \sim 30$ мс, из конечного (при $t = 100$ с) – $\tau \sim 200$ с. Оценка τ , приведенная в [6], оказалась заниженной из-за того, что измерения $\delta\sigma$ проводились при мощностях, соответствующих максимальным токам светодиодов, т.е. при максимальном темпе генерации-рекомбинации. Заметим также, что наклон кривых $\delta\sigma_s$ от $\log(t)$ с ростом температуры от 78 К до примерно 100 К возрастает (рис. 2а), затем – уменьшается (рис. 2b).

Прежде, чем анализировать результаты, вспомним, с чем может быть связан логарифмический вид релаксации. Отклонение от экспоненциального закона означает, что процесс нельзя описать одним временем релаксации, т.е. барьером определенной высоты. Это характерно для неоднородных систем, например, для спиновых стекол, в которых наблюдается логарифмическая релаксация намагниченности [25]. При линейном (равномерном) распределении барьеров по высоте получаем экспоненциальное распределение времен релаксации, и релаксация идет по логарифмическому закону. Такую релаксацию называют параллельной в том смысле, что ее можно представить как суперпозицию независимых процессов, идущих в разных точках образца [26].

В [27] (см. также [26], стр. 306) была предложена идея последовательной (каскадной) релаксации. В этом случае процесс релаксации представляет собой последовательность переходов через барьеры, причем каждый следующий переход может произойти только после предыдущего, более быстрого. По мере релаксации высота барьера возрастает, так что каждый следующий переход характеризуется все большим и большим временем.

Хотя идея, высказанная в работе [27], широко обсуждается, примеров экспериментального наблюде-

ния последовательной релаксации не так много (см., например, [28]). Один из немногих экспериментально подтвержденных случаев – релаксация метастабильных состояний ВЗП [29]. С релаксацией метастабильных состояний ВЗП авторы [21] связывают логарифмическую релаксацию фотопроводимости в TaS_3 .

Обсудим более подробно релаксацию деформации ВЗП, поскольку это коллективное состояние рассматривается как возможное в TiS_3 . Как показано в [29], релаксация деформации ВЗП в большинстве случаев определяется барьером для проскальзывания ее фазы (ПФ), который уменьшается пропорционально величине деформации ВЗП. В полуэмпирической широко применимой модели ПФ [30, 31] описывается как термически активированный процесс. При фиксированной температуре скорость релаксации пропорциональна частоте ПФ:

$$d\zeta/dt \propto -\exp(-W/kT), \quad (1)$$

где ζ – отклонение химпотенциала квазичастиц от равновесного значения, т.е. мера деформации ВЗП, $W \propto \zeta_{\text{cr}}$ – энергетический барьер для релаксации, а ζ_{cr} – максимальная (критическая) деформация ВЗП. Легко убедиться, что (1) описывает релаксацию $\zeta - \zeta_{\text{cr}} \propto -\ln(t/t_0)$, где t_0 – частота попыток [29], а $d[\zeta/(kT)]/d \ln t = (dW/d\zeta)^{-1}$, характеризует скорость повышения барьера при уменьшении ζ . В пределе униполярной проводимости $\zeta/(kT) = \delta\sigma/\sigma$, и $\delta\sigma \propto -\ln(t/t_0) + \zeta_{\text{cr}}$. Здесь $\delta\sigma$ – отклонение проводимости от равновесного значения. Излом $\delta\sigma(t)$ при больших t , т.е. переход к $\delta\sigma(t) = \text{const}$ (как на рис. 2с), соответствует достижению равновесия, при котором происходят спонтанные переходы через барьер W в обе стороны.

Добавим, что в ряде работ для описания неэкспоненциальной релаксации, например, в [27], используется также функция “затянутая экспонента” (*stretched exponential form*), предложенная в [32]: $\zeta \propto \exp[-(t/\tau)^\beta]$. Она удобна, когда при широком распределении времен в системе можно все-таки выделить некоторое характерное время релаксации τ . При $\beta = 1$ получаем обычную экспоненциальную релаксацию, при $\beta \rightarrow 0$ – логарифмическую. Вариант приближения зависимости $\delta\sigma(t)$ “затянутой экспонентой” показан на рис. 2с. С повышением температуры время τ уменьшается (вставка к рис. 2с). При 250 К кривая $\delta\sigma(t)$ становится практически экспоненциальной (β близко к 1). При понижении температуры β приближается к 0, т.е. распределение времен становится все шире, и определить среднее значение τ – все сложнее.

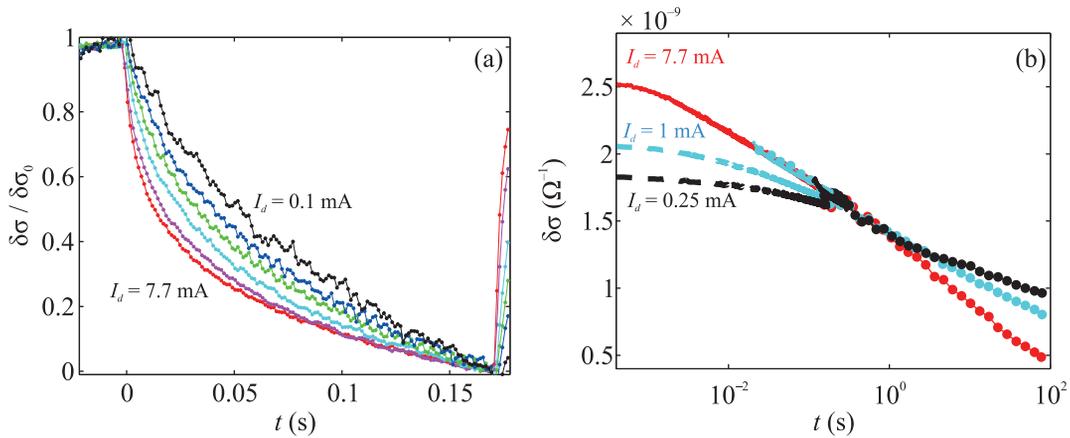


Рис. 3. (Цветной онлайн) (а) – Кривые релаксации $\delta\sigma(t)$, нормированные на $\delta\sigma(0)$, измеренные после выключения ($t = 0$) тока диода $I_d = 7.7, 3, 1, 0.5, 0.25$ и 0.1 мА (измерения в области малых времен). (б) – Зависимости $\delta\sigma(t)$ после выключения тока диода $I_d = 7.7, 1$ и 0.25 мА; кривые при $I_d = 1$ и 0.25 мА приведены со сдвигом по времени на 0.019 и 0.12 с, соответственно. Пунктиром показан ход $\delta\sigma(t)$ при $I_d = 1$ и 0.25 мА без сдвига по t , т.е. при отсчете времени от момента выключения I_d . Образец # 2

Как различить последовательную и параллельную релаксацию? Одна из возможностей – сравнить спады измеряемой величины после воздействий разной интенсивности. Для определенности рассмотрим релаксацию фотопроводимости $\delta\sigma$ после воздействия импульсов излучения разной мощности. В случае параллельной релаксации состояния после воздействия будут отличаться только числом (концентрацией) возбужденных состояний, а их распределение по высоте барьеров будет тем же. Значит, зависимости $\delta\sigma(t)$ должны масштабироваться просто умножением на константу.

При последовательном процессе величина $\delta\sigma$ определяет высоту барьера для релаксации, т.е. скорость релаксации в данный момент времени: чем меньше $\delta\sigma$, тем выше барьер, и тем медленнее релаксация. В этом случае можно ожидать, что спад фотопроводимости после выключения светодиода будет идти тем быстрее, чем выше была мощность излучения светодиода, что наблюдается для TiS_3 . Это видно из рис. 3а, где показаны нормированные на $\delta\sigma(0)$ переходные процессы $\delta\sigma(t)$, измеренные после выключения подсветки разной интенсивности.

В случае последовательной релаксации, переходные процессы $\delta\sigma(t)$ должны совмещаться сдвигом по времени. Действительно, в идеале, состояние системы в каждый момент времени однозначно определяется величиной $\delta\sigma$, вне зависимости от предыстории. Попытка такого масштабирования кривых $\delta\sigma(t)$ приведена на рис. 3б. Видно, что совмещение является далеко не идеальным: при $t < 1$ с, т.е. для кривых, показанных на рис. 3а, совмещение хорошее, но в области $t > 1$ с кривые расходятся. Отсутствие иде-

ального масштабирования можно понять: реальная система всегда пространственно неоднородна – как из-за структурных особенностей, так и из-за неоднородности засветки образца, например, по глубине. В подобных случаях необходимо учитывать параллельно идущие в разных режимах процессы релаксации, и совмещение кривых $\delta\sigma(t)$ сдвигом по t не будет полным (рис. 3б). Тем не менее, на основании рис. 3 можно сделать однозначный вывод о существовании последовательных процессов в релаксации фотопроводимости.

Следствием ускорения темпа рекомбинации с ростом интенсивности является нелинейность зависимости максимального значения $\delta\sigma$ от мощности излучения (I_d), что видно, например, из рис. 3б. Сублинейная зависимость фототока в TiS_3 от мощности излучения ($\lambda = 405$ нм) наблюдалась также в [23].

Какие эффекты могут приводить к росту характерного времени релаксации фотопроводимости по мере приближения к равновесию? Один из известных процессов, наблюдаемых в полупроводниках при столкновительной рекомбинации, – переход релаксации от линейного к квадратичному режиму по мере роста $\delta\sigma$. Наблюдается этот переход и в квазиодномерных проводниках с ВЗП, в которых щель имеет пайерлсовскую природу [33]. Квадратичная релаксация – более быстрая, чем линейная – наблюдается, когда концентрация фотоэлектронов превышает равновесную. Этим объясняется отсутствие масштабирования переходных процессов $\delta\sigma(t)$ в квазиодномерном проводнике TaS_3 при разных интенсивностях излучения: вставка к рис. 1 в [33] выглядит аналогично рис. 3а. Однако в случае TiS_3 $\delta\sigma/\sigma_0$ не пре-

вышает 1%, поэтому едва ли фотоэлектроны могут существенно повлиять на режим рекомбинации. Если же рассмотреть дырки, их равновесная концентрация, исходя из ширины щели ~ 1 эВ и положения уровня Ферми вблизи края зоны проводимости (на ~ 40 мэВ ниже края) [14, 15], даже при комнатной температуре пренебрежимо мала. Дырки появляются после воздействия излучения, и именно их концентрация определяет скорость рекомбинации. В этом случае скорость рекомбинации, определяемая вероятностью встречи электрона и дырки, пропорциональна концентрации дырок p , и релаксация следует экспоненциальному закону: $dp/dt = -Bp$, где $B > 0$.

Последовательная логарифмическая релаксация фотопроводимости будет наблюдаться, например, в случае, если дыркам для рекомбинации необходимо преодолеть барьер, высота которого падает приблизительно линейно с ростом их концентрации. На наш взгляд, такое возможно, если фотовозбужденные дырки попадают в потенциальные ямы, связанные с флуктуациями потенциального рельефа или захватываются ловушками, например, на поверхности. Возникает пространственное разделение неравновесных электронов и дырок. Можно предположить, что с ростом населенности ловушек энергия дырок в них повышается из-за кулоновского взаимодействия с электронами (притяжения) и другими дырками в потенциальных ямах (отталкивания). В ходе релаксации, по мере высвобождения дырок из потенциальных ям, барьер для выхода из этих ям будет повышаться.

Процесс релаксации фотопроводимости, который определяется поверхностными состояниями – ловушками для дырок, наблюдается, например, в ZnO [24, 34]. В результате релаксация фотопроводимости происходит достаточно медленно, за время от нескольких секунд до часов, и хорошо описывается “затянутой экспонентой” [19, 20].

В случае TiS_3 роль ловушек могут играть вакансии серы, или другие структурные дефекты, характерные для этого соединения [35]. Кроме того, на поверхности кристаллов адсорбируются молекулы O_2 , о чем свидетельствует деградация свойств тонких вискерсов TiS_3 при длительном хранении на воздухе. С изменением структуры поверхности мы связываем исчезновение особенностей на температурной зависимости термоЭДС в образцах сечением менее 1 мкм^2 [36]. Известно также, что при нагреве до 300°C на воздухе TiS_3 постепенно превращается в TiO_2 [23].

Проанализируем наклон кривых, представленных на рис. 2. Производная $d \ln \sigma / dt$ дает “мгновенное

время релаксации”, т.е. характеризует высоту барьера, которая растет по мере уменьшения $\delta\sigma$. В частности, в модели для ВЗП, в пределе униполярной проводимости $d \ln \sigma / dt \propto -\exp(-W/kT)$ при $T = \text{const}$, как следует из (1).

Наклон $d(\delta\sigma)/d \log t$ интерпретировать сложнее. По аналогии с [29], $d(\delta\sigma)/d \log t$ характеризует снижение барьера вследствие рекомбинации одной электронно-дырочной пары. Немонотонная температурная зависимость величины $d(\delta\sigma)/d \log(t)$ качественно соответствует зависимости подвижности электронов μ , известной из измерений эффекта Холла [6, 14] и эффекта поля [6, 37]. Подвижность электронов в TiS_3 достигает максимума вблизи 100 К, т.е. максимум $d(\delta\sigma)/d \log(t)$ при ~ 100 К обусловлен максимальной подвижностью электронов при этой температуре. Поскольку $\delta\sigma_s = e\delta n\mu$, где δn – концентрация фотоэлектронов, наклон $d(\delta n)/d \log t$ слабо зависит от температуры. Если учесть, что $\delta n \approx p$, во всех случаях спад δn определяется скоростью опустошения ловушек (или других состояний), на которых оказались дырки. Таким образом, влияние на высоту барьера выхода одной дырки из ловушки слабо зависит от температуры. Добавим, что возрастание барьера в процессе релаксации можно описать на языке квазиуровня Ферми для дырок: по мере релаксации квазиуровень понижается, и, следовательно, высота барьера, преодоление которого необходимо для рекомбинации, будет расти.

Ввиду отсутствия убедительных доказательств существования ВЗП в TiS_3 , мы пока не рассматриваем специфические для этого коллективного состояния механизмы логарифмической релаксации. Возможно, исследования релаксации фотопроводимости вблизи температур 50 и 17 К, при которых в TiS_3 наблюдаются признаки фазовых переходов, в том числе, в $\delta\sigma(T)$ [6], дадут основания для поиска новых механизмов релаксации при низких температурах.

В заключение, нами наблюдались медленные процессы в фотопроводимости как после включения, так и после выключения излучения. Характер роста проводимости после включения света качественно изменяется с уменьшением длины волны: затягивание переходного процесса становится заметным при освещении синим светом ($\lambda = 470 \text{ нм}$), а при включении УФ излучения ($\lambda = 405 \text{ нм}$) рост проводимости наблюдается в течение нескольких минут, как минимум, и, возможно, имеет необратимый характер. Мы предполагаем, что рост проводимости можно объяснить воздействием коротковолнового излучения на межатомные связи или на генерацию вакансий серы.

Мы не наблюдали явной зависимости скорости релаксации фотопроводимости после выключения света от длины волны. Детальные исследования спада проводимости после выключения света с $\lambda = 525$ нм показали, что его можно описать логарифмическим законом в широком диапазоне времен, от 10^{-3} до 10^2 с, при температурах 78–180 К. Релаксация имеет преимущественно последовательный характер, т.е. по мере реализации быстрых процессов открывается возможность более медленных, характеризующихся более высокими барьерами для рекомбинации электронов и дырок. Время рекомбинации в TiS_3 , полупроводнике *n*-типа, определяется временем жизни дырок, которое экспоненциально растет с понижением их концентрации. Это может происходить, например, из-за захвата дырок на ловушки, энергия освобождения которых падает по мере их заполнения вследствие кулоновского взаимодействия.

Финансирование работы. Экспериментальные исследования TiS_3 выполнены С. Г. Зыбцевым, И. Г. Горловой, В. Я. Покровским и С. А. Никоновым при поддержке Российского научного фонда, проект # 22-12-00319. Анализ результатов проводился С. В. Зайцевым-Зотовым в рамках Госзадания.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. N. Tripathi, V. Pavelyev, P. Sharma, S. Kumar, A. Rymzhina, and P. Mishra, *Materials Science in Semiconductor Processing* **127**, 105699 (2021).
2. J. O. Island, A. J. Molina-Mendoza, M. Barawi, R. Biele, E. Flores, J. M. Clamagirand, J. R. Ares, C. Sanchez, H. S. J. van der Zant, R. D'Agosta, I. J. Ferrer, and A. Castellanos-Gomez, *2D Mater.* **4**, 022003 (2017).
3. S. Zhao, B. Dong, H. Wang, H. Wang, Y. Zhang, Z. V. Han, and H. Zhang, *Nanoscale Adv.* **2**, 109 (2020).
4. M. D. Randle, A. Lipatov, I. Mansaray, J. E. Han, A. Sinitskii, and J. P. Bird, *Appl. Phys. Lett.* **118**, 210502 (2021).
5. M. Abdel-Hafez, L. F. Shi, J. Cheng, I. G. Gorlova, S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, L. Ao, J. Huang, H. Yuan, A. N. Titov, O. Eriksson, and Ch. Sh. Ong, *Nano Lett.* **18**, 5562 (2024).
6. I. G. Gorlova, S. A. Nikonov, S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, and A. N. Titov, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 153102 (2022).
7. I. G. Gorlova, S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, N. B. Bolotina, I. A. Verin, and A. N. Titov, *Physica B* **407**, 1707 (2012).
8. E. Torun, H. Sahin, A. Chaves, L. Wirtz, and F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **98**, 075419 (2018).
9. A. Khatibi, R. H. Godiksen, S. B. Basuvalingam, D. Pellegrino, A. A. Bol, B. Shokri, and A. G. Curto, *2D Mater.* **7**, 015022 (2020).
10. O. Gorochov, A. Katty, N. Le Nagard, C. Levy-Clement, and D. M. Schleich, *Mater. Res. Bull.* **18**, 111 (1983).
11. S. Hou, Z. Guo, J. Yang, Y.-Y. Liu, W. Shen, C. Hu, S. Liu, H. Gu, and Z. Wei, *Small* **17**, 2100457 (2021).
12. H. Yi, T. Komesu, S. Gilbert, G. Hao, A. J. Yost, A. Lipatov, A. Sinitskii, J. Avila, C. Chen, M. C. Asensio, and P. A. Dowben, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 052102 (2018).
13. E. Finkman and B. Fisher, *Solid State Commun.* **50**, 25 (1984).
14. I. G. Gorlova, S. G. Zybtev, V. Ya. Pokrovskii, N. B. Bolotina, S. Yu. Gavrilkin, A. Yu. Tsvetkov, and A. N. Titov, *Physica B* **460**, 11 (2015).
15. H. G. Grimmeis, A. Rabenau, H. Hann, and P. Neiss, *Z. Electrochem.* **65**, 776 (1961) (на немецком).
16. A. S. Shkvarin, Yu. M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, A. I. Merentsov, and A. N. Titov, *Journal of Structural Chemistry* **55**, 1039 (2014).
17. S. J. Gilbert, H. Yi, T. Paudel, A. Lipatov, A. J. Yost, A. Sinitskii, E. Y. Tsymbal, J. Avila, M. C. Asensio, and P. A. Dowben, *J. Phys. Chem. C* **126**, 17647 (2022).
18. Б. А. Волков, Л. И. Рябова, Д. Р. Хохлов, *УФН* **172**, 876 (2002).
19. A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, E. A. Kozhukhova, S. J. Pearton, D. P. Norton, A. Osinsky, and A. Dabiran, *J. Electron. Mater.* **35**, 663 (2006).
20. Sh. Mondal and A. K. Raychaudhuri, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 023501 (2011).
21. S. V. Zaitsev-Zotov, V. E. Minakova, V. F. Nasretdinova, and S. G. Zybtev, *Physica B* **407**, 1868 (2012).
22. И. Г. Горлова, С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 281 (2014).
23. F. Ghasemi, R. Frisenda, E. Flores, N. Papadopoulos, R. Biele, D. P. de Lara, H. S. J. van der Zant, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. D'Agosta, J. R. Ares, C. Sánchez, I. J. Ferrer, and A. Castellanos-Gomez, *Nanomaterials* **10**, 711 (2020).
24. J. Bao, I. Shalish, Z. Su, R. Gurwitz, F. Capasso, X. Wang, and Z. Ren, *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 404 (2011).
25. C. N. Guy, *J. Phys. F: Met. Phys.* **8**, 1309 (1978).
26. Ш. М. Коран, *УФН* **145**, 285 (1985).
27. R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams, and P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 958 (1984); Erratum: *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1965 (1985).
28. Y. Sun, M. B. Salamon, K. Garnier, and R. S. Averback, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167206 (2003).
29. S. V. Zaitsev-Zotov, *Synth. Metals* **41–43**, 3923 (1991).
30. J. C. Gill, *J. Phys. C* **19**, 6589 (1986).

31. V. Ya. Pokrovskii, A. V. Golovnya, and S. V. Zaitsev-Zotov, Phys. Rev. B **70**, 113106 (2004).
32. R. Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig) **12**, 393 (1847).
33. S. V. Zaitsev-Zotov and V. E. Minakova, Phys. Rev. Lett. **97**, 266404 (2006).
34. A. Kushwaha and M. Aslam, J. Appl. Phys. **112**, 054316 (2012).
35. I. N. Trunkin, I. G. Gorlova, N. B. Bolotina, V. I. Bondarenko, Y. M. Chesnokov, and A. L. Vasiliev, J. Mater. Sci. **56**, 2150 (2021).
36. И. Г. Горлова, С. Г. Зыбцев, В. Я. Покровский, *Аномальное поведение термоЭДС в слоистом квазидвумерном полупроводнике TiS_3* , XVI Конференция Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления 7 июня 2018 г., г. Троицк, г. Москва, Институт физики высоких давления им. Л. Ф. Верещагина Российской академии наук. Тезисы, с. 15; (<http://www.hppi.troitsk.ru/meetings/Workshop/work18/%D1%82%D0%B5%D0%B7%D0%B8%D1%81%D1%8B2018-%D0%BA%D0%BE%D1%80.pdf>).
37. I. G. Gorlova, V. Ya. Pokrovskii, A. V. Frolov, and A. P. Orlov, ACS Nano **13**, 8495 (2019).