

Электронная локализация в проводящих пленках Ленгмюра–Блоджетт

© Л.А. Галчѐнков, С.Н. Иванов, И.И. Пятайкин

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
125009 Москва, Россия

E-mail: iip@mail.cplire.ru

(Поступила в Редакцию 14 октября 2003 г.)

Изучена температурная зависимость внутрикристаллитной проводимости пленок Ленгмюра–Блоджетт комплекса с переносом заряда (КПЗ) $(C_{16}H_{33}-TCNQ)_{0.4}(C_{17}H_{35}-DMTTF)_{0.6}$, измеренная по затуханию поверхностных акустических волн в пьезоэлектрических линиях задержки, покрытых исследуемой пленкой $((C_{16}H_{33}-TCNQ)_{0.4}(C_{17}H_{35}-DMTTF)_{0.6}$ — поверхностно-активный КПЗ на основе смеси 1.5:1 гептадецилдиметилтетраафульвалена $(C_{17}H_{35}-DMTTF)$ и гексадецилтетрацианохинодимертана $(C_{16}H_{33}-TCNQ)$). Обнаружено, что на температурной зависимости внутрикристаллитной проводимости при $T_{MD} = 193.5$ К имеется максимум, причем выше T_{MD} проводимость пленок носит металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а ниже этой температуры изменяется по закону, близкому к одномерному моттовскому. Показано, что уменьшение проводимости с понижением температуры при $T < T_{MD}$ связано с локализацией электронных состояний в изучаемой нами квазиодномерной системе и вызвано наличием примесей и дефектов в цепочках TCNQ, по которым происходит распространение заряда. Установлено, что наблюдаемое изменение проводимости с температурой ниже T_{MD} качественно и количественно согласуется с моделью локализации в квазиодномерной системе со слабым беспорядком, предложенной ранее Нахмедовым, Пригодиным и Самухиным. Аппроксимация экспериментальных результатов теоретическими зависимостями, полученными в рамках этой модели, позволила установить времена электрон-фононного и электрон-примесного рассеяния. Исходя из параметров структуры проводящего слоя оценены плотность состояний на уровне Ферми и скорость Ферми в исследованных пленках, что позволило определить длины свободного пробега и локализации в них.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 01-02-16068 и 03-02-22001) и грантом президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ 1391.2003.2).

Проводящие пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) на основе поверхностно-активных комплексов с переносом заряда (КПЗ) интенсивно исследуются в настоящее время в связи с возможностью их применения в молекулярной электронике (МЭ) [1]. Использование ЛБ-технологии позволяет формировать из молекул КПЗ однородные проводящие пленки нанометровой толщины со стабильными свойствами, что открывает широкие перспективы их применения в тонкопленочных устройствах МЭ [2].

За последние десять лет достигнут существенный прогресс в получении ЛБ-структур со все большей проводимостью. Среди ЛБ-пленок КПЗ наивысшее значение проводимости в настоящее время получено в системах на основе бис-этилендиокситетраафульвалена (BEDO–TTF) с различными акцепторами. Так, пленки смеси $(BEDO-TTF)_{0.71}(C_{10}H_{21}-TCNQ)_{0.29}$ с арахидоновой кислотой имеют проводимость σ при комнатной температуре порядка 10 S/cm [3], а в ЛБ-пленках смеси BEDO–TTF с бегеновой кислотой достигнуто рекордное значение $\sigma \approx 40$ S/cm [4]. В то же время следует отметить, что по величине проводимости ЛБ-системы по-прежнему в несколько раз уступают соответствующим объемным кристаллам органических проводников.¹ Это обстоятельство сужает сферу их применения в МЭ.

¹ Например, кристаллы $(BEDO-TTF)ReO_4 \cdot H_2O$ имеют при комнатной температуре $\sigma \approx 147$ S/cm [5].

В настоящее время установлены две основные причины, ведущие к снижению электропроводности ЛБ-пленок. Во-первых, это их поликристаллическая структура и, как следствие, наличие межкристаллитных барьеров и температурно-активированный транспорт через них. Во-вторых, характер и величина внутрикристаллитной проводимости в пленках существенно отличаются от наблюдаемых в объемных кристаллах. Ясно, что более детальное изучение электронного транспорта на уровне отдельных кристаллитов могло бы способствовать прогрессу в улучшении электропроводности пленок в целом. Кроме того, такие исследования могли бы привести к обнаружению новых физических явлений, поскольку вследствие пониженной размерности ЛБ-систем механизм проводимости в них может иметь черты, отсутствующие в объемных кристаллах.

Начало исследования электронного транспорта в ЛБ-пленках на уровне отдельных кристаллитов положено работой [6], где использовалась СВЧ-резонаторная методика, до этого прекрасно зарекомендовавшая себя при исследовании проводимости объемных кристаллов органических проводников [7,8]. Однако применение данной методики к исследованию ЛБ-систем сопряжено с трудностями, связанными с невозможностью отделения пленок от поддерживающих их подложек. Возмущение поля в СВЧ-резонаторе, вызываемое подложкой толщиной около 0.5 mm, на много порядков превосходит воз-

мушение, вносимое ЛБ-пленкой толщиной 300–500 Å. В связи с этим обеспечение приемлемой точности измерений требует стабильности частоты задающего генератора и стабильности параметров экспериментальной установки в процессе измерений. Данные обстоятельства определяют точность измерений и ширину доступного температурного интервала. Ранее в работе [9] нами был предложен другой подход к изучению температурной зависимости внутрикристаллитной проводимости пленок, основанный на измерении затухания поверхностных акустических волн (ПАВ) в пьезоэлектрических линиях задержки (ЛЗ), покрытых ЛБ-пленкой. В этой работе было показано, что затухание ПАВ определяется главным образом проводимостью пленки и прямо пропорционально частоте акустической волны. Кроме того, затухание, вызываемое пленкой, на 1–1.5 порядка (в зависимости от частоты ПАВ) превышает затухание, обусловленное потерями из-за расходимости пучка ПАВ и диссипативными процессами, не связанными с проводимостью (потери в материале ЛЗ, затухание из-за вязкости пленки). Поэтому изучение электронного транспорта на уровне отдельных кристаллитов с помощью данной методики является существенно более простым и в то же время дает не менее точные результаты, чем при использовании СВЧ-методики.

В настоящей работе мы приводим результаты измерений температурной зависимости внутрикристаллитной проводимости пленок состава $(C_{16}H_{33}-TCNQ)_{0.4}(C_{17}H_{35}-DMTTF)_{0.6}$, полученные с использованием акустической методики [9]. На температурной зависимости внутрикристаллитной проводимости при $T_{MD} = 193.5$ К обнаружен максимум. Выше T_{MD} проводимость пленок носит металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), ниже этой температуры изменяется по закону, близкому к моттовскому. Далее показано, что наблюдаемое при $T < T_{MD}$ уменьшение проводимости с температурой связано с локализацией электронных состояний в изучаемой нами квазиодномерной системе, а металлический ход проводимости с температурой при $T > T_{MD}$ вызван подавлением локализационных эффектов неупругим электрон-фононным рассеянием электронов, которое становится существенным в области высоких температур. Следует отметить, что структура исследованных нами пленок и механизм проводимости в них типичны для проводящих ЛБ-систем на основе квазиодномерных КПЗ, поэтому все обсуждаемые в работе особенности механизма проводимости, связанные с одномерной локализацией, присущи в целом данному классу проводящих ЛБ-пленок.

1. Экспериментальная методика

На рис. 1 представлена схема измерений. В качестве ПАВ–ЛЗ использовались подложки ниобата лития ($LiNbO_3$, срез $Y + 128^\circ$), на поверхность которых фотолитографическим методом были нанесены три группы встречно-штыревых преобразователей (ВШП).

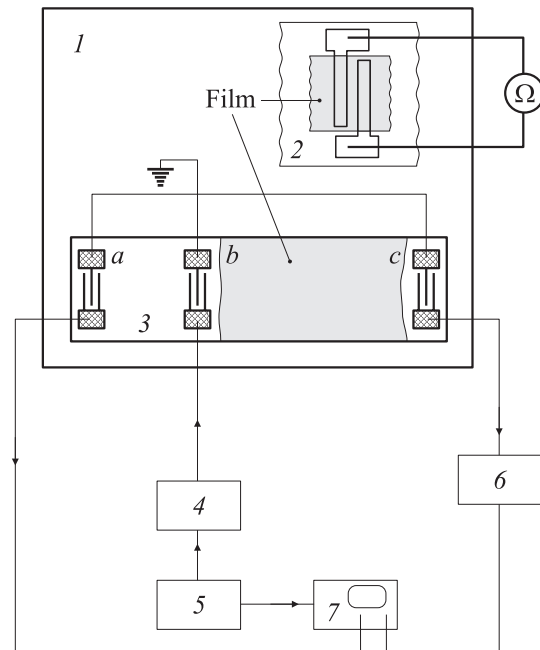


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — хладопровод криостата, 2 — сапфировая подложка с напыленными на нее Au-электродами для измерения проводимости двухконтактным методом, 3 — линия задержки, 4 — ВЧ-генератор, 5 — генератор импульсов, 6 — прецизионный аттенуатор, 7 — осциллограф.

На центральную группу ВШП подавался импульсно-модулированный сигнал с высокочастотной составляющей от генератора; она служила, таким образом, источником ПАВ, две другие группы преобразователей играли роль приемников. Между группами ВШП *b* и *c* находилась исследуемая пленка, пространство между группами *a* и *b* оставалось свободным. Такая схема измерений позволила исключить систематические ошибки, связанные со случайными самопроизвольными изменениями выходной мощности задающего генератора. Сигналы с ВШП *a* и *c* подавались на двухканальный высокочастотный осциллограф; уровни сигналов считывались визуально. Для повышения чувствительности метода в один из приемных трактов встраивался прецизионный аттенуатор.

Перед нанесением ЛБ-пленки поверхность ЛЗ тщательно очищалась химическими методами и подвергалась обработке в кислородной плазме, после чего в промежуток между ВШП *b* и *c* вносились два слоя стеариновой кислоты (для гидрофобизации поверхности), поверх которых методом вертикального лифта наносились 18–20 слоев исследуемой пленки. Одновременно с переносом пленки на ЛЗ производилось нанесение на сапфировую подложку с контактами для двухзондового измерения проводимости по постоянному току (рис. 1). Затем ЛЗ и образец для двухконтактного измерения проводимости приклеивались к хладопроводу вставки откачного криостата, в котором и производились измере-

ния температурной зависимости затухания акустических волн.

Основной причиной затухания ПАВ, как показано в [9], является взаимодействие поля акустической волны с носителями заряда в пленке. Переменное электрическое поле с частотой ПАВ, сопровождающее волну деформации пьезоэлектрической подложки, вызывает электрические токи в нанесенной на нее пленке и, как следствие, джоулевы потери. В результате такого взаимодействия энергия волны поглощается. Однако этот источник затухания не является единственным, поскольку к потерям энергии волны приводят также диссипативные процессы, связанные с вязкостью пленки, и потери в материале ЛЗ. Для исключения вклада от этих источников проводился контрольный эксперимент, суть которого состояла в следующем. Вставка с прикрепленными к ней образцами извлекалась из криостата и помещалась в кварцевую трубку, которая заполнялась азотом. Затем в течение 200 h производилось облучение образцов ртутной ультрафиолетовой лампой ДРТ 125-1 с расстояния 7–8 см (интенсивность излучения на таком расстоянии от источника составляла примерно $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$), которое приводило к полному исчезновению проводимости пленки, после чего вставка вновь помещалась в криостат и производилось измерение температурной зависимости затухания, вызванного пленкой, лишенной проводимости. Результаты этих измерений вычитались из данных, полученных в экспериментах с проводящей пленкой. Полученное таким образом затухание (нормированное на длину пленки) затем пересчитывалось по формуле Адлера (см. [9]) в проводимость, температурный ход которой и обсуждается далее в этой работе.

Мы провели измерения на нескольких ЛЗ, резонансная частота ВШП которых варьировалась от 200 до 400 МГц, и получили сходные результаты. Проведены данные, полученные на типичном образце с фундаментальной частотой $f_0 = 355.6$ МГц.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны температурные зависимости проводимости пленки, полученные с использованием акустической (набор точек 1) и обычной (dc) методики (набор точек 2). Видно, что на температурной зависимости, измеренной по затуханию ПАВ, имеется особенность при $T_{\text{MD}} = 193.5$ К: выше T_{MD} проводимость пленок носит металлический 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 время проводимость пленки на постоянном токе уменьшается с понижением температуры по активационному закону $\sigma \propto \exp(-T_a/T)$, $T_a \approx 1393$ К, кривая температурной зависимости бесструктурна и не имеет каких-либо особенностей при T_{MD} . Заметим, что энергия активации $k_B T_a$ dc-проводимости, измеренная в настоящей работе (0.12 eV), совпадает с величиной, полученной ранее в [10] с помощью четырех контактных измерений.

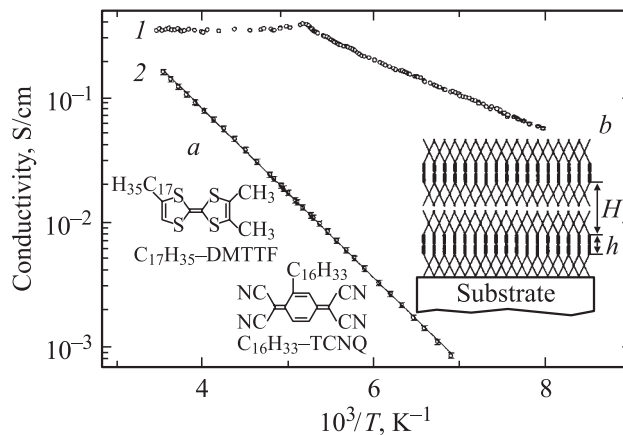


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости ЛБ-пленки, измеренные с помощью акустической методики (1) и двухконтактным способом на постоянном токе (2). Температурная зависимость dc-проводимости аппроксимирована функцией $\sigma \propto \exp(-T_a/T)$, где $T_a \approx 1393$ К. На вставке *a* представлены структурные формулы молекул, образующих пленку. На вставке *b* схематично показано поперечное сечение ЛБ-системы, состоящей из четырех монослоев. Проводящие бислои толщиной $h \approx 10$ Å образованы головными группами -TCNQ и -DMTTF, диэлектрические бислои толщиной $H \approx 25$ Å образованы боковыми группами $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ и $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$.

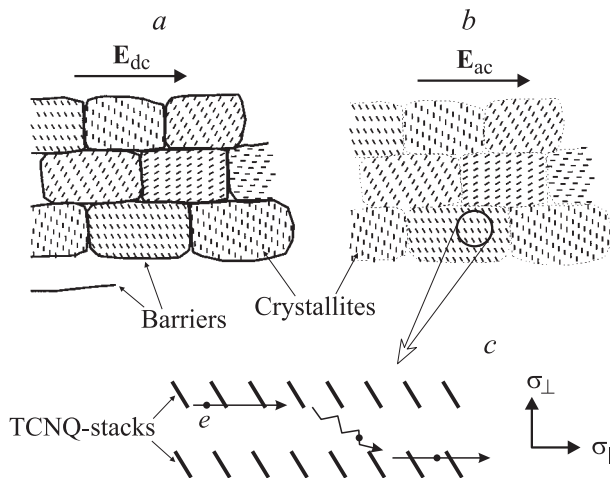


Рис. 3. Двумерная поликристаллическая структура проводящего бислоя. *a* — dc-проводимость (определяется межкристаллитными барьерами). *b* — транспорт в высокочастотном поле акустической волны. За половину периода колебаний поля заряд не успевает накапливаться на границах кристаллитов, вследствие чего отсутствует экранирование внешнего поля объемным зарядом. Влияние межкристаллитных барьеров на проводимость, таким образом, исключается. *c* — транспорт на микроскопическом уровне (схематично). Электроны распространяются вдоль стопок TCNQ, время от времени совершая прыжки на ближайшие аналогичные стопки.

По общему мнению [1], активационный характер dc-проводимости ЛБ-пленки обусловлен ее поликристаллической структурой: пленка состоит из случайно ориентированных двумерных (2D) кристаллитов (рис. 3, *a*),

вследствие чего носители заряда в процессе распространения вынуждены преодолевать межкуристаллитные потенциальные барьеры, высота которых и определяет энергию активации $k_B T_a$. Основной вклад в удельное сопротивление пленки вносят области, примыкающие к границам кристаллитов; изменение электрического потенциала внутри кристаллитов мало по сравнению с его скачком на границах. Поэтому температурная зависимость проводимости на постоянном токе отражает главным образом свойства межкуристаллитных барьеров. Информация об электронном транспорте внутри кристаллитов пленки оказывается замаскированной, и извлечь ее из результатов таких измерений практически невозможно.

Покажем, что в отличие от dc-измерений с помощью акустической методики измеряется величина, тесно связанная с внутрикристаллитной проводимостью. Действительно, как отмечалось выше, затухание ПАВ в ЛЗ, покрытых проводящей ленгмюровской пленкой, определяется омическими потерями, вызываемыми взаимодействием высокочастотного (10^7 – 10^9 Hz) электрического поля акустической волны с носителями заряда в пленке. Неактивационный ход проводимости, наблюдаемый в экспериментах с использованием ПАВ-методики, дает основание предполагать, что на таких высоких частотах заряд не успевает накапливаться на границах кристаллитов, вследствие чего экранирование приложенного электрического поля акустической волны объемным зарядом незначительно. Поэтому транспорт в поле такой частоты нечувствителен к наличию межкуристаллитных барьеров и омические потери полностью определяются механизмом проводимости внутри кристаллитов. Фактически с помощью ПАВ-методики измеряется проводимость $\sigma(\omega, T)$ поликристалла, составленного из случайно ориентированных 2D-кристаллитов с закороченными межкуристаллитными барьерами (рис. 3, *b*). Проводимость $\sigma(\omega, T)$ может быть представлена в виде $\sigma(\omega, T) = \langle \sigma(T) \rangle + \sigma_{ac}(\omega, T)$, где $\langle \sigma(T) \rangle$ — dc-проводимость 2D-поликристалла с закороченными межкуристаллитными барьерами, а $\sigma_{ac}(\omega, T)$ — его ac-проводимость, которая является изотропной величиной. Задача нахождения $\langle \sigma \rangle$ была решена Дыхне [11]: $\langle \sigma \rangle = \sqrt{\sigma_{11} \sigma_{22}}$, где σ_{11} и σ_{22} — главные значения тензора проводимости кристаллита пленки. Как показано далее, на частотах порядка нескольких сотен мегагерц σ_{ac} в несколько раз меньше $\langle \sigma \rangle$. В результате видно, что с помощью акустической методики измеряется именно внутрикристаллитная проводимость, усредненная по всем возможным ориентациям кристаллитов. Поэтому температурные зависимости проводимости, измеряемые в этих экспериментах (набор точек *I* на рис. 2), отражают особенности, присущие электронному транспорту внутри кристаллитов.

Далее мы рассмотрим на микроскопическом уровне структуру пленки, механизм переноса заряда внутри кристаллитов и описывающие его теоретические модели. Это позволит выбрать конкретные выражения для

σ_{11} , σ_{22} и σ_{ac} , которые мы в свою очередь используем для аппроксимации экспериментальных данных функцией $\sigma(2\pi f_0, T) = \sqrt{\sigma_{11}(T)\sigma_{22}(T) + \sigma_{ac}(2\pi f_0, T)}$ и нахождения величин, характеризующих электронный транспорт в пленках.

2.1. Структура пленок и модель электронного транспорта в них. На вставке *b* к рис. 2 схематично показано поперечное сечение ЛБ-структуры, состоящей из четырех монослоев, образованных молекулами КПЗ (см. вставку *a* на рис. 2). Толщины диэлектрических ($H \approx 25$ Å) и проводящих ($h \approx 10$ Å) бислоев определены в [12] на базе малоугловых рентгенодифракционных измерений. Структура проводящего слоя в общих чертах описана в работе [13] (рис. 4, *a*). На основании этих данных на рис. 4, *b* показана детальная структура проводящего бислоя. Видно, что головные группы –DMTTF и –TCNQ в пленке собраны в отдельные стопки (цепочки) (аналогично упаковке молекул в объемных кристаллах TTF–TCNQ), однако расстояние между ближайшими стопками DMTTF и TCNQ в слое составляет $a^{LB} \approx 7.65$ Å, а период решетки вдоль цепочек TCNQ $b^{LB} \approx 4.76$ Å, в то время как аналогичные рас-

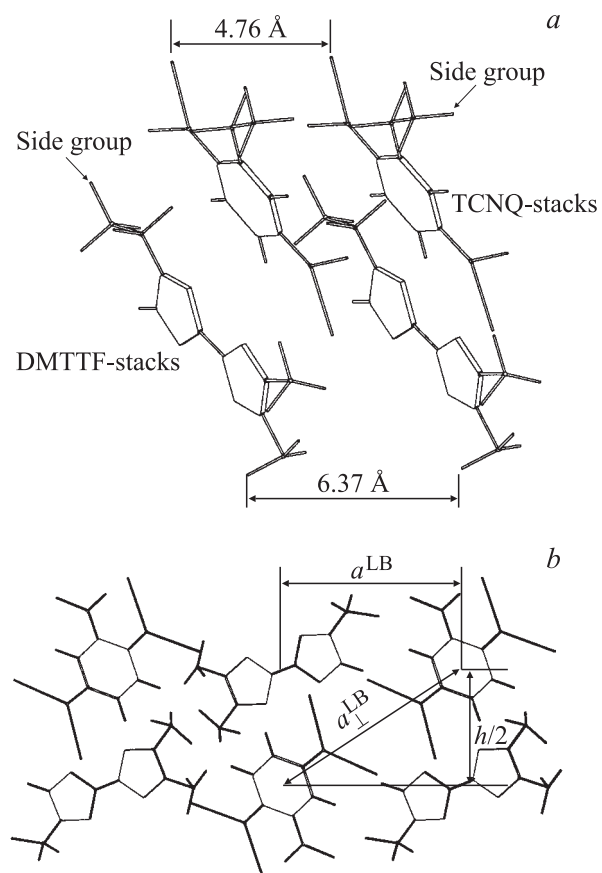


Рис. 4. *a*) Схема структуры проводящего монослоя (по данным работы [13]). Для простоты у всех молекул показаны лишь первые два звена –CH₂– боковых групп (–C_nH_{2n+1}, $n = 16, 17$). *b*) Структура проводящего бислоя. Оси стопок TCNQ и DMTTF направлены перпендикулярно плоскости рисунка. $a^{LB} \approx 7.65$ Å [13], $h/2 \approx 5$ Å, $a_{\perp}^{LB} = \sqrt{(h/2)^2 + (a^{LB})^2} \approx 9.2$ Å.

стояния в кристаллах TTF–TCNQ равны $a^{\text{cryst}}/2 \approx 6.8 \text{ \AA}$ и $b^{\text{cryst}} \approx 3.8 \text{ \AA}$ [14]. Распространение носителей заряда в бислое происходит главным образом вдоль стопок DMТTF и TCNQ, подобно тому как это имеет место в объемных кристаллах; время от времени реализуется перескок носителей между ближайшими аналогичными цепочками. Иными словами, рассматриваемая система квазиодномерна. Отрицательный знак коэффициента Холла в наших пленках, обнаруженный в работе [15], указывает на то, что, как и в кристаллах, в пленках реализуется электронный тип проводимости, и заряд распространяется главным образом вдоль акцепторных стопок TCNQ. В связи с этим заметим, что расстояние между ближайшими цепочками TCNQ в бислое составляет $a_{\perp}^{\text{LB}} = \sqrt{(h/2)^2 + (a^{\text{LB}})^2} \approx 9.2 \text{ \AA}$ (рис. 4, *b*), что практически совпадает с расстоянием между ближайшими стопками TCNQ в объемных кристаллах [14] $a_{\perp}^{\text{cryst}} = c^{\text{cryst}}/2 \approx 9.1 \text{ \AA}$.

Как отмечалось выше, dc-проводимость внутри 2D-кристаллита характеризуется 2×2 тензором σ_{ij} . Одна из главных осей этого тензора параллельна стопкам TCNQ, другая ось ортогональна им (рис. 3, *c*). В системе координат, оси которой направлены вдоль главных осей тензора проводимости, $\sigma_{ij} = \sigma_{ik}\delta_{kj}$, где δ_{kj} — единичный тензор, а $\sigma_{11} = \sigma_{\parallel}$ и $\sigma_{22} = \sigma_{\perp}$ — проводимости вдоль стопок TCNQ (продольная проводимость) и в перпендикулярном им направлении (поперечная проводимость) соответственно. Наличие примесей и дефектов в цепочках TCNQ, по которым происходит распространение заряда, приводит к рассеянию электронных волн, интенсивность которого характеризуется временем электрон-примесного рассеяния τ . Квантовая интерференция рассеянных электронных волн приводит к локализации электронных состояний, изменению характера проводимости и уменьшению ее величины. Взаимодействие между отдельными цепочками TCNQ, характеризуемое межцепочечным резонансным интегралом t_{\perp} , напротив, способствует делокализации. Наличие этих двух противоположных тенденций приводит к тому, что в зависимости от соотношения между величинами t_{\perp} и \hbar/τ квазиодномерная система с беспорядком может находиться как в металлическом, так и в диэлектрическом состоянии. Отметим, что неупругое рассеяние электронов фононами с достаточно большой дисперсией энергии (интенсивность этого процесса характеризуется временем электрон-фононного рассеяния τ_{in}) также ослабляет эффекты локализации (см. [16]), а при $\tau_{\text{in}} \ll \tau$, как показано там же, происходит ее полное подавление. В работе [17] было обнаружено, что при $t_{\perp}\tau/\hbar = 0.3$ рассматриваемая квазиодномерная система с беспорядком испытывает переход металл–диэлектрик, причем при $t_{\perp} < 0.3\hbar/\tau$ система находится в диэлектрическом состоянии, а при $t_{\perp} > 0.3\hbar/\tau$ — в металлическом. Анализ частотных и температурных зависимостей проводимости данной системы при различных соотношениях между t_{\perp} и \hbar/τ проведен в [18], где были рассмотрены случаи $t_{\perp} \cong t_c = 0.3\hbar/\tau$ (система вблизи упомянутого перехода металл–диэлектрик) и $t_{\perp} \ll t_c$ (система со

слабым поперечным перекрытием вдали от перехода). Далее мы используем выражения для $\sigma_{\parallel}(T)$, $\sigma_{\perp}(T)$ и $\sigma_{\text{ac}}(\omega, T)$, полученные в этой работе, для аппроксимации измеренной температурной зависимости проводимости функцией $\sigma(2\pi f_0, T) = \sqrt{\sigma_{\parallel}(T)\sigma_{\perp}(T)} + \sigma_{\text{ac}}(2\pi f_0, T)$ с целью определения параметров, характеризующих электронный транспорт внутри кристаллитов.

Исходя из вида экспериментальной зависимости (набор точек 1 на рис. 2) наши пленки следует отнести к системам со слабым межцепочечным перекрытием ($t_{\perp} \ll t_c$), в которых в соответствии с [18] наблюдается неметаллический ход проводимости в температурном интервале, определяемом неравенством $\tau < \tau_{\text{in}}(T)$. В этом интервале на температурной зависимости проводимости можно выделить три характерные области (см. рис. 2 в [18]), режим проводимости внутри которых далее будем нумеровать римскими цифрами (I–III).

При $T_1 < T < T_0$ (режим I) поперечная проводимость описывается соотношением моттовского типа²

$$\sigma_{\perp} = 2e^2 g(\epsilon_F) a_{\perp}^2 v_{\text{ph}} (t_{\perp} \tau / \hbar)^2 \exp[-2(2T_0/(Tz))^{1/2}], \quad (1)$$

а продольная подчиняется активационному закону

$$\sigma_{\parallel} = 2e^2 g(\epsilon_F) v_{\text{ph}} \xi_{\parallel}^2 / (2\sqrt{\pi}) \sqrt{T_0/(2T)} \exp[-T_0/(2T)], \quad (2)$$

где $T_0 = \pi\hbar/(4k_{\text{B}}\tau)$, e — заряд электрона, $g(\epsilon_F) = 1/(\pi\hbar v_{\text{F}} a_{\perp}^2)$ — плотность состояний на уровне Ферми в расчете на один спин, v_{F} — скорость Ферми, a_{\perp} — расстояние между ближайшими цепочками, $T_1 = 3T_0/(4\kappa)$, $\kappa = \ln[4k_{\text{B}}T_0/(\pi t_{\perp})]$, z — число ближайших цепочек (в рассматриваемом нами двумерном случае $z = 2$; рис. 4, *b*), $\xi_{\parallel} = 4v_{\text{F}}\tau$, $v_{\text{ph}} = \tau_{\text{in}}^{-1}$.

В интервале $T_2 < T < T_1$, где $T_2 = T_0/(2\kappa^2)$ (режим II), поперечная проводимость по-прежнему описывается уравнением (1), а продольная определяется соотношениями³ (68)–(71) работы [18]. Наконец, при $T \ll T_2$ (режим III) температурные зависимости продольной и поперечной проводимости задаются выражениями⁴ (77)–(80) из [18]. Как показано в [18], σ_{ac} проявляется начиная с частот $\omega \geq \omega_1 = v_{\text{ph}} \exp[-3T_0/(2T)]$: $\sigma_{\text{ac}}(\omega, T) = 0$ при $\omega < \omega_1$ и $\sigma_{\text{ac}}(\omega, T) \propto \omega^{s(\omega, T)}$ при $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2 = v_{\text{ph}} \exp[-2(2T_0/T)^{1/2}]$, причем показатель $s(\omega, T) \rightarrow 1$ при $\omega \rightarrow \omega_2$. На более высоких частотах ($\omega > \omega_2$) ас-проводимость должна вычисляться в рамках парного приближения, поэтому $\sigma_{\text{ac}}(\omega, T) = \sigma_p(\omega, T)$, где

$$\sigma_p = \frac{(4v_{\text{F}}\tau)^3 e^2 N(\epsilon_F)^2}{96} a_{\perp}^2 k_{\text{B}} T \omega \ln^2(v_{\text{ph}}/\omega), \quad (3)$$

в соответствии с [19], $N(\epsilon_F) = 2g(\epsilon_F)$. Выражения, описывающие частотную зависимость проводимости в различных диапазонах ω , непрерывно переходят друг в

² Уравнения (48) и (63) в [18], описывающие σ_{\parallel} и σ_{\perp} при $T_1 < T < T_0$, содержат опечатки и поэтому несколько отличаются от формул (1) и (2) нашей работы.

³ В формуле (68) в [18] стоит неверный знак в показателе экспоненты.

⁴ В соотношениях (77)–(79) работы [18] вместо T_2 должно быть T_0 .

друга. Далее мы выясним, какой из режимов dc- и ac-проводимости наиболее адекватно описывает наши экспериментальные данные при $T < T_{MD}$.

2.2. Определение $g(\varepsilon_F)$, t_{\perp} и вида зависимости $\nu_{ph}(T)$. Приведенные соотношения для $\sigma_{\parallel}(T)$, $\sigma_{\perp}(T)$ и $\sigma_{ac}(\omega, T)$ зависят, как видно, от четырех параметров: ν_{ph} , T_0 , $g(\varepsilon_F)$, t_{\perp} . Плотность состояний $g(\varepsilon_F)$ и межцепочечный резонансный интеграл t_{\perp} могут быть оценены исходя из структурных данных, представленных на рис. 4. В свою очередь, аппроксимация измеренных температурных зависимостей (набор точек I на рис. 2) функцией $\sigma(2\pi f_0, T)$ позволит определить ν_{ph} и T_0 и тем самым найти времена электрон-фононного и электрон-примесного рассеяния, что в сочетании со значением $g(\varepsilon_F)$ позволит установить длины свободного пробега и локализации в пленках. Межцепочечный резонансный интеграл t_{\perp} определяет интенсивность туннелирования электронов между соседними цепочками TCNQ и экспоненциально убывает с ростом межцепочечного расстояния a_{\perp} . Выше мы отмечали, что это расстояние в бислое пленки a_{\perp}^{LB} практически совпадает с расстоянием между цепочками TCNQ в кристаллах a_{\perp}^{cryst} , поэтому и величина t_{\perp}^{LB} в пленках должна совпадать с t_{\perp}^{cryst} . Последняя величина известна и приведена в обзоре [20]: $t_{\perp}^{cryst} \approx 5 \text{ meV}$. Такое значение t_{\perp}^{cryst} подтверждается современными квантово-химическими расчетами по методу Хартри–Фока [21,22]. Таким образом, $t_{\perp}^{LB} \approx 5 \text{ meV}$.

Исходя из параметров структуры бислоя, приведенной на рис. 4, может быть установлено значение ν_F в пленке и тем самым определено значение $g(\varepsilon_F)$. Действительно, поскольку $\nu_F \propto bt_{\parallel}$ (t_{\parallel} — внутрицепочечный резонансный интеграл, b — трансляционное расстояние вдоль цепочки), $\nu_F^{cryst}/\nu_F^{LB} = b^{cryst}t_{\parallel}^{cryst}/(b^{LB}t_{\parallel}^{LB})$. Величина t_{\parallel}^{cryst} известна [20] ($t_{\parallel}^{cryst} = 135 \text{ meV}$), значения b^{cryst} и b^{LB} приведены выше, поэтому необходимо рассчитать лишь t_{\parallel}^{LB} . Подобно t_{\perp} величина t_{\parallel} также экспоненциально уменьшается с ростом расстояния u между соседними молекулами TCNQ в стопке и может быть представлена в виде $t_{\parallel} = Au \exp(-u/r_0)$ (см. [19]). Константы A и r_0 определяются из условий $t_{\parallel}|_{u=u^{cryst}} = t_{\parallel}^{cryst}$ и $\partial t_{\parallel}/\partial u|_{u=u^{cryst}} = -0.20 \text{ eV/\AA}$ [23] (здесь $u^{cryst} = b^{cryst} \cos \theta = 3.17 \text{ \AA}$ [14], где θ — угол между осью стопки и нормалью к плоскости молекулы TCNQ). Предполагая, что θ в наших пленках имеет ту же величину, что и θ в кристаллах TTF–TCNQ, получаем $u^{LB} = b^{LB} \cos \theta = 3.95 \text{ \AA}$. После простых вычислений приходим к соотношению $t_{\parallel}^{cryst}/t_{\parallel}^{LB} \approx 3.18$, поэтому $t_{\parallel}^{LB} \approx 42.5 \text{ meV}$, а $\nu_F^{cryst}/\nu_F^{LB} \approx 2.55$. Значение скорости Ферми в кристаллах TTF–TCNQ приведено в работе [23]: $\nu_F^{cryst} \approx 1.2 \cdot 10^7 \text{ cm/s}$, поэтому $\nu_F^{LB} \approx 4.7 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$. Принимая во внимание, что $a_{\perp}^{LB} \approx a_{\perp}^{cryst}$, для отношения плотностей состояний на уровне Ферми в пленке и кристаллах получим $g^{LB}(\varepsilon_F)/g^{cryst}(\varepsilon_F) \approx \nu_F^{cryst}/\nu_F^{LB} \approx 2.55$. Величина $g^{cryst}(\varepsilon_F)$

приведена в [24]: $g^{cryst}(\varepsilon_F) \approx 4.7 \cdot 10^{21} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$, поэтому $g^{LB}(\varepsilon_F) \approx 1.2 \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Как указывалось в работах [16,18], зависимость $\nu_{ph}(T) = \tau_{in}^{-1}(T)$ имеет различный вид в температурных интервалах выше дебаевской температуры Θ_D рассматриваемой системы и ниже ее. При $T > \Theta_D$ $\tau_{in}^{-1} \propto T$, а при $T < \Theta_D$ $\tau_{in}^{-1} \propto T^3$. Температура Дебая кристаллов DMTF–TCNQ определена в [25]: $\Theta_D^{cryst} \approx 85 \text{ K}$. Покажем, что в ЛБ-пленках по крайней мере $\Theta_D^{LB} \leq \Theta_D^{cryst}$. Действительно, выше мы отмечали, что расстояние между соседними цепочками DMTF и TCNQ в пленке, а также дистанция между ближайшими молекулами в цепочке больше соответствующих расстояний в кристаллах. Вследствие этого сила связей между отдельными молекулами в цепочке, а также между самими цепочками в монослое меньше, чем силы аналогичных взаимодействий в кристаллах. Более того, наличие диэлектрических слоев (см. вставку b на рис. 2), образованных углеводородными боковыми группами ($-C_nH_{2n+1}$, $n = 16, 17$), ослабляет взаимодействие между отдельными проводящими бислоями пленки. В результате ЛБ-структуры оказываются более „мягкими“ системами, чем кристаллы, и поэтому $\Theta_D^{LB} \leq \Theta_D^{cryst}$. Следовательно, во всем рассматриваемом температурном интервале $125 < T < 300 \text{ K}$ мы должны полагать $\nu_{ph} = \tau_{in}^{-1} \propto T$.

В работе [26] для количественного описания температурной зависимости τ_{in}^{-1} в кристаллах TTF–TCNQ было предложено использовать соотношение Хопфилда $\tau_{in}^{-1}(T) = 2\pi k_B T \lambda / \hbar$, где λ — безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия (согласно [27], в TTF–TCNQ $\lambda \approx 0.23$). При аппроксимации наших экспериментальных результатов зависимостью $\sigma(2\pi f_0, T)$ также будем считать $\nu_{ph}(T) = 2\pi k_B T \lambda / \hbar$. Поскольку величина электрон-фононного взаимодействия в исследуемых нами ЛБ-пленках неизвестна, положим параметр λ свободным и подлежащим определению в результате подгоночной процедуры.

Наконец, величина T_0 , фигурирующая в уравнениях (1) и (2) и связанная со временем электрон-примесного рассеяния, также будет считаться свободным параметром, определяемым в результате аппроксимации.

2.3. Аппроксимация экспериментальных данных при $T < T_{MD}$. Прежде чем приступить к обработке экспериментальных данных, сделаем одно замечание относительно второго слагаемого в $\sigma(2\pi f_0, T) = \sqrt{\sigma_{\parallel}(T)\sigma_{\perp}(T)} + \sigma_{ac}(2\pi f_0, T)$. Как видно из (3), $\sigma_{ac}(2\pi f_0, T)$ убывает с понижением температуры приблизительно по линейному закону, в то время как измеренная проводимость (зависимость I на рис. 2) в интервале $T < T_{MD}$ спадает с температурой скорее экспоненциально. Отсюда можно сделать вывод, что в исследованном интервале температур и при заданной частоте $f_0 = 355.6 \text{ MHz}$ ac-вклад в проводимость намного меньше dc-вклада. Поэтому вместо $\sigma(2\pi f_0, T)$ уместно использовать в качестве подгоночной функции просто $\sqrt{\sigma_{\parallel}(T)\sigma_{\perp}(T)}$. После определения T_0 и λ можем вычислить $\sigma_{ac}(2\pi f_0, T)$ и проверить обоснованность пренебрежения этим слагаемым в $\sigma(2\pi f_0, T)$.

Полагая $t_{\perp} = 5 \text{ meV}$, $g(\varepsilon_F) = 1.2 \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ и варьируя T_0 и λ , мы аппроксимировали⁵ экспериментальные данные (набор точек 1 на рис. 2, $T < T_{\text{MD}}$) зависимостью $\sqrt{\sigma_{\perp}(T)\sigma_{\parallel}(T)}$, компоненты которой определяются соотношениями (1) и (2) соответственно. В результате найдено, что $T_0 = 1344 \pm 4 \text{ K}$, а $\lambda = 0.26 \pm 0.01$. Как указывалось выше, выражения для $\sigma_{\perp}(T)$ и $\sigma_{\parallel}(T)$ в режиме I справедливы в температурном интервале $T_1 < T < T_0$, однако полученное значение T_0 приводит к $T_1 = 298 \text{ K} > T_{\text{MD}}$. Отсюда видно, что соотношения (1) и (2) не могут быть использованы для описания наших результатов при $T < T_{\text{MD}}$.

Выражения для продольной и поперечной проводимости в режиме III также неприменимы для объяснения наших данных. Действительно, эти выражения справедливы в области $T \ll T_2$. Поэтому для того чтобы с их помощью описывать экспериментальную ситуацию во всем диапазоне $T < T_{\text{MD}}$, должно по крайней мере выполняться условие $T_2 > T_{\text{MD}}$. При $T_{\text{MD}} = 193.5 \text{ K}$ последнее неравенство приводит к $T_0 > 12\,500 \text{ K}$. Однако расчет по формулам (77)–(80) работы [18] при такой высокой T_0 и разумных значениях λ ($\lambda < 3$, см. [28]) дает значения проводимости на восемь порядков меньше, чем наблюдаемые.

Адекватно наши экспериментальные данные могут быть описаны с помощью выражений для проводимостей, реализующихся в режиме II. Аппроксимируя данные рис. 2 (набор точек 1, $T < T_{\text{MD}}$) зависимостью $\sqrt{\sigma_{\perp}(T)\sigma_{\parallel}(T)}$, где σ_{\perp} описывается соотношением (1), а σ_{\parallel} — соотношениями (68)–(71) работы [18], получаем $T_0 = 1317 \pm 6 \text{ K}$, $\lambda = 0.11 \pm 0.01$.⁶ Результат аппроксимации показан на рис. 5 линией 3. Расчет температур T_1 и T_2 , определяющих границы применимости формул режима II, по найденной T_0 дает $T_1 = 294 \text{ K}$ и $T_2 = 58 \text{ K}$. Видно, что рассматриваемый нами температурный интервал $125 \text{ K} < T < T_{\text{MD}}$ лежит внутри допустимых границ.

Теперь, располагая значениями T_0 и λ , вернемся к вопросу о величине $\sigma_{\text{ac}}(2\pi f_0, T)$. Кривая 4 на рис. 5 показывает зависимость $\sigma_p(2\pi f_0, T)$, вычисленную по формуле (3) с использованием полученных значений T_0 и λ . Сравнивая $2\pi f_0$ с введенными выше ω_1 и ω_2 , получаем, что при $T < 141 \text{ K}$ $\sigma_{\text{ac}}(2\pi f_0, T) = \sigma_p(2\pi f_0, T)$ (рис. 5). При температурах $T > 217 \text{ K}$ $\sigma_{\text{ac}}(2\pi f_0, T) = 0$; интервал $141 < T < 217 \text{ K}$ отвечает переходной области, в которой σ_{ac} монотонно возрастает от 0 до σ_p . Поэтому в интервале $141 < T < 300 \text{ K}$ кривая 4 на рис. 5 представляет собой оценку сверху для величины $\sigma_{\text{ac}}(2\pi f_0, T)$.

⁵ Аппроксимация производилась с использованием нелинейного метода наименьших квадратов Левенберга–Маркара (Levenberg–Marquardt), реализованного в пакете для численной обработки и визуализации данных Origin. Получаемые при этом финальные значения параметров T_0 и λ нечувствительны к выбору их начальных значений.

⁶ Сравнительно недавно появились расчеты зонной структуры кристаллов TTF–TCNQ с использованием одной из модификаций метода псевдопотенциала [29], которые дают для t_{\perp} значения, в среднем в 3 раза превышающие общепринятое ($t_{\perp} = 5 \text{ meV}$ [20]). Аппроксимация наших данных при $t_{\perp} = 15 \text{ meV}$ и $g(\varepsilon_F) = 1.2 \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ приводит к $T_0 = 1609 \pm 7 \text{ K}$, $\lambda = 0.11 \pm 0.01$.

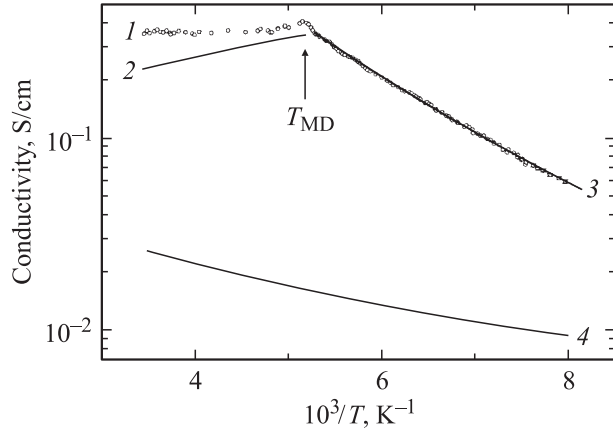


Рис. 5. Температурные зависимости проводимости, полученные с помощью различных аппроксимаций. Точки 1 — экспериментальные данные, определенные с помощью акустической методики (рис. 2). Кривая 2 — температурная зависимость проводимости вида $\sigma \propto T^{-1}$, ожидаемая в соответствии с предсказаниями работы [18] в диапазоне $T > T_{\text{MD}}$. Кривая 3 представляет наилучшее приближение экспериментальных результатов при $T < T_{\text{MD}}$ зависимостью $\sqrt{\sigma_{\parallel}(T)\sigma_{\perp}(T)}$, где $\sigma_{\parallel}(T)$ и $\sigma_{\perp}(T)$ — продольная и поперечная проводимости, реализующиеся в режиме II. Наилучшая аппроксимация экспериментальных точек достигается при $T_0 = 1317 \pm 6 \text{ K}$ и $\lambda = 0.11 \pm 0.01$. Кривая 4 — температурная зависимость $\sigma_p(2\pi f_0, T)$, рассчитанная по формуле (3) с использованием полученных значений T_0 и λ . $f_0 = 355.6 \text{ MHz}$.

Видно, что во всем исследованном нами температурном интервале ас-компонента проводимости много меньше dc-составляющей: $\sigma_{\text{ac}}(2\pi f_0, T) \ll \langle \sigma(T) \rangle$, что подтверждает правильность сделанного выше предположения о возможности пренебрежения вкладом $\sigma_{\text{ac}}(2\pi f_0, T)$ в $\sigma(2\pi f_0, T)$.

По найденному значению T_0 мы определили время электрон-примесного рассеяния $\tau = \pi\hbar/(4k_B T_0) \approx 4.6 \cdot 10^{-15} \text{ s}$, используя которое вместе с полученным выше значением v_F^{LB} можно вычислить длину свободного пробега $l = v_F^{\text{LB}}\tau$ и длину локализации в пленке $l_{\text{loc}} = 4l$ [16]: $l \approx 0.45b^{\text{LB}}$, $l_{\text{loc}} = 4v_F^{\text{LB}}\tau \approx 8.6 \text{ \AA}$. Видно, что l_{loc} не превышает двух постоянных решетки вдоль цепочек TCNQ.

Сравним полученные значения τ и l с аналогичными параметрами других квазиодномерных систем с беспорядком, в которых также существуют эффекты электронной локализации. Наиболее известными примерами таких систем являются проводящие полимеры и структурно разупорядоченные 1:2 комплексы хинолина (Qn) и акридиния (Ad) с TCNQ, Qn(TCNQ)₂ и Ad(TCNQ)₂ соответственно. В работе [30] было установлено, что в полипирроле (PPy), допированном гексафторфосфатом (PF₆), τ и l составляют $5.5 \cdot 10^{-16} \text{ s}$ и $0.85a$ соответственно (a — длина структурной единицы полимера). Аналогичные параметры Qn(TCNQ)₂ по данным работы [31] составляют $1.3 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ и $2.5b$ соответственно (b — период решетки вдоль стопок TCNQ). Видно,

что по степени электронной локализации изученные нами ЛБ-пленки занимают промежуточное положение между проводящими полимерами и солями TCNQ с асимметричными катионами.

В литературе о степени электронной локализации принято судить из сопоставления величин k_{Fl} с единицей (k_F — волновой вектор Ферми). Если $k_{Fl} \leq 1$, то говорят о сильной (андерсоновской) локализации, в противоположном случае $k_{Fl} \gg 1$ — о слабой. В рассматриваемых нами пленках $k_{Fl} = \pi\rho l/b^{LB}$, где ρ — степень переноса заряда с донора на акцептор. Предполагая, что в исследуемых нами пленках величина ρ такая же, как и в объемных кристаллах TTF–TCNQ ($\rho \approx 0.6$ [20]), получим $k_{Fl} \approx 0.85$, что указывает на сильную электронную локализацию в них.

Как отмечалось в начале работы, наивысшее значение проводимости среди ЛБ-пленок КПЗ наблюдается в настоящее время в системах на основе смесей BEDO–TTF с жирными кислотами. Недавно в пленках, приготовленных из смеси BEDO–TTF со стеариновой кислотой (SA), было обнаружено отрицательное магнетосопротивление [32], объясненное авторами этой работы эффектами слабой электронной локализации. В связи с этим отметим, что локализация в наших пленках существенно более сильная, чем в пленках BEDO–TTF + SA, проводимость которых демонстрирует металлический ход вплоть до 120 К и слабо логарифмически убывает с понижением температуры в интервале $15 < T < 12$ К. Этот факт объясняется сильным взаимодействием между цепочками молекул BEDO–TTF в проводящих бислоях таких пленок, что приводит к формированию квазидвумерной электронной системы. Иными словами, носители заряда в пленках, изученных в [32], распространяются вдоль проводящих плоскостей, а не вдоль квазиодномерных цепочек, как это имеет место в нашем случае. Как известно, при одинаковой концентрации дефектов локализационные эффекты в квазиодномерной системе выражены гораздо сильнее, чем в квазидвумерной. Таким образом, температурная зависимость внутрикристаллитной проводимости исследованных нами пленок при $T < T_{MD}$ согласуется с моделью локализации электронных состояний в квазиодномерной системе с беспорядком, предложенной в [18]. Аппроксимация экспериментальных данных соотношениями из этой работы приводит к разумным значениям времен электрон-фононного и электрон-примесного рассеяния, а также длин свободного пробега и локализации.

2.4. Металлическая проводимость в области $T > T_{MD}$. Рассмотрим теперь интервал температур $T > T_{MD}$, в котором наблюдается металлический ход проводимости с температурой ($\partial\sigma/\partial T < 0$). В рамках изложенных выше представлений об электронной локализации смена характера проводимости при $T > T_{MD}$ объясняется подавлением квантовой интерференции рассеянных электронных волн неупругим электрон-фононным взаимодействием, которое становится существенным при достаточно высоких температурах, когда реализуется соотношение $\tau_{in} \ll \tau$. В этом

случае продольная и поперечная проводимости задаются уравнениями (28) работы [18], в соответствии с которыми их температурный ход всецело определяется скоростью неупругой релаксации $\tau_{in}^{-1}(T)$, что отражает особенности фононной подсистемы квазиодномерных материалов. Как отмечалось выше, в области высоких температур ($T > \Theta_D$) $\tau_{in}^{-1} \propto T$, поэтому в соответствии с [18] в интервале $T > T_{MD}$ следует ожидать $\sigma_{\perp}(T)$, $\sigma_{\parallel}(T) \propto T^{-1}$. По такому же закону должна изменяться и измеряемая нами проводимость $\langle\sigma(T)\rangle$: $\langle\sigma(T)\rangle = \sqrt{\sigma_{\perp}(T)\sigma_{\parallel}(T)} \propto T^{-1}$. Однако, как видно из рис. 5, экспериментально наблюдается гораздо более слабый температурный ход. Данное расхождение может быть связано с крайней упрощенностью схемы, использованной нами для описания зависимости $\tau_{in}^{-1}(T)$. Действительно, свойства фононной подсистемы органических материалов пониженной размерности во многом специфичны; при высоких температурах необходимо учитывать наряду с решеточными фононами и внутримолекулярные возбуждения. В работе [33] была предпринята попытка описать температурную зависимость τ_{in}^{-1} в таких системах, но рассмотрение было ограничено случаем низких температур ($T \ll \Theta_D$). При высоких температурах происходит возбуждение большого числа фононных мод, и картина становится чрезвычайно запутанной и сложной. Поэтому использование для описания $\tau_{in}^{-1}(T)$ соотношения Хопфилда, оправданное при не слишком высоких температурах, превышающих дебаевскую, может оказаться слишком грубым приближением в области $T > 200$ К. Ситуация усугубляется еще и тем, что при достаточно высоких температурах уже сами возбужденные тепловым образом фононы вносят вклад в случайный потенциал [31], что приводит к дополнительной локализации электронов.

В связи с этим заметим, что в упоминавшихся выше кристаллах солей $Qn(TCNQ)_2$ со слабым структурным беспорядком, вызванным хаотической ориентацией несимметричных катионов Qn , также наблюдается изменение характера проводимости с полупроводникового ($\partial\sigma/\partial T > 0$) на металлический при 240 К, обусловленное подавлением локализации неупругим электрон-фононным рассеянием. Объяснение механизмов электронного переноса и локализации в этом соединении аналогично изложенному выше для случая пленок, однако и в этих кристаллах наблюдается отступление от закона $\sigma \propto T^{-1}$; согласно [7], при $T > 240$ К $\sigma \propto T^{-n}$, где $n = 1.5-2$.

Однако наиболее серьезное расхождение между предсказаниями работы [18] и экспериментом, свидетельствующее о грубости использованного приближения для $\tau_{in}^{-1}(T)$ при высоких температурах, обнаруживается при оценке температуры максимума проводимости T_{MD}^* . В рамках представлений, изложенных в [18], T_{MD}^* может быть оценена из условия, что при этой температуре время неупругого электрон-фононного рассеяния становится равным времени электрон-примесного рассеяния, т.е. $\tau = (2\pi k_B T_{MD}^* \lambda / \hbar)^{-1}$. Отсюда получаем

$T_{MD}^* = \hbar / (2\pi k_B \lambda \tau) = 2426$ К, что на порядок превосходит экспериментальное значение T_{MD} . Аналогичные оценки для $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$ приводят⁷ к $T_{MD}^* = 406$ К, что также отличается от экспериментально наблюдаемой температуры максимума проводимости (240 К), хотя в данном случае расхождение не так велико, как в случае пленок.

Проблемы, возникающие при использовании соотношения Хопфилда для описания $\tau_{in}^{-1}(T)$ в области высоких температур, отмечались давно. Например, в [26] было установлено, что для получения экспериментально наблюдаемых значений τ_{in}^{-1} в кристаллах TTF-TCNQ при комнатной температуре λ в формуле Хопфилда должна составлять около 1.3.⁸ Однако, как отмечается в обзоре [20], такая большая величина λ примерно на порядок превосходит значение, необходимое для корректного описания всего спектра магнитных и структурных свойств этих кристаллов. По причинам, упомянутым выше, задача установления вида $\tau_{in}^{-1}(T)$ в квазиодномерных органических материалах при высоких температурах пока не решена, и это обстоятельство затрудняет сопоставление результатов работы [18] с экспериментальными данными при $T > T_{MD}$. В то же время, как показано выше, в интервале температур $\Theta_D < T < 200$ К использование соотношения Хопфилда вполне оправдано и приводит к разумным значениям λ в пленках.

Итак, в настоящей работе мы представили результаты исследования температурной зависимости внутрикристаллитной проводимости ЛБ-пленок состава $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-TCNQ})_{0.4}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-DMTTF})_{0.6}$, проведенного с помощью акустической методики, предложенной нами ранее в [9]. Обнаружено, что при $T_{MD} = 193.5$ К на температурной зависимости проводимости имеется особенность: выше T_{MD} проводимость пленок носит металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а ниже этой температуры подчиняется закону $\sigma(T) = \sigma_0(T) \times \exp[-(8T_0/(Tz))^{1/2}]$, где $\sigma_0(T)$ — функция, изменяющаяся медленнее, чем экспоненциальный множитель. Мы считаем, что неметаллический характер проводимости при $T < T_{MD}$ связан с локализацией электронных состояний в изученной нами квазиодномерной системе и вызван наличием примесей, дефектов и искажений в линейных проводящих цепочках молекул TCNQ, по которым происходит распространение заряда. При этом наблюдаемое изменение проводимости с температурой качественно и количественно согласуется с моделью локализации в квазиодномерной системе со слабым беспорядком, предложенной в [18]. Аппроксимация экспериментальных результатов теоретическими зависимостями из этой работы позволила установить времена электрон-фононного ($\tau_{in}(193.5 \text{ К}) = 6 \cdot 10^{-14}$ с)

⁷ При проведении расчета T_{MD}^* мы предполагали, что величина константы электрон-фононного взаимодействия в $\text{Qn}(\text{TCNQ})_2$ λ такая же, как и в кристаллах TTF-TCNQ: $\lambda \approx 0.23$ [27].

⁸ Заметим, что расчет T_{MD}^* в пленках при $\lambda = 1.3$ дает $T_{MD}^* = 205$ К, что близко к экспериментальному значению $T_{MD} = 193.5$ К.

и электрон-примесного рассеяния ($\tau = 4.6 \cdot 10^{-15}$ с). Исходя из параметров структуры проводящего слоя были оценены плотность на уровне Ферми ($g^{LB}(\epsilon_F) \approx 1.2 \cdot 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$) и скорость Ферми в исследованных пленках ($v_F^{LB} \approx 4.7 \cdot 10^6 \text{ cm/s}$), что позволило определить длину свободного пробега l и длину локализации в них $l_{loc} = 4l = 4v_F^{LB}\tau \approx 8.6 \text{ \AA}$. Наши оценки показывают, что в пленках реализуется режим сильной (андерсоновской) локализации, $k_F l \leq 1$.

Металлический ход проводимости с температурой при $T > T_{MD}$ вызван подавлением локализационных эффектов неупругим электрон-фононным рассеянием электронов, которое становится существенным при высоких температурах, когда $\tau_{in} \ll \tau$. Наблюдаемая при этом зависимость проводимости пленок от температуры отличается от предсказываемой в [18]. Более того, оценки T_{MD} , получаемые на основании этой работы, дают величины, на порядок превышающие экспериментальные значения. По нашему мнению, данные расхождения объясняются несовершенством существующего приближения для $\tau_{in}^{-1}(T)$, которое становится особенно заметным при высоких температурах. В заключение отметим, что определение вида $\tau_{in}^{-1}(T)$ в квазиодномерных органических материалах при высоких температурах остается нерешенной задачей на протяжении вот уже тридцати лет [20,26].

Список литературы

- [1] P. Delhaés, V.M. Yartsev. In: Spectroscopy of New Materials / Ed. R.J.H. Clark, R.E. Hester. Wiley, Chichester (1993). V. 22. P. 199.
- [2] С.Н. Иванов, Л.А. Галчѐнков, Ф.Я. Надь. РЭ **38**, 12, 2249 (1993).
- [3] T. Nakamura, G. Yunome, R. Azumi, M. Tanaka, H. Tachibana, M. Matsumoto, S. Horiuchi, H. Yamochi, G. Saito. J. Phys. Chem. **98**, 7, 1882 (1994).
- [4] H. Ohnuki, T. Noda, M. Izumi, T. Imakubo, R. Kato. Phys. Rev. B **55**, 16, R10 225 (1997).
- [5] S. Kahlich, D. Schweitzer, I. Heinen, S.E. Lan, B. Nuber, H.J. Keller, K. Winzer, H.W. Helberg. Solid State Commun. **80**, 3, 191 (1991).
- [6] J. Richard, M. Vandevyver, P. Lesieur, A. Barraud, K. Holczer. J. Phys. D: Appl. Phys. **19**, 12, 2421 (1986).
- [7] I.F. Shchegolev. Phys. Stat. Sol. (a) **12**, 1, 9 (1972).
- [8] H.W. Helberg, M. Dressel. J. Phys. I France **6**, 12, 1683 (1996).
- [9] V. Chernov, L. Galchenkov, S. Ivanov, P. Monceau, I. Pyataikin, M. Saint-Paul. Solid State Commun. **97**, 1, 49 (1996).
- [10] Л.А. Галчѐнков, С.Н. Иванов, Ф.Я. Надь, В.П. Чернов, Т.С. Берзина, В.И. Троицкий. Биол. мембраны **7**, 10, 1105 (1990).
- [11] А.М. Дыхне. ЖЭТФ **59**, 1(7), 110 (1970).
- [12] О.В. Коновалов, И.И. Пятайкин. Не опубликовано.
- [13] F. Rustichelli, S. Dante, P. Mariani, I.V. Myagkov, V.I. Troitsky. Thin Solid Films **242**, 1-2, 267 (1994).
- [14] T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, D.O. Cowan. Acta Cryst. B **30**, 3, 763 (1974).

- [15] L.A. Galchenkov, S.N. Ivanov, F.Ya. Nad', V.P. Chernov, T.S. Berzina, V.I. Troitsky. *Synth. Met.* **42**, 1–2, 1471 (1991).
- [16] А.А. Гоголин, В.И. Мельников, Э.И. Рашба. *ЖЭТФ* **69**, 1(7), 327 (1975).
- [17] В.Н. Пригодин, Ю.А. Фирсов. *Письма в ЖЭТФ* **38**, 5, 241 (1983).
- [18] Э.П. Нахмедов, В.Н. Пригодин, А.Н. Самухин. *ФТТ* **31**, 3, 31 (1989).
- [19] Z.H. Wang, A. Ray, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein. *Phys. Rev. B* **43**, 5, 4373 (1991).
- [20] D. Jérôme, H.J. Schulz. *Adv. Phys.* **31**, 4, 299 (1982).
- [21] Е.В. Стариков. *Int. J. Quant. Chem.* **66**, 1, 47 (1998).
- [22] Е.Б. Стариков. Частное сообщение.
- [23] E.M. Conwell. *Phys. Rev. B* **22**, 4, 1761 (1980).
- [24] S.K. Khanna, E. Ehrenfreund, A.F. Garito, A.J. Heeger. *Phys. Rev. B* **10**, 6, 2205 (1974).
- [25] T. Wei, P.S. Kalyanaraman, K.D. Singer, A.F. Garito. *Phys. Rev. B* **20**, 12, 5090 (1979).
- [26] А.А. Bright, A.F. Garito, A.J. Heeger. *Phys. Rev. B* **10**, 4, 1328 (1974).
- [27] A.J. Berlinsky. *Contemp. Phys.* **17**, 4, 331 (1976).
- [28] Л.Н. Булаевский, В.Л. Гинзбург, Г.Ф. Жарков, Д.А. Киржниц, Ю.В. Копаев, Е.Г. Максимов, Д.И. Хомский. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Под ред. В.Л. Гинзбурга, Д.А. Киржница. Наука, М. (1977). 400 с.
- [29] S. Ishibashi, M. Kohyama. *Phys. Rev. B* **62**, 12, 7839 (2000).
- [30] K. Lee, R. Menon, C.O. Yoon, A.J. Heeger. *Phys. Rev. B* **52**, 7, 4779 (1995).
- [31] А.А. Гоголин, С.П. Золотухин, В.И. Мельников, Э.И. Рашба, И.Ф. Щёголев. *Письма в ЖЭТФ* **22**, 11, 564 (1975).
- [32] Y. Ishizaki, M. Izumi, H. Ohnuki, K. Kalita-Lipinska, T. Imakubo, K. Kobayashi. *Phys. Rev. B* **63**, 13, 134201 (2001).
- [33] Л.П. Горьков, О.Н. Дорохов, Ф.В. Пригара. *ЖЭТФ* **85**, 4(10), 1470 (1983).