

13,03

Оптические и электрофизические свойства нанокомпозитов на основе PEDOT : PSS и наночастиц золота/серебра

© А.В. Кухто¹, А.Е. Почтенный², А.В. Мисевич², И.Н. Кухто³, Е.М. Семенова⁴,
С.А. Воробьева⁴, Е. Sarantopoulou⁵

¹ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь

² Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь

³ Институт химии новых материалов НАН Белоруссии,
Минск, Беларусь

⁴ Институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Минск, Беларусь

⁵ Институт теоретической и физической химии,
Афины, Греция

E-mail: al.kukhta@gmail.com

(Поступила в Редакцию 30 сентября 2013 г.)

Изучены спектры поглощения в видимой области и вольт-амперные характеристики в широком диапазоне электрических полей на макро- (в планарных структурах) и микроуровне (с помощью проводящего атомного силового микроскопа) в пленках на основе электроактивного полимера PEDOT : PSS и наночастиц золота/серебра (PEDOT : PSS + Au/AgNP). Показано, что поведение вольт-амперных характеристик нанокомпозитных пленок сильно зависит от величины электрического поля. Установлено, что введение наночастиц золота в PEDOT : PSS при малых полях приводит к увеличению объемной проводимости почти на два порядка величины (за счет донорно-акцепторных взаимодействий), 50% уменьшению энергии активации проводимости, росту чувствительности к адсорбированному кислороду. Показано, что проводимость пленок PEDOT : PSS + AuNP обеспечивается прыжковым переносом заряда в системе как собственных локализованных состояний, так и примесных состояний адсорбированного кислорода. При больших электрических полях обнаружен различный ход кривых вольт-амперных характеристик при прямом и обратном сканировании.

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T013K-043).

1. Введение

Сопряженные электроактивные полимеры из-за их уникальных свойств вызывают большой интерес как электронные материалы [1]. Изделиям из этих материалов нетрудно придавать заданную форму, они обладают гибкостью и существенно легче металлических. Однако полимеры имеют меньшую по сравнению с металлами проводимость и менее стабильны, особенно под воздействием ультрафиолетового облучения; температура и другие параметры окружающей среды могут оказывать серьезное влияние на функциональные характеристики полимеров. Эти недостатки создают существенные трудности для их практического применения. Одним из возможных путей преодоления этих трудностей является формирование композитных металлополимерных структур, в частности внедрение наночастиц благородных металлов в полимерную матрицу. Подобные нанокомпозиты, например, могут служить основой для энергонезависимых элементов памяти с двумя устойчивыми состояниями: высокопроводящим и низкопроводящим, переключение между которыми осуществляется изменением уровня приложенного напряжения [2,3]. Кроме того, на

этой основе разрабатываются электропроводящие электроды для электронных устройств [4], пригодные для нанесения сверхдешевым методом печати. Наночастицы металлов вводятся и в активные среды электронных устройств [5].

Как правило, электропроводность композита на основе проводящих частиц, диспергированных в диэлектрическую матрицу, критически зависит от концентрации проводящей компоненты и может быть описана классической теорией протекания [6], согласно которой композит скачкообразно становится проводящим при концентрации проводящей фазы выше порога протекания, при котором проводящая компонента образует бесконечный кластер. В случае же полупроводниковой матрицы (например, из полимера с сопряженными связями) диспергированные в такую матрицу металлические наночастицы могут оказывать влияние на проводимость композита при концентрациях, много меньших порога протекания. Полное электрическое сопротивление полимерного нанокомпозита может быть представлено в виде суммы сопротивлений частей полимера, наночастиц и границ между полимером и наночастицами. Благодаря изменению свойств этих границ электропроводность

полимерных нанокompозитов была значительно улучшена [7–10]. Проводимость композитов на основе сопряженных полимеров, содержащих металлические наночастицы, неоднократно изучалась (см., например, [11–15]), при этом, однако, механизм этой проводимости остается дискуссионным.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых оптических и электрофизических свойств нанокompозитов, в которых полупроводниковой матрицей служит смесь полиэтилендиокситиофена (PEDOT) с полистиролсульфонатом (PSS) — PEDOT : PSS, а наполнителем — наночастицы золота либо серебра. PEDOT : PSS представляет собой один из наиболее перспективных материалов органической электроники из-за высокой химической и термической стабильности, прозрачности в видимой области спектра, возможности получения пленок на его основе из водных растворов [16,17]. PEDOT : PSS используется как слой, инжектирующий дырки, как в электролюминесцентных [18], так и в фотогальванических [19] устройствах, в элементах памяти [2], резистивных переключателях [20,21] и т.д. Добавление в такую полимерную матрицу металлических наночастиц, активно инжектирующих электроны, может позволить получить наноструктуры с повышенной проводимостью, что является практической целью работы. Кроме того, целью исследования оптических и электрофизических свойств является выяснение отдельных аспектов механизма проводимости как полимеров, так и нанокompозитных структур на их основе. Наночастицы золота (AuNP) и серебра (AgNP) отличаются легкостью получения, стабильностью и хорошими плазмонными свойствами.

2. Эксперимент

Коллоидные растворы золота, стабилизированные фолатом натрия, получали восстановлением $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ борогидридом натрия в присутствии фолата натрия в качестве стабилизатора [22] при начальном соотношении $\text{HAuCl}_4 : \text{NaBH}_4 : \text{фолат натрия} = 1 : 4 : 0.25$. Концентрация гидрозоля Au составила $0.75 \cdot 10^{-3}$ М. Коллоидные растворы серебра получали восстановлением AgNO_3 борогидридом натрия с добавлением олеата натрия [23]. PEDOT : PSS (низкая проводимость) предоставлен фирмой Aldrich и использовался без очистки.

Синтез гомогенных и воспроизводимых образцов нанокompозитов наночастица металла/проводящий полимер представляет собой нетривиальный, но довольно простой процесс. Коллоидный раствор, содержащий PEDOT : PSS и наночастицы Au или Ag, получали смешиванием водных растворов и обработкой ультразвуком в течение 15 min. Тонкие пленки полимера или нанокompозита готовили методом центрифугирования соответствующего раствора на поликоревой подложке со встречно-штыревой системой Ni-электродов с расстоянием 100–110 μm между ними (для электрофизических

измерений), на кварцевой (для оптических измерений) или кремниевой подложке (для измерений проводимости с помощью атомного силового микроскопа (АСМ)) с последующим прогреванием в вакууме при 100°C в течение 30 min. Толщина пленок составляла 60–80 nm. Перед нанесением подложки очищались ультразвуком в органических растворах в течение 15 min, осушались потоком азота, после чего облучались кислородной плазмой в течение 15 min.

Измерения проводимости тонких пленок G и ее температурной зависимости проводились на подложках со встречно-штыревой системой Ni-электродов в вакууме 10^{-2} Pa. Изучение осуществлялось путем измерения вольт-амперных характеристик и методом циклической термодесорбции [24,25], основанным на факте зависимости проводимости большинства органических пленок от концентрации адсорбируемого кислорода, которая может уменьшаться при нагревании образца. При нагревании образца в вакууме до некоторой температуры концентрация адсорбируемого кислорода устанавливается на определенном контролируемом уровне. Последующее охлаждение образца в вакууме от данного значения температуры позволяет измерить зависимость проводимости от температуры при постоянной концентрации адсорбированного кислорода. Таким образом, используя циклы нагревания образца для постепенного увеличения температуры с последующим измерением температурных зависимостей проводимости при охлаждении образца от этих температур в вакууме, можно получить набор температурных зависимостей проводимости, соответствующих различным концентрациям адсорбированного кислорода в одном и том же образце. Затем вычисляли величину G (при температуре 300 K), которая связана с начальной величиной G_0 (или предэкспоненциальным множителем, определяющим вероятность нерезонансного туннелирования электронов между соседними центрами локализации, осуществляющими прыжковый механизм проводимости) и энергией активации E_a формулой $G = G_0 \exp(-E_a/kT)$, где k — постоянная Больцмана. Максимум температуры нагревания T составил 124°C.

Другие электрофизические измерения были проведены с помощью АСМ (Innova, Veeco) в режиме проводимости (С-АСМ). Прибор помещался в шумоизолирующую коробку на гасящую колебания подложку при комнатных условиях. Зонд, используемый для С-АСМ-измерений, покрывался слоем Pt/Ir. Покрытие Pt/Ir обеспечивает металлическую электропроводность от держателя зонда и увеличивает долговечность пленки. Радиус острия составляет 20 nm, типичная постоянная упругости — 0.2 N/m, а резонансная частота — 13 kHz. Перед измерениями сигнал С-АСМ тестировался с опорным образцом. Исследуемый образец фиксировался на металлическом держателе с помощью серебряной пасты. Последний поддерживался положительно заряженным. Зонд помещался в выбранную точку поверхности, прикладываемое напряжение изменялось в пределах от –8

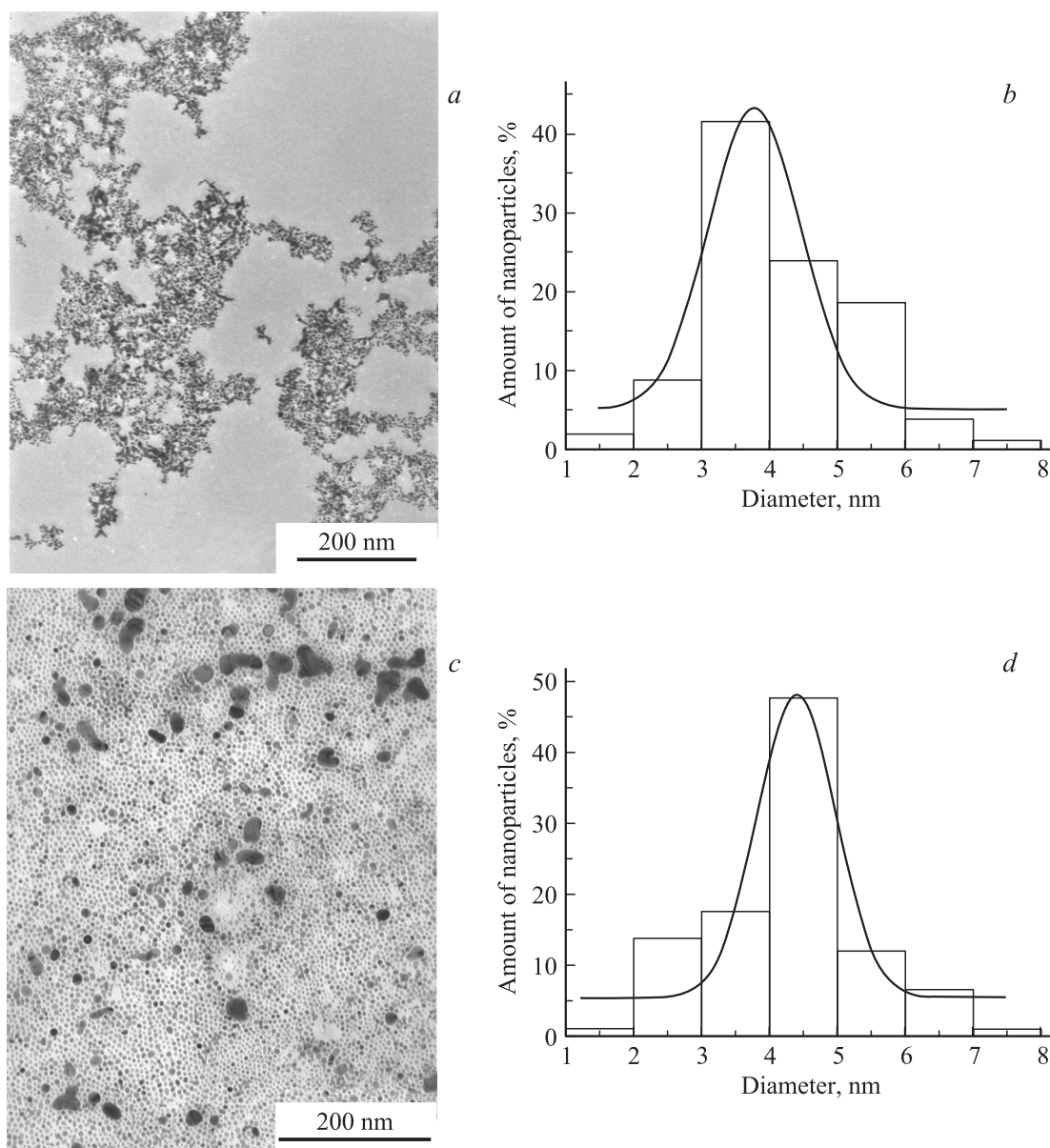


Рис. 1. Микрофотограммы (*a, c*) и распределение по размерам в дисперсной фазе (*b, d*) гидрозолей Au (*a, b*) и Ag (*c, d*).

до 8 V в течение нескольких секунд. Наночастицы серебра выбраны как материал с наибольшим плазмонным эффектом [26].

Спектры оптического поглощения записаны с помощью спектрофотометра Cary 500 Scan UV-VIS-NIR (Varian). Размер частиц и состав дисперсной фазы исследовались с использованием трансмиссионного электронного микроскопа LEO-906 с разрешением 0.1 nm при 100 kV.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа,

и распределение по размерам наночастиц Au и Ag в коллоидной дисперсии. В соответствии с данными электронной микроскопии наночастицы Au имеют в основном сферическую форму, усредненный диаметр наночастиц составляет 3.78 nm со среднеквадратичным отклонением 0.19 nm. Данный образец характеризуется седиментационной устойчивостью, что подтверждается его оптическими характеристиками (здесь не представлены). Небольшой максимум поглощения наблюдается в области 545 nm (рис. 2, кривая 1), что подтверждает представленные выше данные электронной микроскопии. Значение максимума поглощения со временем не меняется. Наночастицы Ag со средним диаметром наночастиц 4.9 nm и среднеквадратичным отклонением 0.11 nm распределены более однородно. Максимум

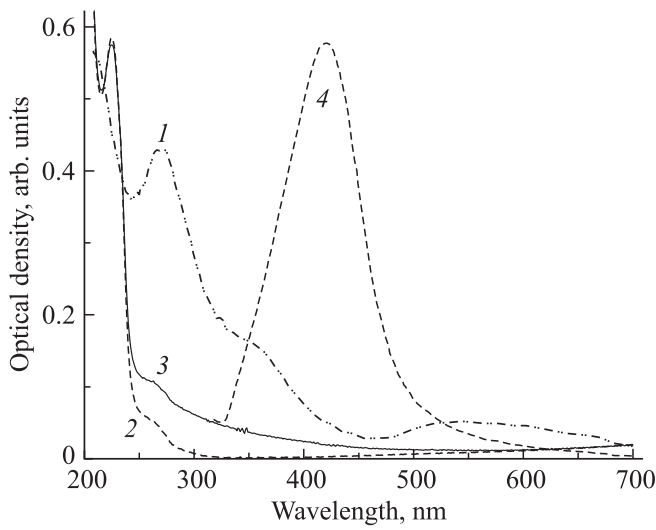


Рис. 2. Спектры поглощения водного коллоида золота ($1.75 \cdot 10^{-3}$ M), стабилизированного фолатом натрия (1), тонких пленок PEDOT : PSS (2) и PEDOT : PSS + AuNP (3), а также водного коллоида серебра (4).

поглощения коллоида в области 420 nm (кривая 4) также согласуется с данными электронной микроскопии. Спектр поглощения пленки нанокompозита (кривая 3) в коротковолновой области немного изменен по сравнению со спектром пленки чистого полимера (кривая 2). Пленки нанокompозита остаются прозрачными во всем видимом диапазоне (уменьшение прозрачности не превышает 3%), заметное поглощение наблюдается только в области менее 400 nm.

При АСМ-измерениях не выявилось существенной разницы в морфологии тонких пленок чистого PEDOT : PSS и полимера, содержащего наночастицы. Однако при малых прикладываемых напряжениях для обеих пленок отсутствует заметная корреляция между морфологией и распределением токов (рис. 3), хотя с повышением напряжения некоторая корреляция начинает проявляться. Кроме того, токи пленок PEDOT : PSS + AgNP больше по величине и имеют более выраженную структуру, чем у пленок чистого полимера. Это означает, что наночастицы локализованы под поверхностью пленки на различном расстоянии

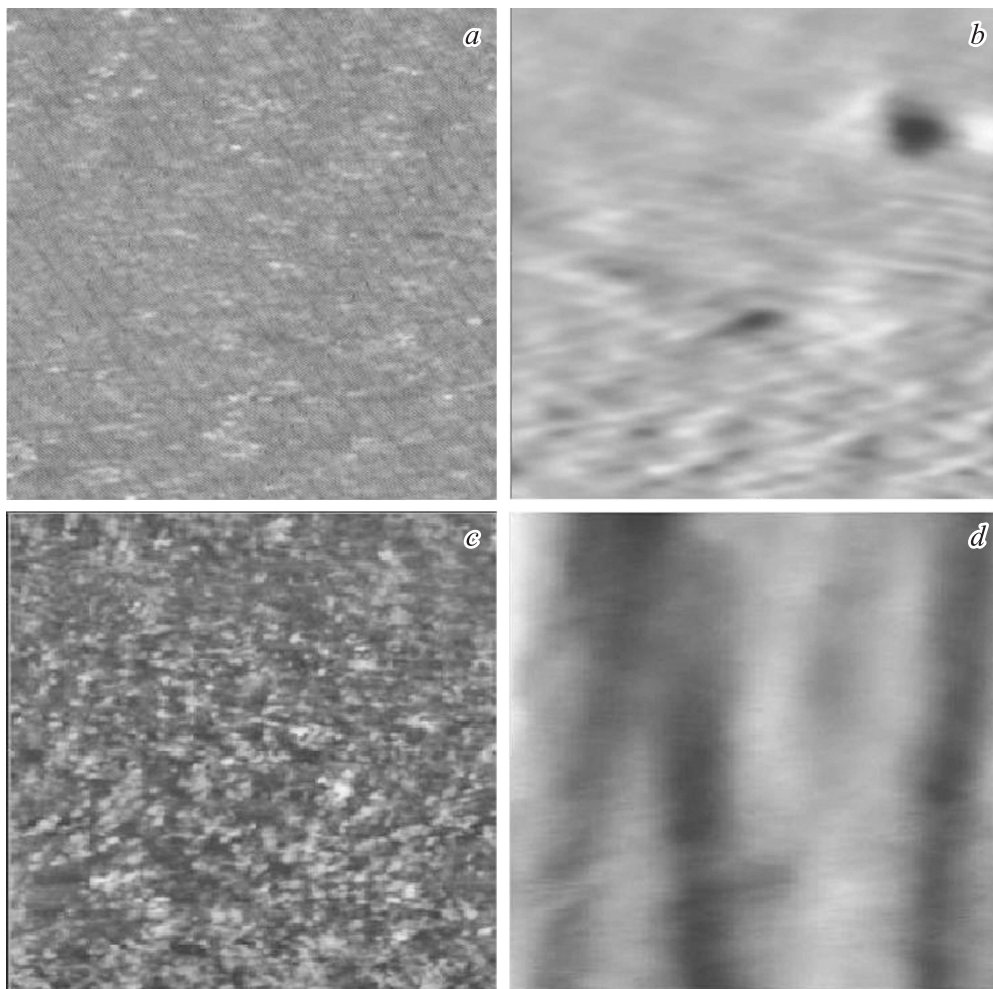


Рис. 3. Распределение токов (a, c) и топография (b, d) пленок PEDOT : PSS (a, b) PEDOT : PSS + AgNP (c, d) размером $1 \times 1 \mu\text{m}$ при положительном потенциале на образце 0.3 V.

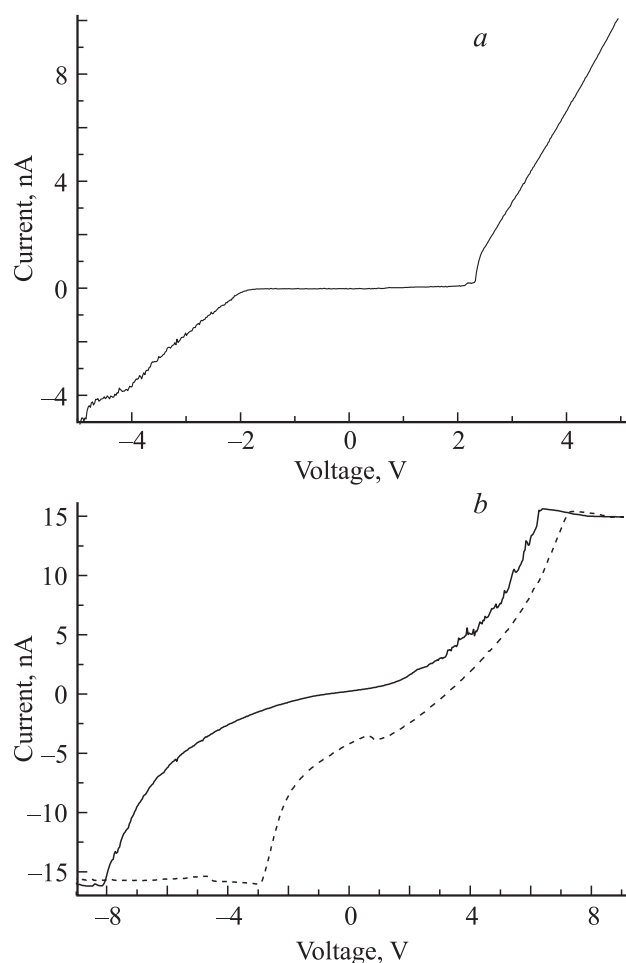


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики пленки, измеренные с помощью проводящего АСМ: *a* — чистый PEDOT : PSS, *b* — PEDOT : PSS + AgNP: прямой ход (сплошная линия) и обратный ход (штриховая линия).

от нее и инициируют увеличение тока. Оценить величину электрического поля в такой геометрии трудно; исходя из отношения напряжения к межэлектродному расстоянию оно превышает 1000 kV/cm , а острый электрод еще увеличивает напряженность, поэтому данные измерения можно рассматривать как измерения в очень сильном электрическом поле. Наблюдаемые (рис. 4) вольт-амперные характеристики нелинейны как в случае тонкой пленки PEDOT : PSS, так и в случае PEDOT : PSS + AgNP. Эта нелинейность может возникнуть вследствие точечного контакта, образованного проводящим зондом и имеющего характер барьера Шоттки, что следует принимать во внимание. Кривая для чистой пленки PEDOT : PSS имеет плато между -2 и 2 V , для прямого и обратного сканирования эти кривые совпадают (рис. 4, *a*). В случае пленки нанокompозита (рис. 4, *b*) наблюдаются непрерывный нелинейный рост тока до определенного значения, при котором наступает разрушение поверхности и острия, и различие в ходе прямого (сплошная линия) и обратного (штриховая)

сканирования в области между -8 и 8 V . Кривые, измеренные в различных точках пленки, имеют одинаковое поведение с несколько изменяющимися потенциалами сдвига. Такое бистабильное поведение вольт-амперной характеристики можно объяснить индуцированным сильным полем переносом заряда от электронодонорных молекул полимера к электроноакцепторным наночастицам металла. В нанокompозитных пленках имеет место также увеличение локального электрического поля, вызванного наночастицами во внешнем поле [26], что ведет к увеличению переходов с переносом заряда и соответственно транспорта зарядов и протекающего тока.

Вольт-амперные характеристики планарных тонких пленок чистого полимера и нанокompозита с наночастицами золота представлены на рис. 5. Отметим, что в структурах со встречно-штыревой системой электродов формируется хороший симметричный контакт, а отсутствие контактных проблем с никелевыми электродами проверено тестовыми измерениями для фталоцианина с известными электрофизическими характеристиками. Вначале измерения проводились при изменении напряжения в диапазоне $0-10 \text{ V}$. Учитывая межэлектродное расстояние, можно считать, что эти измерения проводились в режиме слабых полей. Видно, что ток в пленке нанокompозита примерно на два порядка величины выше, чем в пленке чистого полимера, что находится в соответствии с данными работы [12]. В рассматриваемом диапазоне напряжений эта зависимость линейная и полностью обратима для большого числа прямых и обратных сканирований, т. е. при слабых полях этот материал электрически стабилен. Если напряжение первого сканирования превышает 50 V , наблюдается уменьшение тока. При обратном сканировании величина тока уменьшается, не существенно превышая соответствующие токи для чистого полимера. При втором и третьем сканировании достигаемое увеличение тока гораздо меньше, а различие кривых для прямого и обратного сканирования уменьшается. Такое поведение вольт-амперных характеристик противоположно наблюдаемому в нанокompозитных устройствах памяти [2], где ток при первом сканировании гораздо меньше, чем при последующих. В обзорах [2,27,28] подробно освещена литература по органическим устройствам памяти с наночастицами и определено, что основными действующими механизмами могут быть следующие: 1) индуцированный электрическим полем перенос заряда между наночастицами и окружающими сопряженными соединениями; 2) проводимость по образующимся нитям, формируемым из наночастиц в результате электрофореза; 3) захват-освобождение заряда; 4) подавление инъекции из наночастиц полем пространственного заряда. Механизм эффекта памяти часто приписывают электрически индуцированному переносу заряда между наночастицами, который приводит к резкому изменению проводимости органических тонких пленок [29]. Отметим, что рассматриваемая нами планарная структура отличается от приведенных в литературе устройств

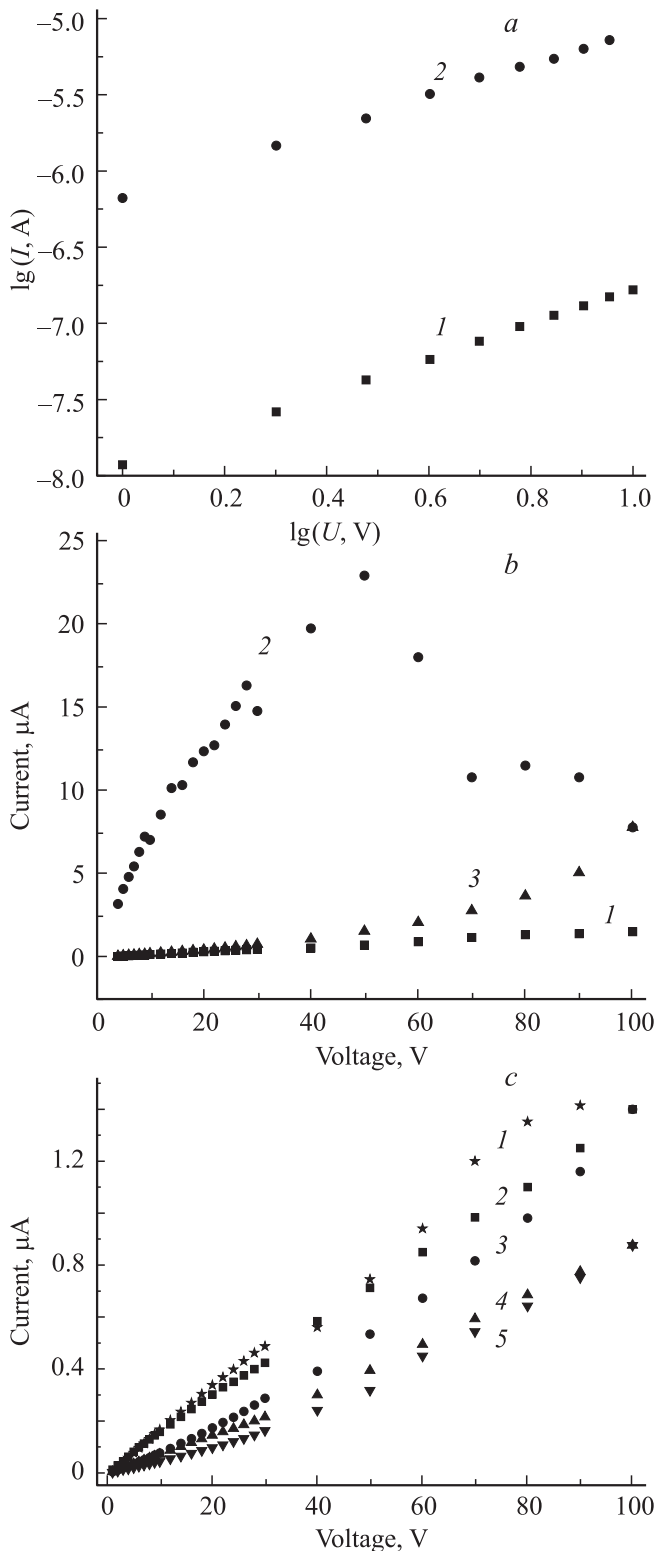


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики тонких пленок чистого PEDOT : PSS (1) и PEDOT : PSS + AuNP (2–5) на подложке со встречными электродами. *a* — в диапазоне 0–10 В, *b* — в диапазоне 0–100 В для первого сканирования, *c* — в диапазоне 0–100 В для второго (кривые 2, 3) и третьего (кривые 4, 5) сканирований. 2, 4 — прямое сканирование, 3, 5 — обратное.

памяти величиной межэлектродного расстояния, которая в нашем случае на три порядка величины больше. Прикладываемое электрическое поле в нашей структуре ($\sim 5 \text{ kV/cm}$ при 10 В) по крайней мере на порядок меньше, чем в упоминаемых устройствах памяти. Типичные переходы в состояние высокой проводимости индуцируются электрическим полем 60–100 kV/cm [2,27,28], что требуется для индуцированной полем перколяции. Электрическое поле в нашем случае много меньше необходимого для таких переходов даже при 100 В. Наблюдаемое уменьшение проводимости пленки PEDOT : PSS + AuNP при напряжениях выше 50 В и в последующих сканированиях может быть вызвано, по нашему мнению, накапливаемым пространственным зарядом, который трудно отвести при низких полях и проводимостях.

Зависимость проводимости от температуры определялась при фиксированном напряжении 10 В. Такие зависимости обычно содержат области, соответствующие проводимости материала и проводимости адсорбируемого кислорода [24,25]. Измерения пленок чистого PEDOT : PSS показали, что атмосферный кислород несущественно влияет на их электрофизические свойства. На рис. 6, *a* приведена температурная зависимость проводимости пленок PEDOT : PSS, измеренная в интервале температур 350–400 К. Линейный характер этой зависимости в сочетании с отсутствием существенного влияния адсорбированного кислорода позволяет сделать вывод о том, что проводимость пленок PEDOT осуществляется только по собственным электронным состояниям с энергией активации проводимости $E_a = 0.16 \text{ eV}$, вычисленной с помощью приведенного выше соотношения, а энергия активации прыжковой проводимости может быть представлена как $E_{a1} = 0.99e^2n^{1/3}/4\pi\epsilon_0\epsilon$ [30], где e — заряд электрона, n — концентрация центров локализации, ϵ — статическая относительная диэлектрическая проницаемость материала, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

В пленках PEDOT : PSS + AuNP ситуация иная. Как показывает рис. 6, *b*, температурная зависимость проводимости, измеренная в интервале температур 350–400 К, обнаруживает некоторое отклонение от линейности в координатах логарифм проводимости — обратная температура. Обычно подобное отклонение от линейности для неупорядоченных материалов связывают с осуществлением прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка, в случае реализации которого температурная зависимость проводимости описывается законом Мотта [31]: $\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$. Однако при линейзации полученных экспериментальных данных для пленок нанокompозита PEDOT : PSS + AuNP в координатах $\ln G - (1/T)^n$ при изменении n от 0.1 до 1 коэффициент линейной корреляции монотонно убывает от значения 0.9992 до значения 0.9983, т. е. точного соответствия полученных экспериментальных данных закону Мотта не наблюдается. Таким образом, невозможно обоснованно утверждать, что температурные зависимости проводимости нанокompозита PEDOT : PSS + AuNP

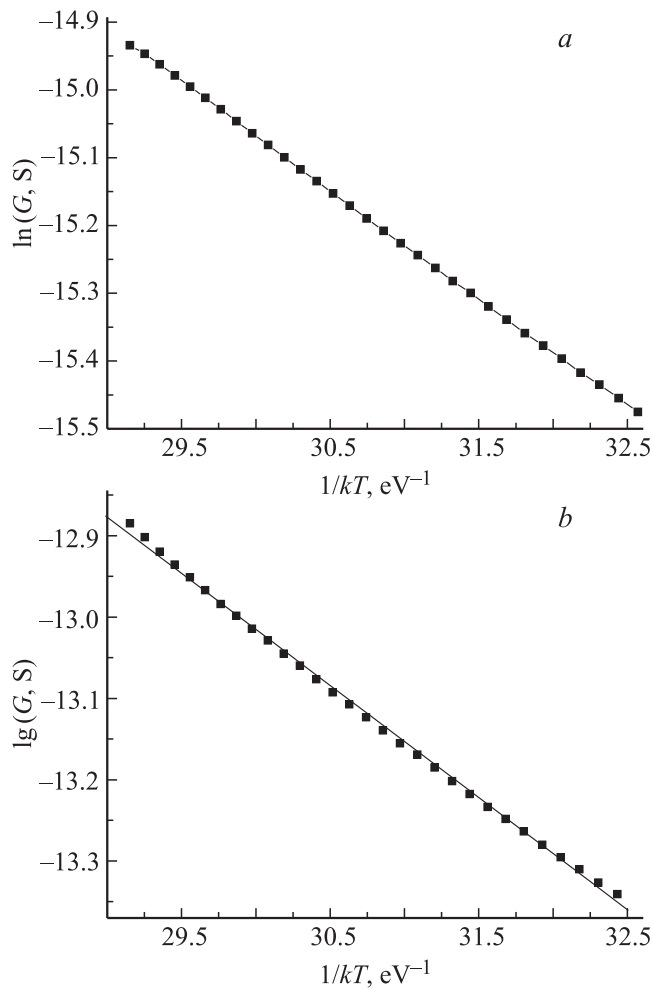


Рис. 6. Температурная зависимость проводимости пленок, измеренная в интервале температур 350–400 К. *a* — PEDOT : PSS, *b* — PEDOT : PSS + AuNP.

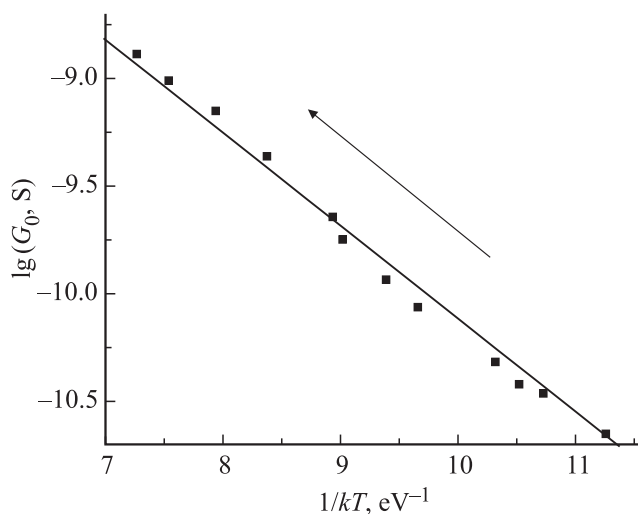


Рис. 7. Соотношение между энергией активации проводимости и предэкспоненциальным множителем температурной зависимости проводимости PEDOT : PSS + AuNP. Стрелкой указано направление нагревания.

описываются соотношением вида $\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^n]$. В то же время эта нелинейность может быть связана с тем, что в проводимость вносят вклад как собственные электронные состояния, так и состояния адсорбированного кислорода. В этом случае наблюдаемая энергия активации $E_a = -\partial(\ln G)/\partial(1/kT)$ выражается как $E_a = (E_{a1}\sigma_1 + E_{a2}\sigma_2)/(\sigma_1 + \sigma_2)$, [24,25] где E_{a1} и E_{a2} — энергии активации собственной и примесной проводимости соответственно, а σ_1 и σ_2 — удельные проводимости, обусловленные системой собственных и примесных электронных состояний соответственно. Это предположение согласуется с приведенной на рис. 7 связью между энергией активации проводимости и предэкспоненциальным множителем в температурной зависимости, измеренной для пленок PEDOT : PSS + AuNP, на которой максимальное значение энергии активации проводимости соответствует максимальной температуре начала охлаждения. Эта кривая показывает, что уменьшение концентрации адсорбированного кислорода увеличивает концентрацию центров локализации, обеспечивающих электроперенос. Следовательно, данные на рис. 5, *b* и 6 свидетельствуют о том, что проводимость пленок PEDOT : PSS + AuNP обеспечена переносом электронов по совместной системе собственных состояний и состояний адсорбированного кислорода, причем преимущественную роль играют примесные состояния.

4. Заключение

Установлено, что введение наночастиц золота в PEDOT : PSS при малых полях приводит к увеличению объемной проводимости почти на два порядка величины, 50% уменьшению энергии активации проводимости, росту чувствительности к адсорбированному кислороду. Показано, что проводимость пленок PEDOT : PSS + AuNP обеспечивается прыжковым переносом заряда как в системе собственных локализованных состояний, так и в системе примесных состояний адсорбированного кислорода, а не прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка. Наночастицы Au помогают продвижению электронов за счет донорно-акцепторных взаимодействий в нанокompозите. При более высоких полях наблюдается необратимое уменьшение тока после первого сканирования. Возможно, это связано с накапливаемым пространственным зарядом. Измерения с помощью проводящего АСМ при больших электрических полях обнаружили нелинейное изменение тока и различный ход кривых вольт-амперных характеристик при прямом и обратном сканировании за счет электрически индуцируемых переходов с переносом заряда с донорных частей полимера на акцептор металла. Более детальное объяснение требует проведения дальнейших исследований. Полученные пленки нанокompозита остаются прозрачными во всей видимой области 400–700 nm и сохраняют свои свойства в течение года при обычных условиях.

Список литературы

- [1] H.S. Nalwa. Handbook of organic electronics and photonics. American Scientific Publ., Los Angeles (2008). 1585 p.
- [2] J.C. Scott, L.D. Bozano. *Adv. Mater.* **19**, 1452 (2007).
- [3] T.W. Kim, Y. Yang, F. Li, W.L. Kwan. *NPG Asia Mater.* **4**, e18 (2012).
- [4] Y.S. Hsiao, W.T. Whang, C.P. Chen, Y.C. Chen. *J. Mater. Chem.* **18**, 5948 (2008).
- [5] C.C.D. Wang, W.C. H. Choy, C. Duan, D.D.S. Fung, W.E.I. Sha, F.-X. Xie, F. Huang, Y. Cao. *J. Mater. Chem.* **22**, 1206 (2012).
- [6] А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. Химия, М. (2000). 672 с.
- [7] C.C. Oey, A.B. Djuricic, S.Y. Kwong, C.H. Cheung, W.K. Chan, J.M. Nunzi, P.C. Chui. *Thin Solid Films* **492**, 253 (2005).
- [8] F. Terzi, C. Zanardi, V. Martina, L. Pigani, R. Seeber. *J. Electroanal. Chem.* **75**, 619 (2008).
- [9] A.V. Kukhta, E.E. Kolesnik, D.V. Ritchik, A.I. Lesnikovich, M.N. Nichick, S.A. Vorobyova. In: Physics, chemistry and application of nanostructures / Eds V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. World Scientific, Singapore (2005). P. 96.
- [10] C.-H. Lai, I.-C. Wu, C.-C. Kang, J.-F. Lee, M.-L. Ho, P.-T. Chou. *Chem. Commun.* 1996 (2009).
- [11] D. Hodko, M. Gamboa-Aldeco, O. Murphy. *J. Solid State Electrochem.* **13**, 1063 (2009).
- [12] R.G. Melendez, K.J. Moreno, I. Moggio, E. Arias, A. Ponce, I. Llanera, S.E. Moya. *Mater. Sci. Forum* **644**, 85 (2010).
- [13] C.-Y. Lee, Y.-J. Choi, S. Yoon, H.-H. Park. *Synth. Met.* **160**, 621 (2010).
- [14] O.M. Folarin, E.R. Sadiku, A. Maity. *J. Phys. Sci.* **6**, 4869 (2011).
- [15] J. Mathiyarasu, S. Senthilkumar, K.L.N. Phani, V. Yegnaraman. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 2206 (2007).
- [16] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds. *Adv. Mater.* **12**, 481 (2000).
- [17] T.A. Skotheim, J.R. Reynolds. *Conjugated polymers: processing and applications*. CRC Press (2006). 656 p.
- [18] B.D. Chin. *J. Phys. D* **41**, 215 104 (2008).
- [19] M.C. Scharber, D. Muhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec. *Adv. Mater.* **18**, 789 (2006).
- [20] L.A.A. Pettersson, S. Ghosh, O. Inganas. *Org. Electron.* **3**, 143 (2002).
- [21] S. Ghosh, O. Inganas. *Synth. Met.* **121**, 1321 (2001).
- [22] И.А. Милевич, С.А. Воробьева, А.И. Лесникович. *Вестн. БГУ. Сер. 2.* **1**, 33 (2011).
- [23] W. Wang, Sh. Efrima, O. Regev. *Langmuir* **14**, 602 (1998).
- [24] А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич. *Письма в ЖТФ.* **29**, 1, 56 (2003).
- [25] А.В. Кухто, Э.Э. Колесник, А. Лаппо, И.К. Грабчев. *ФТТ* **46**, 2306 (2004).
- [26] E. Hao, G.C. Schatz. *J. Chem. Phys.* **120**, 357 (2004).
- [27] L.D. Bozano, B.W. Kean, M. Beinhoff, K.R. Carter, P.M. Rice, J.C. Scott. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1933 (2005).
- [28] Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R.J.-H. Tseng, C.-W. Chu. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1001 (2006).
- [29] J. Wu, L. Ma, Y. Yang. *Phys. Rev. B* **69**, 15 321 (2004).
- [30] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979). 416 с.
- [31] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes in noncrystalline materials*. Clarendon Press, London (1979). 437 p.