

*На правах рукописи*

**АЛЕШИН Андрей Николаевич**

**ТРАНСПОРТ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПРОВОДЯЩИХ  
ПОЛИМЕРАХ ВБЛИЗИ ПЕРЕХОДА МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК**

**01.04.10 – физика полупроводников**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук**

**Санкт-Петербург**

**2009**

**Работа выполнена в Учреждении российской академии наук  
Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН**

**Официальные оппоненты:**

**Доктор физико-математических наук  
Профессор, г.н.с. ФТИ им. А.Ф. Иоффе**

**Н.С. Аверкиев**

**Доктор физико-математических наук  
в.н.с. СПбГУ**

**А.С. Комолов**

**Доктор физико-математических наук  
Профессор, г.н.с. ИВС РАН**

**Г.К. Ельяшевич**

**Ведущая организация:**

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

**Защита состоится «19» ноября 2009 г. в \_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д 002.205.02 ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021,  
Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе.**

**Автореферат разослан «   » \_\_\_\_\_ 2009 г.**

**Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью,  
просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря  
диссертационного совета.**

**Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук**

**Л.М. Сорокин**

## Общая характеристика работы

Актуальность темы. Полимерные материалы традиционно рассматривались как диэлектрики вплоть до открытия в 1977 году эффекта значительного, более чем на 12 порядков, увеличения проводимости в легированном полиацетилене [1]. В первых работах, посвященных исследованию механизмов транспорта носителей заряда в легированных полимерах, основное внимание было сосредоточено на механизме прыжковой проводимости и сопутствующих ей явлениях [2], так как в первой генерации проводящих полимерных материалов степень структурной разупорядоченности была очень высокой, что не позволяло наблюдать в них особенности транспорта, характерные для металлов. Достигнутый в последние годы значительный прогресс в синтезе, улучшении структуры и снижении степени беспорядка позволил существенно продвинуться вперед в исследовании механизмов транспорта носителей заряда в легированных проводящих полимерах, в том числе и с металлической проводимостью (т.н. синтетических металлах) [3]. Глубокое понимание механизма транспорта носителей заряда в таких проводящих полимерах последнего поколения является важнейшим условием для создания электронных приборов на их основе. Спектр физических явлений, обуславливающих характер транспорта носителей заряда в проводящих полимерах, чрезвычайно широк и многообразен. Наряду с механизмом прыжковой проводимости, определяющим перенос заряда на диэлектрической стороне перехода металл-диэлектрик (ПМД), большой интерес представляют особенности транспорта в сильно легированных полимерах на металлической стороне ПМД. В частности, в сильно легированных полимерах последнего поколения обсуждается влияние эффектов электрон-электронного взаимодействия (ЭЭВ) и слабой локализации (СЛ) на низкотемпературную проводимость (НТП) и магнитопроводимость (МП). Большое влияние на низкотемпературный транспорт в сильно легированных полимерах оказывает степень их разупорядоченности а также морфология полимерных пленок, состоящих из микро-, нано-фибрилл или глобул. Влияние наноконтактов между фибриллами и особенности рассеяния в сильно легированных полимерах могут приводить к существенному изменению характера НТП и полевой зависимости МП соответственно. Важным, но недостаточно изученным, является вопрос о механизме транспорта в таких системах при очень низких (ниже 1 К) температурах, где влияние низкоэнергетических колебаний становится определяющим фактором. В последние годы, в связи с развитием нанoeлектроники, особое внимание уделяется исследованию нанотранспорта в полимерных нанопроводах. Такие исследования стали возможны в связи успехами в синтезе и выделении отдельных полимерных нанопроводов – нанофибрилл, что позволило впервые исследовать их электрические свойства. В этой связи актуальными являются исследования,

имеющие целью показать, что квазиодномерная природа проводящих полимеров и нанопроводов на их основе проявляется в особенностях транспорта носителей заряда в таких образцах, характерных для квазиодномерных систем. Не изученным оставалось влияние эффекта кулоновской блокады на транспортные свойства низкоразмерных полимерных нанопроводов при низкой температуре. Понимание процессов транспорта в полимерных нанопроводах является основой для создания проводящих полимерных наноматериалов с прогнозируемыми свойствами. Новые полимерные материалы перспективны для применения в качестве проводящих слоев, светодиодов, полевых транзисторов, а также гибких полимерных дисплеев и солнечных элементов на их основе. Актуальность исследований в этой области была подтверждена присуждением в 2000 году Нобелевской премии первооткрывателям эффекта легирования полимеров – А. МакДиармиду, А. Хигеру и Х. Ширакаве. К моменту начала настоящей работы механизм транспорта в проводящих полимерах и полимерных нанопроводах вблизи ПМД был практически не исследован, отсутствовала информация о влиянии эффектов СЛ и ЭЭВ на низкотемпературный транспорт в этих системах, что и вызвало необходимость проведения таких исследований.

Целью настоящей работы стало выявление, исследование и объяснение механизмов транспорта носителей заряда в новых проводящих полимерных материалах и полимерных нанопроводах вблизи перехода металл-диэлектрик.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований являлись пленки легированных различными способами сопряженных и несопряженных полимеров, таких как полиацетилен (ПА), полианилин (ПАН), полипиррол (ПП), полиимид (ПМ), поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЕДОТ), а также отдельные полимерные нанопровода на основе нанопроводов ПА и ПП. В работе исследовались проводимость на постоянном и переменном токе, магнитопроводимость (МП), в диапазоне температур от 300 К до 500 мК. Характер измеряемых температурных зависимостей проводимости (удельного сопротивления), магнитопроводимости (магнитосопротивления, МС), несли информацию о фундаментальных физических процессах, таких как механизмы транспорта носителей заряда в исследуемых легированных полимерах, как на диэлектрической, так и на металлической стороне ПМД.

Научная новизна работы обусловлена тем, что совокупность полученных в ней результатов представляет собой решение целого ряда проблем важных как в фундаментальном, так и в практическом отношении. Главным из них является обнаружение целого ряда новых физических эффектов и закономерностей, обуславливающих механизм транспорта носителей заряда в легированных пленках сопряженных и несопряженных

полимеров, а также в полимерных нанопроводах вблизи ПМД в широком диапазоне температур.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Перенос носителей заряда при низких температурах в слабо легированных полимерах на диэлектрической стороне перехода металл-диэлектрик осуществляется посредством прыжков электронов по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми при наличии в спектре локализованных электронных состояний кулоновской щели, обусловленной электрон-электронным, кулоновским взаимодействием.
2. Температурные зависимости проводимости и магнитосопротивления в сильно легированных полимерах на металлической стороне перехода металл-диэлектрик при температурах выше 1 К определяются эффектами электрон-электронного взаимодействия и слабой локализации.
3. Аномалии температурной зависимости проводимости, обнаруженные в сильно легированных полимерах при температурах ниже 1 К, обусловлены рассеянием электронов на низкоэнергетических структурных возбуждениях стекольного типа.
4. Насыщение температурной зависимости проводимости, обнаруженное в сильно легированных полимерах при низких температурах, обусловлено эффектом насыщения времени сбоя фазы электронной волновой функции.
5. Линейная полевая зависимость отрицательного магнитосопротивления, обнаруженная в сильно легированных полимерах в сильных магнитных полях при низких температурах, определяется влиянием наноконтактов между фибрилами.
6. Особенности транспорта носителей заряда в легированных полимерных нанопроводах, обнаруженные при низких температурах и характерные для одномерных систем, обусловлены квазиодномерной природой проводящих полимеров и наноструктур на их основе.
7. Транспортные свойства легированных квазиодномерных полимерных нанопроводов при низких температурах определяются эффектами кулоновской блокады.

Апробация работы. Результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались на следующих конференциях: Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (Санкт-

Петербург, 2008), Международные симпозиумы "Фундаментальные основы электронных наносистем" (Санкт-Петербург, 2006) и "ДНК наноэлектроника: теория и эксперимент" (Регенсбург, 2006); Симпозиум Института Наносистем (Сеул, 2005); Симпозиумы Американского Физического Общества (Лос Анжелес 2005, Сиэтл 2001); 2-я Конференция по новым материалам и нанотехнологии (Куинстаун, 2005); Конференции по квантовому транспорту в синтетических металлах и квантовых функциональных полупроводниках (Сеул 2004, 2003); Международные конференции "Технология и исследование синтетических металлов" (Дублин 2006, Воллонгонг 2004, Шанхай 2002, Гастейн 2000, Монпелье 1998, Сноубирд 1996), Международный симпозиум "Нано- и Гига- проблемы в микроэлектронике" (Краков 2004); Международная конференция по материалам и передовым технологиям (Сингапур 2001); Международная конференция по физическим явлениям в сильных магнитных полях (Санта-Фе 2001), 1-й Корейско-шведский симпозиум "Квантовые явления в наноструктурах из молекулярных проводников и биомолекул" (Сеул 2001); 2-я, 8-я Международные конференции по прыжковой проводимости и сопутствующим явлениям (Регенсбург 1991, Мюрсия 1999), Европейская конференция по молекулярной электронике (Линкопинг 1999); 24 Международная конференция по физике полупроводников (Иерусалим 1998); Европейская конференция "Электрооптические свойства полимеров и сопутствующие явления" (Варенна 1998), Симпозиум MRS (Бостон 1994,1993); Всесоюзные конференции: "Электроника органических материалов" (Домбай 1990), "Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах" (Ленинград 1990); Международная конференция "Органические материалы для электроники и приборостроения" (Ташкент 1987). Результаты работы докладывались также на семинарах различных лабораторий ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Университета Санта-Барбара, Сеульского Национального Университета, Университетов Лозанны, Турку и Оулу. Основное содержание работы опубликовано в 48 статьях, список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 255 страниц, включая 79 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 356 наименования.

### **Содержание диссертации**

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту, отмечается научное и практическое значение проведенных исследований.

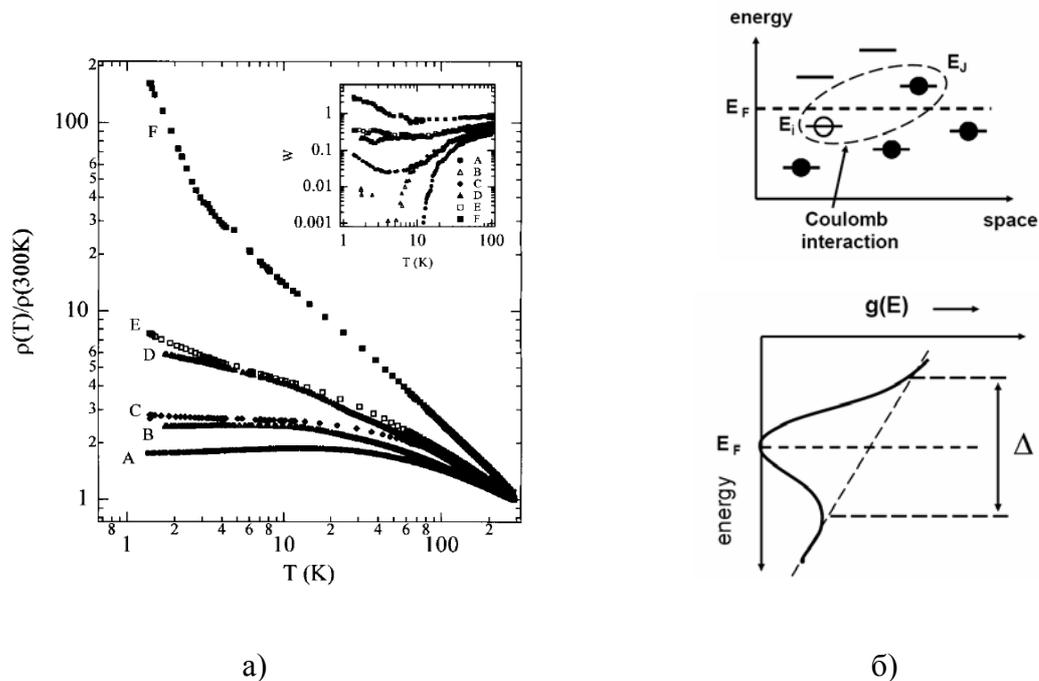


Рис. 1: а) Зависимость  $\rho_T$  от  $T$  для пленок ПП:  $PF_6$ . На вставке: температурная зависимость безразмерной энергии активации,  $W = -T[d \ln R(T)/dT]$  [9], для тех же образцов. б) Параболическая квазищель в спектре плотности локализованных состояний, обусловленная электрон-электронным, кулоновским взаимодействием.

В Первой главе, имеющей обзорный характер, анализируются структура и электронные свойства полисопряженных систем, теория перехода металл-диэлектрик в легированных полупроводниках, модели переноса носителей заряда в легированных проводящих полимерах. Механизм транспорта носителей заряда в трехмерных пленках проводящих полимеров является предметом интенсивных дискуссий [3], в то же время в исследовании транспорта в таких низкоразмерных системах, как полимерные нанопровода сделаны только первые шаги. В зависимости от степени разупорядоченности, описываемой характерным соотношением удельных сопротивлений,  $\rho_T = \rho(1.4 \text{ K})/\rho(300 \text{ K})$ , и степени легирования в трехмерных проводящих полимерах, по аналогии с кристаллическими и аморфными полупроводниками, наблюдается ПМД, как показано на Рис. 1а [A1]. При этом можно выделить три режима транспорта носителей заряда вблизи ПМД: диэлектрический, критический и металлический. В слабо легированных, сильно разупорядоченных и неоднородных системах проводимость на диэлектрической стороне ПМД осуществляется посредством туннелирования носителей заряда между металлическими островками, разделенными непроводящими барьерами.

Если размеры металлических островков достаточно велики, температурная зависимость проводимости,  $\sigma(T)$ , описывается с помощью флуктуационной модели туннелирования (fluctuation-induced tunneling, FIT) [4]:

$$\sigma(T) = \sigma_t \exp[T_t / (T + T_s)] \quad (1)$$

где  $T_t$  – температура, при которой флуктуации напряжения на протяжении туннельного перехода становятся достаточно большими, чтобы повысить энергию электронов до высоты барьера,  $T_s$  – температура, выше которой становится возможной термо активационная проводимость поверх барьера, отношение  $T_t/T_s$  характеризует туннелирование в отсутствие флуктуаций. Для случая металлических островков малого размера флуктуационная теория, предсказывает экспоненциальную зависимость проводимости  $\ln\sigma(T) \sim -T^{-0.5}$ . Для полупроводников с меньшей степенью разупорядочения (более однородно легированных) проводимость на диэлектрической стороне ПМД осуществляется посредством туннелирования носителей заряда между локализованными состояниями в запрещенной зоне. При этом  $\sigma(T)$  при низких температурах имеет вид, характерный для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (variable-range hopping, VRH) [5]:

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^p] \quad (2)$$

где  $T_0$  – параметр и  $p = 1/(d + 1)$ ,  $d$  – размерность системы. Таким образом, можно ожидать  $p = 0.25, 0.33, 0.5$  для трехмерной (3D), двумерной (2D), и одномерной (1D) VRH соответственно. Согласно теории Мотта [5],  $p = 0.25$ , в случае, если перенос заряда осуществляется посредством прыжков электронов по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми при постоянной плотности локализованных состояний, однако, согласно модели Шкловского-Эфроса [6],  $p = 0.5$ , в случае наличия в спектре плотности состояний параболической квазищели, обусловленной электрон-электронным, кулоновским взаимодействием (Рис.1б). При увеличении степени легирования в неупорядоченных 3D системах наблюдается переход к критическому режиму вблизи ПМД, в котором температурная зависимость удельного сопротивления,  $\rho(T)$ , описывается универсальным степенным законом [7]:

$$\rho(T) \approx (e^2 p_F / \hbar^2) (k_B T / E_F)^{-1/\eta} \sim T^{-\gamma} \quad (3)$$

где  $p_F$  – импульс Ферми, и  $1 < \eta < 3$ , т. е.  $0.33 < \gamma < 1$ . Т. о., для образцов, находящихся в критическом режиме ПМД, можно ожидать  $\rho(T) \approx T^{-0.33}$ .

Наконец проводимость в неупорядоченных системах на металлической стороне ПМД при низких температурах, согласно теории, описывается выражением [8]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + mT^{1/2} + BT^{q/2} \quad (4)$$

где второе слагаемое определяется влиянием ЭЭВ, а третье – поправки к  $\sigma_0$  обусловленные эффектами СЛ. Величина  $q$  определяется температурной зависимостью частоты рассеяния  $\tau^{-1} \sim T^q$ , при преобладающем механизме сбоя фазы. Модель предсказывает, что в неупорядоченных металлах эффекты, связанные с влиянием ЭЭВ оказывают существенное влияние на транспорт при низких температурах, тогда как эффекты СЛ доминируют при более высоких температурах.

Универсальным методом исследования температурной зависимости проводимости неупорядоченных систем является анализ их зависимостей температурной зависимости безразмерной энергии активации ( $W$ ), являющейся логарифмической производной  $\rho(T)$  [9]:  $W(T) = -T[d \ln \rho(T)/dT] = -d(\ln \rho(T))/d(\ln T) = d(\ln \sigma(T))/d(\ln T)$ . Такой график  $W$  от  $T$  в двойном логарифмическом масштабе значительно облегчает идентификацию механизма транспорта в системах, находящихся в различных режимах ПМД. В частности, если при низких температурах зависимость  $W(T)$  характеризуется отрицательным температурным коэффициентом, то система находится на диэлектрической стороне ПМД. Если  $W(T)$  не зависит от температуры в широком температурном диапазоне, то система находится в критическом режиме ПМД. Наконец, для систем на металлической стороне ПМД характерен положительный коэффициент зависимости  $W(T)$ . Пример такого анализа зависимости  $W(T)$  для легированных пленок ПП:  $PF_6$ , вблизи ПМД, показан на вставке к Рис. 1а. Характер зависимостей  $W(T)$  тесно связан с другим важным параметром исследуемой системы – отношением удельных сопротивлений при 300 К и 1.4 К -  $\rho_r = \rho(1.4 \text{ К})/\rho(300 \text{ К})$ , который для проводящих полимеров напрямую зависит от качества синтеза и допирования образцов. В отличие от неорганических полупроводников, в проводящих полимерах критическая концентрация допанта при переходе диэлектрик-металл, как правило, неизвестна. Поэтому величина  $\rho_r$  является также важным универсальным параметром для характеристики ПМД в проводящих полимерах. Даже в сильно легированных образцах проводящих полимеров, характер ПМД определяется степенью их разупорядоченности, вследствие того, что подавляющее большинство проводящих полимеров являются частично кристаллическими и частично аморфными системами. Это обуславливает важнейшую роль степени разупорядоченности исследуемых образцов проводящих полимеров при наблюдении ПМД в таких системах.

Результаты проведенных недавно исследований показали, что в сильно легированных сопряженных полимерах последнего поколения поведение температурных зависимостей проводимости, термоэдс, магнитной восприимчивости и магнитопроводимости во многом напоминают поведение характерное для таких систем как неупорядоченные металлы вблизи ПМД [3]. Несмотря на довольно высокие значения проводимости при комнатной температуре (до  $\sim 10^5 \text{ S/cm}$ ), наблюдавшийся в сильно легированном ПА,

отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) означал, что структурный беспорядок все еще играет существенную роль в ограничении металлического транспорта. Только недавно положительный ТКС был найден в некоторых сильно легированных сопряженных полимерах, таких как: ПА:FeCl<sub>3</sub> (при T ~ 220-300 К) и ПАН, легированный сульфокамфарной кислотой (ПАН-СКК) (при T ~ 160 К). В ряде полимеров наблюдался переход от отрицательного ТКС при высоких температурах к положительному ТКС при температуре ниже 20 К. Как предполагалось, этот эффект является следствием совместного влияния беспорядка и экранирования, хотя физическая природа наблюдавшегося смены знака ТКС при низкой температуре в сильно легированных полимерах оставалась неясной. Можно заключить, что природа металлического состояния в проводящих полимерах продолжает быть предметом интенсивных исследований и остается темой для дискуссий. С одной стороны в ряде работ доказывается, что температурная зависимость проводимости, термо-эдс, и МП сильно легированных сопряженных полимеров демонстрируют свойства характерные для неупорядоченных металлов, при этом ПМД описывается в рамках трехмерной теории неупорядоченных металлов. Следуя другой точки зрения, транспортные свойства легированных полимеров определяются присутствием им макроскопическими неоднородностями, и ПМД описывается в терминах перколяции между металлическими островками [3]. Настоящая работа имеет своей целью прояснить этот вопрос, в частности, выяснить влияние эффектов СЛ и ЭЭВ на НТП в таких системах.

**Вторая глава** посвящена исследованию механизма транспорта в проводящих полимерах на диэлектрической стороне ПМД, легированных как химическим способом, так и методом ионной имплантации. В конце главы описаны примеры применения таких полимеров в качестве полевых транзисторов. Нами впервые был исследован механизм низкотемпературного транспорта носителей заряда в пленках сопряженных (ПАН) и несопряженных (ПМ) полимеров, облученных комбинацией ионов аргона и галлия с энергией до 100 keV. При этом проводимость при 300 К облученного слоя полимеров увеличивалась более чем на 17 порядков по сравнению с исходными значениями и достигала 10<sup>3</sup> Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, что является рекордными значениями для таких полимерных пленок. Как видно из Рис. 2, в пленках ПМ:Ar<sup>+</sup>:Ga<sup>+</sup> наблюдается ПМД с ростом дозы облучения, и температурная зависимость  $\rho(T) = [\sigma(T)]^{-1}$  для образцов на диэлектрической стороне ПМД имеет активационный характер и описывается выражением (2):  $\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^p]$ . При этом, как следует из анализа температурной зависимости безразмерной энергии активации,  $W = -T[d \ln R(T)/dT]$  [9], показатель степени в (2)  $p \sim 0.5$ , а параметр  $T_0 = (1/k_B) (\beta e^2 / \chi a)$ , где  $a$  - радиус локализации,  $\chi$  - диэлектрическая постоянная. Установлено, что в таких облученных ионами полимерных пленках на диэлектрической стороне ПМД

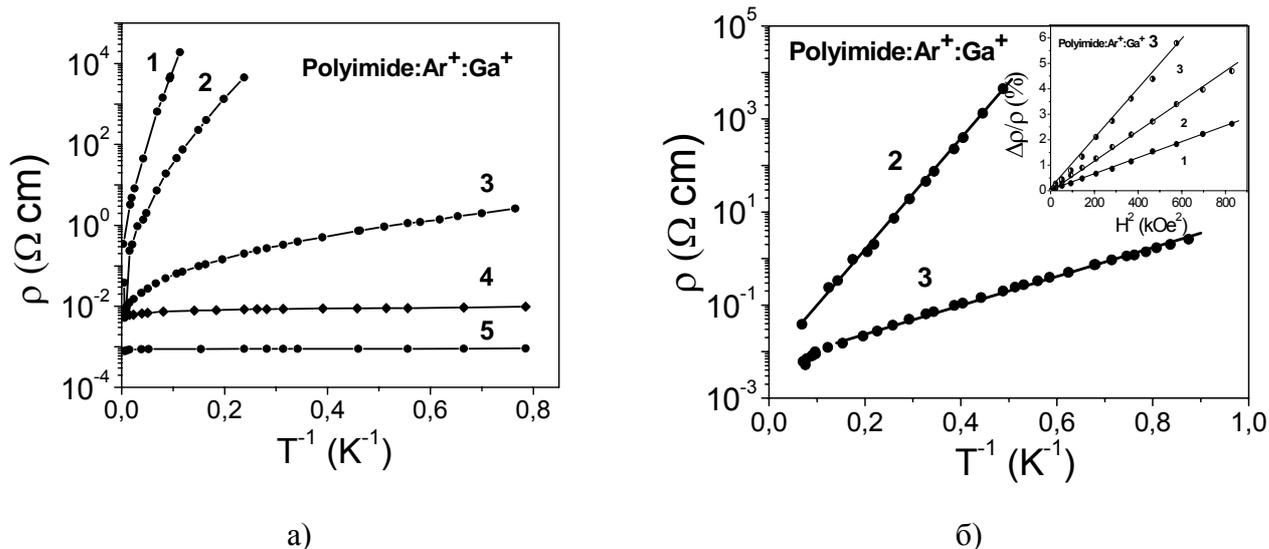


Рис. 2: Зависимость  $\rho$  от  $T^{-1}$  (а) и от  $T^{-1/2}$  (б) пленок ПМ:Ar<sup>+</sup>:Ga<sup>+</sup>. Дозы облучения Ga<sup>+</sup> (см<sup>-2</sup>): 1 –  $5 \cdot 10^{14}$ , 2 –  $10^{15}$ , 3 –  $3 \cdot 10^{15}$ , 4 –  $10^{16}$ , 5 –  $10^{17}$ . На вставке к б): магнитосопротивление образца №3 при различных T, K: 1 – 4.2, 2 – 3.0, 3 – 1.57.

перенос заряда осуществляется посредством прыжков электронов по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми при наличии в спектре плотности состояний параболической квазищели, обусловленной электрон-электронным, кулоновским взаимодействием, показанной на Рис. 1 б) [6]. В полном соответствии с теорией [6], МС в таких образцах, показанное на вставке к Рис. 2б, описывается выражением:

$$\ln[\rho(H,T)/\rho(0,T)] = t (a/L_H)^4 (T_0/T)^{3/2} \quad (5)$$

где  $t = (5/2016)$ ,  $L_H = (c\hbar/eH)^{1/2}$  – магнитная длина. Для пленок ПМ:Ar<sup>+</sup>:Ga<sup>+</sup> на диэлектрической стороне ПМД были определены значения радиуса локализации, диэлектрической постоянной, ширины кулоновской щели, плотности локализованных состояний, которые составили:  $a \sim 107 \text{ \AA}$ ,  $\chi \sim 98$ ,  $\Delta \sim 0.859 \text{ meV}$  и  $g_0 \sim 5.85 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  соответственно. В менее однородных пленках ПМ, облученных только ионами аргона или азота, при  $T \leq 4.0 \text{ K}$  с понижением температуры наблюдался переход от переменной к постоянной энергии активации, в зависимости (2), а также аномальные температурные зависимости МС и сигнала ЭПР, которые обусловлены эффектом магнитного упорядочения в системе локализованных спинов [A2-A6].

Было показано, что поведение, описываемое выражениями (2) с  $p \sim 0.5$  и (5) характерно и для низкотемпературного транспорта в химически легированных полимерах, таких как ПА, легированный иодом, где также необходим учет влияния ЭЭВ на  $\sigma(T)$  образцов с низкой степенью разупорядоченности [A7-A10]. Однако при увеличении степени разупорядоченности в проводящих полимерных пленках наблюдается смена

механизма проводимости. Были детально исследованы различия температурных зависимостей проводимости и МС пленок растворимых ПАН и ПП, отличающихся условиями синтеза, но легированных одним и тем же допантом - додецилбензо-сульфоновой кислотой (ДБСК), что приводило к однородному (ПАН) и неоднородному (ПП) легированию. Установлено, что механизм транспорта в полимерных пленках ПП:ДБСК, ПЕДОТ:ПС и др., состоящих из проводящих областей разделенных диэлектрическими барьерами и характеризующихся высокой степенью разупорядоченности, аналогичен механизму транспорта в гранулированных металлах [4] и описывается законом (2) с  $p = 0.5$ . [A11,A12]. Нами были впервые проведены исследования низкотемпературного транспорта носителей заряда в кристаллах полидиацетилена (ПДА) – полностью (100 %) кристаллического квази-1D полимера, которые показали, что такое значительное уменьшение степени разупорядоченности в полимерной системе приводит к квази-1D низкотемпературной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка при влиянии ЭЭВ. Теория VRH транспорта для структур различной размерности предсказывает, что показатели степени в законе (2) должны подчиняться соотношению:  $p = (\gamma + 1)/(\gamma + d + 1)$  [5,10]. В этом выражении  $\gamma$  - показатель степени в зависимости плотности локализованных состояний от энергии  $g(\epsilon) \propto \epsilon^\gamma$  и  $d$  – размерность системы. Показатель степени  $p$  для VRH проводимости в 1D системах зависит от вида плотности локализованных состояний,  $g(\epsilon)$ , вблизи уровня Ферми  $E_F$ , что является следствием электрон-электронного кулоновского 3D взаимодействия (Рис. 2в). Для 1D систем ( $d = 1$ ), имеем  $p = 0.5, 0.67$ , и  $0.75$  при  $\gamma = 0, 1$ , и  $2$  соответственно. Нами установлено, что в кристаллах ПДА VRH транспорт описывается выражением (2) с  $p = 0.65-0.70$ . Этот результат прямо указывает, что низкоразмерная квази-1D природа сопряженных полимеров проявляет себя в особенностях транспорта на диэлектрической стороне ПМД [A13,A14]. Результаты проведенных в данной главе исследований транспорта были использованы при создании и оценке свойств полевых транзисторных структур на основе тонких пленок политиофена, транспорт в которых описывается квази-2D VRH моделью, а величина подвижности составляет  $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Получены и впервые исследованы свойства полевых транзисторных структур на основе органического молекулярного кристалла - антрацена [A15-A17].

В заключительной части главы дано описание транспорта носителей заряда в полимерных пленках с промежуточным уровнем легирования вблизи критического режима ПМД. Исследования  $\sigma(T)$  и МП проводились в пленках ПАН, облученных ионами  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Ga}^+$ , а также в пленках ПЕДОТ, легированных  $\text{PF}_6$  и находящихся вблизи критического режима ПМД. Характерное соотношение удельного сопротивления  $\rho_r = \rho(1.6 \text{ K})/\rho(300 \text{ K})$  для исследуемых образцов составляло  $\sim 4.4$  (ПАН) и  $\sim 20$  (ПЕДОТ). Как было

установлено, НТП исследуемых образцов описывается выражением  $\sigma(T) \sim T^{0.3}$ , что является характерной особенностью критического режима вблизи ПМД, в окрестности которого  $\rho(T)$  следует универсальному степенному закону (3) [7]. МП таких пленок ПАН при  $T < 4.2$  К имеет отрицательный знак (МС положительное) и уменьшается с ростом температуры, а ее полевая зависимость  $\sim H^2$  и  $\sim H^{1/2}$  в области низких и высоких полей соответственно. Такое поведение МП указывает на преобладающее влияние ЭЭВ на НТП проводящих полимеров вблизи критического режима ПМД и во многом напоминает поведение МП в проводящих полимерах на металлической стороне ПМД [A18,A19], которое рассмотрено подробно в следующей главе.

**Третья глава** посвящена детальному экспериментальному исследованию особенностей транспорта носителей заряда в сильно легированных проводящих полимерных пленках на металлической стороне ПМД. Проведены первые исследования и предложена феноменологическая модель транспорта в таких системах при сверхнизких температурах ( $T < 1$  К). Исследуемые в этом разделе образцы относятся к последнему поколению проводящих полимеров, которые характеризуются наименьшей степенью структурной разупорядоченности, что позволяет легировать их до высокопроводящего состояния ( $\rho_r < 2$ ), отличающегося также повышенной стабильностью. В таких полимерах, наряду с изучением морфологии, структуры и режимов легирования, детально исследовались их электрические свойства, в частности, механизм низкотемпературного транспорта. В число исследованных полимеров входят пленки ионно-облученных ПАН и ПМ, а также перспективного для использования в органической электронике сопряженного полимера – ПЕДОТ, который имеет максимум оптического поглощения в середине видимого спектра. Были получены пленки ПЕДОТ легированные  $PF_6$ ,  $BF_4$  и  $CF_3SO_3$  электрохимическим методом до значений проводимости  $\sigma(300 \text{ К}) = 200 - 300 \text{ S/cm}$ , и обладающие хорошей стабильностью. Впервые проведенные нами исследования  $\sigma(T)$  и МП (до  $T \sim 500 \text{ mK}$ ) пленок ПЕДОТ легированных  $PF_6$ ,  $BF_4$  и  $CF_3SO_3$  показали, что они характеризуются слабой  $\sigma(T)$  и описываются малым характерным соотношением удельных сопротивлений  $\rho_r = \rho(1.4 \text{ К})/\rho(300 \text{ К}) = 1.45 - 2.64$ . Как видно из Рис. 3а, для всех образцов наблюдался отрицательный ТКС, вплоть до 10 К, однако при  $T < 10$  К для образцов с  $\rho_r < 2.1$  обнаружен переход к положительному ТКС. Установлено, что при уменьшении параметра  $\rho_r$  характерная температура максимума  $\rho(T)$  сдвигается в сторону более высоких температур. Приложение магнитного поля приводит к переходу в  $\rho(T)$  от положительного к отрицательному ТКС для образцов с  $\rho_r < 2.1$ , и к отрицательной МП для образцов с  $\rho_r > 2.1$  (Рис. 3б). При  $T < 10$  К  $\sigma(T)$  легированных пленок ПЕДОТ описывается выражением [8,11]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 + mT^{1/2} \quad (6)$$

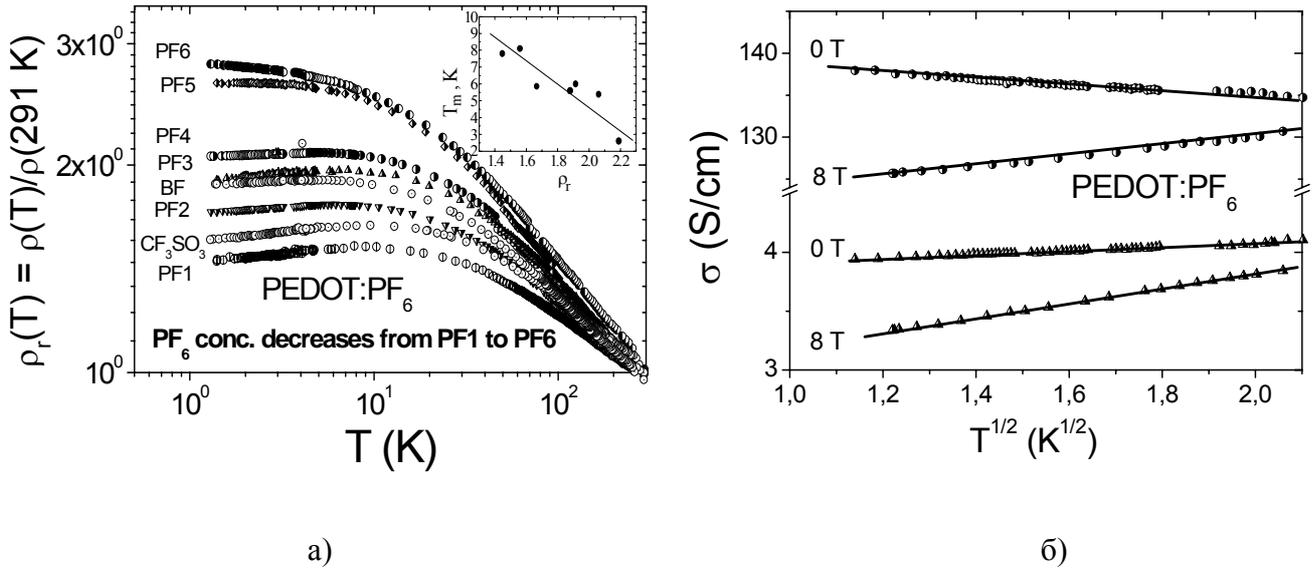
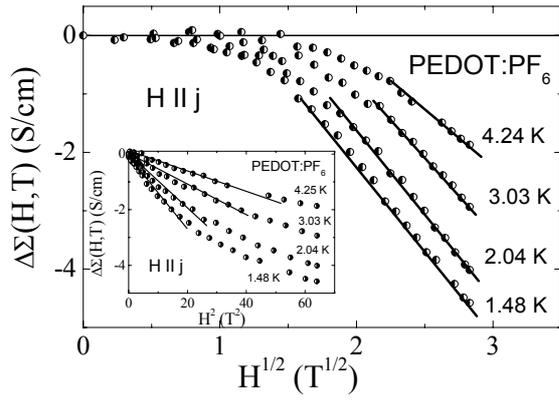


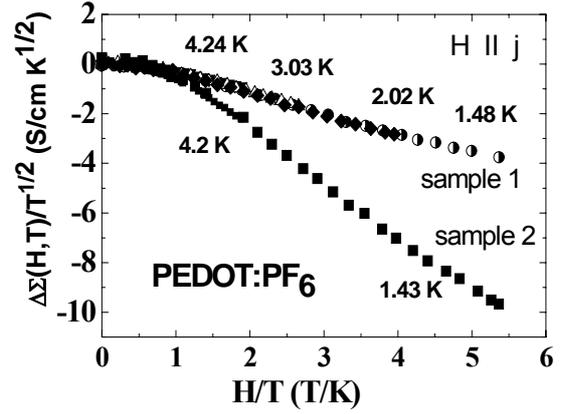
Рис. 3: а) Зависимость  $\rho_L$  от  $T$  для ПЕДОТ:  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ . На вставке:  $T_{\max}$  от  $\rho_L$ ; б) Зависимость  $\sigma$  от  $T^{1/2}$  для металлического ПЕДОТ:  $\text{PF}_6$  без поля и в магнитном поле 8 Т.

что указывает на влияние ЭЭВ на транспорт при низких температурах. При этом, согласно теории [8,11],  $m = \alpha[(4/3) - (3\gamma F_\sigma/2)]$ ,  $\alpha = (e^2/h) (1.3/4\pi^2) (k_B/2\hbar D)^{1/2}$ ,  $F_\sigma = 32[(1 + F/2)^{3/2} - (1 + 3F/4)]/3F$ , где  $F$  – Хартри фактор, экранирующий взаимодействие, усредненный по поверхности Ферми,  $\alpha$  – параметр зависящий от коэффициента  $D$ , и  $\gamma F_\sigma$  – параметр взаимодействия, в котором  $\gamma$  зависит от механизма рассеяния. Знак  $m$  обычно отрицателен при преобладании второго слагаемого в выражении для  $m$ , т. о.  $\gamma F_\sigma > 8/9$ . В присутствии магнитного поля, превышающего предел для зеемановского расщепления,  $g\mu_B H > k_B T$ , значения  $m$  задаются как [8]:  $m = \alpha[(4/3) - (\gamma F_\sigma/2)]$ . Результаты систематических исследований низкотемпературного транспорта в сильно легированных пленках различных полимеров, таких как ПМ, ПАН, ПЕДОТ, ПА и ряда других, показали, что при низких температурах в таких системах  $\sigma(T) \sim T^{1/2}$  как при отрицательном, так и при положительном ТКС, как в обычных условиях, так и при приложении магнитного поля. Такое поведение хорошо соответствует предсказаниям теории для низкотемпературного транспорта в неупорядоченных металлических системах, так называемых “грязных металлах”, определяемого влиянием ЭЭВ [8,11].

МП в исследованных пленках сильно легированных полимеров (ПМ, ПАН, ПЕДОТ:  $\text{PF}_6$ ) имеет отрицательный знак (положительное МС), а ее величина возрастает с ростом параметра  $\rho_L$ . Было показано, что для исследованных полимеров в случае как отрицательного так и положительного ТКС полевые зависимости МП  $\sim H^2$  и  $\sim H^{1/2}$  в слабых и сильных магнитных полях соответственно. Наклоны зависимостей МП в



а)



б)

Рис. 4: а) Зависимость МП от  $H^{1/2}$  и  $H^2$  (вставка) б)  $[\Delta\Sigma(H,T)/T^{1/2}]$  от  $(H/T)$  для легированных пленок ПЕДОТ:PF<sub>6</sub>.

сильных полях  $\sim H^{1/2}$  – параллельны друг другу при  $T < 4$  К в магнитном поле параллельном и перпендикулярном направлению тока, что указывает на изотропность эффекта. Такое поведение МП хорошо коррелирует с 3D моделью транспорта определяемого влиянием ЭЭВ и СЛ на НТП неупорядоченных металлических систем [8,11] и подтверждает, что в сильно легированных 3D полимерных пленках при низких температурах (выше 1 К) вклад ЭЭВ является доминирующим по сравнению с вкладом эффектов СЛ. Теория предсказывает, что низкотемпературная МП в таких системах определяется конкуренцией и взаимодействием между эффектами ЭЭВ и СЛ. Эффекты СЛ в отсутствие сильного спин-орбитального взаимодействия приводят к положительной МП, тогда как эффекты ЭЭВ приводят только к отрицательной МП. Вклад эффектов ЭЭВ в МП может быть представлен как  $\Delta\Sigma(H,T) = \sigma(H,T) - \sigma(0,T)$  [8,11]:

$$\Delta\Sigma_I(H,T) = -0.041(g\mu_B/k_B) \alpha\gamma F_\sigma T^{-3/2} H^2, \quad g\mu_B H \ll k_B T \quad (7)$$

$$\Delta\Sigma_I(H,T) = \alpha\gamma F_\sigma T^{1/2} - 0.77\alpha(g\mu_B/k_B)^{1/2} \gamma F_\sigma H^{1/2}, \quad g\mu_B H \gg k_B T \quad (8)$$

Как следует из формул (7), (8),  $\Delta\Sigma_I(H,T)$  в слабых и сильных полях должно быть пропорционально  $H^2$  и  $H^{1/2}$  соответственно. Такое поведение полностью соответствует характеру МП сильно легированных полимерных пленок (ПМ, ПЕДОТ, ПА) при температурах  $T > 1.4$  К. Согласно теории [12], вклад ЭЭВ в МП должен следовать универсальному скейлинговому закону:  $\Delta\Sigma(H,T) = \sigma(H,T) - \sigma(0,T) \propto T^{1/2} f(H/T)$ , где  $f(H/T)$  определяется из теории ЭЭВ в неупорядоченных металлах [8]. Установлено, что МП пленок ПЕДОТ:PF<sub>6</sub>  $[\Delta\Sigma(H,T)/T^{1/2}]$ , построенная как функция  $(H/T)$ , находится в хорошем

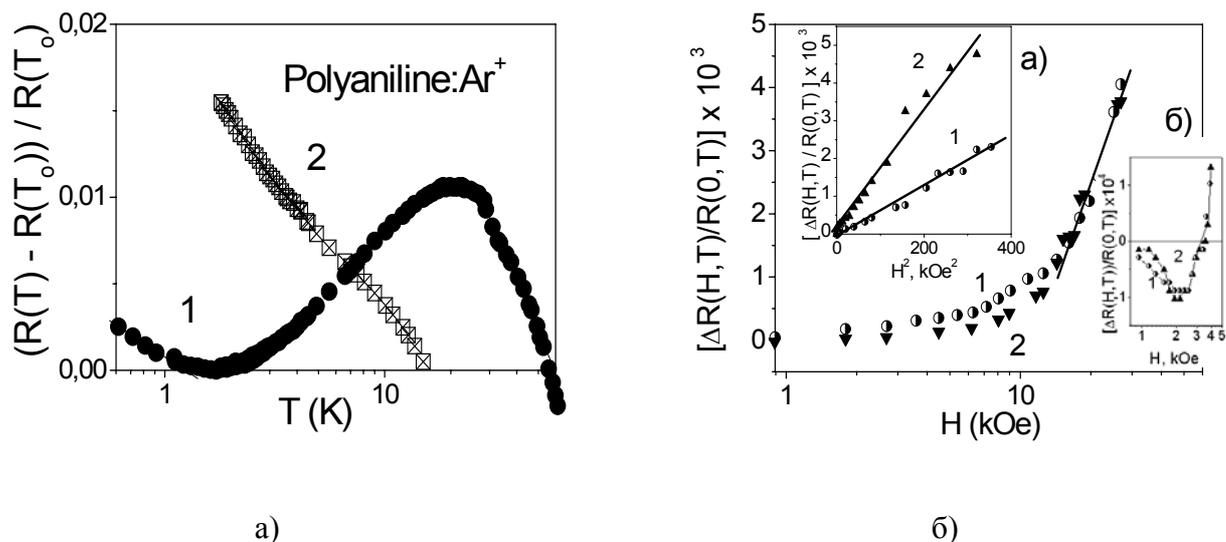


Рис. 5: (а) Зависимость  $\Delta R(T)/R(T_0)$  от  $T$  для образцов 1 и 2 металлического ПАН: $Ag^+$ ; (б)  $\Delta R(H,T)/R(0,T)$  от  $H$  для образца 1 при 4.2 К в продольном (1) и поперечном (2) магнитных полях. На вставках: а)  $\Delta R(H,T)/R(0,T)$  от  $H^2$  для образца 1 в поперечном поле,  $T(K)$ : 1- 4.2, 2- 2.2. б) отрицательное МС для образца 2 в слабом поперечном магнитном поле (а);  $T$  (К): 1- 0.89, 2 – 0.61.

согласии с теоретическими предсказаниями об универсальном скейлинговом поведении МП (Рис. 4б) [A1, A20-A29].

Понижение размерности сильно легированных полимерных пленок приводит к особенностям низкотемпературного транспорта в таких неупорядоченных системах. В частности, в очень тонких пленках сильно легированных полимеров на металлической стороне ПМД можно ожидать переход к 2D транспорту. В неупорядоченных системах, толщина ( $d$ ) которых не превышает характерные длины  $L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$  и  $L_T = (Dh/T)^{1/2}$ , проходимые электроном за время релаксации фазы волновой функции -  $\tau_\varphi$  ( $D$  - коэффициент диффузии), эффекты СЛ и ЭЭВ должны приводить к логарифмическому росту сопротивления при понижении температуры [8,13]. Магнитное поле, перпендикулярное поверхности такой квази-2D системы, должно приводить к подавлению СЛ и появлению отрицательного МС. Исследования НТП и МС ( $T \sim 300-0.6$  К) облученных ионами  $Ag^+$  тонких пленок ПАН ( $d \sim 1000$  Å) на металлической стороне ПМД, показали, что для образцов с максимальной проводимостью  $\sim 800$  S/cm и с  $\rho_T = R(1.9K)/R(300K) \sim 1.2$ , температурная зависимость слоевого сопротивления,  $R_\square(T)$ , при  $T > 20$  К описывается законом  $R_\square(T) \sim T^{-1}$  что свидетельствует о том, что образцы находятся непосредственно вблизи точки ПМД [7]. При  $T_0 < 15$  К был обнаружен переход к закону:  $\Delta R(T)/R(T_0) \sim -\lg T$  (Рис. 5 а). Для наиболее проводящих образцов знак ТКС меняется с отрицательного на положительный при  $T < 20$  К, а при  $T_0 < 1.6$  К происходит обратная смена

знака ТКС – с положительного на отрицательный (Рис. 5а). Нами было показано, что переход к зависимости  $\Delta R(T)/R(T_0) = - \lg T$  связан с переходом при низкой температуре к квази-2D характеру проводимости в исследуемой системе (формально 3D), когда  $R(T)$  при совместном проявлении эффектов СЛ и ЭЭВ описывается выражением, [8,13]:

$$\Delta R(T)/R(T_0) = - (e^2/2\pi^2\hbar) R_{\square}(\alpha q + \gamma) \ln( T/T_0) \quad (9)$$

где  $\Delta R(T) = R(T) - R(T_0)$  и  $R_{\square}$  - сопротивление квадрата поверхности пленки при температуре  $T_0$ ,  $\alpha$ ,  $q$ ,  $\gamma$  - численные параметры, отражающие вклады эффектов СЛ ( $\alpha q$ ) и ЭЭВ ( $\gamma$ ). Температурная зависимость частоты сбоя фазы волновой функции:  $\tau_{\phi}^{-1} \sim T^q$ , определяет значения  $q$  и зависит от преобладающего механизма рассеяния, размерности системы ( $d$ ) и степени разупорядочения. В случае ЭЭВ -  $q = d/2$  для "грязных" металлов, и  $q = 2$  для нормальных металлов независимо от размерности системы [8]; а в случае электрон-фононного рассеяния  $q \sim 2-4$  [8]. Величина  $\alpha$  определяется временами неупругого рассеяния  $\tau_i$ , рассеяния на парамагнитных примесях -  $\tau_s$ , спин-орбитального рассеяния -  $\tau_{SO}$  ( $\tau_s$  и  $\tau_{SO}$  не зависят от температуры) и, при  $\tau_i \ll \tau_s$ ;  $\tau_{SO}$ ,  $\alpha = 1$ .  $\gamma \sim 1$  в случае слабого экранирования. Экспериментально определенные значения коэффициентов ( $\alpha q + \gamma$ ) в (9) составили 2.07 - 2.54, что в случае слабого экранирования и при  $\tau_i \ll \tau_s$ ;  $\tau_{SO}$  дает  $q = 1.07 - 1.54$  - значения близкие к 1 - величине, характерной для электрон-электронного рассеяния в 2D неупорядоченной системе. Как показано на Рис. 5б, МС пленок ПАН:Ag<sup>+</sup> при  $T > 1$  К положительно как в продольных так и в поперечных магнитных полях. При этом  $\Delta R(H,T)/R(0,T) \sim H^2$  и  $\sim \lg H$  в слабых и сильных полях соответственно, а для наиболее проводящих образцов при  $T < 1$  К обнаружено отрицательное МС в слабых поперечных магнитных полях (вставка в Рис. 5б). Теория СЛ для 2D систем [13] предсказывает, что магнитное поле  $H$ , приложенное перпендикулярно к плоскости 2D системы, подавляет эффект СЛ и приводит к отрицательному МС [13], тогда как продольное магнитное поле не влияет на поправку связанную со СЛ. При этом соотношения между соответствующими временами сбоя фазы определяют характер МС. Так, в частности, при сильном спин-орбитальном взаимодействии:  $\tau_{SO} \ll \tau_s$ ;  $\tau_i$  знак МС меняется с отрицательного на положительный. Следует отметить, что неупорядоченная система, рассматриваемая как 2D в теории СЛ и ЭЭВ, может быть 3D с точки зрения классической теории процессов переноса и характеризоваться трехмерным коэффициентом диффузии -  $D$ . Для таких квази-2D систем, аномальное, характерное для 2D систем, МС должно наблюдаться в магнитных полях, как перпендикулярных, так и

параллельных плоскости системы, а в сильных полях,  $g\mu_B H > k_B T$  должен наблюдаться переход к 3D случаю, с изотропным МС [13]. В пленках ПАН:Ag<sup>+</sup> при  $T > 1$  К в слабых полях наблюдается ПМС, возрастающее с понижением температуры, что позволяет сделать вывод о сильном спин-орбитальном взаимодействии и пренебречь рассеянием на магнитных примесях. Наблюдавшаяся в слабых полях при  $T = 4.2$  К небольшая анизотропия МС связана, с подавлением вклада СЛ в поперечном магнитном поле. ОМС при  $T < 1$  К в слабых полях указывает на то, что в этом диапазоне полей и температур транспорт в облученном ПАН определяется в основном эффектами СЛ. В случае сильного спин-орбитального взаимодействия теория СЛ предсказывает два предельных случая для МС квази-2D системы [13]:

$$\Delta R(H,T)/R(0,T) = -1/24(e^2/2\pi^2\hbar) R_{\square} (H/H_i)^2 \text{ при } \tau_i \ll \tau_{SO} \quad (10)$$

$$\Delta R(H,T)/R(0,T) = 1/48(e^2/2\pi^2\hbar) R_{\square} (H/H_i)^2 \text{ при } \tau_i \gg \tau_{SO} \quad (11)$$

где  $\Delta R(H,T) = R(H,T) - R(0,T)$ ,  $H_i = \hbar/4eD\tau_i$ ,  $D$  - коэффициент диффузии. Используя  $D = 1.25 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}$ , для 3D пленок ПАН, были оценены времена  $\tau_{\phi} \sim 4 \cdot 10^{-10} \text{ s} - 5.1 \cdot 10^{-10} \text{ s}$  (при  $T = 4.2$  К), что совпадает со значениями  $\tau_{\phi}$  для химически легированного ПАН. Согласно теории, МС, связанное с ЭЭВ, изотропно и положительно [13]:

$$\Delta R(H,T)/R(0,T) = \eta e^2/2\pi\hbar R_{\square} G(g\mu_B H/k_B T) \quad (12)$$

где  $G(g\mu_B H/k_B T) = 0.084(g\mu_B H/k_B T)^2$  при  $g\mu_B H \ll k_B T$  и  $G(g\mu_B H/k_B T) = \ln[(g\mu_B H/k_B T)/1.3]$  при  $g\mu_B H \gg k_B T$ ;  $\eta$  характеризует неоднородность системы. Поправка к МС связанная с ЭЭВ существенна только в сильных магнитных полях и должна приводить к  $\Delta R(H,T)/R(0,T) \sim \lg H$  при  $g\mu_B H \gg k_B T$ , и к  $\Delta R(H,T)/R(0,T) \sim H^2$  при  $g\mu_B H \ll k_B T$ , что коррелирует с полученными нами результатами для пленок ПАН:Ag<sup>+</sup>, и свидетельствует об определяющей роли ЭЭВ в сильных магнитных полях. Отсутствие анизотропии МС в сильных магнитных полях, свидетельствует о 3D характере транспорта, а небольшая анизотропия МС в слабых полях связана со слабой ориентацией квази-2D слоев в полимере. Таким образом, пленки ПАН облученного ионами Ag<sup>+</sup> на металлической стороне ПМД, формально являющиеся 3D системой, представляют собой переходный случай, когда ряд особенностей НТП и МС может быть объяснен совместным проявлением эффектов СЛ и ЭЭВ в квази-2D неупорядоченной системе. При этом характер МС в слабых магнитных полях, при низких

температурах, определяется эффектами СЛ, а в сильных магнитных полях – ЭЭВ [А30,А31].

Результаты наших исследований показывают, что характер НТП в сильно легированных сопряженных полимерах может быть описан теорией разупорядоченных металлов вблизи ПМД, а сам характер ПМД в таких системах определяется эффектами СЛ и ЭЭВ. Для полимерных пленок характеризующихся большей степенью разупорядоченности транспортные свойства определяются, макроскопическими неоднородностями и ПМД можно описывать в терминах перколяции между металлическими островками. Однако, как показал проведенный нами анализ всех полученных экспериментальных результатов, целый ряд особенностей переноса носителей заряда в проводящих полимерах (особенно при температуре ниже 1 К) не может быть объяснен ни с точки зрения модели СЛ и ЭЭВ, ни с точки зрения перколяционной модели. Для решения этой задачи нами была предложена модель транспорта носителей заряда в сильно легированных проводящих полимерах при очень низких (ниже 1 К) температурах. Впервые было показано, что наблюдаемое аномальное поведение НТП и МП при очень низких температурах, может быть связано со стекольными свойствами полимерной структуры. Модель двухуровневой системы (ДУС), показанной на вставке к Рис.6б, и более общая модель мягких потенциалов [14] использованы нами для объяснения поведения температурной зависимости проводимости в температурном интервале от мК до 50-70 К. Отрицательный ТКС при самых низких температурах связан с эффектом СЛ, который при более высоких температурах подавляется сильным неупругим рассеянием электронов на низкоэнергетических колебаниях характерных для стекол. Полупроводниковое поведение проводимости при более высоких температурах объяснено наличием макроскопического беспорядка, приводящего к появлению областей являющихся диэлектрическими при  $T \rightarrow 0$  [А32,А33]. Предложенная модель объясняет аномальный характер НТП и МП в сильно легированных ПАН, ПА на металлической стороне ПМД, а также ряд особенностей НТП в таких системах при приложении к образцам гидростатического давления [А32-А35].

Разработанная нами модель транспорта была использована для теоретического объяснения особенностей механизма низкотемпературного транспорта в легированных полимерах на металлической стороне ПМД. С этой целью были проведены детальные исследования НТП и МП пленок модельного полимера - ПА – ориентированного и химически легированного  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и йодом при температурах до 500 мК и в магнитных полях до 30 Т. Было установлено, что проводимость наиболее проводящих образцов легированного ПА достигает  $\sim 1.9 \times 10^4 - 2.3 \times 10^4$  S/cm при 300 К а параметр  $\rho_r = \rho(0.6 \text{ К})/\rho(300 \text{ К}) \sim 1.4 - 1.5$ . Параметры ориентированных ( $l/l_0 \sim 3-4$ ) образцов ПА, использованных в этих экспериментах, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов ПА, использованных в экспериментах по магнитотранспорту

#	Образец ПА	Вид легирования	$\sigma_{300\text{ K}}$ S/cm	$\rho_{300\text{ K}}$ Ohm cm	$\rho_{0.6\text{ K}}/\rho_{300\text{ K}}$	$\tau_{\phi}$ (0.6 K) s
1	PA1	ClO <sub>4</sub>	19000	5.26 10 <sup>-5</sup>	1.42	1.2 10 <sup>-10</sup>
2	PA2	ClO <sub>4</sub>	13700	7.30 10 <sup>-5</sup>	1.47	3.2 10 <sup>-10</sup>
3	PA3	FeCl <sub>4</sub>	23000	4.35 10 <sup>-5</sup>	1.5	5.1 10 <sup>-10</sup>
4	PA4	FeCl <sub>4</sub>	10800	9.26 10 <sup>-5</sup>	1.42	2.3 10 <sup>-10</sup>
5	PA5	iodine	11600	8.62 10 <sup>-5</sup>	2.45	1.4 10 <sup>-10</sup>

Температурные зависимости проводимости образцов имеют минимум сопротивления при  $T \sim 200$  К, являющийся характерной особенностью для пленок сильно легированного ПА (вставка к Рис. 6а). Установлено, что при  $T < 1$  К, такие пленки ПА демонстрируют очень слабую температурную зависимость  $\rho(T)/\rho(300\text{ K})$ , при этом МП пленок ПА легированных ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> и йодом имеет положительный знак при  $T < 1$  К и в слабых полях практически не зависит от температуры (Рис. 6а). В более сильных полях (начиная с  $H > 6-7$  Т), было обнаружено, что полевая зависимость продольного МС имеет ярко выраженный линейный характер и также слабо зависит от температуры. Следует отметить, что исследовались 3D образцы, так как их толщина ( $d \sim 4\ \mu\text{m}$ ) превосходила диффузионную длину  $L_{\phi} = (D\tau_{\phi})^{1/2}$ , в таких пленках. Положительная МП, обнаруженная при  $T < 1$  К, указывает, что транспорт определяется влиянием эффектов СЛ при наличии слабого спин-орбитального взаимодействия. В этом случае время релаксации фазы волновой функции  $\tau_{\phi}(T)$  может быть вычислено из теории СЛ для 3D систем  $\Delta\sigma(H) = \sigma(H) - \sigma(0) \sim H^2$  при  $H \rightarrow 0$  [8,13]:

$$\Delta\sigma(H) = (e^2/96\pi^2\hbar)(4DeH\tau_{\phi}/\hbar c)^{3/2}(eH/\hbar c)^{1/2} \quad (13)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, который определялся из соотношения Эйнштейна для проводимости:  $\sigma = e^2N(E_F)D$ , где  $N(E_F)$  – плотность состояний на уровне Ферми.  $D_{\parallel}$  относится к проводимости  $\sigma$  в направлении ориентации пленок,  $\sigma_{\parallel} \sim 10^4$  S/cm. Таким образом, при концентрации электронов  $n \sim 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> получаем  $D_{\parallel} \sim 4$  cm<sup>2</sup>/s. Определенная из (13) температурная зависимость  $\tau_{\phi}(T)$  для легированных ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> и йодом пленок ПА показана на Рис. 6 б). Видно, что  $\tau_{\phi}(T)$  насыщается при  $T < 1$  К, как и в случае неорганических мезоскопических систем, таких как 1D-GaAs, 1D-Si, 2D-Au [15]. Такое поведение не укладывается в рамки традиционной теории, так как все неупругие процессы, приводящие к сбою когерентного рассеивания – электрон-фононное (ЭФ), электрон-электронное (ЭЭ), взаимо-

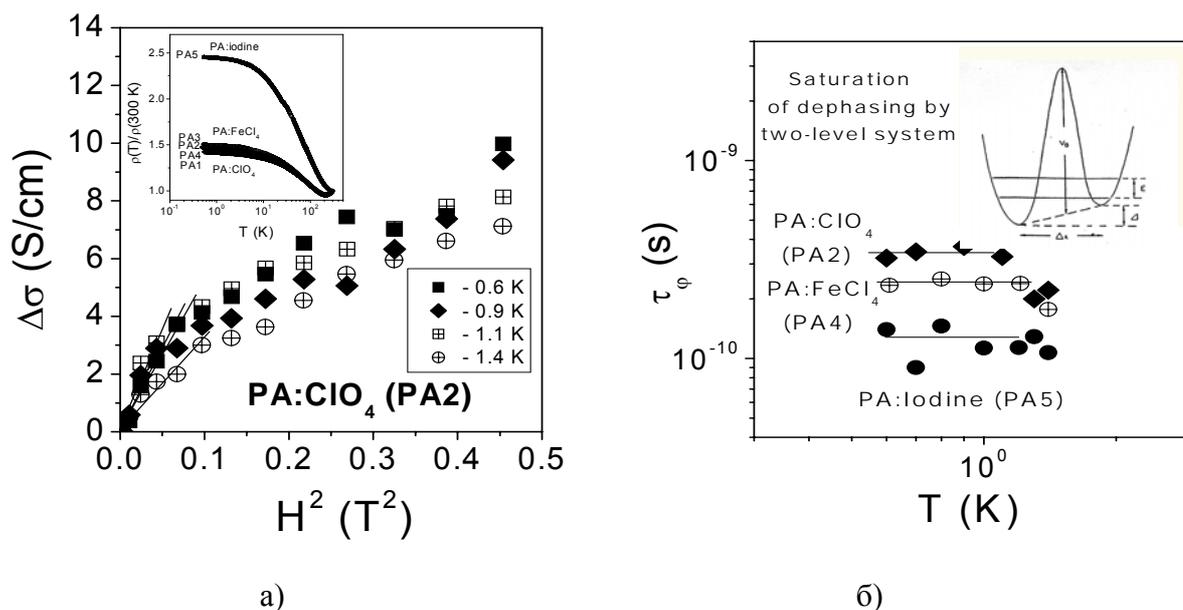


Рис. 6: а) МП пленки  $\text{PA}:\text{ClO}_4^-$  при различных температурах. На вставке: зависимость  $\rho(0.6\text{ K})/\rho(300\text{ K})$  от  $T$  для пленок ПА легированных  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и йодом. б) Зависимость  $\tau_\phi$  от  $T$  для пленок ПА легированных  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и йодом. На вставке: двух-уровневая система на основе атомных потенциальных ям.

действие с магнитными примесями – вымораживаются при низких температурах, что подразумевает рост времени фазовой когерентности. Для металлов, как ЭФ, так и ЭЭ рассеяние должно приводить к  $\tau_\phi(T) \sim T^{-q}$ , где  $q = 0.5 - 3.0$ . Наблюдаемое насыщение  $\tau_\phi(T)$  в слабых магнитных полях в ряде неорганических систем [15] может иметь место и для процессов квантовой когерентности в таких металлических системах, как сильно легированные сопряженные полимеры. Нами предложено объяснение эффекту насыщения  $\tau_\phi(T)$  в полимерных системах в определенном интервале температур, которое основано на применении микроскопической модели включающей ДУС, разработанной исходно для кристаллических проводников [14]. ДУС формируются на основе дефектов с несколькими устойчивыми состояниями, имеющими два или более симметричных состояния (вставка на Рис. 6б). Модель предполагает сбоя фазы электронов на ДУС специальной формы, которые возникают на основе изначально симметричных дефектов, в которых симметрия частично нарушена из-за беспорядка (в частности из-за электронного мезоскопического беспорядка). При более высоких температурах нами рассмотрены другие возможные механизмы сбоя фазы, основанные на ДУС обычного (стекольного) типа и связанные с аморфной структурой полимерных материалов, в частности, с наличием мягких межатомных потенциалов. Таким образом, установлено, что более сильная зависимость  $\rho(T)$ , наблюдаемая при  $T \geq 1\text{ K}$ , связана с усилением влияния эффектов СЛ в связи с вкладом от низкоэнергетических возбуждений "сте-

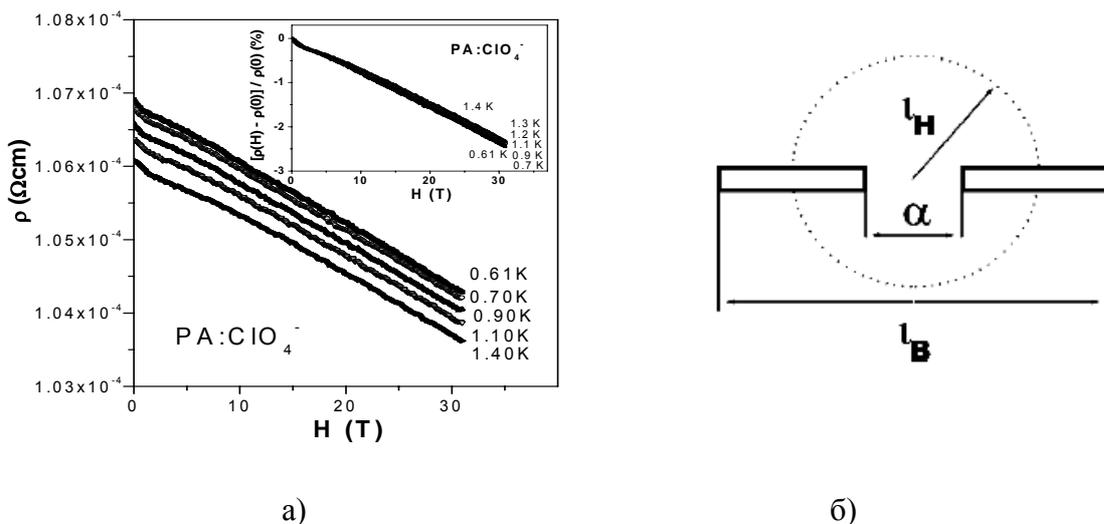


Рис. 7: а) Зависимость  $\rho$  от  $H$  для  $\text{PA}:\text{ClO}_4^-$  при различных температурах. Вставка: МС от  $H$  для того же образца. б) Точечный контакт между фибриллами:  $\alpha$  – расстояние между фибриллами,  $L_H$  – магнитная длина,  $L_B$  – размер образца.

кольного" типа.

Наряду с насыщением  $\tau_\phi$  (Т), в сильно легированных пленках ПА нами было обнаружено аномальное линейное МС при  $H = 7\text{-}30$  Т, как показано на Рис. 7а (вместо  $\Delta R \propto H^{1/2}$  предсказанного теорией СЛ для 3D систем при  $L_H \ll (D\tau_\phi)^{1/2}$ ). Было показано, что такое поведение МС связано с влиянием эффектов СЛ, возникающих при переносе заряда в неоднородных по своей структуре (фибриллярных) пленках ПА. Линейное МС указывает, что перенос заряда в сильных магнитных полях контролируется, в основном, системой точечных (межфибриллярных) контактов, соединяющих “основные объемы” полимера с большей проводимостью, начиная с магнитных полей  $H \sim 7$  Т. При этом решающее значение имеет соотношение магнитной длины  $L_H = (ch/eH)^{1/2}$  и расстояния между фибриллами, которое в таких системах составляет  $\leq 8$  nm (Рис. 7б). Таким образом, линейное отрицательное МС, наблюдаемое в сильно легированных пленках ПА в сильных магнитных полях, указывает на то, что система точечных контактов между полимерными фибриллами контролирует транспорт носителей заряда в полимере при очень низких температурах [А36-А40]. В связи с этим вопрос о механизме транспорта в самих легированных нанофибриллах ПА и нанопроводах на основе других сопряженных полимеров становится чрезвычайно важным и актуальным для более полного понимания механизма транспорта носителей заряда в таких системах.

**Четвертая глава** посвящена исследованию очень актуального вопроса современной органической наноэлектроники - электронного транспорта в отдельных полимерных нанопроводах – полимерных нанофибриллах. В начале главы отмечено, что в связи с бурным развитием наноэлектроники

проводящие полимерные нанопровода (наноструктурированные на молекулярном уровне) привлекают к себе пристальное внимание, как одна из альтернатив дорогостоящей нанолитографии, применяемой при производстве микросхем. В течение последнего десятилетия был достигнут значительный прогресс в области синтеза нанофибрил и нанотрубок на основе сопряженных проводящих полимеров. Однако, количество работ по исследованию электрических свойств и механизма транспорта в отдельных полимерных нанофибрилах и нанотрубках все еще очень ограничено. В нашей работе был впервые экспериментально исследован электронный транспорт в легированных квазиодномерных полимерных нанофибрилах и предложена феноменологическая модель электронного транспорта в таких нанопроводах [A41-A44].

Из теории известно, что ЭЭВ оказывает существенное влияние на транспорт в 1D системах, приводя к образованию фаз отличных от обычной Ферми жидкости. В частности, отталкивающее короткодействующее ЭЭВ приводит к образованию латтинжеровской жидкости (ЛЖ) [16], тогда как дальнедействующее кулоновское взаимодействие (КВ) является причиной образования вигнеровского кристалла (ВК) [17]. Характерной особенностью одномерных систем является изменение по степенному закону туннельной плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, что находит свое отражение в следовании степенному закону температурной зависимости кондактанса,  $G(T)$ , и вольт-амперных характеристик,  $I(V)$ . Теория идеальной ЛЖ предсказывает степенное поведение  $G(T)$  в омическом режиме, в области слабых электрических полей ( $eV \ll k_B T$ ),  $G(T) \propto T^\alpha$ , а также степенное поведение  $I(V)$  в неомическом режиме, в области сильных полей ( $eV \gg k_B T$ ),  $I(V) \propto V^\beta$ . Показатели степени зависят от количества 1D каналов в проводнике и ряда других факторов. Из теории следует, что состояние ЛЖ может сохраняться как в случае нескольких 1D каналов, связанных кулоновским взаимодействием, так и в присутствии примеси вблизи двух и более связанных 2D каналов. Согласно теории ЛЖ,  $I(V)$ , измеренные при различных температурах, должны описываться универсальным выражением:

$$I = I_0 T^{\alpha+1} \sinh(eV/k_B T) \left| \Gamma(1 + \beta/2 + i eV/\pi k_B T) \right|^2 \quad (14)$$

где  $\Gamma$  - Гамма функция,  $I_0$  – постоянная. Параметры  $\alpha$  и  $\beta$  соответствуют показателям степеней, полученным из зависимостей  $G(T)$  и  $I(V)$ . Формула (14) означает, что  $I(V)$  должны “схлопываться” в единую кривую, если  $I/T^{\alpha+1}$  построена как функция  $eV/k_B T$ . Подобные степенные зависимости экспериментально наблюдались в различных неорганических 1D системах, таких как одно- и многостенные углеродные нанотрубки (ОУНТ и МУНТ) ( $\alpha, \beta \sim 0.36$ ), легированные полупроводниковые нанопроволоки - InSb ( $\alpha \sim 2-7$ ,  $\beta \sim 2-6$ ), и NbSe<sub>3</sub> ( $\alpha \sim 1-3$ ,  $\beta \sim 1.7-2.7$ ), а также при исследовании

дробного квантового эффекта Холла в GaAs ( $\alpha, \beta \sim 1.4 - 2.7$ ) [A46]. Для объяснения наблюдаемых экспериментальных степенных зависимостей в неорганических 1D системах активно обсуждаются модели ЛЖ, ВК, кулоновской блокады (КБ) и ее разновидности - модели КБ при учете влияния эффектов окружения (ЭКБ). Важно отметить, что нанопровода на основе сопряженных полимеров являются еще одним примером квази-1D по своему внутреннему строению систем.

В главе приведен подробный критический анализ недавно полученных результатов в области синтеза полимерных нанопроводов на основе проводящих сопряженных полимеров, которые, в частности, позволили нам провести первые экспериментальные исследования их электрических свойств. В экспериментах исследовались нанофибрилы модельного квази-1D полимера – ПА, синтезированные в среде жидких кристаллов, что приводило к их геликоидальному закручиванию вдоль оси как по- (S-) так и против (R-) часовой стрелки (R-гел-ПА). Отдельные фибриллы выделялись из клубка с помощью разработанной нами специальной методики. Далее фибриллы высаживались на электродах и легировались йодом из газовой фазы. Приготовленные таким образом образцы помещались на держателе гелиевого криостата и находились в инертной атмосфере до начала низкотемпературных измерений. Впервые проведенные исследования низкотемпературного транспорта в отдельных фибрилах обычного ПА, а также гел-ПА и нанотрубок полипиррола (ПП) выявили ряд особенностей в поведении как  $G(T)$ , так и  $I(V)$ , которые отличаются от вида  $G(T)$  и  $I(V)$  в 3D полимерных пленках и напоминают поведение, характерное для таких 1D систем, как ЛЖ. Установлено, что для наиболее проводящих R-гел-ПА нанофибрил и ПП нанотрубок температурная зависимость кондактанса следует степенному закону  $G(T) \propto T^\alpha$ , при температурах от 300 К до  $\sim 30$  К. При этом показатель степени  $\alpha$  возрастает с уменьшением диаметра фибриллы или ее сечения (то есть с уменьшением количества полимерных цепей в нанопроводе) от  $\sim 2.2$  до  $\sim 7.2$ , как показано на Рис. 8а. Как видно из Рис. 8б,  $I(V)$  отдельных R-гел-ПА фибрилл при низких температурах в области сильных полей также следуют степенному закону  $I(V) \propto V^\beta$ . Подобные степенные зависимости  $G(T)$  и  $I(V)$  наблюдались и для других исследованных отдельных ПА фибрилл и ПП трубок, а также для образцов, состоящих из нескольких пересекающихся R-гел-ПА фибрилл, при этом показатели степени изменялись в пределах:  $\alpha \sim 2.2 - 7.2$  и  $\beta \sim 2 - 5.7$ . Параметры исследованных полимерных нанофибрил и нанотрубок приведены в Таблице 2. Наблюдаемый разброс значений  $\alpha$  и  $\beta$  является следствием различий в диаметре фибрилл и в уровне их легирования. Основываясь на полученных экспериментальных данных, предположено, что степенное поведение зависимостей  $G(T)$  и  $I(V)$  является характерной особенностью транспорта носителей заряда в таких системах, как легированные полимерные нанофибрилы и нанотрубки. Как было отмечено

Таблица 2. Характеристики исследованных полимерных фибрил и трубок

#	Образец	Диаметр (сечение), nm	$G_{300\text{ K}}$ S	$\sigma_{300\text{ K}}$ S/cm	$\alpha$	$\beta$ (при min T)
1	R-гел-ПА фибрила	65×290	$8.4 \cdot 10^{-7}$	1.13	2.2 2.8	- 2.5 (30 K)
2	R- гел-ПА фибрила	60×134	$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.85	5.5	4.8 (50 K)
3	R- гел-ПА фибрила	47×312	$2.1 \cdot 10^{-9}$	0.0036	7.2	5.7 (95 K)
4	ПА фибрилла	20	$7.3 \cdot 10^{-9}$	0.01	5.6	2.0 (94 K)
5	ПП трубка	15	$1.7 \cdot 10^{-8}$	0.83	5.0	2.1 (56 K)
6	ПП трубка	50	$2.8 \cdot 10^{-8}$	0.83	4.1	2.8 (50 K)
7	R- гел-ПА 4 фибрилы	-	$2 \cdot 10^{-8}$		3.7	2.3 (90 K)

ранее, качественно похожие степенные зависимости  $G(T)$  и  $I(V)$  наблюдались и в неорганических 1D системах, таких как ОУНТ и МУНТ, и полупроводниковых нанопроводах InSb и NbSe<sub>3</sub>. В этой связи важно подчеркнуть, что полимерные нанофибрилы и нанотрубки по своей структуре отличаются от обычных 1D углеродных нанотрубок и полупроводниковых нанопроводов. Каждая R-гел-ПА фибрилла состоит из множества (от нескольких сотен до нескольких тысяч) ориентированных 1D цепей – молекул, которые определенным образом связаны друг с другом и разупорядочены в результате легирования. Таким образом, полимерные нанопровода фактически являются квази-1D системой, а в таких системах влияние размерных эффектов не должно быть существенным. Однако сходство, наблюдаемое в поведении  $G(T)$  и  $I(V)$  полимерных нанофибрил и неорганических полупроводниковых 1D нанопроводов, потребовало проведения подробного анализа теоретических моделей туннелирования в 1D системах. Рассмотрение применимости теорий туннелирования в 1D проводниках, таких как VRH, ЛЖ, ВК и т. д. показало, что указанные модели не могут адекватно описать недавно полученные экспериментальные результаты по транспорту в проводящих полимерных нанопроводах. По аналогии с ЛЖ транспортом в изогнутых металлических углеродных нанотрубках [18], нами было предположено, что каждую фибрилу можно рассматривать как систему 1D сегментов со свойствами ЛЖ, соединенных последовательно внутримолекулярными переходами, при этом туннельная плотность состояний вблизи уровня Ферми в каждом сегменте описывается степенным законом. Это приводит к более сильным степенным зависимостям  $G(T)$  и  $I(V)$  по сравнению с идеальной ЛЖ и объясняет полученные экспериментальные результаты. Такая феноменологическая модель

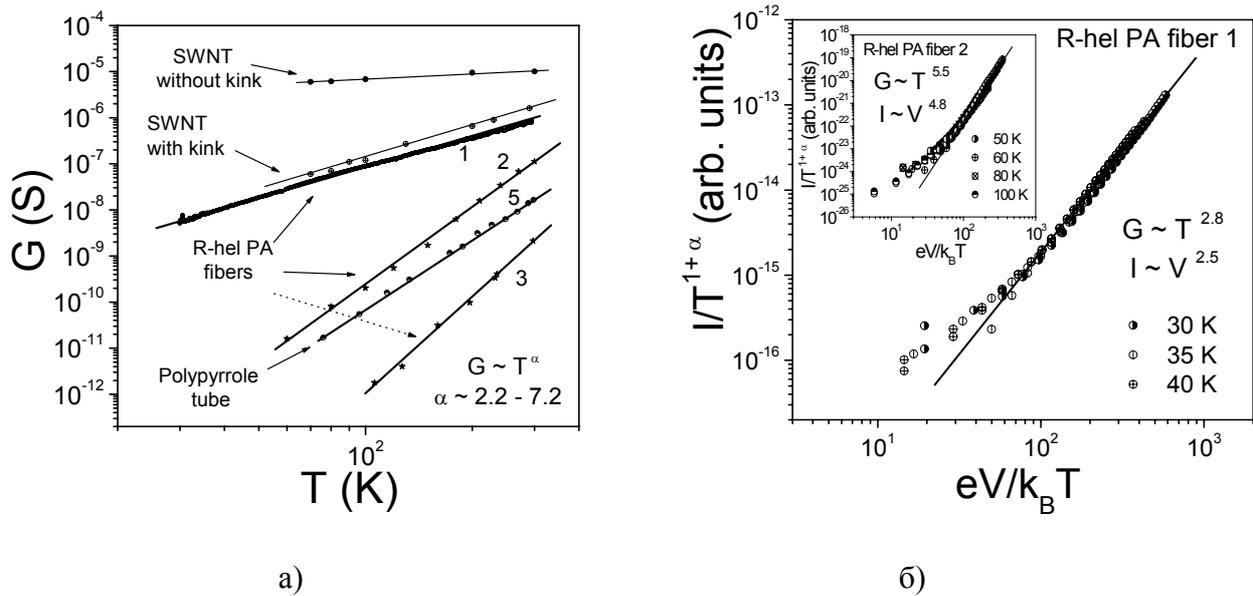


Рис. 8: а) Зависимость кондактанса от температуры для различных полимерных фибрил и трубок в сравнении с  $G(T)$  для гнутых углеродных нанотрубок (с кинком). б) Зависимость  $I/T^{\alpha+1}$  от  $eV/k_B T$  для R-гел-ПА фибрилы 1 при различных температурах, где  $\alpha$  - показатель степени в  $G(T) \propto T^\alpha$ . Вставка: такие же зависимости для R-гел-ПА фибрилы 2.

механизма транспорта в полимерных нанопроводах на основе сопряженных полимеров учитывает квази-1D природу их молекул. Этот результат показывает, что присущее сопряженным полимерам квази-1D строение составляющих их молекул проявляет себя в транспортных свойствах проводящих полимерных нанопроводов и нанотрубок.

Проведенные нами первые исследования транспорта в легированных ПА фибрилах при температурах  $T = 1.4-30$  К выявили изменения в характере  $I(V)$ , которые при более высоких температурах описывались степенным законом (14). Было установлено, что при низких температурах ток через образец начинает протекать только после приложения порогового напряжения -  $V_t$ ; в сильных электрических полях,  $eV \gg k_B T$ , зависимость  $I(V)$  следует другому степенному закону:

$$I \sim (V - V_t)^\zeta \quad (15)$$

который характерен, в частности, для механизма транспорта, определяемого эффектами кулоновской блокады (КБ) [19]. При этом показатель степени в (15) зависит от размерности системы и составляет  $\zeta \sim 1$  для 1D и  $\zeta \sim 2$  для 2D систем соответственно. Как видно из Рис. 9а, транспорт в ПА нанопроводах хорошо описывается формулой (15). Значения  $V_t$  оцененные из зависимостей  $I dV/dI$  от  $V$  при разных температурах приведены на вставке к Рис. 9а и на Рис. 9б. Эти оценки показывают, что  $V_t \sim 1.5$  В при  $T = 1.45$  К и быстро уменьшается при повышении температуры. Показатели степени,  $\zeta$ , оценен-

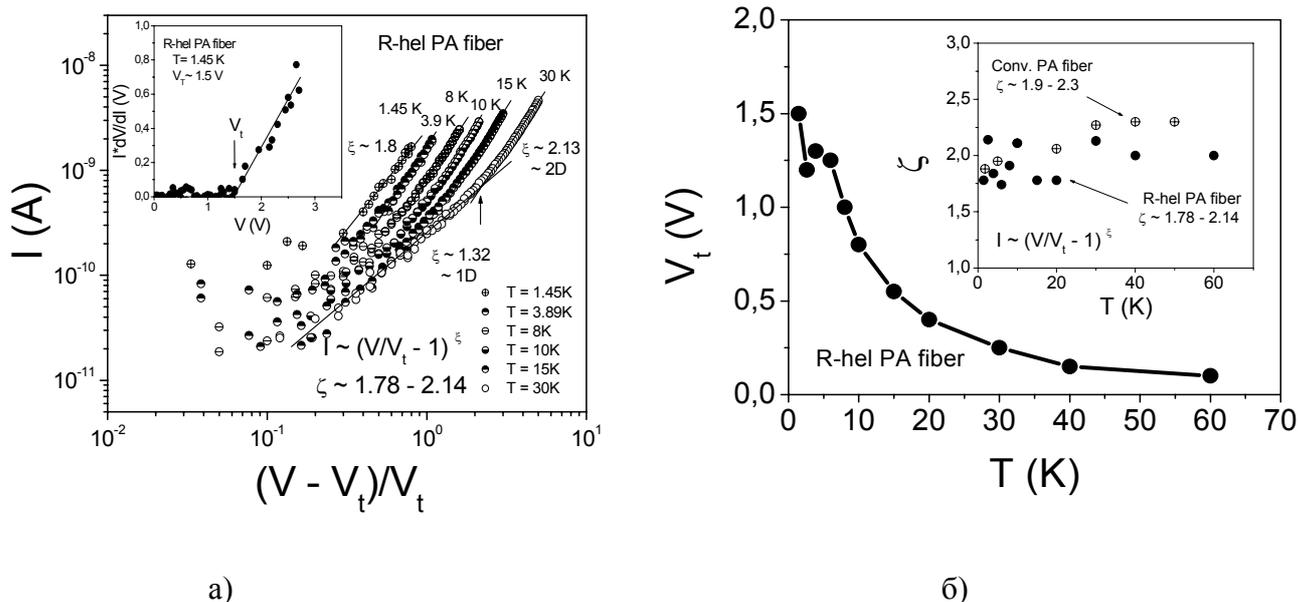


Рис. 9: а) Зависимость тока от  $(V - V_t)/V_t$  R-гел-ПА фибрилы при различных температурах. На вставке показана зависимость  $I dV/dI$  от  $V$  и величина порогового напряжения,  $V_t \sim 1.5$  V при  $T = 1.45$  K для той же фибрилы R-гел-ПА; б) Температурная зависимость порогового напряжения. На вставке – зависимость показателя степени,  $\zeta$  от  $T$  для фибрилы R-гел-ПА и для обычной легированной иодом фибрилы ПА (диаметр 16 nm).

ные из зависимостей  $I$  от  $(V - V_t)/V_t$  в области промежуточных полей, лежат в пределах  $\zeta \sim 1.78 - 2.14$ , и слабо зависят от температуры, а в области сильных полей наблюдается переход к показателям степени  $\zeta \sim 1$ . Такой характер транспорта, наблюдаемый в легированных ПА нанопроводах при низких температурах, во многом аналогичен транспорту в 2D линейках металлических нанокристаллов [20] и в 1D цепочках углеродных наночастиц, разделенных туннельными барьерами [21], в которых транспорт определяется эффектами КБ. Наблюдающиеся при низких температурах два наклона на графиках  $I$  от  $(V - V_t)/V_t$ , а именно,  $\zeta \sim 1.3$  в области слабых полей и  $\zeta \sim 1.8 - 2.1$  в области сильных полей – могут быть связаны с переходом от 1D к 2D туннельному механизму транспорта при росте электрического поля. Полученные результаты указывают на то, что режим КБ является доминирующим механизмом транспорта в квази-1D полимерных нанопроводах при низких температурах.

На основании этих экспериментальных данных было предположено, что при низких температурах квази-1D по своей природе полимерные фибрилы могут быть рассмотрены как цепочки, состоящие из проводящих областей разделенных туннельными барьерами, как показано на Рис. 10. Транспорт в такой системе при низких температурах определяется эффектами КБ, а при достаточно высоких температурах осуществляется посредством туннелирования между проводящими частями со свойствами



свойств полевых транзисторных структур на основе тонких пленок политиофена.

В заключении также сформулированы **основные результаты работы:**

1. Показано, что перенос носителей заряда при низких температурах в слабо легированных полимерах на диэлектрической стороне перехода металл-диэлектрик осуществляется посредством прыжков электронов по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми при наличии в спектре локализованных электронных состояний кулоновской щели, обусловленной электрон-электронным, кулоновским взаимодействием.
2. Установлено, что температурные зависимости проводимости и магнитосопротивления в сильно легированных полимерах на металлической стороне перехода металл-диэлектрик при температурах выше 1 К определяются эффектами электрон-электронного взаимодействия и слабой локализации.
3. Показано, что аномалии температурной зависимости проводимости, обнаруженные в сильно легированных полимерах при температурах ниже 1 К обусловлены рассеянием электронов на низкоэнергетических структурных возбуждениях стекольного типа.
4. Установлено, что насыщение температурной зависимости проводимости, обнаруженное в сильно легированных полимерах при низких температурах, обусловлено эффектом насыщения времени сбоя фазы электронной волновой функции.
5. Установлено, что линейная полевая зависимость отрицательного магнитосопротивления, обнаруженная в сильно легированных полимерах в сильных магнитных полях при низких температурах, определяется влиянием наноконтактов между фибрилами.
6. Показано, что особенности транспорта носителей заряда в легированных полимерных нанопроводах, обнаруженные при низких температурах и характерные для одномерных систем, обусловлены квазиодномерной природой проводящих полимеров и наноструктур на их основе.
7. Установлено, что транспортные свойства легированных квазиодномерных полимерных нанопроводов при низких температурах определяются эффектами кулоновской блокады.

## Список публикаций по теме диссертации

- A1. Kwanghee Lee, E.K. Miller, A.N. Aleshin, Reghu Menon, A.J. Heeger, Jong Nyum Kim, Chul Oh Yoon, Hosull Lee, Nature of the metallic state in conducting polypyrrole // *Adv. Mater.* **10**, 456-459 (1998).
- A2. А.Н. Алешин, А.В. Грибанов, А.В. Добродумов, А.В. Суворов, И.С. Шлимак, Электрофизические свойства пленок полиимида ПМ, подвергнутых ионной бомбардировке // *ФТТ* **31**, 12-18 (1989).
- A3. A.N. Aleshin, A.V. Suvorov, I.S. Shlimak, A.V. Dobrodumov, Effect of magnetic ordering on the conductivity of the ion-bombarded polyimide // *Solid State Comm.* **71**, 85-87 (1989).
- A4. А.Н. Алешин, А.В. Суворов, Влияние электрон-электронного взаимодействия на низкотемпературную проводимость облученных ионами пленок полиимида // *ФТТ* **32**, 1717-1720 (1990).
- A5. A.N. Aleshin, A.V. Suvorov, The influence of the electron-electron Coulomb interaction on the low-temperature conductivity of ion-irradiated polyimide films // *Philos. Mag. B*, **65**, 783-788 (1992).
- A6. A.N. Aleshin, N.B. Mironkov, A.V. Suvorov, J.A. Conklin, T.M. Su, R.B. Kaner, Transport properties of ion implanted and chemically doped polyaniline films // *Phys. Rev. B* **54**, 11638-11643 (1996).
- A7. А.Н. Алешин, Е.Г. Гук, В.М. Кобрянский, И.С. Шлимак, Низкотемпературная проводимость легированного иодом полиацетилена вблизи перехода диэлектрик-металл // *ФТТ* **32**, 3066-3070 (1990).
- A8. А.Н. Алешин, Е.Г. Гук, В.М. Кобрянский, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, Низкотемпературная проводимость ориентированных пленок легированного иодом полиацетилена // *ФТТ* **33**, 2980-2984 (1991).
- A9. A.N. Aleshin, E.G. Guk, V.M. Kobryanskii, V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova, Low-temperature conductivity of oriented iodine-doped polyacetylene films // *Philos. Mag. B* **65**, 789-794 (1992).
- A10. А.Н. Алешин, Е.Г. Гук, В.М. Кобрянский, В.А. Марихин, Л. П. Мясникова, Г.П. Белов, Д.Г. Белов, Электрофизические свойства допированных йодом сополимеров этилена с ацетиленом // *Высомол. Соединения* **37**, 1179-1183 (1995).
- A11. A.N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger, Transport and magnetic properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) films // *Synth. Metals* **94**, 173-177 (1998).
- A12. A.N. Aleshin, Kwanghee Lee, J.Y. Lee, D.Y. Kim, C.Y. Kim, Comparison of electronic transport properties of soluble polypyrrole and soluble polyaniline doped with dodecylbenzene-sulfonic acid // *Synth. Metals* **99**, 27-33 (1999).

- A13. A.N. Aleshin, J.Y. Lee, S.W. Chu, S.W. Lee, B. Kim, S.J. Ahn, Y.W. Park, Hopping conduction in polydiacetylene single crystals // *Phys. Rev. B* **69**, 214203(1-6) (2004).
- A14. A.N. Aleshin, S.W. Chu, V.I. Kozub, S.W. Lee, J.Y. Lee, S.H. Lee, D.W. Kim, Y.W. Park, Non-ohmic conduction in polydiacetylene thin films // *Curr. Appl. Phys.* **5**, 85-89 (2005).
- A15. A.N. Aleshin, H. Sandberg, H. Stubb, Two-dimensional charge carrier mobility studies of regioregular P3HT // *Synth. Metals* **121**, 1449-1450 (2001).
- A16. A.N. Aleshin, J.Y. Lee, S.W. Chu, J.S. Kim, Y.W. Park, Mobility studies of field-effect transistor structures based on anthracene single crystals // *Appl. Phys. Lett.* **84**, 5383-5385 (2004).
- A17. J.Y. Lee, A.N. Aleshin, D.W. Kim, H.J. Lee, Y.S. Kim, G. Wegner, V. Enkelmann, S. Roth, Y. W. Park, Field-effect mobility anisotropy in PDA-PTS single crystals // *Synth. Metals* **152**, 169-172 (2005).
- A18. A.N. Aleshin, N.B. Mironkov, A.V. Suvorov, I.O. Usov, J.A. Conklin, T.M. Su, R.B. Kaner, Conductivity and magnetoconductivity of polyaniline films implanted with Ar and Ga ions near the critical regime of the metal-insulator transition // *J. of Physics: Cond. Matter.* **10**, 4867-4875 (1998).
- A19. A. Aleshin, R. Kiebooms, Reghu Menon, A.J. Heeger, Electronic transport in doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) near the metal-insulator transition // *Synth. Metals* **90**, 61-68 (1997).
- A20. А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, А.В. Суворов, Влияние эффектов локализации и электрон-электронного взаимодействия на проводимость ионно-облученных полимеров на металлической стороне перехода металл-диэлектрик // *ФТТ* **38**, 133-137 (1996).
- A21. А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, А.В. Суворов, Проводимость и термо-э.д.с. облученных ионами пленок полиимида на металлической стороне перехода металл-диэлектрик // *ФТТ* **37**, 1752-1757 (1995).
- A22. А.Н. Алешин, А.В. Суворов, Инверсия типа проводимости в облученных ионами пленках полиимида // *ФТТ* **35**, 708-710 (1993).
- A23. A.N. Aleshin, M. Ahlskog, M. Reghu, Pressure dependence of conductivity and magnetoconductance in ion-irradiated polyimide // *J. of Physics: Cond. Matter.* **9**, 3601-3608 (1997).
- A24. A. Aleshin, R. Kiebooms, Reghu Menon, F. Wudl, A.J. Heeger, Metallic conductivity at low temperatures in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with PF<sub>6</sub> // *Phys. Rev. B* **56**, 3659-3663 (1997).
- A25. R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchison, F. Wudl, Thermal and electromagnetic behaviour of doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films // *J. of Phys. Chem. B* **101**, 11037-11039 (1997).
- A26. A.N. Aleshin, R. Kiebooms, H. Yu, M. Levin, I. Shlimak, Conductivity and magnetoconductivity below 1 K in films of poly(3,4-

- ethylenedioxythiophene) doped with  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  // *Synth. Metals* **94**, 157-159 (1998).
- A27. R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchison, F. Wudl, A. Heeger, Doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: thermal, electromagnetical and morphological analysis // *Synth. Metals* **101**, 436-437 (1999).
- A28. A. N. Aleshin, R. Kiebooms, A. J. Heeger, Metallic conductivity of highly doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Synth. Metals* **101**, 369-370 (1999).
- A29. Yunhee Chang, Kwanghee Lee, A. Aleshin, A.J. Heeger, Reflectance of conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Synth. Metals* **105**, 203-206 (1999).
- A30. А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, Р.Б. Канер, Особенности низкотемпературной проводимости и магнитосопротивления ионно-облученного полианилина на металлической стороне перехода металл-диэлектрик // *ФТТ* **38**, 3180-3189 (1996).
- A31. A.N. Aleshin, N.B. Mironkov, R.B. Kaner, The influence of weak localization and Coulomb interaction on the low temperature resistance and magnetoresistance of ion implanted metallic polyaniline films // *Synth. Metals* **84**, 769-771 (1997).
- A32. V.I. Kozub, A.N. Aleshin, Transport anomalous in highly doped conjugated polymers at low temperatures // *Phys. Rev. B* **59**, 11322-11327 (1999).
- A33. A.N. Aleshin, V.I. Kozub, The influence of glassy properties to the anomalous low temperature transport in highly doped conjugated polymers // *Phys. Stat. Sol. B* **218**, 267-271 (2000).
- A34. A.N. Aleshin, T.J. Kim, D.-S. Suh, Y.W. Park, H. Kang, W. Kang, The effects of pressure and magnetic field on the low temperature conductivity of  $\text{FeCl}_4$  doped polyacetylene: the influence of scattering by low-energy excitations // *Phys. Rev. B* **63**, 235209(1-6) (2001).
- A35. A.N. Aleshin, D.-S. Suh, Y.W. Park, The influence of low-energy excitations on the metallic conductivity of perchlorate doped polyacetylene // *Physica B: Cond. Matter*, **305**, 197-202 (2001).
- A36. D.-S. Suh, T.J. Kim, A.N. Aleshin, Y.W. Park, G. Piao, K. Akagi, H. Shirakawa, J.S. Brooks, Helical polyacetylene heavily doped with iodine: magnetotransport // *J. Chem. Phys.* **114**, 7222-7227 (2001).
- A37. A.N. Aleshin, V.I. Kozub, D.-S. Suh, Y.W. Park, Low-temperature saturation of dephasing in heavily doped polyacetylene // *Phys. Rev. B* **64**, 224208(1-5) (2001).
- A38. A.N. Aleshin, V.I. Kozub, D.-S. Suh, Y.W. Park, Saturation of dephasing and magnetoresistance features in heavily doped polyacetylene // *Synth. Metals* **135-136**, 303-304 (2003).
- A39. D.-S. Suh, J.G. Park, J.S. Kim, D.C. Kim, T.J. Kim, A.N. Aleshin, Y.W. Park, Linear high field magnetoconductivity of doped polyacetylene up to 30 Tesla // *Phys. Rev. B* **65**, 165210(1-5) (2002).

- A40. V.I. Kozub, A.N. Aleshin, D.-S. Suh, Y.W. Park, Evidence of magnetoresistance for nanojunction-controlled transport in heavily doped polyacetylene // *Phys. Rev. B* **65**, 224204(1-5) (2002).
- A41. Hyun J. Lee, Zhao X. Jin, Andrey N. Aleshin, Ju Y. Lee, Mun J. Goh, Kazuo Akagi, Young S. Kim, Dong W. Kim, Yung W. Park, Dispersion and current-voltage characteristics of helical polyacetylene single fibers // *J. Am. Chem. Society* **126**, 16722-16723 (2004).
- A42. A.N. Aleshin, H.J. Lee, Y.W. Park, K. Akagi, One-dimensional transport in polymer nanofibers // *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196601(1-4) (2004).
- A43. A.N. Aleshin, H.J. Lee, S.H. Jhang, H.S. Kim, K. Akagi, Y.W. Park, One-dimensional transport in polymer nanowires // *Microelectr. Engin.* **81**, 420-427 (2005).
- A44. A.N. Aleshin, H.J. Lee, K. Akagi, Y.W. Park, Coulomb-blockade transport in quasi-one dimensional polymer nanofibers // *Phys. Rev. B* **72**, 153202(1-4) (2005).
- A45. A.N. Aleshin, Polymer nanofibers and nanotubes: charge transport and device applications // *Adv. Mater.* **18**, 17-27 (2006).
- A46. A.N. Aleshin, Y.W. Park, One-dimensional charge transport in conducting polymer nanofibers // in *Handbook of Conducting Polymers* 3rd edition. Edited by T.J. Stokheim, and J.R. Raynold, (CRC Press, NY 2007) Chapter **16**, p.16-1-16-25.
- A47. A.N. Алешин, Квазиодномерный транспорт в проводящих полимерных нанопроводах // *ФТТ* **49**, 1921-1940 (2007).
- A48. A.N. Aleshin, Organic microelectronics based on polymer nanostructures // in *Future Trends in Microelectronics: The Nano, the Ultra, the Giga, and the Bio*, Edited by S. Luryi, J. Xu, A. Zaslavsky (Wiley, NY, 2004) p.253-259.

### Список цитируемой литературы

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 578 (1977); C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gua, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [2] S. Roth, H. Bleier, *Adv. Phys.* **36**, 385 (1987).
- [3] Reghu Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, in *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., edited by T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Dekker, New York, 1996); R.S. Kohlman, J. Joo, A.J. Epstein, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, edited by J. Mark (AIP, New York, 1996).
- [4] P. Sheng, *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).
- [5] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2<sup>nd</sup> ed. Clarendon Press, Oxford. (1979) 604 p.

- [6] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer, New York. (1984) 388 p.
- [7] D.E. Khmel'nitskii, A.I. Larkin, *Solid State Commun.* **39**, 1069 (1981).
- [8] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
- [9] А. Г. Забродский, К.Н. Зиновьева, *ЖЭТФ* **86**, 727 (1984).
- [10] M.M. Fogler, S. Teber, B.I. Shklovskii, *Phys. Rev. B* **69**, 035413 (2004).
- [11] P. Dai, Y. Zhang, M.P. Sarachik, *Phys. Rev. B* **45**, 3984 (1992); **46**, 6724 (1992).
- [12] S. Bogdanovich, P. Dai, M.P. Sarachik, V. Dobrosavljevic, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2543 (1995).
- [13] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов, А.И. Ларкин, Д.Е. Хмельницкий, *ЖЭТФ* **81**, 768 (1981).
- [14] Yu.M. Galperin, V.G. Karpov, V.I. Kozub, *Adv. Phys.* **38**, 669 (1989).
- [15] P. Mohanty, E.M.Q. Jariwala, R.A. Webb, *Phys.Rev.Lett.* **78**, 3366 (1997).
- [16] J. Voit, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 977 (1995).
- [17] H.J. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1864 (1993).
- [18] Z. Yao, H.W. Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker, Z. Yao, H.W. Ch. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature (London)* **402**, 273 (1999).
- [19] Y. Imry, *Introduction to mesoscopic physics*, Oxford, U.P., 2002, 234 p.
- [20] M.G. Ancona, W. Kruppa, R.W. Rendel, A.W. Snow, D. Park, J.B. Boos, *Phys. Rev. B* **64**, 033408 (2001).
- [21] A. Bezryadin, R.M. Westervelt, M. Tinkham, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2699 (1999).