

На правах рукописи

Пятайкин Иван Иванович

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ПРОВОДЯЩИХ ПЛЁНКАХ
ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА.**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2007

Работа выполнена в Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Галчёнков Леонид Аркадьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Чернозатонский Леонид Александрович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник
Солдатов Евгений Сергеевич

Ведущая организация: Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук

Защита диссертации состоится "9" ноября 2007 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.231.01 при Институте радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН по адресу: 125009, Москва, Моховая ул., д. 11, строение 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИРЭ РАН.

Автореферат разослан "___" сентября 2007 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

С.Н. Артёменко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проводящие плёнки Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе поверхностно - активных комплексов с переносом заряда (КПЗ) интенсивно исследуются в настоящее время в связи с возможностью их применения в тонкоплёночных (1-2 нм) устройствах молекулярной электроники (МЭ) [1, 2].

Высокая проводимость плёнок – необходимое условие их использования в качестве материалов активных устройств МЭ и для формирования межсоединений внутри молекулярных микросхем. В результате интенсивных исследований последнего времени электропроводность плёнок удалось повысить почти на два порядка величины: с 0.5...1 См/см в начале 90-х годов до 40 См/см в 2001 г. Следует однако заметить, что по величине проводимости, даже наиболее совершенные ЛБ системы пока ещё в три-четыре раза уступают соответствующим объёмным кристаллам органических проводников, и это обстоятельство сужает сферу их применения в МЭ.

Среди причин, ограничивающих электропроводность ЛБ плёнок, можно выделить две основные. Во-первых, это их поликристаллическая структура, как следствие наличие межкристаллитных барьеров и температурно-активированный транспорт через них. Во-вторых, сама величина внутрикристаллитной проводимости в плёнках существенно ниже тех значений, которые наблюдается в родительских объёмных кристаллах. В контексте сказанного ясно, что детальное изучение электронного транспорта на уровне отдельных кристаллитов и установление причин, ограничивающих величину внутрикристаллитной проводимости, является актуальной задачей. Её решение может, во-первых, способствовать прогрессу в улучшении электропроводности плёнок в целом, и во-вторых, привести к обнаружению новых физических явлений, поскольку из-за пониженной размерности ЛБ систем механизм проводимости в них может иметь ряд особенностей, отсутствующих в объёмных кристаллах.

Несмотря на большое научное и практическое значение исследований внутрикристаллитного транспорта в ЛБ плёнках, работы, посвящённые этому вопросу,

немногочисленны, главным образом из-за серьёзных трудностей, обусловленных спецификой ленточных систем (их поликристалличностью, исключительной тонкостью, невозможностью отделения плёнок от поддерживающих их подложек). Актуальность настоящей диссертационной работы связана с тем, что в ней предложен легко реализуемый бесконтактный метод изучения внутрикристаллитной проводимости ЛБ плёнок, позволивший установить основные закономерности электронного транспорта в них, и обнаружить его особенности, связанные с пониженной размерностью структуры плёнок.

Помимо проводимости, другой важной характеристикой, определяющей перспективность использования материала в электронных устройствах, является присущий ему уровень избыточного шума. Как известно, этот вид шума ограничивает параметры устройств полупроводниковой электроники. Поэтому установление шумовых характеристик ЛБ плёнок позволяет оценить возможность их применения в качестве материалов активных элементов МЭ. К моменту начала работ по данной теме (середина 90-х годов), сведения об электрических шумах проводящих ЛБ систем в литературе отсутствовали. Таким образом, измерение уровня шумов в плёнках представляется весьма актуальным. Следует также отметить, что поскольку флуктуации содержат информацию о динамике системы вблизи равновесия, шумовые измерения довольно информативны при определении параметров, характеризующих электронный транспорт. Поэтому исследование шумов в ЛБ плёнках актуально как с практической, так и с фундаментальной точки зрения.

Цель диссертационной работы заключалась в исследовании электронного транспорта в ЛБ плёнках на основе КПЗ $(C_{16}H_{33}-TCNQ)_{0.4}(C_{17}H_{35}-DMTTF)_{0.6}$ [поверхностно-активный комплекс на основе смеси 1.5:1 гептадецилдиметилтетрафлуорвалена $(C_{17}H_{35}-DMTTF)$ и гексадецилтетрацианохинодимерана $(C_{16}H_{33}-TCNQ)$].

Основными задачами исследования являлись изучение механизма внутрикристаллитной проводимости и шумовых характеристик ЛБ плёнок указанного состава.

Для решения первой задачи необходимо было разработать метод измерений, обладающий достаточной чувствительностью и в то же время свободный от ограничений, присущих существующим высокочастотным методам исследования электронного транспорта, и развить методику определения величин, характеризующих транспорт в плёнках, по данным этих измерений.

При решении второй задачи представлялось важным не только измерить спектральную плотность шумов, но и попытаться выявить конкретные физические механизмы низкочастотного избыточного шума и связать его характеристики с пониженной размерностью структуры плёнок.

Научная новизна. Все основные результаты, позволившие сформулировать выносимые на защиту научные положения, носят приоритетный характер. Впервые:

- установлен физический механизм внутрикристаллитной проводимости ЛБ плёнок на основе квазиодномерных КПЗ; показано, что из-за локализации электронных состояний низкотемпературный перенос тока определяется прыжковым механизмом, а в области высоких температур, где локализация подавлена, температурный ход проводимости близок к металлическому;
- продемонстрировано, что использование концепции электронной локализации в квазиодномерной системе с примесями позволяет объяснить обнаруженные в работе особенности температурной зависимости внутрикристаллитной проводимости исследованных ЛБ плёнок и определить количественные характеристики электронного транспорта в них;
- исследован $1/f$ шум в проводящих ЛБ плёнках;
- предложена количественная модель, позволившая установить связь спектральной плотности $1/f$ шума с другими экспериментальными характеристиками образцов квазиодномерных поликристаллических материалов;
- разработан бесконтактный экспериментальный метод исследования внутрикристаллитной проводимости ЛБ плёнок, основанный на измерении за-

тухания поверхностных акустических волн (ПАВ) в пьезоэлектрических линиях задержки, покрытых исследуемой плёнкой.

Научная и практическая ценность работы. В работе изучен электронный транспорт в ЛБ плёнках на основе КПЗ $(C_{16}H_{33}-TCNQ)_{0.4}(C_{17}H_{35}-DMTTF)_{0.6}$. Структура данных плёнок и механизм проводимости в них типичны для проводящих ЛБ систем на основе квазиодномерных комплексов, поэтому все обнаруженные в работе особенности механизма проводимости, связанные с пониженной размерностью исследуемого соединения, присущи в целом данному классу проводящих ЛБ плёнок. Для изучения электронного транспорта на уровне отдельных кристаллитов плёнки и исключения маскирующего влияния межкристаллитных барьеров, в работе развит высокочастотный акустоэлектронный метод исследования внутрикристаллитной проводимости ЛБ плёнок, применение которого позволило обнаружить на температурной зависимости проводимости особенности, связанные с электронной локализацией, которые не проявляются при измерении стандартными методами на постоянном токе. Установление определяющего влияния эффектов электронной локализации на характер и величину проводимости ЛБ систем значительно улучшило понимание механизмов электронного транспорта в плёнках и позволило выработать стратегию выбора таких молекулярных комплексов для формирования ЛБ структур, локализационные эффекты в которых минимальны. Представляется, что использование таких комплексов позволит достичь существенного прогресса в решении такой важной практической задачи, как увеличение проводимости ЛБ плёнок.

В работе впервые изучен $1/f$ шум в проводящих ЛБ плёнках, а также предложено выражение, связывающее спектральную плотность этого шума с геометрическими и структурными параметрами образцов квазиодномерных поликристаллических материалов. Использование этого выражения позволило объяснить высокий уровень $1/f$ шума в кристаллах тетрагидрофульвалена-тетрацианохинодиметана (ТТФ- TCNQ) [3] – результат, доселе не имевший интерпретации.

Понимание природы низкочастотного шума в ЛБ плёнках имеет большое практическое значение, поскольку именно этот вид шума определяет возможность применения плёнок в качестве материалов активных элементов МЭ и работоспособность устройств на их основе. Опираясь на предложенную в работе модель, связывающую уровень $1/f$ шума с особенностями электронного транспорта в плёнках, сформулированы рекомендации по уменьшению его величины. Полученное в рамках разработанной модели выражение для величины $1/f$ шума может оказаться полезным при оценке шумовых характеристик других перспективных квазиодномерных материалов МЭ, например, проводящих полимеров, сетей углеродных нанотрубок и кремниевых нанонитей.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Высокочастотный бесконтактный экспериментальный метод исследования проводимости ЛБ плёнок, основанный на измерении затухания ПАВ в пьезоэлектрических линиях задержки, покрытых исследуемой плёнкой, позволяет исключить маскирующее влияние межкристаллитных барьеров и даёт возможность изучить электронный транспорт в плёнках на уровне отдельных кристаллитов в диапазоне температур.
2. Низкотемпературный перенос тока внутри кристаллитов ЛБ плёнок КПЗ $(C_{16}H_{33}-TCNQ)_{0.4}(C_{17}H_{35}-DMTTF)_{0.6}$ определяется прыжковым механизмом, а в области высоких температур внутрикристаллитная проводимость (σ) носит квазиметаллический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$).
3. Прыжковый характер внутрикристаллитной проводимости плёнок связан с локализацией электронных состояний, вызванной наличием примесей и дефектов в цепочках TCNQ, по которым происходит распространение заряда. Подавление электронной локализации неупругим электрон-фононным взаимодействием обуславливает квазиметаллический характер внутрикристаллитной проводимости в области высоких температур.
4. Избыточный (над тепловым) электрический шум со спектром, близким к $1/f$, является доминирующим в исследованных ЛБ плёнках в диапазоне частот $1 \dots 10^4$ Гц. Данный шум имеет объёмную природу и обусловлен флуктуациями

проводимости плёнки, его уровень почти на три порядка превосходит значение, предсказываемое формулой Хооге.

5. Модель, связывающая наблюдаемые флуктуации проводимости плёнки с суперпозицией релаксационных процессов переключения проводящих каналов между активным и выключенным состоянием, позволяет получить соотношение, выражающее уровень $1/f$ шума через геометрические и структурные параметры образца. Использование данного соотношения для расчёта величины $1/f$ шума в конкретных образцах проводящих ЛБ плёнок и кристаллов TTF-TCNQ даёт значения, близкие к экспериментальным.

Достоверность результатов подтверждается исследованиями на большом количестве образцов и апробацией работы. Результаты, составляющие основу данной диссертации, опубликованы в рецензируемых журналах, докладывались на российской и международной конференциях и подвергались всестороннему обсуждению на научных семинарах в ИРЭ РАН, ИК РАН, CRTBT и ESRF (Франция).

Автор внёс значительный личный вклад в исследование электронного транспорта в проводящих ЛБ плёнках, который состоял в получении всего экспериментального материала, легшего в основу данной диссертации, в объяснении особенности на температурной зависимости внутрикристаллитной проводимости локализационными эффектами и в разработке (совместно со своим научным руководителем) количественной модели фликкер-шума в плёнках.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на V Международной конференции по физике и технологии тонких плёнок (Ивано-Франковск, 1995), общемосковском семинаре Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН “Ленгмюровские плёнки и ансамбли амфифильных молекул” (2002) и на конкурсах работ молодых учёных имени Ивана В. Анисимкина (ИРЭ РАН, 2005-2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 8 научных работ (список основных приведён в конце автореферата), в том числе две статьи в отечественных и три в зарубежных рецензируемых журналах, а также три публикации - тезисы докладов на российской и международной конференциях. Общий объём опубликованных работ по теме диссертации составил 35 страниц.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трёх глав, приложения, заключения и списка литературы, включающего 57 источников. Она содержит 100 страниц, 12 рисунков и одну таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована её цель, описана структура диссертации, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе, носящей вводный характер, кратко изложены основные сведения, необходимые для понимания оригинальных частей диссертации. Раздел 1.1 содержит основные сведения о проводящих ЛБ плёнках, краткий литературный обзор, а также описание текущего состояния дел в этой области. В разделе 1.2 транспортные свойства ЛБ систем сравниваются с аналогичными свойствами родительских объёмных кристаллов. Здесь обозначена основная проблема, сопутствующая изучению электронного переноса в плёнках и ограничивающая величину их проводимости – поликристалличность. В разделе 1.3 рассмотрены высокочастотные методики, позволяющие исключить влияние поликристалличности и исследовать транспорт на внутрикристаллитном уровне. Основное внимание фокусируется на СВЧ-резонаторной и акустических методиках, обсуждаются их достоинства и присущие им ограничения. Заключительный раздел данной главы (1.4) посвящён электрическим шумам как средству исследования транспортных свойств тех систем, в которых они наблюдаются.

Вторая глава посвящена экспериментальному исследованию внутрикристаллитной проводимости плёнок с использованием развитой ПАВ методики. В разделе 2.1 описана экспериментальная установка, техника приготовления образцов и методика измерений. Во избежание систематических ошибок, для измерений использовались двухканальные линии задержки, полученные путём фотолитографического формирования встречно - штыревых преобразователей (ВШП) на поверхности пластин из ниобата лития (LiNbO_3 , срез $Y+128^\circ$, X). Исследуемая ЛБ плёнка наносилась методом вертикального лифта в область между ВШП, образовывавшими один из каналов линии задержки. На поверхность пластины между ВШП, формировавшими другой канал, плёнка не наносилась, и он играл роль референсного. Одновременно с переносом плёнки на линию задержки осуществлялось нанесение на сапфировую подложку с золотыми микроконтактами для 2-х зондового измерения проводимости по постоянному току, которое производилось параллельно с изучением температурной зависимости затухания ПАВ. Раздел завершается описанием контрольных измерений, в ходе которых определялось затухание ПАВ, обусловленное диссипативными процессами, не связанными с наличием проводимости у плёнки, которое потом вычиталось из экспериментальных данных. Полученное таким образом затухание (нормированное на длину плёнки) затем пересчитывалось в проводимость, температурный ход которой и обсуждается в последующих разделах данной главы. Из представленных в разделе 2.2 результатов измерений видно, что на температурной зависимости проводимости плёнки (σ), измеренной по затуханию ПАВ, имеется особенность при $T_{MD} = 193.5$ К: выше T_{MD} проводимость плёнок носит квазиметаллический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), ниже этой температуры - изменяется по закону $\ln\sigma \propto -1/T^\gamma$, где $0 < \gamma < 1$. В то же самое время, проводимость плёнки на постоянном токе (dc) уменьшается с понижением температуры по активационному закону $\sigma \propto \exp(-T_a/T)$, $T_a \approx 1393$ К (0.12 эВ), кривая температурной зависимости бесструктурна и не имеет каких-либо особенностей при T_{MD} . Далее в разделе анализируется физическая природа наблюдаемых различий. Отмечается, что активационный характер dc проводи-

мости ЛБ плёнок определяется их поликристаллической структурой, а температурная зависимость проводимости на постоянном токе отражает, главным образом, свойства межкристаллитных барьеров. Напротив, с помощью акустической методики измеряется величина, тесно связанная с внутрикристаллитной проводимостью, поскольку затухание ПАВ в линиях задержки, покрытых проводящей ленгмюровской плёнкой, определяется потерями, вызываемыми взаимодействием высокочастотного ($\sim 10^8$ Гц) электрического поля акустической волны с носителями заряда в плёнке. Транспорт же в поле такой частоты нечувствителен к наличию межкристаллитных барьеров, поскольку за половину периода колебаний поля заряд не успевает накапливаться на границах кристаллитов, вследствие чего отсутствует экранирование внешнего поля объёмным зарядом. Таким образом, влияние межкристаллитных барьеров на проводимость исключается. Поскольку размеры кристаллитов (~ 0.3 мкм) много меньше длины ПАВ (~ 10 мкм), то фактически с помощью ПАВ методики измеряется проводимость поликристалла $\langle \sigma \rangle$, составленного из случайно ориентированных двумерных кристаллитов плёнки с *закороченными* межкристаллитными барьерами. В заключение раздела указывается, что такая усреднённая по всем возможным ориентациям кристаллитов проводимость может быть выражена через проводимость отдельного кристаллита по формуле Дыхне [4]: $\langle \sigma \rangle = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{22}}$, где σ_{11} и σ_{22} - главные значения тензора проводимости кристаллита плёнки. В разделе 2.3, являющемся одним из основных в данной главе, проводится количественный анализ результатов измерений на базе концепции электронной локализации. В начале раздела на микроскопическом уровне рассматривается транспорт внутри кристаллитов плёнки, при этом внимание акцентируется на его квазиодномерном характере: носители заряда распространяются главным образом вдоль стопок (цепочек) TCNQ подобно тому, как это имеет место в объёмных кристаллах, время от времени происходит перескок носителей между ближайшими цепочками. Указывается, что главные значения тензора проводимости такой системы совпадают с проводимостью вдоль стопок TCNQ (продольная проводимость, $\sigma_{||}$) и в пер-

пендикулярном к ним направлении (поперечная проводимость, σ_{\perp}). В подразделе 2.3.1 рассматривается влияние примесей и дефектов на электронный транспорт. В начале подраздела этот вопрос рассматривается на качественном уровне. Здесь отмечается, что присутствие дефектов в цепочках TCNQ, по которым происходит распространение заряда, приводит к рассеянию электронных волн, квантовая интерференция которых приводит к локализации электронных состояний и неметаллическому характеру проводимости. Напротив, неупругое рассеяние электронов фононами (характеризуемое временем электрон-фононного рассеяния τ_{in}) ослабляет эффекты локализации, а в случае, когда это время становится много меньше электрон-примесного (τ), происходит её полное подавление. Конкуренция этих двух противоположных тенденций приводит к тому, что в зависимости от соотношения между характерными временами (которое изменяется с температурой, поскольку τ_{in} довольно сильно зависит от неё, а τ - слабо) квазиодномерная система с примесями может находиться как в металлическом, так и диэлектрическом состоянии. Эти качественные соображения позволяют объяснить наличие двух участков с различным характером проводимости на температурных зависимостях, измеренных по затуханию ПАВ. Далее в подразделе указывается, что количественная интерпретация экспериментальных данных должна базироваться на детальной теории электронного транспорта в квазиодномерной системе с примесями, развитой в работе [5]. Полученные в ней выражения для $\sigma_{||}(T)$ и $\sigma_{\perp}(T)$ должны быть использованы для аппроксимации измеренных температурных зависимостей проводимости функцией $\sqrt{\sigma_{||}(T)\sigma_{\perp}(T)}$ и нахождения величин, характеризующих механизм проводимости в плёнках. Вид экспериментальной зависимости, представленной в разделе 2.2, указывает на то, что транспорт в плёнках соответствует рассмотренной в [5] модели системы со слабым межцепочечным перекрытием. В этом случае неметаллический ход проводимости наблюдается в температурном диапазоне, определяемом неравенством $\tau < \tau_{in}(T)$, в котором на температурной зависимости проводимости, в соответствии с [5], можно выделить три характерные области. В

заключение подраздела указывается, какие уравнения этой работы описывают проводимость в каждой из трёх указанных областей. В подразделе 2.3.2 отмечается, что полученные в работе [5] выражения для $\sigma_{||}(T), \sigma_{\perp}(T)$ зависят от четырёх параметров. Для достоверного определения величин, характеризующих электронный транспорт в плёнках, число подгоночных параметров должно быть сокращено, чему и посвящен данный подраздел. В нём, из рассмотрения структуры проводящего бислоя, определяется, что плотность состояний на уровне Ферми в исследуемых плёнках составляет $g^{LB}(\varepsilon_F) \approx 1.2 \cdot 10^{22}$ эВ⁻¹ см⁻³, а межцепочечный резонансный интеграл - $t_{\perp}^{LB} \approx 5$ мэВ. Попутно устанавливается значение скорости Ферми в плёнках $v_F^{LB} \approx 4.7 \cdot 10^6$ см/с. Также в подразделе аргументируется, что температура Дебая плёнок не превышает 85 К, и поэтому в интересующем нас диапазоне температур ($125 \text{ К} < T < 300 \text{ К}$) τ_{in}^{-1} должно подчиняться линейному закону: $\tau_{in}^{-1} \propto T$. Для количественного описания температурной зависимости τ_{in}^{-1} в подразделе предлагается использовать соотношение Хопфилда: $\tau_{in}^{-1}(T) = 2\pi k_B T \lambda / \hbar$, где λ - безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия, \hbar - постоянная Планка, k_B - постоянная Больцмана. В заключение подраздела указывается, что проведённое рассмотрение позволило уменьшить число подгоночных параметров с четырёх до двух, в качестве которых выступают λ и параметр $T_0 = \pi \hbar / (4k_B \tau)$, то есть фактически времена электрон-фононного и электрон-примесного рассеяния. В подразделе 2.3.3 определяется, какой из трёх режимов электронного транспорта, указанных в подразделе 2.3.1, непротиворечивым образом описывает экспериментальные данные при $T < T_{MD}$. Используя выражения для $\sigma_{||}(T), \sigma_{\perp}(T)$, отвечающие этому режиму, и подгоняя измеренные по затуханию ПАВ температурные зависимости функцией $\sqrt{\sigma_{||}(T)\sigma_{\perp}(T)}$, определяются значения параметров T_0 и λ : $T_0 = 1317 \pm 6$ К, $\lambda = 0.11 \pm 0.01$. Затем по найденному значению T_0 рассчитывается время электрон-примесного рассеяния $\tau = \pi \hbar / (4k_B T_0) \approx 4.6 \cdot 10^{-15}$ с, использование которого вместе с полученным выше

значением v_F^{LB} , позволяет вычислить длину свободного пробега $l = v_F^{LB} \tau$ и длину локализации в плёнке $l_{loc} = 4l$ [6]: $l \approx 0.45b^{LB}$, $l_{loc} = 4v_F^{LB} \tau \approx 8.6 \text{ \AA}$. Из этих оценок видно, что l_{loc} не превышает двух постоянных решётки ($b^{LB} \approx 4.76 \text{ \AA}$) вдоль цепочек TCNQ. Полученные значения τ и l позволяют определить место исследуемых проводящих ЛБ плёнок в ряду других квазиодномерных систем, в которых существенны эффекты электронной локализации. Показывается, что по степени электронной локализации, изученные нами ЛБ плёнки занимают промежуточное положение между проводящими полимерами и солями TCNQ с асимметричными катионами. В заключение подраздела отмечается, что в исследованных плёнках на основе квазиодномерного КПЗ реализуется режим сильной (андерсоновской) локализации, $k_F l \leq 1$ (k_F - волновой вектор Ферми). В этом смысле их транспортные свойства принципиально отличаются от свойств ЛБ систем на основе квазидвумерных комплексов, которые демонстрируют наивысшее на сегодняшний день значение проводимости среди ЛБ плёнок, и в которых реализуется режим слабой электронной локализации. Указывается, что данное обстоятельство обусловлено различием размерности комплексов, образующих сравниваемые ЛБ плёнки. В подразделе 2.3.4 обсуждается квазиметаллический ход проводимости в области температур $T > T_{MD}$. Здесь указывается, что смена характера проводимости при $T > T_{MD}$ вызывается подавлением квантовой интерференции рассеянных электронных волн неупругим электрон-фононным взаимодействием, которое становится существенным при достаточно высоких температурах, когда реализуется соотношение $\tau_{in} \ll \tau$. Далее отмечается, что в эксперименте наблюдается гораздо более слабый спад проводимости с повышением температуры, чем линейный, который предсказывается в работе [5]. Ещё более сильное расхождение между предсказаниями этой работы и экспериментом обнаруживается при оценке температуры максимума проводимости. В подразделе аргументируется, что наблюдаемые расхождения вызваны несовершенством использованного приближения для $\tau_{in}^{-1}(T)$ (формулы Хопфилда), которое становится особенно заметным при высоких температурах.

В то же время приводятся доводы в пользу того, что данное соотношение является хорошей аппроксимацией в области температур $T < T_{MD}$. В заключительном разделе 2.4 систематизированы сведения об электронном транспорте в плёнках, полученные с помощью разработанной акустоэлектронной методики. Здесь отмечается определяющее влияние электронной локализации на характер и величину проводимости ЛБ систем. Указывается, что для увеличения проводимости плёнок необходимо стремиться ослабить локализационные эффекты в них. Помимо простого повышения структурного совершенства плёнок, этого можно достичь также путём перехода от использования квазиодномерных комплексов к использованию квазидвумерных, локализационные эффекты в которых выражены гораздо слабее, чем в квазиодномерных, при одинаковой концентрации дефектов.

В третьей главе представлены результаты изучения шумовых характеристик плёнок. В разделе 3.1 описывается экспериментальная установка, техника приготовления образцов и методика шумовых измерений. Исследуемые образцы формировались путём нанесения ЛБ плёнок методом вертикального лифта на тщательно очищенные сапфировые подложки, на которые были предварительно напылены хромовые контакты площадью примерно 1 см^2 . Для удаления из плёнок остаточной воды, образцы помещались в вакуумную камеру и выдерживались там неделю. Предварительные эксперименты показали, что воспроизводимые спектры шумов наблюдались только у подвергнутых такой обработке образцов. Ток, протекавший через плёнку в процессе измерений, изменялся в пределах $10^{-8} \dots 10^{-5} \text{ А}$. В исследованном диапазоне токов ВАХ всех образцов была линейна. Для измерений была выбрана двухконтактная методика, поскольку высокие значения сопротивления образцов и паразитные ёмкости исключали возможность использования как прецизионной пятиконтактной методики измерения флуктуаций на переменном токе, так и обычного четырёхконтактного метода измерений шумов на постоянном токе [7]. Вследствие высокоомности исследуемых образцов шумовые измерения проводились путём приложения к образцу постоянного напряжения и

регистрации флуктуаций текущего через него тока. Из анализа шумовой эквивалентной схемы экспериментальной установки в разделе выводится соотношение, связывающее исследуемую спектральную плотность токового шума образца с флуктуациями напряжения, регистрируемыми установкой. Раздел завершается описанием контрольных измерений, в ходе которых устанавливается правильность калибровки аналого-цифрового преобразователя и усилителей, входящих в состав установки, и доказывається, что при всех значениях постоянного тока, протекающего через образец, собственные шумы установки (шумы источника питания и усилителей) не влияют на экспериментальные результаты в исследованном диапазоне частот ($1 \dots 10^4$ Гц). Раздел 3.2 посвящен качественному рассмотрению результатов измерений, в ходе которых было обнаружено, что шум в проводящих ЛБ плёнках может быть разделён на две компоненты. Первая – независимый от тока тепловой шум, описываемый формулой Найквиста, вторая компонента - избыточный над тепловым шум, спектральная плотность S_i^{excess} которого растёт с ростом тока (i), протекающего через образец, и испытывает подъём в области низких частот (f). Как следует из приведённых в разделе экспериментальных зависимостей, $S_i^{\text{excess}} \propto i^\beta / f^\gamma$, где $\beta \approx 2$, а $\gamma \sim 1$. Это доказывает, что доминирующим видом шума на низких частотах в проводящих ЛБ плёнках является $1/f$ шум (фликкер-шум). Квадратичная зависимость S_i^{excess} от тока в сочетании с линейностью ВАХ образцов указывает на то, что избыточный шум в проводящих ЛБ плёнках обусловлен флуктуациями их проводимости [8]. Для количественной характеристики силы фликкер-шума в разделе вводится безразмерный параметр $\delta = S_i^{\text{excess}} f / i^2$, величина которого для всех измеренных образцов варьируется в диапазоне $5 \times 10^{-11} \dots 2 \times 10^{-10}$. Показывается, что $\delta \propto 1/N_c$, где N_c - количество носителей в объёме образца, заключённом между контактами. Тем самым доказывається объёмная природа $1/f$ шума в плёнках. В финальной части раздела устанавливается, что измеренный уровень избыточных шумов в плёнках почти на три порядка превосходит значение, предсказываемое формулой Хооге [8]. Аргументируется предположение, что данное расхождение тесно связано со

спецификой электронного транспорта в ЛБ системах. В разделе 3.3, являющемся одним из основных в данной главе, предлагается модель, связывающая наблюдаемый уровень $1/f$ шума в плёнках с особенностями их квазиодномерной структуры, и производится сравнение получаемой в рамках этой модели величины шума с экспериментальными данными. Для этого в подразделе 3.3.1 проводится рассмотрение электронного транспорта в плёнках на микроскопическом уровне и показывается, что ключевыми факторами, учёт которых позволяет объяснить наблюдаемые шумовые характеристики ЛБ плёнок, являются квазиодномерный характер распространения заряда в данной системе и её поликристалличность. В основе развиваемой в подразделе модели лежит представление, согласно которому носители заряда в плёнке распространяются вдоль определенных каналов (путей), образованных стопками молекул TCNQ. В пределах отдельных кристаллитов плёнки заряд распространяется как в обычном квазиодномерном металле, на границах же кристаллитов происходит туннелирование или надбарьерный переход носителей со стопок одного кристаллита на ближайшие стопки TCNQ, расположенные в соседнем кристаллите. Термические флуктуации вызывают случайные изменения ширины межкристаллитных потенциальных барьеров и приводят к тому, что время от времени распространение заряда вдоль некоторых каналов оказывается невозможным, при этом носители, перемещающиеся вдоль них, оказываются исключенными из процесса переноса. Таким образом, в данной модели вариации электропроводности образца в целом объясняются флуктуациями числа путей распространения заряда, вызванными случайными переключениями соответствующих проводящих каналов между активным и выключенным состояниями. Поскольку термические флуктуации расстояний между концами стопок, принадлежащих соседним кристаллитам, обусловлены влиянием большого числа независимых факторов, то процесс переключения конкретного канала во времени подчиняется статистике Пуассона. Как следствие, флуктуации проводимости отдельного канала имеют форму случайного телеграфного сигнала со спектром релаксационного (лоренцевского) типа [8]. Спектр флуктуаций проводимости образца в целом

получается суммированием релаксационных спектров флуктуаций проводимости отдельных каналов. В силу поликристаллической природы образцов, среднее время функционирования одного канала τ есть случайная величина с функцией распределения по ансамблю проводящих каналов $p(\tau)$. Вид данной функции может быть установлен, если предположить, что релаксационные процессы, ответственные за флуктуации ширины барьеров в узлах, активационные. В этом случае, как известно, $p(\tau) \propto 1/\tau$ и рассматриваемая сумма лоренцевских спектров демонстрирует спектр вида $1/f$ [8] в диапазоне частот, определяемом разбросом времён функционирования каналов, который достаточно велик из-за наличия значительного числа дефектов в стопках. Таким образом в рассматриваемой нами модели объясняется наблюдаемая обратнопропорциональная зависимость спектральной плотности флуктуаций от частоты. Далее показывается, что предложенная модель также позволяет рассчитать уровень шума δ . С этой целью плёнка моделируется набором параллельно включенных каналов, проводимость которых распределена в интервале $g_{\min} \leq g \leq g_{\max}$. Как отмечалось выше, число каналов, находящихся в данный момент во включённом состоянии флуктуирует, и это, в свою очередь, приводит к флуктуациям проводимости плёнки и к электрическому шуму. В подразделе показывается, что относительная дисперсия флуктуаций проводимости в такой системе определяется выражением C/N , где N - общее число каналов, а C - константа, выражающаяся через функцию распределения каналов по проводимости $F(g)$, которая, в свою очередь, определяется способом преодоления электронами потенциальных барьеров между отдельными кристаллитами. Явный вид этой функции устанавливается в подразделе для случаев туннельного и надбарьерного механизмов межкристаллитного транспорта, что позволяет рассчитать константу C для этих случаев. Проведённые оценки показывают, что для не слишком большого отношения g_{\max}/g_{\min} , величина C порядка единицы. Используя известную теорему спектрального анализа и выражая относительную дисперсию флуктуаций

проводимости через их спектральную плотность, выводится формула для величины шума δ в данной модели:

$$\delta_{\text{theor}} = \frac{1}{N \ln(f_{\text{max}}/f_{\text{min}})}, \quad (1)$$

где f_{max} и f_{min} - верхняя и нижняя границы диапазона, в котором существует $1/f$ шум. В конце подраздела обосновывается, что выражение (1) даёт вполне удовлетворительную оценку уровня шумов в поликристаллических квазиодномерных системах, даже если нам и не известно точное значение $f_{\text{max}}/f_{\text{min}}$. В подразделе 3.3.2 осуществляется сравнение экспериментальных уровней шума в проводящих ЛБ плёнках с расчётом по полученной формуле (1). Используя известные технологические параметры ленгмюровского монослоя и структурные характеристики кристаллитов плёнки, а также привлекая простые соображения из теории перколяции, выводится формула, выражающая число каналов распространения заряда в изученных образцах проводящих ЛБ плёнок через параметры конкретных образцов. Демонстрируется, что подставляя полученное выражение в формулу (1), для величины шума δ получаются значения, близкие к экспериментальным. Подраздел 3.3.3 посвящен обсуждению фликкер-шума в кристаллах TTF-TCNQ. В нём показывается, что уровень $1/f$ шума в них, измеренный в работе [3], на 7-8 (!!) порядков величины больше, чем предсказывается формулой Хооге. Отмечается, что столь значительное расхождение, не нашедшее объяснения за три десятка лет, прошедших с момента измерения, получает естественное объяснение в рамках построенной выше модели шума в квазиодномерных поликристаллических системах. Основываясь на соотношении (1), в подразделе выводится формула, выражающая уровень шума δ через геометрические параметры образцов, исследованных в [3], и известные кристаллографические параметры элементарной ячейки TTF-TCNQ. Показывается, что расчёт по данной формуле даёт значения, близкие к измеренным в [3]. В заключительном разделе 3.4 суммированы результаты шумовых измерений в плёнках и сформулированы выводы, а также предложены рекомендации по уменьшению шумов в квазиодномерных поликристаллических системах.

В заключении приведены основные результаты диссертации.

Основные результаты, полученные в работе.

1. Развита высокочастотный бесконтактный акустоэлектронный метод исследования проводимости ЛБ плёнок, основанный на измерении затухания ПАВ в пьезоэлектрических линиях задержки, покрытых исследуемой плёнкой. Данная экспериментальная методика позволяет исключить маскирующее влияние межкристаллитных барьеров и даёт возможность изучить электронный транспорт в плёнках на уровне отдельных кристаллитов в диапазоне температур.

2. На температурной зависимости внутрикристаллитной проводимости плёнок на основе КПЗ $(C_{16}H_{33}-TCNQ)_{0.4}(C_{17}H_{35}-DMTTF)_{0.6}$, измеренной с помощью разработанной акустоэлектронной методики, обнаружен максимум при $T_{MD} = 193.5$ К, связанный с изменением характера проводимости с понижением температуры. Выше T_{MD} внутрикристаллитная проводимость плёнок носит квазиметаллический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а ниже этой температуры - изменяется по закону, близкому к одномерному моттовскому $\ln\sigma \propto -1/\sqrt{T}$.

3. Показано, что уменьшение проводимости с понижением температуры при $T < T_{MD}$ связано с локализацией электронных состояний, вызванной наличием примесей и дефектов в цепочках TCNQ, по которым происходит распространение заряда.

4. Определены времена электрон-фононного [$\tau_{in}(193.5 \text{ К}) = 6 \cdot 10^{-14}$ с] и электрон-примесного рассеяния ($\tau = 4.6 \cdot 10^{-15}$ с) в исследованных плёнках. Исходя из параметров структуры проводящего слоя, оценены плотность состояний на уровне Ферми [$g^{LB}(\epsilon_F) \approx 1.2 \cdot 10^{22}$ эВ⁻¹ см⁻³] и скорость Ферми в плёнках ($v_F^{LB} \approx 4.7 \cdot 10^6$ см/с), что позволило определить длину свободного пробега (l) и длину локализации в них: $l_{loc} = 4l = 4v_F^{LB} \tau \approx 8.6$ Å.

5. Сделан вывод о том, что квазиметаллический ход проводимости в области температур $T > T_{MD}$ вызывается подавлением квантовой интерференции рассе-

янных электронных волн неупругим электрон-фононным взаимодействием, которое становится существенным при достаточно высоких температурах, когда реализуется соотношение $\tau_{in} \ll \tau$.

6. Впервые измерены шумовые характеристики проводящих ЛБ плёнок. Установлено, что избыточный (над тепловым) электрический шум со спектром $1/f$ является доминирующим в проводящих ЛБ плёнках квазиодномерных КПЗ в диапазоне частот $1 \dots 10^4$ Гц. Данный шум имеет объёмную природу и обусловлен флуктуациями проводимости плёнки. Его уровень почти на три порядка превосходит величину, которую следовало ожидать в рамках гипотезы Хооге.

7. Показано, что модель, связывающая наблюдаемые флуктуации проводимости с суперпозицией релаксационных процессов переключения проводящих каналов между активным и выключенным состоянием, правильно описывает форму шумового спектра квазиодномерных поликристаллических материалов и позволяет выразить уровень $1/f$ шума через параметры образца. Полученные в рамках данной модели соотношения правильно описывают уровень шума в исследованных ЛБ плёнках и кристаллах TTF-TCNQ.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

A1. Chernov V., Galchenkov L., Ivanov S., Monceau P., Pyataikin I., Saint-Paul M. Attenuation of surface acoustic waves by conducting Langmuir-Blodgett films of charge-transfer complexes $(C_{16}H_{33}\text{-TCNQ})_{0.4}\text{-}(C_{17}H_{35}\text{-DMTTF})_{0.6}$ // Solid State Commun. — 1996. — 97, № 1. — С. 49 - 51.

A2. Galchenkov L.A., Ivanov S.N., Pyataikin I.I., Chernov V.P., Monceau P. $1/f$ noise in conducting Langmuir-Blodgett films // Phys. Rev. B — 1998. — 57, № 20. — С. 13220 - 13226.

A3. Galchenkov L.A., Ivanov S.N., Pyataikin I.I., Chernov V.P. Strong localization in conducting Langmuir-Blodgett films of quasi-one-dimensional charge-transfer complexes // Solid State Commun. — 2003. — 127, № 8. — С. 577 - 582.

А4. Галчѐнков Л.А., Иванов С.Н., Пятайкин И.И. Электронная локализация в проводящих плѐнках Ленгмюра-Блоджетт // ФТТ — 2004. — 46, № 6. — С. 1098 - 1107.

А5. Галчѐнков Л.А., Пятайкин И.И. $1/f$ шум в проводящих плѐнках Ленгмюра-Блоджетт на основе квазиодномерных комплексов с переносом заряда // РЭ — 2007. — 52, № 7. — С. 869 - 879.

Цитируемая литература

1. Talham D.R. Conducting and magnetic Langmuir-Blodgett films // Chem. Rev. — 2004. — 104, № 11. — С. 5479 - 5501.
2. Иванов С.Н., Галчѐнков Л.А., Надь Ф.Я. Физические свойства систем пониженной размерности: Квазиодномерные проводники и плѐнки Ленгмюра-Блоджетт // РЭ — 1993. — 38, № 12. — С. 2249 - 2277.
3. Bloch A.N., Carruthers T.F., Poehler T.O., Cowan D.O. The organic metallic state: some physical aspects and chemical trends // in Chemistry and Physics of One-Dimensional Metals, edited by H. J. Keller (Plenum Press, New York, 1976), p. 47-85.
4. Дыхне А.М. Проводимость двумерной двухфазной системы // ЖЭТФ — 1970. — 59, № 1(7). — С. 110 - 115.
5. Нахмедов Э.П., Пригодин В.Н., Самухин А.Н. Прыжковый перенос в квазиодномерной системе со слабым беспорядком // ФТТ — 1989. — 31, № 3. — С. 31 - 44.
6. Гоголин А.А., Мельников В.И., Рашба Э.И. Проводимость в неупорядоченной одномерной системе, вызванная электрон-фононным взаимодействием // ЖЭТФ — 1975. — 69, № 1(7). — С. 327 - 349.
7. Scofield J.H. ac method for measuring low-frequency resistance fluctuation spectra // Rev. Sci. Instrum. — 1987. — 58, № 6. — С. 985 - 993.
8. Букингем М. Шумы в электронных приборах и системах. М.: Мир, 1986.