

Рис. 1. Химическая структура наиболее известных сопряженных полимеров.

лен (ППВ), структура молекул которых показана на рис. 1 [2,5].

Механизм транспорта носителей заряда в таких низкоразмерных системах, как полимерные нанопровода, вызывает в последние годы большой интерес в связи с перспективой их применения в нанoeлектронике [7]. Работы в этой области являются логическим продолжением исследований механизма транспорта носителей заряда в трехмерных проводящих полимерах [6], для которых этот вопрос до сих пор является предметом оживленной дискуссии в связи со значительным влиянием эффекта разупорядоченности [8–11]. Было показано, что сильнолегированные сопряженные полимеры демонстрируют свойства, которые характерны для разупорядоченных металлов, и переход металл–диэлектрик (ПМД) в таких материалах должен описываться теорией слабой локализации и электрон–электронного взаимодействия (ЭЭВ) для систем вблизи ПМД [8–10]. Согласно другой точке зрения, транспортные свойства определяются в основном более макроскопическими неоднородностями и ПМД можно описывать в терминах перколяции между металлическими островками [11]. Однако целый ряд особенностей переноса носителей заряда в проводящих полимерах (особенно при низкой температуре) не может быть объяснен ни с точки зрения модели слабой локализации и ЭЭВ, ни с точки зрения перколяционной модели [12]. Более того, недавние исследования магнетотранспорта в сильнолегированных ориентированных пленках ПА в магнитных полях до 30 Т продемонстрировали убедительные доказательства того, что низкотемпературный транспорт носителей заряда в таких трехмерных полимерных пленках в основном определяется наноконтактами между проводящими нанотрубочками [13,14]. Эти результаты подтверждают необходимость исследований нанотранспорта в отдельных полимерных фибрилах и трубках. Следует отметить, что количество экспериментальных данных, относящихся к синтезу и исследованию структурных свойств отдельных полимерных нанопроводов, в последнее время стремительно возрастает. Однако имеется только небольшое количество исследований, касающихся

ся механизма низкотемпературного транспорта в таких наноструктурах. В этой связи логично предположить, что в полимерных нанотрубочках и нанотрубках с высокой степенью кристалличности их квазиодномерная природа должна ясно проявлять себя в их транспортных свойствах.

Основной целью настоящей работы является краткий обзор недавних достижений в области синтеза и электронного транспорта в полимерных нанопроводах для понимания доминирующего механизма транспорта носителей заряда в таких наноструктурах.

2. Прогресс в области синтеза полимерных нанопроводов — нанотрубок и нанотрубок

Полимерные нанопровода могут быть синтезированы с использованием ряда методов. Наиболее распространенными из них являются синтез с использованием мембран с наноканалами [15], хиральный синтез [16], синтез методами самоорганизации структуры [17], межфазной полимеризации [18,19] и электростатического распыления [20].

Несомненным преимуществом метода синтеза с использованием мембран с наноканалами является то, что длина и диаметр полимерных фибрил и трубок могут быть проконтролированы путем выбора мембран с фиксированным размером пор. Это обстоятельство позволяет синтезировать достаточно однородные упорядоченные наноструктуры. Этот метод синтеза с использованием пористых мембран широко применялся для синтеза нанотрубок и нанотрубок различных полимеров, таких как ПП [21,22], ПАН, поли-(3,4-этилендиокситиофен) (ПЕДОТ) [23] и некоторых других. Важной особенностью этого метода синтеза является необходимость использовать мембрану, растворимую в органических растворителях, что позволяло бы удалять ее после окончания синтеза для получения отдельных полимерных нанопроводов. Это в определенной степени ограничивает возможности применения данного метода и стимулирует поиски других подходов. Недавно было показано, что нанотрубки ПАН и ПП могут быть синтезированы методом самоорганизации без использования маски-мембраны [24–26]. Таким образом были получены нанотрубки ПАН, легированные сульфокамфарной кислотой (СКК) с внешним и внутренним диаметром 175 и 120 нм соответственно. Другим перспективным методом синтеза нанотрубок ПАН является метод межфазной полимеризации, когда анилин полимеризуется в ПАН путем химического окисления на границе двух несмешивающихся жидкостей при комнатной температуре без применения масок-мембран или допантов [18,19]. Этот метод позволяет получать фибриллы ПАН диаметром от 30 до 120 нм, легированные соляной и перхлорной кислотами [27,28]. Согласно ряду исследований, фибриллы ПАН, легированно-

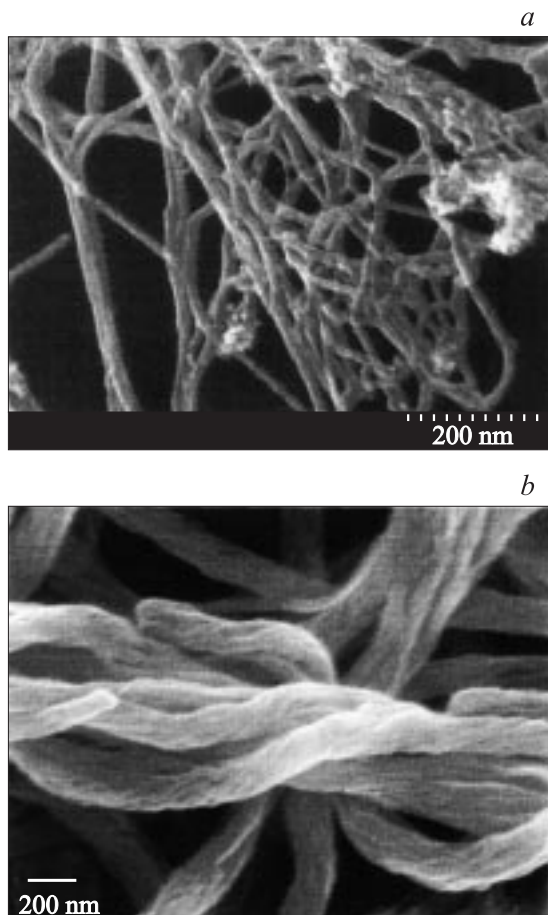


Рис. 2. СЭМ-изображения клубка обычных фибрил ПА [31] (а) и фибрил *R*-гел-ПА [39] (б).

го СКК (ПАН-СКК), смешанные с полиэтиленоксидом (ПЭО), можно получить методом электростатического распыления (электроспиннинга) [2,20]. Было показано, что при оптимальных параметрах электростатического распыления можно получить фибриллы диаметром менее 30 нм, вплоть до 5 нм [29]. Синтез нанопроводов диаметром ~ 5 нм активно применяемого в органической электронике сопряженного полимера — ПЕДОТ, легированного полистиролом (ПС) (ПЕДОТ-ПС), был недавно осуществлен методом нанолитографии с использованием атомного силового микроскопа (АСМ) [30].

Среди упоминавшихся выше полимерных нанопроводов особый интерес представляют работы по исследованию фибрил ПА благодаря уникально простой химической структуре этого полимера. ПА в нелегированном состоянии имеет ширину запрещенной зоны $E_g \sim 1.5$ эВ. Молекула ПА состоит из цепочек С–Н с чередующимися одинарными и двойными связями (рис. 1). Образцы в виде сетки, состоящей из фибрил ПА, могут быть синтезированы путем химической реакции с участием катализатора Зиглера–Натта и ацетилена [3]. На рис. 2, а представлено изображение такого клубка фибрил ПА, полученное на сканиру-

щем электронном микроскопе (СЭМ) [31]. Отдельные фибриллы ПА диаметром от 100 до 5 нм можно получить путем ультразвукового дробления такого клубка. В связи с тем что проводимость ПА возрастает на много порядков в результате химического легирования [3,4], такие фибриллы ПА являются интересным модельным объектом для детального исследования транспорта носителей заряда на наноуровне. Структурные и электронные свойства легированных клубков фибрил ПА подробно исследовались в течение последних 5–10 лет [32–35].

В последние годы была разработана новая перспективная модификация ПА — спиралевидный (геликоидальный) полиацетилен (гел-ПА), синтезированный с использованием спиральных нематических жидких кристаллов в качестве растворителя катализатора Зиглера–Натта [16]. Были синтезированы два типа гел-ПА, различающиеся направлением закручивания фибрил. Так, в *R*-гел-ПА фибриллы закручены против часовой стрелки, тогда как в *S*-гел-ПА — против часовой стрелки, в обоих случаях фибриллы формируют запутанные клубки, как это показано на рис. 2, а [16,36]. Согласно результатам анализа экспериментов по рентгеновской дифракции пленок *R*-гел-ПА и *S*-гел-ПА, в обоих случаях наблюдаются широкие размытые рефлексы, указывающие, что пленки являются поликристаллическими с интервалом между атомами ~ 3.68 Å, характерным для транс-модификации ПА [37]. Для выделения отдельной фибриллы гел-ПА из клубка необходимо приложить силу, превышающую силы Ван-дер-Ваальса, действующие между фибрилами. Эта задача была решена с использованием раствора гексаэтиленгликоля ($C_{12}E_6$) в *N, N*-диметилформамиде (ДМФ). Использование раствора ДМФ позволяет предотвратить эффект окисления, тогда как $C_{12}E_6$ действует как стабилизатор. Хорошо диспергированные фибриллы гел-ПА в растворе

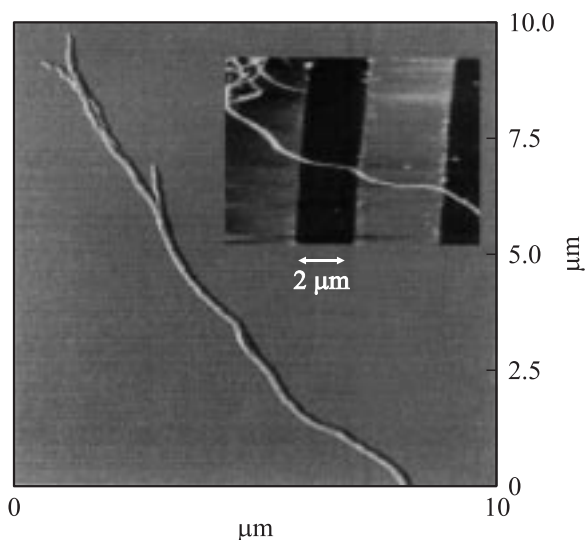


Рис. 3. АСМ-изображение фибриллы *R*-гел-ПА. На вставке показана фибрилла *R*-гел-ПА на Pt-электродах.

$C_{12}E_6/DMF$ имеют темно-синий цвет, характерный для транс-ПА. Детали процесса и оптимальные концентрации были подробно описаны в работе [38], а полученные в результате отдельные фибриллы показаны на рис. 3. С помощью этого метода были получены отдельные фибриллы ПА с характерным сечением 40–65 nm (ширина) на 130–300 nm (высота), что меньше соответствующих значений, определенных ранее из исследований с помощью СЭМ пленок гел-ПА [16,36]. Важно отметить, что средняя длина выделенных таким образом отдельных фибрилл R - и S -гел-ПА — порядка $10\ \mu\text{m}$, что значительно больше длины фибрилл обычного ПА. Ранее было показано, что в пленках гел-ПА направление закручивания фибрилл соответствует направлению вращения хиральных нематических жидких кристаллов (ЖК), используемых в качестве растворителя [36,37]. Этот вывод подтверждается результатами исследований фибрилл гел-ПА, полученными с помощью АСМ, которые показывают наличие периодической модуляции высоты вдоль отдельной фибриллы ПА вследствие ее спиралевидной структуры. Как видно из рис. 2, b и 3, основная фибрилла ПА состоит из нескольких микрофибрилл меньшего диаметра, закрученных в том же направлении [39]. Для проведения транспортных экспериментов хорошо диспергированные фибриллы R -гел-ПА осадились на Si -подложки со слоем SiO_2 и золотыми (или платиновыми) электродами, нанесенными термическим испарением с интервалом между электродами $\sim 2\ \mu\text{m}$, как показано на рис. 3. Отдельные фибриллы R -гел-ПА легировались иодом из газовой фазы вплоть до уровня насыщения $\sim 1\text{--}2\ \text{wt.}\%$ [38].

Таким образом, достигнутый в последние годы прогресс в области синтеза полимеров позволяет получать полимерные нанопровода на основе различных проводящих полимеров. В связи с перспективами применения в нанoeлектронике весьма актуальным является вопрос о механизме транспорта носителей заряда в таких наноструктурах.

3. Электронный транспорт в трехмерных полимерах и полимерных нанопроводах

Как было отмечено ранее, механизм транспорта носителей заряда даже в трехмерных пленках проводящих полимеров является предметом интенсивных дискуссий [8–12]. В этой связи следует отметить, что проблема транспорта носителей заряда в таких низкоразмерных системах, как полимерные нанопровода, является в настоящее время еще менее изученной. В трехмерных проводящих полимерах, как и в кристаллических и аморфных полупроводниках, наблюдаются три режима транспорта носителей заряда вблизи ПМД (в зависимости от степени разупорядоченности): металлический, критический и диэлектрический (см. обзоры

в [8,11,40,41]). На диэлектрической стороне ПМД проводимость осуществляется посредством туннелирования носителей заряда между локализованными состояниями в запрещенной зоне. В ряде случаев проводимость описывается экспоненциальной температурной зависимостью $\sigma(T)$, характерной для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (variable-range hopping, VRH) [42]:

$$\sigma(T) \propto \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^p], \quad (1)$$

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. В неупорядоченных 3D-системах в критическом режиме вблизи ПМД температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ описывается универсальным степенным законом [43]

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

где p_F — импульс Ферми; $1 < \eta < 3$, т.е. $0.33 < \gamma < 1$. В очень неоднородных системах проводимость осуществляется посредством туннелирования носителей между металлическими островами, разделенными непроводящими барьерами. В случае если размеры металлических островков достаточно велики, $\sigma(T)$ можно описать с помощью флуктуационной модели туннелирования (fluctuation-induced tunneling, FIT) [44]

$$\sigma(T) = \sigma_i \exp[T_i / (T + T_S)], \quad (3)$$

где T_i — температура, при которой флуктуации напряжения на протяжении туннельного перехода становятся достаточно велики, чтобы повысить энергию электронов до высоты барьера, T_S — температура, выше которой становится возможной термоактивационная проводимость поверх барьера, отношение T_i/T_S характеризует туннелирование в отсутствие флуктуаций. Для случая металлических островков малого размера флуктуационная теория, как и в случае 1D-VRH, предсказывает экспоненциальную зависимость проводимости $\sigma(T) \sim -T^{-0.5}$. Подробный анализ применимости различных моделей транспорта носителей заряда для 3D-пленок проводящих полимеров был проведен ранее в [40].

Недавние успехи в области синтеза полимерных нанопроводов — фибрил и трубок — позволили получить экспериментальные результаты, характеризующие электрические транспортные свойства нанофибрил таких полимеров, как ПА [32–35], ПП [21,22], ПЕДОТ [23], ПАН [20,25,26,29] и некоторых других. В частности, было показано, что величина проводимости при комнатной температуре $\sigma_{300\text{K}}$ легированных иодом клубка фибрил ПА и отдельной фибриллы ПА составляет ~ 420 и $\sim 0.1\ \text{S/cm}$ соответственно [32,34]. Было установлено, что вольт-амперные характеристики (ВАХ) отдельных легированных нанофибрил ПА имеют нелинейный характер, при этом нелинейность ВАХ возрастает при

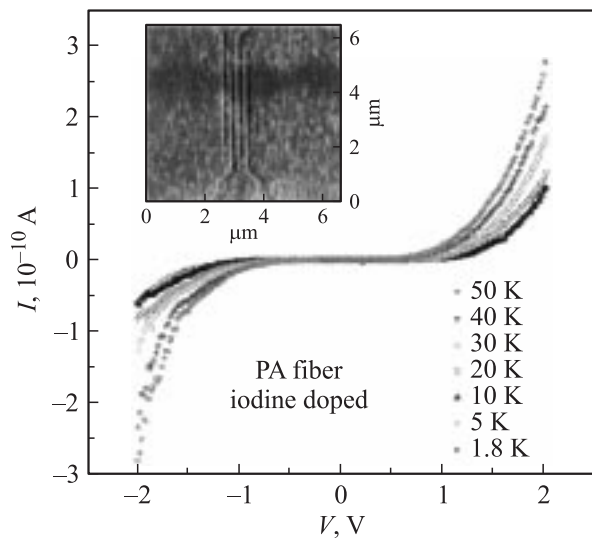


Рис. 4. ВАХ легированной иодом наноприбрилы ПА. На вставке показано СЭМ-изображение наноприбрилы ПА, помещенной на Pt-электроды (расстояние между электродами 100 nm). Диаметр наноприбрилы ПА составляет $\sim 16\text{--}20$ nm [32,64].

понижении температуры от 300 до 1.8 K (рис. 4). В ряде исследований наблюдалось отсутствие температурной зависимости ВАХ отдельных фибрил ПА при температурах ниже 10–30 K, что сопровождалось очень малым ($\sim 0.1\%$) [32] или практически нулевым [35] магнетосопротивлением (МС) в магнитных полях до 7 T. Что касается других сопряженных полимеров, то были проведены исследования ВАХ нанотрубок ПП (диаметром ~ 120 nm), которые позволили оценить величину $\sigma_{300\text{K}} \sim 1$ S/cm [21], что коррелирует со значениями $\sigma_{300\text{K}}$, полученными ранее для 3D-пленок ПП [8]. Недавно в диапазоне температур 70–300 K были исследованы нанотрубки ПЕДОТ (диаметр $\sim 75\text{--}150$ nm), синтезированные методом мембран с наноканалами [23]. Было обнаружено, что температурная зависимость кондуктанса $G(T)$ наноприбрил ПЕДОТ ($\sigma_{300\text{K}} \sim 37$ S/cm) является более сильной по сравнению с $G(T)$ для 3D-пленок ПЕДОТ и это различие усиливается при уменьшении диаметра фибрил. Установлено, что характер $G(T)$ для наноприбрил ПЕДОТ очень близок к критическому режиму ПМД и описывается степенным законом (2), как и в случае пленок ПЕДОТ [45]. Для нанопроводов ПЕДОТ/ПС, синтезированных методом нанолитографии с применением АСМ, была оценена величина $\sigma_{300\text{K}} \sim 0.07\text{--}0.15$ S/cm [30], которая коррелирует со значением $\sigma_{300\text{K}}$, полученным ранее для 3D-пленок ПЕДОТ-ПС [46]. Для отдельных фибрил ПАН/ПЭО (диаметром 70 и 20 nm), полученных методом электростатического распыления, были оценены значения проводимости $\sim 10^{-2}$ и $\sim 10^{-3}$ S/cm соответственно [29]. Недавно с помощью четырехзондового метода была исследована $\sigma(T)$ отдельных нанотрубок ПАН-СКК с внешним диаметром ~ 175 nm и

с $\sigma_{300\text{K}} \sim 31.4$ S/cm, синтезированных методом самоорганизации [25,26,47,48]. Авторами было показано, что зависимость $\sigma(T)/\sigma(300\text{K})$ для нанотрубок ПАН-СКК является экспоненциальной и при относительно высоких температурах следует закону $\ln \sigma(T) \sim -T^{-0.25}$, тогда как при низких температурах наблюдался переход к закону $\ln \sigma(T) \sim -T^{-0.5}$ [26]. Такое поведение соответствует модели 3D-VRH-транспорта и свидетельствует о переходе от моттовской прыжковой проводимости к проводимости с переменной длиной прыжка Эфроса–Шкловского при наличии кулоновской щели в спектре плотности состояний вследствие ЭЭВ [42,49]. Эти результаты означают, что характер транспорта в таких низкоразмерных системах, как трубки ПАН-СКК, аналогичен транспорту в 3D-системах, что позволяет предположить высокую степень разупорядоченности (аморфности) исследованных в этих работах образцов. Это предположение находит свое подтверждение в недавних исследованиях МС таких нанотрубок ПАН-СКК, проведенных теми же авторами, результаты которых не согласуются с ожидаемым характером МС, предсказанным для 3D-VRH-транспорта, и характерны для полностью аморфных полимерных структур [48].

Среди описанных выше полимерных нанопроводов в настоящее время наиболее подробно изучены особенности транспорта носителей заряда в легированных наноприбрилах ПА [32–35]. Одним из наиболее перспективных путей увеличения проводимости полимерных нанопроводов и наноприбрил ПА, в частности, является модификация собственно фибриллы в процессе ее синтеза и легирования. В результате такого воздействия фибриллы могут быть закручены в спираль (по или против часовой стрелки), а их структурные и электрические свойства могут быть существенно изменены. Такой подход был реализован в группе К. Акаги при синтезе фибрил гел-ПА [16] (см. раздел 2). Необычайно большая длина полученных таким образом фибрил ПА (до $10\ \mu\text{m}$) и их довольно высокая проводимость после легирования ($\sigma_{300\text{K}} \sim 1$ S/cm) позволили провести детальные исследования механизма транспорта носителей заряда как в 3D-пленках гел-ПА [50], так и в отдельных фибрилах гел-ПА [38,51–53] в широком интервале температур вплоть до гелиевых.

В заключение важно отметить быстрый рост числа экспериментальных работ, касающихся электронных свойств отдельных полимерных нанопроводов, однако количество исследований, посвященных анализу $\sigma(T)$ в таких структурах, очень ограничено. В большинстве работ $\sigma(T)$ имеет активационный характер и описывается в рамках 3D-VRH-[25,26] или FIT-моделей [32], что, по всей видимости, обусловлено высокой степенью разупорядоченности и аморфной структурой полимерных наноприбрил, используемых в транспортных экспериментах. Важно отметить, что экспериментальные результаты для различных полимерных фибрил не являются универсальными. Существенно, что до

сих пор не создана общепризнанная модель механизма транспорта носителей заряда в таких системах. В этой связи можно предположить, что в полимерных нанопроводах с большей степенью кристалличности их собственная одномерная природа должна более заметно проявить себя в их электронных транспортных свойствах.

4. Одномерная природа проводящих полимеров и теоретические модели туннелирования в одномерных проводниках

4.1. Одномерный транспорт в неорганических нанопроводах, модель Латтинжеровской жидкости. В этом разделе рассмотрены особенности транспорта в полимерных нанопроводах, характерные для квазиодномерных систем. 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) [54], тогда как дальнедействующее кулоновское взаимодействие (КВ) является причиной образования вигнеровского кристалла (ВК) [55]. 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 ВАХ $I(V)$. Теория идеальной ЛЖ предсказывает степенное поведение $G(T)$ в омическом режиме в области слабых электрических полей ($eV \ll k_B T$), $G(T) \propto T^\alpha$, и степенное поведение $I(V)$ в неомическом режиме в области сильных полей ($eV \gg k_B T$), $I(V) \propto V^\beta$. При этом показатели степени зависят от количества 1D-каналов в проводнике. Из теории следует, что состояние ЛЖ может сохраняться как в случае нескольких 1D-каналов, связанных КВ, так и в присутствии примеси вблизи двух и более связанных 2D-каналов [56,57]. Согласно теории ЛЖ, ВАХ, измеренные при различных температурах, должны описываться универсальным выражением [58]

$$I = I_0 T^{\alpha+1} \sinh(eV/k_B T) |\Gamma(1 + \beta/2 + ieV/\pi k_B T)|^2, \quad (4)$$

где Γ — гамма-функция, I_0 — постоянная. Параметры α и β соответствуют показателям степеней, полученным из зависимостей $G(T)$ и $I(V)$. Формула (4) означает, что ВАХ 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 многостепенные углеродные нанотрубки (ОУНТ и МУНТ) ($\alpha, \beta \sim 0.36$) [59,60], легированные полупроводниковые нанопроволоки — InSb ($\alpha \sim 2-7$,

$\beta \sim 2-6$) [61] и NbSe₃ ($\alpha \sim 1-3$, $\beta \sim 1.7-2.7$) [62], а также при исследовании дробного квантового эффекта Холла в GaAs ($\alpha, \beta \sim 1.4-2.7$) [63]. 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) [60]. Важно отметить, что нанопровода на основе сопряженных полимеров являются еще одним примером квазиодномерных по своему внутреннему строению систем [4].

Недавние исследования транспорта в отдельных фибрилах обычного и гел-ПА, а также нанотрубок ПП выявили ряд особенностей в поведении как $G(T)$, так и $I(V)$, которые напоминают поведение, характерное для таких 1D-систем, как ЛЖ [51,52]. Далее рассмотрим эти результаты более подробно.

4.2. Экспериментальные результаты по низкотемпературному транспорту в проводящих полимерных нанопроводах. Механизм транспорта носителей заряда в легированных иодом фибрилах R-гел-ПА, синтезированных в группе К. Акаги [16], был недавно исследован в диапазоне температур 30–300 К [38,51–53], а в ряде случаев, как показано далее, до температуры ~ 1.4 К. На рис. 3 показано такая фибрилла R-гел-ПА, осажденная на платиновые электроды. Зависимость сопротивления от времени легирования иодом из газовой фазы для такой фибриллы R-гел-ПА показана на вставке *a* к рис. 5. На самом рис. 5 представлены ВАХ такой легированной иодом фибриллы R-гел-ПА при различных температурах, которые, как видно из этого рисунка, становятся существенно нелинейными при понижении температуры от 300 до 30 К. Кондактанс таких образцов определялся из линейного омического участка ВАХ, измеренных при фиксирован-

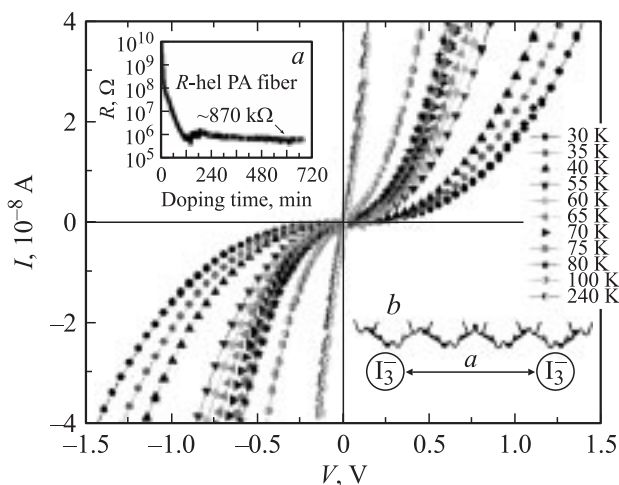


Рис. 5. ВАХ фибриллы R-гел-ПА при различных температурах. На вставке *a* представлена зависимость сопротивления от времени легирования иодом для этой же фибриллы; на вставке *b* показана молекула ПА с атомами допанга (иода) (American Chemical Society 2004. Reproduced from [38] with permission).

Характеристики полимерных фибрил и трубок

Номер образца	Образец	Диаметр или сечение, nm	$G_{300\text{ K}}$, S	$\sigma_{300\text{ K}}$, S/cm	α	β (при минимальной T)	Литературная ссылка
1	Фибрилла R-гел-ПА	65 × 290	$8.4 \cdot 10^{-7}$	1.13	2.2	—	[51]
2	То же	60 × 134	$1.1 \cdot 10^{-7}$	0.85	5.5	2.5(30 K)	[51]
3	» »	47 × 312	$2.1 \cdot 10^{-9}$	0.0036	7.2	4.8(50 K)	[51]
4	Фибрилла ПА	20	$7.3 \cdot 10^{-9}$	0.01	5.6	5.7(95 K)	[32]
5	Трубка ПП	15	$1.7 \cdot 10^{-8}$	0.83	5.0	2.0(94 K)	[64]
6	» »	50	$2.8 \cdot 10^{-8}$	0.83	4.1	2.1(56 K)	[64]
7	Четыре фибриллы R-гел-ПА	—	$2 \cdot 10^{-8}$	—	3.7	2.8(50 K)	[52]

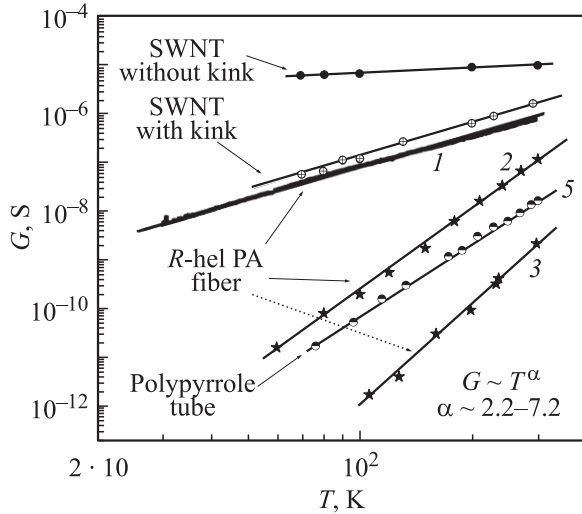


Рис. 6. Зависимость кондактанса от температуры для различных полимерных фибрил и трубок в сравнении с $G(T)$ для гнутых углеродных нанотрубок (с кинком) из работы [76] (WILEY-VCH 2006. Reproduced from [53] with permission). Цифры около кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

ной температуре. На рис. 6 и в таблице показаны типичные значения G и зависимости $G(T)$ для наноприбрил R-гел-ПА, а также результаты проведенного автором анализа экспериментальных результатов, полученных ранее в работах [32,64] для легированных иодом отдельных фибрил обычного (неспиралевидного) ПА (диаметр ~ 20 nm) и нанотрубок ПП (диаметр ~ 15 nm). Как видно из рис. 6, для всех видов полимерных фибрил и трубок температурная зависимость кондактанса следует степенному закону $G(T) \propto T^\alpha$ при температурах от 300 и до ~ 30 K для наиболее проводящих наноприбрил R-гел-ПА. При этом показатель степени α возрастает с уменьшением диаметра фибриллы или ее сечения (т.е. с уменьшением количества полимерных цепей) от ~ 2.2 до ~ 7.2 . Как видно из рис. 7 и вставки к нему, ВАХ отдельных фибрил R-гел-ПА при низких температурах также следуют степенному закону $I(V) \propto V^\beta$. Подобные степенные зависимости $G(T)$ и $I(V)$ наблюдались авто-

рами и для других исследованных отдельных фибрил ПА и трубок ПП, а также для образцов, состоящих из нескольких пересекающихся фибрил R-гел-ПА (рис. 8), при этом показатели степени изменялись в пределах $\alpha \sim 2.2-7.2$ и $\beta \sim 2-5.7$. Наблюдаемый разброс значений α и β является следствием различий в диаметре фибрил и в уровне их легирования. Основываясь на этих экспериментальных данных, можно предположить, что степенное поведение зависимостей $G(T)$ и $I(V)$ является характерной особенностью транспорта носителей заряда в таких системах, как поликристаллические полимерные наноприбриллы и нанотрубки. Следует напомнить, что качественно похожие степенные зависимости $G(T)$ и $I(V)$ наблюдались и в неорганических 1D-системах, таких как ОУНТ и МУНТ, InSb- и NbSe₃-нанопроводах, а также при наблюдении квантового эффекта Холла в GaAs [59-63]. В этой связи важно подчеркнуть тот факт, что полимерные наноприбриллы и нанотрубки по своей структуре отличаются от обычных 1D-углеродных нанотрубок и полупроводниковых нанопроводов. Каждая фибрилла R-гел-ПА состоит из

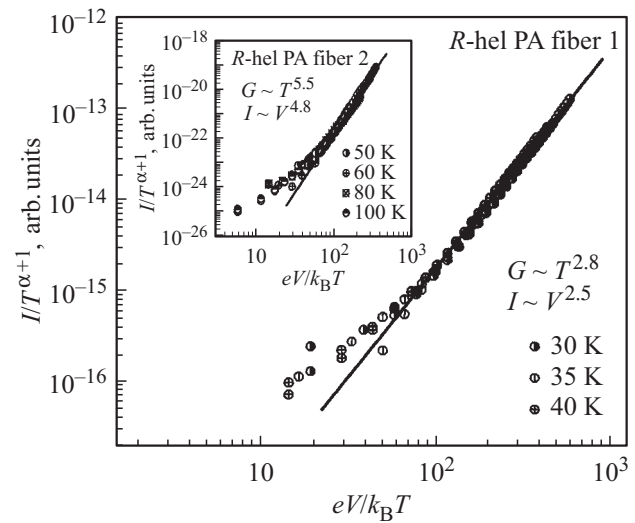


Рис. 7. Зависимость $I/T^{\alpha+1}$ от $eV/k_B T$ для фибриллы R-гел-ПА № 1 (см. таблицу) при различных температурах. α — показатель степени в $G(T) \propto T^\alpha$. На вставке — те же зависимости для фибриллы R-гел-ПА № 2 (см. таблицу).

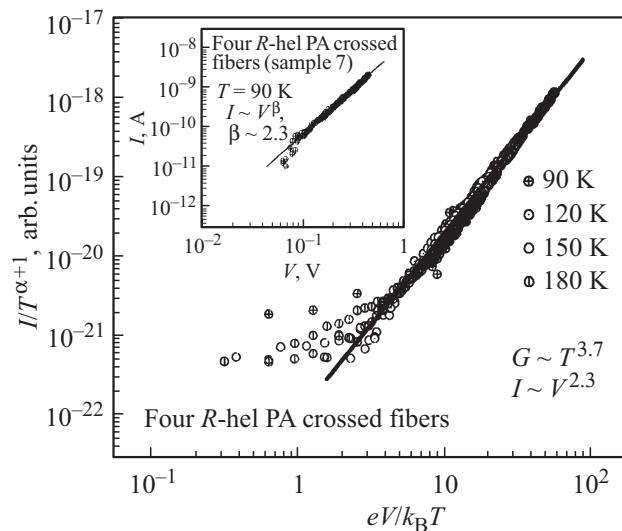


Рис. 8. Зависимость $I/T^{\alpha+1}$ от $eV/k_B T$ для четырех пересекающихся фибрил *R*-гел-ПА при различных температурах ($\alpha \sim 3.7$). На вставке показаны ВАХ для того же образца при низких температурах (Elsevier 2005. Reproduced from [52] with permission).

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 квазиодномерной системой и можно ожидать, что влияние размерных эффектов в них не должно быть существенным. Однако впечатляющее сходство, наблюдаемое в поведении $G(T)$ и $I(V)$ полимерных наноприбрил и неорганических полупроводниковых 1D-нанопроводов, требует проведения подробного анализа различных теоретических моделей туннелирования в 1D-системах.

4.3. Применимость различных теоретических моделей по туннелированию в одномерных проводниках для проводящих полимерных нанопроводов. Рассматриваемые нами полимерные фибрилы и трубки являются по своей молекулярной природе 1D-проводниками, поэтому можно ожидать, что как короткодействующее ЭЭВ, так и дальнедействующее КВ должно оказывать влияние на транспорт носителей заряда в таких системах. Однако в то же время необходимо рассмотреть применимость и традиционных моделей для описания транспорта в полимерных наноприбрилах. Вначале проанализируем зависимости $G(T)$ в рамках 1D-VRH [42,49,65] и ФИТ-моделей [44]. Механизм прыжковой проводимости с VRH подразумевает, что температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ следует закону (1), т.е. $G(T) \propto G_0 \exp[-(T_0/T)^p]$. Теория VRH-транспорта для структур различной размерности предсказывает, что показатели степени в законе (1) должны подчиняться следующему соотношению $\rho = (\gamma + 1)/(\gamma + d + 1)$ [65]. В этом выражении γ — показатель степени в зависи-

мости плотности локализованных состояний от энергии $g(\epsilon) \propto \epsilon^\gamma$ и d — размерность системы. Как следует из этих формул, 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. Так, для одномерных систем с $d = 1$ имеем $p = 0.5, 0.67$ и 0.75 при $\gamma = 0, 1$, и 2 соответственно. Однако даже показатель $p \sim 0.25$ для 3D-VRH является слишком большим, чтобы объяснить поведение $G(T)$ в полимерных фибрилах. Отметим, что можно получить степенную зависимость для $G(T)$ с $p \sim 0.25$ (3D-VRH), если предположить, что предэкспоненциальный фактор $G_0(T)$ зависит от температуры [49]. Такой подход справедлив в случае относительно узкого интервала изменений значений $G(T)$ и не применим в нашем случае, когда степенной закон для полимерных фибрил наблюдается в пределах нескольких порядков $G(T)$. Что касается классической флуктуационной туннельной модели, то попытки ее применения выявили нереально завышенные подгоночные параметры, необходимые для получения степенного закона в $G(T)$ [64]. Туннельный механизм транспорта на основе ФИТ-модели был недавно подробно рассмотрен в отношении фибрил ПА [66,67]. ФИТ-модель, предполагающая транспорт между металлическими островками определенного размера, расположенными между туннельными барьерами, хорошо описывает проводимость более металлических пленок ПА при относительно высоких температурах. В нашем случае сопротивление наноприбрил ПА слишком высоко, что не позволяет применить данную модель транспорта. В случае трехмерных разупорядоченных систем, находящихся вблизи критического режима ПМД, температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ следует универсальному степенному закону (2), где показатель степени γ изменяется в пределах $0.33 < \gamma < 1$ [43]. С помощью этой модели, полагая, что $\gamma < 1$, можно объяснить особенности транспорта в неориентированных 3D-пленках *R*-гел-ПА при $T > 30$ К [50]. В случае квазиодномерных полимерных наноприбрил экспериментально наблюдаемые показатели степени больше единицы, что позволяет исключить указанную модель из рассмотрения. Степенной закон $I(V) \propto V^\beta$ с $\beta \approx 2$ также наблюдается в полупроводниках в случае токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [68]. Однако значения $\beta > 2$, наблюдаемые для фибрил *R*-гел-ПА и нанотрубок ПП, не согласуются с показателями степени, предсказанными для ТОПЗ-модели. Приведенный краткий анализ демонстрирует определенное противоречие между экспериментальными результатами, полученными для полимерных нанопроводов, и традиционными моделями транспорта в 3D-системах. Возникает необходимость рассмотреть применимость других моделей туннельного транспорта в одномерных проводниках для случая полимерных нанопроводов.

Как отмечено в предыдущих разделах, степенные законы в $G(T)$ и $I(V)$ в неорганических 1D-системах, таких как ОУНТ, МУНТ, легированные полупроводниковые провода, обсуждаются в терминах теорий ЛЖ, ВК и ЭКБ [59–63]. Согласно теории ЛЖ и модели ЭКБ, измеренные при различных температурах ВАХ должны описываться универсальной формулой (4), т.е. должны схлопываться в единую зависимость $I/T^{\alpha+1}$ от $eV/k_B T$, где α — это показатель степени, оцененный из зависимости $G(T)$ для того же образца. Действительно, как видно из рис. 7, все обработанные таким образом ВАХ для фибрил *R*-гел-ПА схлопываются при низких температурах в единую кривую. Аналогичное скейлинговое поведение было обнаружено и для других фибрил *R*-гел-ПА, так же как и для отдельных фибрил обычного ПА и нанотрубок ПП [51–53]. В таблице приведены показатели степени α и β (при наименьшей достигнутой температуре), полученные из обработки экспериментальных данных. Можно констатировать, что степенные зависимости $G(T)$ и $I(V)$, так же как и скейлинговое поведение ВАХ, являются характерной особенностью транспорта в таких квазиодномерных системах, как полимерные нанотрубки и нанотрубки. В определенной степени такое поведение коррелирует с предсказаниями теории ЛЖ для транспорта в 1D-системах. Теория ЛЖ предсказывает, что проводимость в системе связанных между собой ЛЖ осуществляется как путем туннелирования вдоль ЛЖ через барьеры, создаваемые примесями, так и через туннелирование между цепочками ЛЖ. На основании формы спектра туннельной плотности состояний такая система может быть охарактеризована специальным параметром взаимодействия g [59]. Теория ЛЖ предсказывает значения показателя степени α в виде $(1/g - 1)/2$ для барьеров, созданных примесями, и в виде $(g + 1/g - 2)/4$ для межцепочечного туннелирования [69]. Относительный вклад этих параллельных проводящих каналов прямо зависит от уровня легирования, температуры и приложенного электрического поля. Последнее выражение для межцепочечного туннелирования позволяет в нашем случае оценить $g \sim 0.08$ для наиболее проводящей фибриллы *R*-гел-ПА. Это значение значительно меньше чем $g \sim 0.2$, полученное для туннелирования в ОУНТ из металлических электродов [58,59]. Низкие значения параметра g означают, что на транспорт в полимерных фибрилах оказывает влияние сильное отталкивающее ЭЭВ, для которого характерно соотношение $g \ll 1$ (тогда как для невзаимодействующих электронов $g = 1$). Важно отметить, что модель ЛЖ для отдельной цепи предсказывает соотношение между показателями степени $\beta = \alpha + 1$. Однако, как видно из таблицы, для всех исследованных полимерных фибрил $\beta \neq \alpha + 1$; более того, β всегда меньше, чем α , что противоречит соотношению между показателями степени, предсказанному теориями ЛЖ и ЭКБ [60]. Подобное расхождение между экспериментом и теорией ЛЖ было обнаружено ранее и для неорганических полупроводниковых 1D-нанопроводов [61,62].

Этот факт может быть связан с тем, что ЛЖ в присутствии определенного беспорядка в системе может не проявлять особенностей, характерных для случая чистой ЛЖ [70]. Взаимодействие между цепями может привести к корректировке показателей степени при высокой температуре, тогда как прыжковый перенос носителей между полимерными цепями приводит к разрушению состояния ЛЖ при низкой температуре. Принимая во внимание, что прыжковая проводимость является доминирующим механизмом транспорта в легированных проводящих полимерах при низкой температуре [8,11], можно ожидать проявление свойств, характерных для состояния ЛЖ, в легированных полимерных фибрилах только при относительно высоких температурах. Это положение коррелирует с экспериментальными результатами для нанотрубок *R*-гел-ПА при $T > 30$ К [51,52].

Теперь рассмотрим результаты по транспорту в полимерных нанотрубах с другой стороны. Известно, что влияние отталкивающего дальнедействующего ВК приводит к образованию ВК, в котором эффекты пиннинга легирующими примесями играют важнейшую роль [55]. Согласно теории, состояние ВК образуется в твердых телах с низкой плотностью электронов, т.е. в системах, обладающих довольно большими значениями параметра $r_s = a/2a_B$, где a — среднее расстояние между электронами, a_B — эффективный борковский радиус. Эти условия соответствуют случаю пренебрежимо малых квантовых флуктуаций и могут быть выражены как $r_s = E_C/E_F$, где E_C — кулоновская энергия, существенно превышающая кинетическую энергию электронов E_F . Было показано, что переход в состояние ВК происходит при величине параметра $r_s \sim 36$ [71]. ВК может регулировать свою фазу в присутствии беспорядка для оптимизации эффекта усиления энергии подобно тому, как это происходит в классических системах с волнами зарядовой плотности. Отметим, что, поскольку полимерные нанотрубки и нанотрубки являются по своей структуре квазиодномерными проводниками, в этих системах возможно образование такого состояния, как ВК. В связи с тем что молекулярная структура ПА содержит чередующиеся одиночные и двойные связи в цепи C–H, это приводит к переходу Пайерлса в такой молекуле. Следствием этого является образование потенциальных ям, в которых электроны могут быть локализованы, что и является условием формирования ВК (см. вставку к рис. 5). При умеренном уровне легирования молекулярной цепочки ПА расстояние между атомами легирующей примеси (иода) оценивается как ~ 10 нм; таким образом, параметр r_s может быть достаточно большим, чтобы удовлетворять условию образования ВК в нанотрубах ПА. Если длина локализации больше, чем расстояние между примесями, туннельная плотность состояний в ВК следует степенному закону [55,72] с показателями степени $\sim 3-6$ [73], что хорошо коррелирует со значениями показателей степени, найденными из зависимости

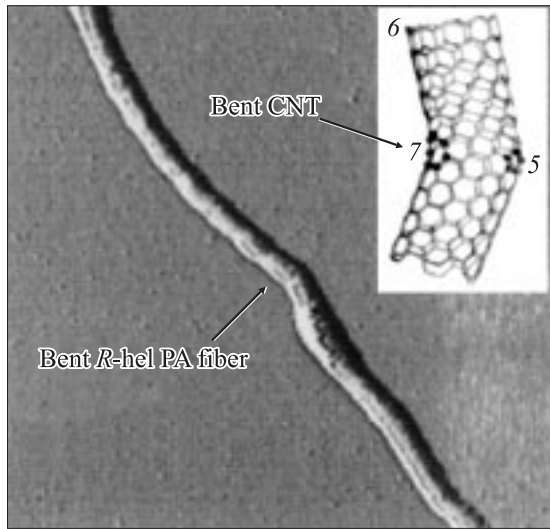


Рис. 9. Фибрилла *R*-гел-ПА и углеродная нанотрубка при наличии кинка (WILEY-VCH 2006. Reproduced from [53] with permission).

$G(T)$ для полимерных нанофибрил. Отметим, что ряд особенностей, характерных для систем ВК и систем с волнами зарядовой плотности, недавно был выявлен при исследовании ТГц-проводимости легированных пленок ПА [74]. Однако существуют веские аргументы против применения модели ВК для описания транспорта в полимерных нанофибриллах. Во-первых, примеси в легированных сопряженных полимерах располагаются вне полимерной цепи, поэтому они только поставляют носители заряда без реального пиннинга цепи. В результате этого эффекты пиннинга в полимерной цепи или совсем отсутствуют, или очень слабы и обусловлены в основном дефектами сопряжения. Во-вторых, в случае классического 1D-ВК с эффектом пиннинга примесями можно ожидать режим прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка с экспоненциальным изменением $G(T)$ при низких температурах [75]. В случае полимерных нанофибрил (*R*-гел-ПА) отсутствие эффективного пиннинга приводит к отсутствию режима VRH по крайней мере при $T > 30$ К, что делает невозможным применение теории ВК. Более того, по сравнению с ЛЖ состояние ВК более подвержено воздействию беспорядка и не сможет сохраниться в сильнолегированной полимерной системе.

Таким образом, как следует из приведенного анализа, модели VRH, ЛЖ, ЭКБ или ВК не могут объяснить наблюдаемые в полимерных нанофибриллах степенные зависимости в $G(T)$ и $I(V)$, несмотря на тот факт, что были обнаружены некоторые особенности, характерные для моделей ЛЖ и ВК. Мы полагаем, что транспорт носителей заряда в квазиодномерных полимерных фибриллах может быть описан или суперпозицией упомянутых выше моделей, или моделью ЛЖ (в последнем случае — при условии, что ЛЖ реализуется в отдельных

сегментах металлической полимерной фибриллы, разделенных барьерами). По аналогии с ЛЖ-транспортом в изогнутых металлических углеродных нанотрубках [76] можно предположить, что температурная зависимость кондуктанса межмолекулярного перехода в полимерной цепочке значительно более сильная, чем $G(T)$ двух (или более) прямых сегментов, не содержащих дефектов, но она также следует степенному закону $G(T) \propto T^\alpha$. В случае ОУНТ для туннелирования между концами двух ЛЖ, разделенных внутримолекулярным барьером (кинком), показатель степени при величине параметра взаимодействия ЛЖ $g \sim 0.22$ может быть оценен из выражения $\alpha_{\text{end-end}} = (1/g - 1)/2 \sim 1.8$. Как видно из рис. 6, для ОУНТ с отдельным кинком $G(T) \propto T^\alpha$ имеет показатель степени $\alpha = 2.2$ [76], что довольно близко к расчетному значению, а также близко к значениям α для наиболее проводящих фибрилл *R*-гел-ПА. Как следует из результатов АСМ-исследований, каждая фибрилла *R*-гел-ПА содержит кинки при расстоянии между электродами $\sim 2 \mu\text{m}$ (рис. 3, 9). Мы полагаем, что каждый кинк в полимерной фибрилле можно рассматривать как туннельный переход между концами двух ЛЖ. Таким образом, каждую фибрилу можно рассматривать как систему сегментов 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, возможно, является причиной рассмотренных ранее расхождений экспериментальных результатов с моделью ЛЖ. Похожее степенное поведение $G(T)$ и $I(V)$ наблюдалось и для случая четырех пересекающихся фибрилл *R*-гел-ПА, что напоминает наблюдавшийся ранее ЛЖ-транспорт в пересекающихся металлических ОУНТ [77] и свидетельствует в пользу нашей модели. Результаты недавних структурных исследований фибрилл гел-ПА с помощью СЭМ показали, что каждая фибрилла ПА состоит из спиральных микрофибрил, которые в свою очередь являются пучками полимерных цепей (рис. 2, *b*, вставка к рис. 3) [39]. Такая структура отличается от структуры обычного, не спирального ПА (рис. 2, *a*) и может воздействовать на транспорт более сложным образом, приводя, в частности, к более высоким показателям степеней в зависимостях $G(T)$ и $I(V)$. Можно предположить, что в такой системе микрофибрил дальнедействующее ЭЭВ в каждой микрофибрилле может экранироваться посредством КВ между электронами собственно фибриллы и электронами из соседних микрофибрил. Это приводит к преобладанию короткодействующего ЭЭВ, что является основной предпосылкой теории ЛЖ. Во всех других аспектах модель сегментов, разделенных внутримолекулярными переходами с транспортными свойствами, напоминающими ЛЖ, должна быть применима и в случае системы микрофибрил.

В заключение раздела отметим, что обнаруженное для фибрил *R*-гел-ПА степенное поведение зависимостей $G(T)$ и $I(V)$ во многом напоминает соответствующие характеристики в системе одномерных ЛЖ, соединенных последовательно. В то же время имеются определенные расхождения между экспериментальными результатами, полученными для полимерных фибрил, и теориями, описывающими туннельный транспорт в идеальных одномерных системах. Необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования для выяснения природы степенного поведения $G(T)$ и $I(V)$ в полимерных и неорганических одномерных проводниках.

4.4. Неомический транспорт в слаболегированных полимерных нанопроводах и квазиодномерных полимерах при низких температурах

4.4.1. Особенности транспорта в слаболегированных полимерных нанопроводах. Результаты, представленные в предыдущем разделе, были получены для полимерных нанопроводов, легированных до уровня насыщения, т.е. до $\sim 1-2$ wt.% в случае легированных иодом фибрил ПА. В данном разделе рассмотрен транспорт в слаболегированных отдельных фибрилах ПА. На рис. 10 показаны ВАХ нанопроводов ПА (диаметр 40 nm), слабо легированной FeCl_3 в диапазоне температур между 100 и 2 K [35,66]. ВАХ были измерены при осаждении фибрил ПА на подложки с зазором между электродами ~ 270 nm; таким образом, максимальная напряженность электрического поля в образце составила $\sim 2 \cdot 10^5$ V/cm. Как видно из рис. 10, ВАХ слаболегированной фибриллы ПА имеют существенно неомический характер даже при относительно высоких температурах. Такой характер ВАХ делает невозможным вычисление контактного сопротивления по аналогии со случаем сильнолегированных фибрил ПА. Из представленных на рис. 10 ВАХ видно, что в слаболегированных фибрилах ПА ток протекает начиная с некоторого порогового значения электрического поля, которое смещается в область меньших значений с ростом температуры, а сам ток быстро растет с ростом поля. Такое поведение напоминает характер ВАХ в таких квазиодномерных полимерных системах, как кристаллы и тонкие пленки полностью кристаллического полимера — полидиацетилен (ПДА) [78,79], и в системах с волнами зарядовой и спиновой плотности [80,81].

В случае кристаллических и аморфных полупроводников неомическая проводимость в сильных электрических полях обсуждается в рамках таких теоретических моделей, как эффект Пула–Френкеля [82], модель нелинейной прыжковой проводимости в неупорядоченных твердых телах [83,84], модель туннелирования в гранулированных структурах [85]. Другие модели, такие как ударная ионизация и межзонное зинеровское туннелирование, связаны с электрическим пробоем в диэлектриках [86]. В первом случае теория подразумевает наличие температурной зависимости проводимости в омическом режиме, тогда как во втором случае ожидается быстрый

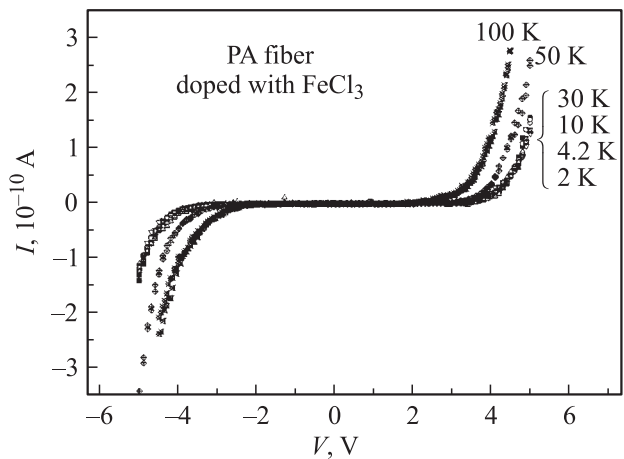


Рис. 10. ВАХ нанопроводов ПА (диаметр 40 nm) слабо легированной FeCl_3 при температурах 100–2 K в диапазоне электрических полей до $\sim 2 \cdot 10^5$ V/cm. Расстояние между электродами 270 nm (Elsevier 2003. Reproduced from [35] with permission).

рост тока при отсутствии заметной температурной зависимости. В случае слаболегированных нанопроводов ПА наблюдается очень узкая омическая область ВАХ (или ее полное отсутствие), а сами ВАХ имеют ярко выраженный нелинейный характер с очень слабой температурной зависимостью. Такое поведение ВАХ не укладывается в рамки модели прыжковой проводимости и скорее соответствует туннельному транспорту в слаболегированных фибрилах ПА. На первый взгляд наблюдающиеся слабая температурная зависимость $I(V)$, отрицательный температурный коэффициент порогового значения электрического поля E_T и отсутствие эффекта насыщения ВАХ в сильных электрических полях (характерный признак ударной ионизации) соответствуют поведению, характерному для межзонного зинеровского туннелирования (эффект ударной ионизации здесь не возникает, так как для него характерен положительный температурный коэффициент пробойного напряжения). Эффект зинеровского туннелирования обычно наблюдается в электрических полях порядка $E \sim 10^5$ V/cm, при этом ток зависит от поля экспоненциальным образом [86]:

$$\sigma = j/E = \sigma_0 \exp(-E_0/E), \quad (5)$$

где параметр E_0 имеет вид $E_0 = 4[(2m^*)^{1/2}(E_g)^{3/2}]/3e\hbar$, E — напряженность электрического поля, E_g — ширина запрещенной зоны, m^* — эффективная масса. Согласно выражению (5), туннельный ток должен следовать зависимости $\lg(I/V^2) \sim V^{-1} \sim (d \cdot E)^{-1}$, где d — расстояние между контактами, что коррелирует с экспериментальными данными для фибрил ПА, как показано на рис. 11. Важно отметить, что выражение (5) не подразумевает наличия температурной зависимости туннельного тока, что согласуется с экспериментальными результатами для фибрил ПА при низких температурах ($T < 30$ K),

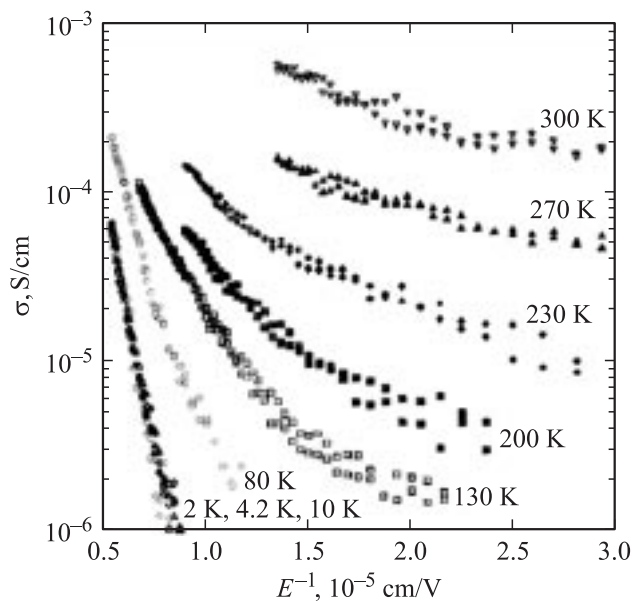


Рис. 11. Зависимость проводимости от E^{-1} при температурах $T = 2\text{--}300\text{ K}$ [66] (Elsevier 2002. Reproduced from [66] with permission).

где, как видно из рис. 11, туннельный ток не зависит от температуры. Однако температурная зависимость наблюдается для наноприлок ПА при $T > 30\text{ K}$, где ток растет с ростом температуры активационным образом с энергией активации $\varepsilon_a \sim 5\text{--}10\text{ meV}$. Наблюдаемая слабая температурная зависимость тока при $T > 30\text{ K}$ может быть связана с влиянием дополнительного механизма транспорта, например с неомической прыжковой проводимостью по локализованным состояниям, обусловленным случайными примесями внутри запрещенной зоны ПА. С другой стороны, следует отметить, что вероятность межзонного туннелирования через запрещенную зону молекулы ПА, составляющую $\sim 1.5\text{ eV}$ [4,5], представляет достаточно низкую, особенно при приложении электрических полей менее 10^5 V/cm . Все эти факты заставляют искать альтернативное объяснение поведения ВАХ при низкой температуре в слабелегированных фибрилах ПА, принимая во внимание тот факт, что для такого полимера характерны как электронная, так и структурная разупорядоченность.

По аналогии с транспортом в пленках квазиодномерных ПДА [78] можно предположить, что заряд внутри полимерной наноприлки не удовлетворяет условию нейтральности. Из этого следует, что инжекция носителей из металлических электродов играет в транспорте существенную роль. Такая инжекция осуществляется путем туннелирования электронов из металлических контактов в зону проводимости полимера (или дырок в валентную зону). Туннельный механизм возможен в связи с тем, что при приложении электрического поля соответствующие края зон в полимере имеют конечный наклон и на определенном расстоянии от электродов

края зон совпадают по энергии с энергией уровня Ферми металла. Вероятность такой инжекции может быть оценена как $\exp\{-4[(2m^*)^{1/2}(E_g/2)^{3/2}]3eE\hbar\}$, где E_g — ширина запрещенной зоны полимера. Отметим, что эта вероятность существенно выше, чем вероятность зинеровского туннелирования, так как при инжекции электроны туннелируют с уровня Ферми металла, и таким образом энергетический зазор, равный $E_g/2$, в 2 раза меньше, чем значение E_g для зинеровского туннелирования. Однако необходимо объяснить природу зависимости туннельного тока от температуры. Можно предположить, что разупорядочение приводит к модуляции краев зон (проводимости и валентной) с разбросом энергий ∂E_g . Если пространственный масштаб модуляции превышает характерную длину волны электрона, то имеет место классический потенциальный рельеф. При этом значение энергии $\sim \partial E_g$ играет роль энергии активации для процессов транспорта в такой системе. Приложение электрического поля приводит к возникновению своеобразной „стиральной доски“, и если поле достаточно сильное, то оно нейтрализует эффекты локализации, возникшие вследствие потенциала разупорядочения. При приложении электрических полей $\sim 10^4\text{--}10^5\text{ V/cm}$ соответствующий пространственный масштаб потенциала разупорядочения будет довольно мал ($\sim 10^{-7}\text{ cm}$). Затем предположим, что основной причиной наблюдаемых в полимерах низких значений подвижности носителей заряда (которые будут обсуждаться далее) является наличие туннельных барьеров между различными „сегментами“ — островками внутри полимерной фибриллы. Можно ожидать, что разупорядочение приводит к определенному разбросу в энергии края зон в пределах различных „сегментов“ в границах ∂E_g . В случае фибрил ПА наблюдаемые энергии активации $\varepsilon_a \sim 5\text{--}10\text{ meV}$, возможно, связаны с рассогласованием ширины запрещенной зоны между различными проводящими сегментами. Подавление локализации при $T = 0\text{ K}$ соответствует электрическим полям порядка $E \sim \partial E_g/ed_{\text{tun}}$, где d_{tun} — толщина туннельного барьера, величина которого порядка $\sim 10^{-7}\text{ cm}$. Это объясняет появление активационных зависимостей тока при более высоких температурах.

Недавно характер ВАХ в слабелегированных наноприлках ПА был проанализирован в рамках механизма проводимости, основанного на туннелировании сегментов системы сопряженных связей в присутствии электрического поля [66]. Эта модель во многом напоминает механизм возникновения солитонных пар в материалах с волнами зарядовой плотности, который в свою очередь приводит к выражению для тока, аналогичному выражению (5) [87]. Указанный механизм подразумевает, что транспорт в слабелегированных наноприлках ПА осуществляется путем туннелирования солитонов, а не квазичастиц. Известно, что нейтральные солитоны в ПА имеют спин, в то время как у заряженных солитонов спин отсутствует [4], и вследствие этого магнитное поле не должно оказы-

вать влияния на транспорт в такой системе, что в определенной степени согласуется с экспериментом. Действительно, существует сходство в поведении в сильных электрических полях $\sigma(T)$ слаболегированных фибрил ПА и квазиодномерных проводников, в которых наблюдаются волны зарядовой или спиновой плотности — TaS₃ [80] или (TMTSF)₂PF₆ ((tetramethyltetraseleno-fulvalene)₂PF₆) [81]. Однако такой механизм транспорта подразумевает образование в 1D-системе ВК, что маловероятно в легированных сопряженных полимерах, как отмечено в подразделе 4.3. Согласно другой точке зрения, систему сопряженных связей в ПА можно представить как „волну упорядоченных связей“ [88], при которой возникает модуляция плотности заряда между атомами углерода. Следует признать, что механизм движения заряженных (бесспиновых) солитонов в системе, состоящей из таких сегментов, теоретически возможен. Однако описание поведения $\sigma(T)$ в слаболегированных нанопроводах ПА с точки зрения этого механизма все еще требует дополнительных доказательств путем проведения более детальных исследований МС и ЭПР в таких системах при низких температурах.

4.4.2. Транспорт в полимерных нанопроводах при низких температурах обусловлен эффектами кулоновской блокады. В этом разделе рассмотрены результаты, связанные с транспортом в отдельных легированных фибрилах гел-ПА при низких температурах ($T < 30$ К) [89], а также проведен анализ экспериментальных результатов для обычных фибрил ПА [64,66] с целью выяснения доминирующего механизма низкотемпературного транспорта в таких системах. Отдельные фибрилы R-гел-ПА для этих исследований были синтезированы и легированы иодом согласно процедуре, описанной ранее [38,51,52]. На рис. 12, *a* показаны ВАХ такой фибриллы R-гел-ПА (АСМ-изображение фибриллы ПА показано на вставке) при различных температурах. Как видно из рис. 12, *a*, ВАХ при $T < 60$ К симметричны и нелинейны при отсутствии омического режима даже при сравнительно высоких температурах. На рис. 12, *b* показано, что температурная зависимость тока $I(T)$ при высоких температурах имеет активационный характер с характерными энергиями активации $\varepsilon_a \sim 2\text{--}4$ meV в слабых электрических полях, тогда как при низких температурах и сильных электрических полях $I(T)$ от температуры практически не зависит. Наблюдаемое поведение ВАХ характерно для таких квазиодномерных систем, как обычные нанопровода ПА [35,66], кристаллы и пленки ПДА [78,79]. Как показано на рис. 12, *a* и 13, при понижении температуры ниже $\sim 30\text{--}40$ К ток начинает протекать в такой системе только при приложении некоторого порогового напряжения V_i , значения которого имеют отрицательный температурный коэффициент (V_i уменьшается при росте температуры, как показано на рис. 14). При относительно высоких температурах в таких фибрилах наблюдается степенное поведение

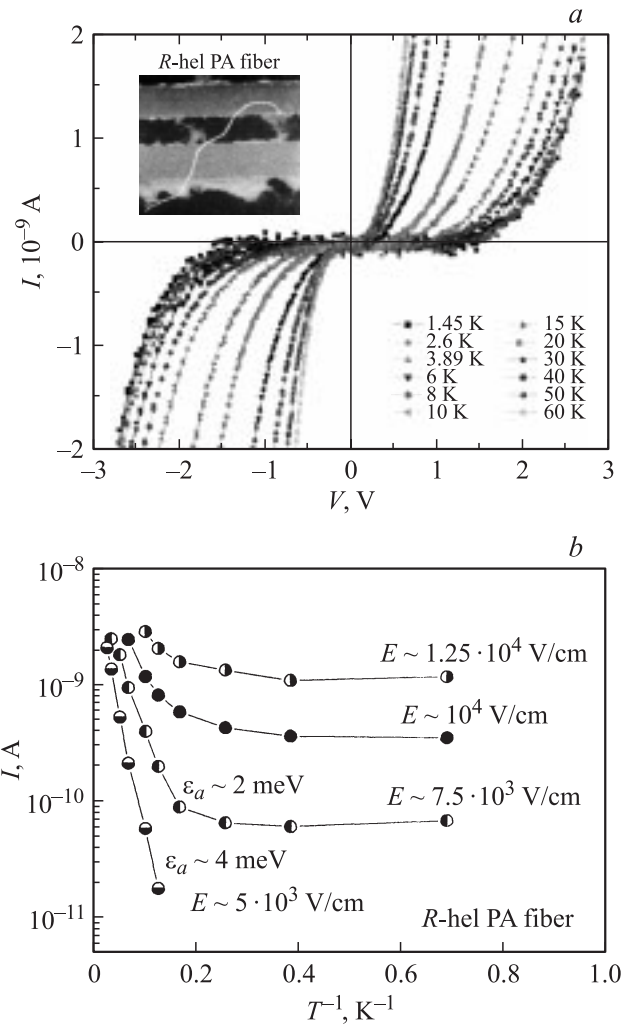


Рис. 12. *a*) Типичные ВАХ фибриллы R-гел-ПА при низких температурах. На вставке показано АСМ-изображение R-гел-ПА фибриллы на поверхности Pt-электродов. *b*) Температурная зависимость тока в различных электрических полях для того же образца (AIP 2005. Reproduced from [89] with permission).

зависимостей $G(T)$ и $I(V)$ с хорошим скейлингом кривых $1/T^{\alpha+1} eV/k_B T$ при $T > 60$ К, где $\alpha \sim 4.4$ — показатель степени в $G(T) \sim T^\alpha$, что коррелирует с предыдущими результатами для транспорта в нанопроводах R-гел-ПА [51,52]. При понижении температуры ВАХ нанопроводов R-гел-ПА в сильных полях также изменяются по степенному закону, однако исследование зависимости $G(T)$ становится невозможным ввиду отсутствия омического режима и наличия V_i . Как видно из рис. 13, при низких температурах ($T < 30\text{--}40$ К) и в сильных полях ($eV \gg k_B T$) зависимость $I(V)$ следует другому степенному закону:

$$I \sim (V - V_i)^\xi, \quad (6)$$

который характерен, в частности, для механизма транспорта, определяемого эффектами КБ [90,91]. Значе-

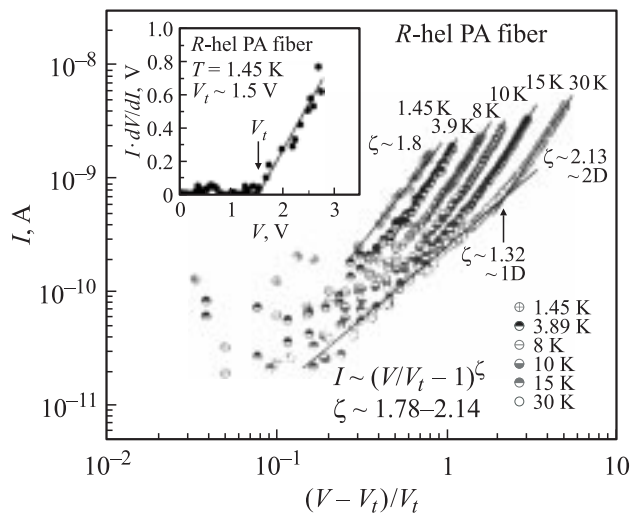


Рис. 13. Зависимость тока от $(V - V_t)/V_t$ при различных температурах. На вставке показана зависимость $I \cdot dV/dI$ от V и величина порогового напряжения $V_t \sim 1.5$ В при $T = 1.45$ К для той же фибрилы *R*-гел-ПА.

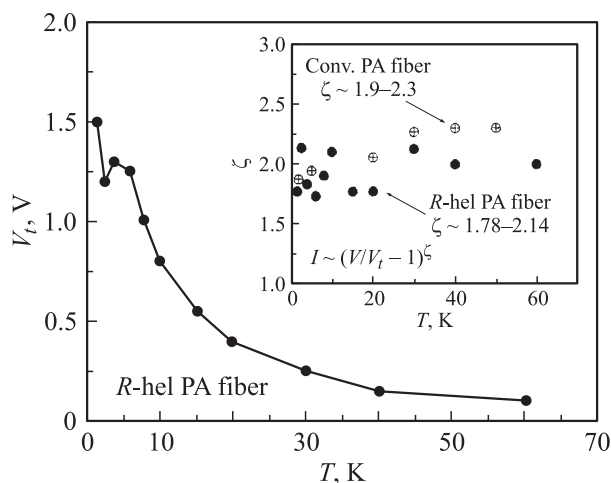


Рис. 14. Температурная зависимость порогового напряжения. На вставке — зависимость показателя степени ζ от T для фибрилы *R*-гел-ПА и для обычной легированной иодом фибрилы ПА (диаметр 16 nm), оцененная по данным работы [35].

ния V_t , оцененные из зависимостей $I dV/dI$ от V при разных температурах, приведены на рис. 14 и на вставке к рис. 13. Эти оценки показывают, что $V_t \sim 1.5$ В при $T = 1.45$ К и быстро уменьшается при повышении температуры. Показатели степени ζ оценивались из \lg – \lg -зависимостей I от $(V - V_t)/V_t$ в области сильных полей, полученные значения $\zeta \sim 1.78$ – 2.14 , как видно из рис. 13 и вставки к рис. 14, слабо зависят от температуры. Аналогичное поведение наблюдалось и для ряда других легированных иодом наночастиц *R*-гел-ПА. Важно отметить, что характер ВАХ, наблюдаемый в легированных полимерных наночастицах при низких температурах, во многом аналогичен наблюдавшимся

ранее ВАХ для 2D-линеек металлических нанокристаллов [91–94] и для 1D-цепочек углеродных наночастиц [95], в которых транспорт определяется эффектами КБ. Было показано, что ВАХ легированных наночастиц *R*-гел-ПА имеют ряд особенностей. Во-первых, как видно из рис. 14, температурная зависимость V_t не является линейной, как это наблюдалось в случае линеек нанокристаллитов или наночастиц [93,95]. При $T > 4$ К эта зависимость скорее следует степенному закону $V_t \sim T^{-\gamma}$ с показателем степени $\gamma \sim 1$. Во-вторых, как следует из рис. 13, на графиках I от $(V - V_t)/V_t$ наблюдается переход от показателя степени $\zeta \sim 1$ в области низких полей к показателю степени $\zeta \sim 2$ в области сильных полей. Точка перехода смещается при понижении температуры в область более слабых полей, и при наименьшей температуре измерений ($T \sim 1.45$ К) наблюдается только показатель $\zeta \sim 1.8$. На рис. 15, *a* приведена зависимость дифференциального кондактанса (dI/dV) от V , рассчитанного из ВАХ наночастицы *R*-гел-ПА при различных температурах. Зависимость dI/dV от V имеет параболический характер, сопровождаемый осцилляциями кондактанса, амплитуда которых возрастает при понижении температуры, а период осцилляций при $T = 1.45$ К составляет ~ 200 мВ.

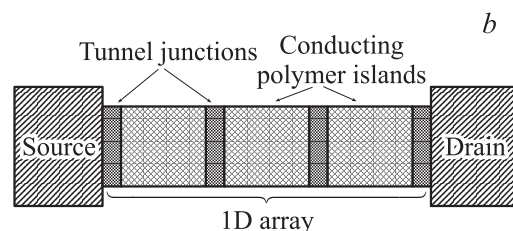
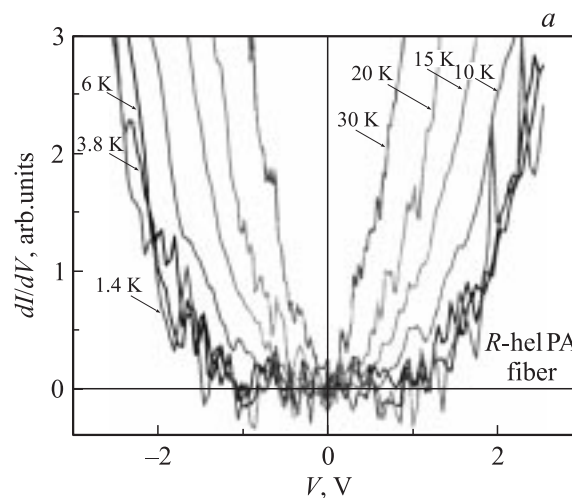


Рис. 15. *a*) Зависимость дифференциального кондактанса от напряжения при различных температурах для той же фибрилы *R*-гел-ПА, что и на рис. 14. Амплитуда осцилляций кондактанса возрастает при понижении температуры. *b*) Схема полимерной наночастицы как последовательности проводящих областей, разделенных туннельными барьерами (AIP 2005. Reproduced from [89] with permission).

Как было отмечено ранее, при низкой температуре характер ВАХ легированных нанопроводов *R*-гел-ПА аналогичен поведению ВАХ, наблюдавшихся ранее в таких системах, как 2D-линейки металлических нанокристаллов [91–94], и в 1D-цепочках углеродных наночастиц [95], в которых эффекты КБ являются доминирующим механизмом транспорта при низких температурах. В случае легированных иодом нанопроводов *R*-гел-ПА локализация электронных состояний вследствие разупорядоченности при низких температурах приводит к появлению порогового напряжения V_t . Наличие V_t , его температурная зависимость, величина показателя степени $\xi \sim 1.78–2.14$ в выражении (6) являются характерными признаками транспорта, определяемого эффектами КБ в системах, аналогичных линейкам металлических или углеродных наночастиц, разделенных туннельными барьерами [91–94]. Наблюдающийся для фибрилл ПА параболический вид дифференциального кондактанса и отчетливая температурная зависимость осцилляций кондактанса свидетельствуют о туннельном транспорте в структуре с многочисленными туннельными барьерами в режиме КБ. Анализ результатов, полученных в [35,66] для обычных фибрилл ПА, легированных иодом (диаметр ~ 16 nm), выявил качественно аналогичное поведение тока при $eV \gg k_B T$ и $T < 50$ K, характеризующееся слабой температурной зависимостью показателей степени $\xi \sim 1.9–2.3$ в выражении (6) (рис. 14). На основании этих экспериментальных данных было сделано предположение, что при низких температурах квазиодномерные по своей природе полимерные фибриллы могут быть рассмотрены как последовательности, состоящие из маленьких проводящих областей, разделенных нанобарьерами, как показано на рис. 15, *b*. Такая модель находит свое подтверждение в результатах рентгеноструктурных исследований *R*-гел-ПА, которые демонстрируют поликристаллическое строение этого полимера [37]. Недавно проведенные исследования *R*-гел-ПА с помощью СЭМ продемонстрировали, что каждая из рассмотренных ранее фибрилл *R*-гел-ПА в свою очередь состоит из более мелких спиральных нанопроводов ПА, являющихся связками квазиодномерных полимерных молекулярных цепочек [39]. Такая структура подразумевает наличие нескольких проводящих каналов внутри основной фибриллы *R*-гел-ПА, что может оказывать влияние на транспорт носителей, приводя к определенному разбросу в величинах показателей степени, порогового напряжения и периода осцилляций кондактанса. Характер ВАХ в таких линейках туннельных переходов зависит от их размера, размерности и степени связанности, длины экранирования и степени беспорядка [96]. В случае легированной полимерной нанопроводки можно предположить, что размеры металлических областей, разделенных туннельными нанобарьерами в линейке, должны быть сравнимы с размерами поликристаллических зерен и, таким образом, с диаметром нанопроводки, который составляет несколько десятков нанометров. С другой стороны, при промежуточном уровне легирования цепочки

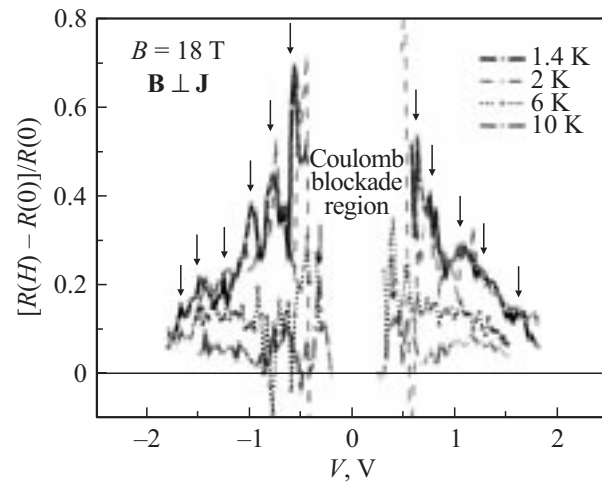


Рис. 16. Зависимость МС легированной иодом фибриллы ПА от приложенного напряжения в перпендикулярном магнитном поле 18 Т при различных температурах.

ПА среднее расстояние между атомами примеси (иода) оценивается порядка ~ 10 nm. Атомы допанта-иода — оказывают определенное влияние на транспорт вдоль цепи ПА путем создания дефектов сопряжения, доменных стенок и других дефектов, в результате чего происходит образование проводящих островков (гранул), размеры которых соизмеримы с расстояниями между примесями. Таким образом, можно оценить средний размер проводящих областей внутри нанопроводки *R*-гел-ПА как ~ 10 nm. Интересно отметить, что определяемый эффектами КБ транспорт в такой системе, как цепочки углеродных наночастиц (диаметром ~ 30 nm), описанные в [95], характеризуется значениями V_t и ξ , близкими к тем, которые были получены для нанопроводки *R*-гел-ПА. Согласно модели транспорта, определяемого эффектами КБ, для одномерных систем ожидается показатель степени $\xi \sim 1$, тогда как $\xi \sim 2$ является характерной особенностью туннелирования в 2D-системах [91]. В этой связи наблюдающиеся при низких температурах два наклона на графиках зависимости I от $(V - V_t)/V_t$ (рис. 13), а именно $\xi \sim 1.3$ в области слабых полей и $\xi \sim 1.8–2.1$ в области сильных полей, могут быть связаны с возможным переходом от 1D- к 2D-туннельному механизму при росте электрического поля [89]. Важным дополнительным аргументом в пользу туннельного транспорта в нанопроводках *R*-гел-ПА, определяемого эффектами КБ, являются результаты измерений МС таких систем в области сильных магнитных полей (до 18 Т) [97]. Как показано на рис. 16, зависимость положительного МС нанопроводки *R*-гел-ПА от приложенного напряжения при $T = 1.4–10$ K имеет осциллирующий характер с периодом осцилляций $\sim 250–300$ mV при $T = 1.4$ K, при этом амплитуда МС уменьшается с ростом температуры и приложенного напряжения. Такое поведение МС характерно для туннельного спин-зависимого транспорта в асимметричных неоднородных 1D- и 2D-линей-

ных проводящих островков, разделенных туннельными переходами [98,99], которыми и являются отдельные полимерные нанопровода при низких температурах.

В заключение подчеркнем, что при низких температурах легированная полимерная фибрилла может рассматриваться как линейка малых проводящих областей, разделенных туннельными нанобарьерами, где туннелирование, обусловленное эффектом КБ, является доминирующим механизмом транспорта. Мы полагаем, что такое поведение ВАХ является общей особенностью низкотемпературного транспорта в полимерных нанопроводах с высокой степенью кристалличности, что в свою очередь важно для их потенциального практического применения в наноэлектронике.

5. Примеры применения проводящих полимерных нанопроводов в наноэлектронике

Применение полимерных нанопроводов как элементов наноэлектроники является весьма актуальной задачей, которая уже реализуется на практике. Например, тонкие пленки, состоящие из нанопроводов ПАН, синтезированных методом межфазной полимеризации, демонстрируют превосходные характеристики с точки зрения чувствительности и быстродействия при использовании их в качестве газовых датчиков для паров кислот (HCl) и щелочей (NH_4OH) [18,19]. Проводящие нанопровода на основе таких полимеров, как ПП, ПАН и ПЕДОТ (диаметром $\sim 100\text{--}200\text{ nm}$), синтезированные методом электрохимической полимеризации при использовании маски с нанопорами на основе Al_2O_3 , оказались весьма перспективными для использования в качестве наноэмиттеров в эмиссионных дисплеях [100,101]. В ряде работ было показано, что электрические свойства полимерных фибрилл можно эффективно исследовать, используя конфигурацию полевого транзистора, схема которого показана на рис. 17, *a*. Эта конфигурация позволяет с помощью вариации управляющего напряжения на затворе транзистора обеспечивать изменение проводимости полимерных фибрилл. Аналогичный подход был использован для исследования транспорта в легированных ПП- [21,22], ПАН/ПЭО- [29,102] и поли-3 гексилтиофеновых (ПЗГТ) нанопроводах [103]. Как следует из этих работ, ВАХ таких транзисторных структур имеют нелинейный характер аналогично ВАХ отдельных фибрилл ПА (рис. 17, *b*). Такой характер ВАХ отличен от ВАХ, наблюдающихся в полупроводниковых [86] или органических [104,105] полевых транзисторах, где, как правило, наблюдаются ВАХ с насыщением тока. В то же время аналогичные нелинейные ВАХ наблюдались в полевых транзисторах на основе ОУНТ [106], тонких полимерных полосок [34], в ОУНТ, ориентированных с помощью ДНК [107], и в ряде низкоразмерных структур. Полевая подвижность носителей в полимерной фибрилле (μ_{FET}) может быть оценена из анализа низковольтного

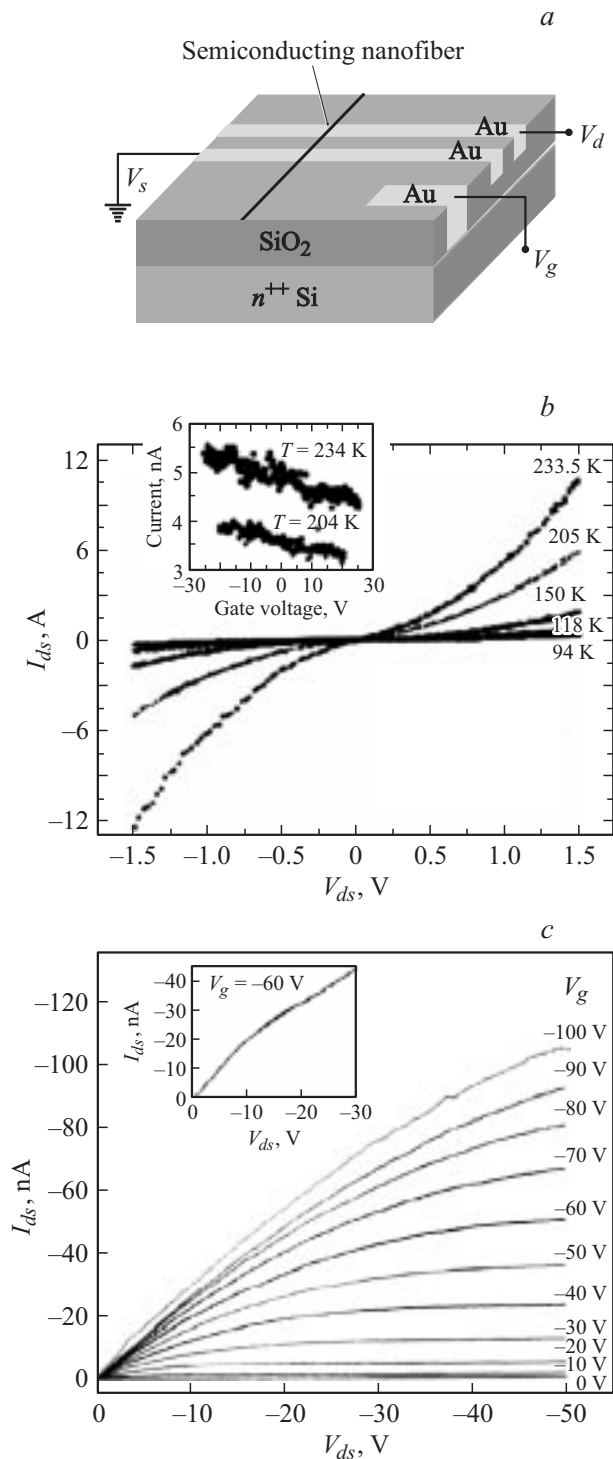


Рис. 17. *a*) Схема полевого транзистора на отдельной полимерной фибрилле. *b*) ВАХ полевой транзисторной структуры на нанопроводке ПА (диаметр $\sim 20\text{ nm}$) при различных температурах. На вставке показаны переходные характеристики для той же фибриллы при $V_{ds} = 1.0\text{ V}$ [34] (Elsevier 2001. Reproduced from [34] with permission). *c*) ВАХ полевого транзистора на основе фибриллы ПЗГТ [103] (AIP 2005. Reproduces from [103] with permission).

участка ВАХ по аналогии с рассмотрением линейного участка ВАХ в традиционных MOSFET-структурах. Значения μ_{FET} могут быть вычислены из формулы для транскондуктанса g_m [86]

$$g_m = \partial I_{ds} / \partial V_g \Big|_{V_{ds}=\text{const}} = -(Z/L)\mu_{\text{FET}}C_i V_{ds}, \quad (7)$$

где Z , L — ширина и длина канала соответственно, C_i — емкость на единицу площади, I_{ds} , V_{ds} — ток и напряжение на канале полевого транзистора соответственно. Так, для полевого транзистора на основе отдельной фибриллы ПА при 233 К было получено значение $\mu_{\text{FET}} \sim 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ($L \sim 100 \text{ nm}$, $Z \sim 4.4 \text{ nm}$, $C_i \sim 12 \text{ nF/cm}^2$) [34]. Характерные для полевых транзисторов на основе фибрилл ПА нелинейные ВАХ находят свое объяснение как с точки зрения транспортных механизмов в 1D-структурах, описанных в предыдущих разделах, так и с точки зрения модели ТОПЗ [67] или модели барьера Шоттки [86]. Достаточно низкие значения μ_{FET} , полученные в полевых структурах на основе наноприбрил ПА, являются следствием наличия структурных дефектов, контактных барьеров, а также достаточно больших длин рабочих каналов. В последнее время с целью увеличения электрической стабильности и повышения значения подвижности носителей заряда в полевых структурах на основе полимерных проводов большое внимание уделялось наноприбрилам ПАН и ПАН-СКК/ПЭО, полученным методами электрораспыления и самоорганизации [25,29,102]. Этот интерес обусловлен тем, что метод электрораспыления является перспективным для массового производства полимерных проводов достаточно большой длины, которые необходимы для создания электрических нанокабелей [29,108], использования в проводящих тканях и в электронных приборах, встроенных в одежду [109]. В полевых структурах на основе наноприбрил ПАН-СКК/ПЭО наблюдалось насыщение ВАХ при относительно низких напряжениях $\sim -0.6 \text{ V}$, при этом одномерная плотность состояний при нулевом смещении на затворе оценивалась как ~ 1 дырка на 50 элементарных ячеек ПАН, что хорошо коррелирует с достаточно высокой проводимостью проводящего канала $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$. Для таких транзисторных структур было показано, что подвижность дырок μ_{FET} в режиме обеднения составляет величину порядка $\sim 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, что меньше, чем μ_{FET} в структурах на основе фибрилл ПА. Наиболее высокие значения подвижности были недавно достигнуты при исследовании полевых транзисторных структур на основе отдельных фибрилл ПЗГТ (диаметр $\sim 100\text{--}500 \text{ nm}$), полученных методом электрораспыления [103]. Как видно из рис. 17, с, в таких структурах наблюдался классический режим насыщения ВАХ, что позволило оценить значения μ_{FET} из соотношения [86]

$$I_{sd} = (Z/2L)\mu_{\text{FET}}C_i(V_g - V_t)^2, \quad (8)$$

где V_g — напряжение на затворе и V_t — пороговое напряжение, соответствующее переходу в режим инверсии [86]. В результате для структур на основе фибрилл

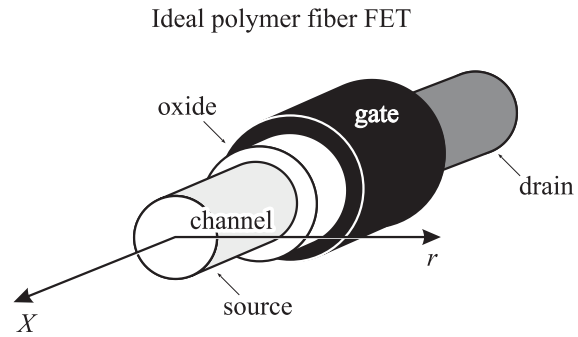


Рис. 18. Идеальный полевой транзистор на основе полимерной наноприбрилы (пока не реализован на практике).

ПЗГТ диаметром $\sim 180 \text{ nm}$ при длине канала $\sim 10 \mu\text{m}$ и напряжении на затворе $\sim V = -100 \text{ V}$ были получены значения $\mu_{\text{FET}} \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [103], что является лучшим достижением на данный момент. Относительно невысокие значения μ_{FET} , наблюдающиеся в полевых транзисторах на основе полимерных фибрилл ПА, ПП, ПАН-СКК/ПЭО, стимулируют поиски путей для улучшения их характеристик путем совершенствования синтеза полимеров, а также путем улучшения геометрии самих приборов. Чтобы сделать полевой транзистор на полимерной фибриле более эффективным, необходимо уменьшить количество ловушек и дефектов сопряжения в полимере в процессе его синтеза. Несомненно, что использование полимерных фибрилл с большей степенью кристалличности должно существенно улучшить характеристики таких полевых транзисторов. Другой важной проблемой для разработки полевых транзисторов на основе полимерных проводов является поиск экономически эффективных способов осаждения из раствора и позиционирования полимерных фибрилл и трубок в заранее заданных точках электронных схем высокой плотности. Желательно также уменьшить длину канала полевого транзистора до нескольких нм. Так, использование полимерных фибрилл диаметром порядка $\sim 10 \text{ nm}$ в составе полевых транзисторных структур с двойным затвором в соединении с диэлектрическим слоем на основе материалов с высокой диэлектрической проницаемостью должно привести к существенному улучшению характеристик. Еще более обещающей выглядит трубчатая структура полевого транзистора на основе полимерной фибриллы, показанная на рис. 18. Такая конфигурация является почти идеальной с точки зрения управления током в канале при использовании диэлектрика с высокой диэлектрической постоянной и металла для стока и истока с соответствующим образом подобранной работой выхода. Такой идеальный полевой транзистор может быть изготовлен на основе углеродных нанотрубок или полимерных наноприбрил. Исследование структуры и механизма транспорта в таких идеальных полевых транзисторах является интересной задачей ближайшего будущего. Использование в таких структурах наноприбрил сопряженных полимеров позволит реализовать

уникальные свойства этих низкоразмерных органических материалов для достижения наилучших характеристик элементов нанoeлектроники.

6. Заключение

В течение последнего десятилетия был достигнут значительный прогресс в области синтеза и исследования электрических свойств нанofибрил и нанотрубок на основе сопряженных проводящих полимеров. Несмотря на то что получена значительная информация о механизме транспорта в отдельных полимерных нанofибрилах и нанотрубках, этот вопрос все еще является предметом интенсивных дискуссий. Результаты недавних исследований в области полимерных наноструктур позволили разработать новые, более стабильные материалы, перспективные для применения в нанoeлектронике. В настоящей работе была рассмотрена применимость различных теоретических моделей для адекватного описания недавно полученных экспериментальных результатов по транспорту в проводящих полимерных нанопроводах. Наблюдавшийся в таких системах степенной закон для $G(T)$ и $I(V)$ напоминает поведение, характерное для таких 1D-систем, как соединенные последовательно несколько проводящих сегментов со свойствами ЛЖ. Этот результат показывает, что присущее сопряженным полимерам квазиодномерное строение составляющих их молекул проявляет себя в транспортных свойствах проводящих полимерных нанofибрил и нанотрубок. При низких температурах такая легированная полимерная фибрилла может быть рассмотрена как система наноразмерных проводящих областей, разделенных туннельными барьерами, в которой туннелирование в режиме КБ является доминирующим механизмом транспорта. В то же время имеются определенные расхождения (особенно при низких температурах) между экспериментальными результатами и предсказаниями теоретических моделей для туннелирования в 1D-системах. Все это делает актуальными дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования в этой области, направленные на определение природы низкотемпературного транспорта в таких квазиодномерных системах, как проводящие полимерные нанofибриллы и нанотрубки. Применение таких систем в качестве проводников, нанoeмиттеров, полевых транзисторов и т.д. является перспективным путем развития современной нанoeлектроники.

Автор благодарен Ю.В. Парку, К. Акаги, Х.Д. Ли и В.И. Козубу за плодотворное сотрудничество.

Список литературы

- [1] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, C.M. Lieber. In: *Molecular nanoelectronics* / Eds M.A. Reed, T. Lee. ASP, California (2003). Ch. 2. P. 199.
- [2] A.G. MacDiarmid. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 701 (2001).
- [3] C.K. Chiang, C.R. Fincher, jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [4] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.-P. Su. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
- [5] A.J. Heeger. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 681 (2001).
- [6] *Handbook of conducting polymers* / Eds T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. Marcel Dekker, N.Y. (1997). P. 1120.
- [7] A.N. Aleshin. In: *Future trends in microelectronics: the nano, the ultra, the giga, and the bio* / Eds S. Luryi, J. Xu, A. Zaslowski. Wiley, N.Y. (2004). P. 253.
- [8] Reghu Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger. In: *Handbook of conducting polymers* / Eds T.A. Skotheim, R.I. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. Marcel Dekker, N.Y. (1997). P. 27.
- [9] А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, Р.Б. Канер. *ФТТ* **38**, 3180 (1996).
- [10] А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, А.В. Суворов. *ФТТ* **38**, 133 (1996).
- [11] R.S. Kohlman, J. Joo, A.J. Epstein. In: *Physical properties of polymers handbook* / Ed. J. Mark. American Institute of Physics Press, Woodbury, CT (1996). Ch. 34. P. 453.
- [12] V.I. Kozub, A.N. Aleshin. *Phys. Rev. B* **59**, 11 322 (1999).
- [13] V.I. Kozub, A.N. Aleshin, D.-S. Suh, Y.W. Park. *Phys. Rev. B* **65**, 224 204 (2002).
- [14] D.-S. Suh, J.G. Park, J.S. Kim, D.C. Kim, T.J. Kim, A.N. Aleshin, Y.W. Park. *Phys. Rev. B* **65**, 165 210 (2002).
- [15] C.R. Martin. *Science* **266**, 1961 (1994).
- [16] K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani. *Science* **282**, 1683 (1998).
- [17] M.X. Wan, Z.X. Wei, Z.M. Zhang, L.J. Zhang, K. Huang, Y.S. Yang. *Synth. Met.* **135**, 175 (2003).
- [18] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 314 (2003).
- [19] J. Huang, R.B. Kaner. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 851 (2004).
- [20] I.D. Norris, M.M. Shaker, F.K. Ko, A.G. MacDiarmid. *Synth. Met.* **114**, 109 (2000).
- [21] J.G. Park, S.H. Lee, B. Kim, Y.W. Park. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4625 (2002).
- [22] J.G. Park, B. Kim, S.H. Lee, Y.W. Park. *Thin Solid Films* **438–439**, 118 (2003).
- [23] J.L. Duvail, P. Rétho, S. Garreau, G. Louarn, C. Godon, S. Demoustier-Champagne. *Synth. Met.* **131**, 123 (2002).
- [24] M.X. Wan, J. Lin, H.J. Qiu, J.C. Li, S.Z. Li. *Synth. Met.* **119**, 71 (2001).
- [25] Y. Long, L. Zhang, Y. Ma, Z. Chen, N. Wang, Z. Zhang, M. Wan. *Macromol. Rapid Commun.* **24**, 938 (2003).
- [26] Y. Long, L. Zhang, Z. Chen, K. Huang, Y. Yang, H. Xiao, M. Wan, A. Jin, C. Gu. *Phys. Rev. B* **71**, 165 412 (2005).
- [27] W. Li, H.-L. Wang. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2278 (2004).
- [28] X. Zhang, R.C.-Y. King, A. Jose, S.K. Manohar. *Synth. Met.* **145**, 23 (2004).
- [29] Y. Zhou, M. Freitag, J. Hone, C. Staii, A.T. Johnson, jr., N.J. Pinto, A.G. MacDiarmid. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3800 (2003).
- [30] S. Samitsu, T. Shimomura, K. Ito, M. Fujimori, S. Heike, T. Hashizume. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 233 103 (2005).
- [31] J.H. Park. Ph.D. thesis. Seoul National University, Seoul (2004).

- [32] J.G. Park, G.T. Kim, V. Krstic, B. Kim, S.H. Lee, S. Roth, M. Burghard, Y.W. Park. *Synth. Met.* **119**, 53 (2001).
- [33] J.G. Park, G.T. Kim, V. Krstic, S.H. Lee, B. Kim, S. Roth, M. Burghard, Y.W. Park. *Synth. Met.* **119**, 469 (2001).
- [34] J.G. Park, G.T. Kim, J.H. Park, H.Y. Yu, G. McIntosh, V. Kristic, S.H. Jhang, B. Kim, S.H. Lee, S.W. Lee, M. Burghard, S. Roth, Y.W. Park. *Thin Solid Films* **393**, 161 (2001).
- [35] J.G. Park, B. Kim, S.H. Lee, A.B. Kaiser, S. Roth, Y.W. Park. *Synth. Met.* **135–136**, 299 (2003).
- [36] K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, I. Higuchi, H. Shirakawa, M. Kyotani. *Synth. Met.* **102**, 1406 (1999).
- [37] G. Piao, K. Akagi, H. Shirakawa, M. Kyotani. *Current Appl. Phys.* **1**, 121 (2001).
- [38] H.J. Lee, Z.X. Jin, Z.N. Aleshin, J.Y. Lee, M.J. Goh, K. Akagi, Y.S. Kim, D.W. Kim, Y.W. Park. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 16 722 (2004).
- [39] K. Akagi. Частное сообщение.
- [40] A.B. Kaiser. *Rep. Progr. Phys.* **64**, 1 (2001).
- [41] A.B. Kaiser. *Adv. Mater.* **13**, 927 (2001).
- [42] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford (1979). 604 p.
- [43] D.E. Khmel'nitskii, A.I. Larkin. *Solid State Commun.* **39**, 1069 (1981).
- [44] P. Sheng. *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).
- [45] A. Aleshin, R. Kiebooms, Reghu Menon, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **56**, 61 (1997).
- [46] A.N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **94**, 173 (1998).
- [47] Y. Long, Z. Chen, N. Wang, Y. Ma, Z. Zhang, L. Zhang, M. Wan. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1863 (2003).
- [48] Y. Long, Z. Chen, J. Shen, Z. Zhang, L. Zhang, K. Huang, M. Wan, A. Jin, C. Gu, J.L. Duvail. *Nanotechnology* **17**, 5903 (2006).
- [49] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer, N.Y. (1984). P. 388.
- [50] D.-S. Suh, T.J. Kim, A.N. Aleshin, Y.W. Park, G. Piao, K. Akagi, H. Shirakawa, J.S. Qualls, S.Y. Han, J.S. Brooks. *J. Chem. Phys.* **114**, 7222 (2001).
- [51] A.N. Aleshin, H.J. Lee, Y.W. Park, K. Akagi. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196 601 (2004).
- [52] A.N. Aleshin, H.J. Lee, Y.W. Park, K. Akagi. *Microelectr. Eng.* **81**, 420 (2005).
- [53] A.N. Aleshin. *Adv. Mater.* **18**, 17 (2006).
- [54] J. Voit. *Rep. Progr. Phys.* **58**, 977 (1995).
- [55] H.J. Schulz. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1864 (1993).
- [56] R. Mukhopadhyay, C.L. Kane, T.C. Lubensky. *Phys. Rev. B* **64**, 045 120 (2001).
- [57] С.Н. Артеменко. *Письма в ЖЭТФ* **79**, 277 (2004).
- [58] L. Balents. *Cond-mat/9906032*.
- [59] M. Bockrath, D.H. Cobden, J. Lu, A.C. Rinzler, R.E. Smalley, L. Balents, P. McEuen. *Nature (London)* **397**, 598 (1999).
- [60] A. Bachtold, M. de Jonge, K. Grove-Rasmussen, P.L. McEuen, M. Buitelaar, C. Schonenberger. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 166 801 (2001).
- [61] S.V. Zaitsev-Zotov, Yu.A. Kumzerov, Yu.A. Firsov, P. Monceau. *J. Phys. C* **12**, L 303 (2000).
- [62] E. Slot, M.A. Holst, H.S.J. van der Zant, S.V. Zaitsev-Zotov, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 176 602 (2004).
- [63] A.M. Chang, L.N. Pfeiffer, K.W. West. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2538 (1996).
- [64] J.G. Park. Ph.D.thesis. Seoul National University, Seoul (2003).
- [65] M.M. Fogler, S. Teber, B.I. Shklovskii. *Phys. Rev. B* **69**, 035 413 (2004).
- [66] A.B. Kaiser, Y.W. Park. *Current Appl. Phys.* **2**, 33 (2002).
- [67] A.B. Kaiser, S.A. Rogers, Y.W. Park. *Mol. Crystals Liq. Crystals* **415**, 269 (2004).
- [68] K.C. Kao, W. Hwang. *Electrical transport in solids*. Pergamon Press, Oxford (1981). 660 p.
- [69] W. Hausler, L. Kecke, A.H. MacDonald. *Cond-mat/0108290*.
- [70] I.V. Gornyi, A.D. Mirlin, D.G. Polyakov. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 046 404 (2005).
- [71] B. Tanatar, D.M. Ceperley. *Phys. Rev. B* **39**, 5005 (1989).
- [72] H. Maurey, T. Giamarchi. *Phys. Rev. B* **51**, 10 833 (1995).
- [73] G.S. Jeon, M.Y. Choi, S.-R.E. Yang. *Phys. Rev. B* **54**, R 8341 (1996).
- [74] T.-I. Jeon, G.-J. Kim, H.-J. Lee, J.-Y. Lee, Y.W. Park. *Current Appl. Phys.* **5**, 289 (2005).
- [75] B.I. Shklovskii. *Phys. Stat. Sol.(c)* **1**, 46 (2004).
- [76] 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).
- [77] B. Gao, A. Komnik, R. Egger, D.C. Glatthli, A. Bachtold. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216 804 (2004).
- [78] A.N. Aleshin, J.Y. Lee, S.W. Chu, S.W. Lee, B. Kim, S.J. Ahn, Y.W. Park. *Phys. Rev. B* **69**, 214 203 (2004).
- [79] A.N. Aleshin, S.W. Chu, V.I. Kozub, S.W. Lee, J.Y. Lee, S.H. Lee, D.W. Kim, Y.W. Park. *Current Appl. Phys.* **5**, 85 (2005).
- [80] S.V. Zaitsev-Zotov. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 605 (1993).
- [81] G. Mihaky, Y. Kim, G. Gruner. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2713 (1991).
- [82] J.G. Simmons. *Phys. Rev.* **155**, 657 (1967).
- [83] Б.И. Шкловский. *ФТП* **6**, 2335 (1972).
- [84] Б.И. Шкловский. *ФТП* **13**, 93 (1979).
- [85] S. Paschen, M.N. Bussac, L. Zuppiroli, E. Minder, B. Hilti. *J. Appl. Phys.* **78**, 3230 (1995).
- [86] S.M. Sze. *Semiconductor devices physics and technology*. Wiley, N.Y. (1985).
- [87] K. Maki. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 46 (1977).
- [88] S. Roth, H. Bleier. *Adv. Phys.* **36**, 385 (1987).
- [89] A.N. Aleshin, H.J. Lee, S.H. Jhang, H.S. Kim, K. Akagi, Y.W. Park. *Phys. Rev. B* **72**, 153 202 (2005).
- [90] Y. Imry. *Introduction to mesoscopic physics*. U.P., Oxford (2002). 234 p.
- [91] A.A. Middleton, N.S. Wingreen. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3198 (1993).
- [92] L. Clarke, M.N. Wybourne, M. Yan, S.X. Cai, J.F.W. Keana. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 617 (1997).
- [93] R. Parthasarathy, X.-M. Lin, K. Elteto, T.F. Rosenbaum, H.M. Jaeger. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076 801 (2004).
- [94] M.G. Ancona, W. Kruppa, R.W. Rendel, A.W. Snow, D. Park, J.B. Boos. *Phys. Rev. B* **64**, 033 408 (2001).
- [95] A. Bezryadin, R.M. Westervelt, M. Tinkham. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2699 (1999).
- [96] Single charge tunneling / Eds H. Grabert, M.H. Devoret. *NATO ASI Ser. Plenum, N.Y.* (1992). 347 p.

- [97] Обработка данных, полученных автором в National High Magnetic Field Laboratory in Tallahassee, Florida, USA (2005).
- [98] C. Zhang, X.-G. Zhang, P.S. Krstic, Hai-Ping Cheng, W.H. Butler, J.M. MacLaren. *Phys. Rev. B* **69**, 134 406 (2004).
- [99] C. Heiliger, P. Zahn, B.Yu. Yavorsky, I. Martig. *Phys. Rev. B* **72**, 180 406 (2005).
- [100] B.H. Kim, M.S. Kim, K.T. Park, J.K. Lee, D.H. Park, J. Joo, S.G. Yu, S.H. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 539 (2003).
- [101] B.H. Kim, D.H. Park, J. Joo, S.G. Yu, S.H. Lee. *Synth. Met.* **150**, 279 (2005).
- [102] N.J. Pinto, A.T. Johnson, jr., A.G. MacDiarmid, C.H. Mueller, N. Theofylaktos, D.C. Robinson, F.A. Miranda. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4244 (2003).
- [103] H. Liu, C. Reccius, H.G. Craighead. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 253 106 (2005).
- [104] J. Horowitz. *Adv. Mater.* **10**, 365 (1998).
- [105] A.R. Brown, C.P. Jarrett, D.M. de Leeuw, M. Matters. *Synth. Met.* **88**, 37 (1997).
- [106] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker. *Nature (London)* **393**, 49 (1998).
- [107] K. Keren, R.S. Berman, E. Buchstab, V. Sivan, E. Braun. *Science* **302**, 1380 (2003).
- [108] A.G. MacDiarmid, W.E. Jones, jr., I.D. Norris, J. Gao, A.T. Johnson, jr., N.J. Pinto, J. Hone, B. Han, F.K. Ko, H. Okuzaki, M. Llaguno. *Synth. Met.* **119**, 27 (2001).
- [109] D.H. Reneker, A.L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse. *J. Appl. Phys.* **87**, 4531 (2000).