

Курсовая работа

Сопротивление тонких проводящих
полимерных волокон и отдельных
макромолекул.

Научный руководитель:
Яминский И.В.

Автор: студент
Кафедры Полимеров и Кристаллов
Физического Факультета МГУ
Османов Т.Э.

Апрель 2005.

Содержание:

1. Проводящие полимеры.	3
1а. Проводимость квантовой нити.	6
2. Цель работы.	9
3. Описание экспериментальной установки.	9
3а. Схема установки.	10
Операционный усилитель	11
Капсула с образцом.	13
3б. Шумы.	14
Теоретический расчет.	14
Экспериментальный расчет.	15
3в. Точность измерения.	16
4. Полученные результаты.	17
5. Планы на будущее.	19
6. Список литературы.	20

1.Проводящие полимеры.

История создания электропроводящих полимеров, часто преподносимая как пример случайной удачи, началась с получения Сиракавой в 1971-1974 гг. свободных пленок полиацетилена. В одном из сотен опытов по синтезу этого полимера нынешний нобелевский лауреат, а тогда научный сотрудник лаборатории химических ресурсов в токийском Технологическом институте, использовал ошибочно высокую концентрацию катализатора. Результатом этой ошибки было образование прекрасных серебристых пленок полиацетилена с характерным металлическим блеском. В последующие двадцать лет были открыты новые полимерные материалы с электропроводностью, лишь ненамного уступающей электропроводности металлов

Проводящие полимерные материалы делятся на две большие группы: полимеры с ионной проводимостью или твердые полимерные электролиты и полимеры с электронной проводимостью. В свою очередь, полимеры с электронной проводимостью разделяют на так называемые органические металлы (полимеры с проводимостью, близкой по механизму к электропроводности металлов; этот тип полимерных соединений так же называют “conductive polymers”- “проводящие полимеры”) и редокс-полимеры, то есть соединения, в которых перенос электрона осуществляется главным образом за счет протекания окислительно-восстановительных реакций между соседними фрагментами полимерной цепи.

Первым открытым проводящим полимером является полиацетилен $[(\text{CH})_n]$. Другими примерами проводящих полимеров могут служить полианилин, политиофен, полипиррол, полифенилен. В частично окисленной форме полимер можно рассматривать как соль, состоящую из положительно заряженных ионов полимера и равномерно распределенных по его структуре противоионов (Рис.1). Полимеры, полученные электрохимическим методом на

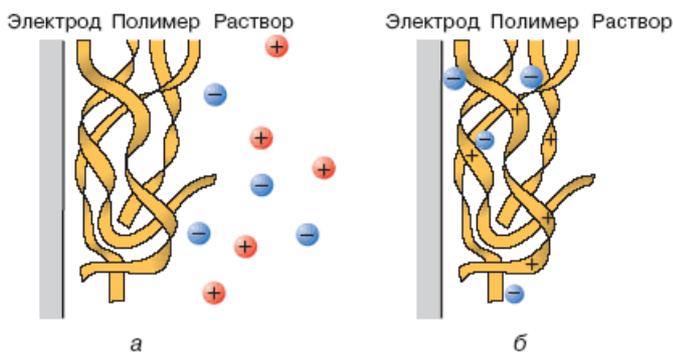
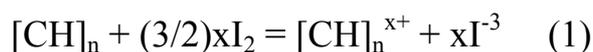


Рис. 1 Окисление и восстановление пленки проводящего полимера: а – восстановленное нейтральное состояние полимера – изолятор; б – частично окисленное состояние полимера – проводник

поверхности электрода, могут быть переведены из проводящего (окисленного) в непроводящее (восстановленное) состояние путем изменения потенциала электрода. Этот процесс сопровождается выходом зарядкомпенсирующих противоионов из полимера в

раствор электролита.

Механизм переноса электрического заряда в полимерах до сих пор не ясен. Основная модель переноса заряда - это поляронная теория проводимости. Однако, она была развита для полимеров с недостижимой в реальных условиях идеальной структурой. Суть её состоит в следующем. Молекула органического полимера состоит из чередующихся, сопряженных, одинарных (σ) и двойных ($\sigma+\pi$) связей, при этом π -связи слабо локализованы и образуют общую π -электронную систему сопряжения, которая охватывает всю молекулу. Чтобы полимер-полупроводник стал проводником тока, нужно создать носители заряда вдоль полимерной цепи. Для этого необходимо один или несколько электронов удалить из системы π -сопряжения или добавить к ней. Достигнуть этого можно окислительной модификацией полимера йодом



приводящей к изъятию электрона из системы сопряжения, или восстановительной модификацией натрием, который служит донором электрона



В результате в полимере возникают положительно или отрицательно заряженные квазичастицы - поляроны. В молекуле каждый из них имеет противоион (1) или (2), подвижность которого вдоль полимерной цепи сильно ограничена из-за кулоновского притяжения поляроном. При высокой степени модификации поляроны объединяются в пары с образованием заряженных солитонов. Эти удивительно подвижные частицы под воздействием электрического поля и обеспечивают высокую проводимость полимеров с системой сопряженных связей. Фактически она ограничена только дефектами, которые меняют механизм проводимости и заставляют π -электроны прыгать с одной цепи на другую.

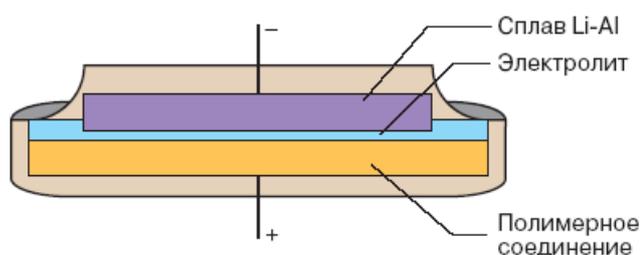


Рис. 2. Применение проводящих полимерных соединений в химических источниках тока

Проводящие полимеры широко применяются на практике. Например, при производстве аккумуляторных батарей (Рис.2). В качестве материала положительного

электрода в них используют полипиррол, политиофен либо полианилин. Материалом для изготовления отрицательных электродов обычно служат литий или его сплавы.

Другим примером применения проводящих полимеров могут служить управляемые оптические устройства. Они основаны на способности полимерных пленок изменять оптические свойства, в частности цвет, при изменении уровня окисления. Дальнейшее развитие химии и физики проводящих полимерных соединений приведет к появлению на их основе принципиально новых промышленных каталитических, электронных и оптоэлектронных систем. В наше время проводящие полимеры нашли своё применение и в быту. Создаются обогреваемые постельные принадлежности, одежда.

1а. Проводимость квантовой нити.

Поскольку в работе планируется измерение сопротивления отдельных макромолекул, то целесообразно изучить сопротивление квантовых нитей. Квантовые нити представляют собой полупроводниковые структуры, в которых движение носителей в двух направлениях резко ограничено, так что его энергия носит квантовый характер. Вдоль оси нити (OX) движение свободное, вдоль осей OY и OZ резко ограничено. Движение в плоскости YZ квантуется, и его энергия может принимать лишь некоторые дискретные значения E_i , $i=1,2,\dots$. Каждому дискретному уровню E_i соответствует целый набор возможных состояний, отличающихся импульсом p_x : $E=E_i+p_x^2/2m$.

Баллистическая (бесстолкновительная) проводимость одиночной квантовой нити при нулевой температуре выражается формулой Ландауэра-Буттикера:

$$G = 2 \frac{e^2}{h} N(\mu_0),$$

где μ_0 - химический потенциал носителей тока при нулевой температуре, равный фермиевской энергии E_F , $N(\mu_0)$ - число заполненных подзон размерного квантования, зависящее от положения уровня Ферми относительно их дна. Из этой формулы следует, что *идеальная* квантовая нить имеет конечное сопротивление, которое не зависит от длины нити.

Рассмотрим сопротивление квантового резистора в виде барьера, соединяющего два “резервуара с электронами”. Проводимость резистора заключается в возможности электроном преодолеть резистор. Введем вероятность прохождения электроном с энергетической зоны n резистора – T_n . Баллистическому резистору соответствует $T=1$. Для проводимости получим:

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^N T_n$$

Этой теорией пользуются повсеместно, хотя она не в состоянии объяснить результаты опыта, проведённого в 1995 году в израильском институте Вайзмана доктором Михаилом Резниковым. Резников провел эксперимент по измерению шума в точках квантового контакта. Новаторство в его эксперименте состоит в том, что он измерял неравновесный шум для фиксированных уровней тока через квантовый точечный контакт. Так же использовался диапазон высоких частот (8 – 18 GHz) для уменьшения влияния шума $1/f$ и флуктуаций. Исходя из теории Ландауэра-Буттикера спектральная плотность дробового шума при нулевой температуре:

$$S(\nu = 0) = 2e \frac{2e^2}{h} V_{DS} \sum_{i=1}^N T_i(1 - T_i); \quad k_B T \ll eV_{DS},$$

где V_{DC} – напряжение через квантовый точечный контакт, ν - частота. Экспериментальное же поведение шума, показанное на рис. 3, имеет “аномальный” пик. Резников выдвигает предположение, что наличие пика связано с наличием Кулоновского отталкивания между электронами. Наличие отталкивания не бралось в расчет при теоретическом рассмотрении вопроса.

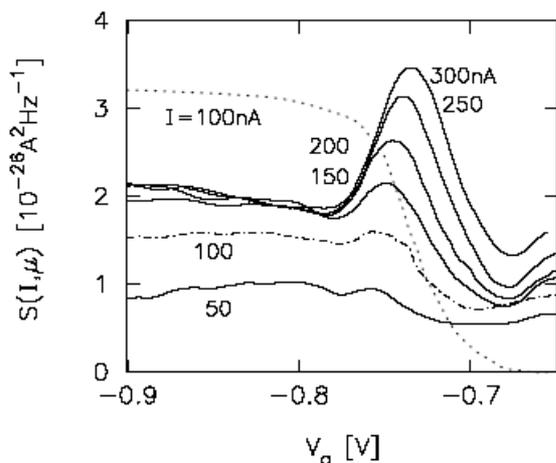


Рис. 3. Зависимость неравновесного шума тока в квантовом точечном контакте при $T=1,5$ К, измеренного Резниковым от напряжения. Точечная линия: наиболее часто предсказываемый теоретически шум.

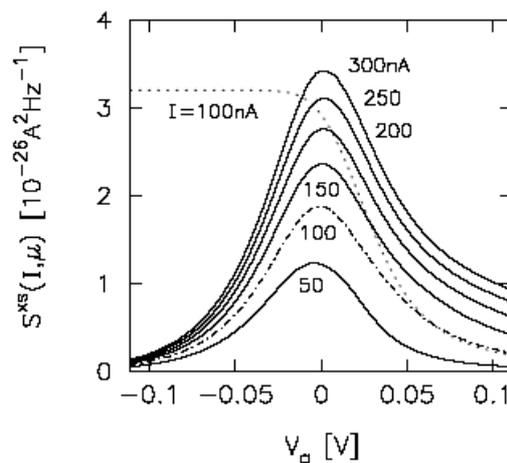


Рис. 4. Зависимость спектральной плотности шума от продольного напряжения в квантовом точечном контакте, соответствующая формуле Даса.

Группа физиков из Австралийского Национального университета во главе с Макандой Дасом создала новую теорию. М. Дасу и его коллегам удалось снять противоречие с экспериментом Резникова. По Дасу пик объясняется не дробовым шумом, а шумом “горячих электронов”, который имеет принципиально иную термодинамическую природу. Когда для электронов становится доступна новая подзона, они быстро занимают её, что соответствует повышению шума. То есть это соответствует быстрому переходу поведения электронов от классического к квантовому. График зависимости спектральной плотности шума от продольного напряжения в квантовом точечном контакте, соответствующий формуле Даса, представлен на рис. 4.

В работе Баграева исследовалась зависимость квантовой проводимости от температуры. В пределе малых продольных напряжений проводимость

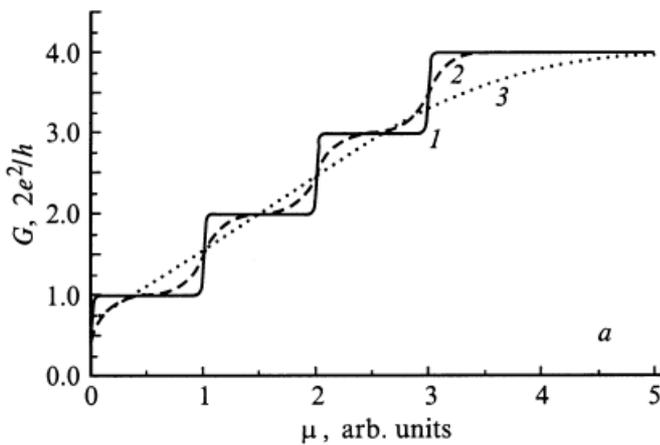


Рис. 5. Квантовая проводимость при различных значениях температуры. Расчетные зависимости от химического потенциала μ при $T=0$ (1), $0.1\Delta E/k$ (2), $0.6\Delta E/k$ (3).

подзоны j :

$$G_j = \frac{2e^2}{h} \frac{e^{(\mu_1 - E_j)/kT}}{1 + e^{(\mu_1 - E_j)/kT}}$$

Показано, что квантовая лестница, наблюдаемая при $T=0$, размывается с повышением температуры и исчезает, когда kT становится по порядку величины равным расстоянию между уровнями размерного квантования

ΔE (Рис. 5). Данная формула подтверждена экспериментально.

2.Цель работы.

Целью данной научной работы является создание, усовершенствование и проведение экспериментов на установке для измерения сопротивления тонких волокон при различных условиях. Выявление сорбционных свойств проводящих полимеров по изменению проводимости образца. И дальнейшая модификация установки для измерения квантовой проводимости отдельных макромолекул.

3.Описание экспериментальной установки.

Установка создана на базе микроскопа FemtoScan Online.

Возможности установки:

- Измерение сопротивления при различных температурах. В настоящий момент возможно измерение сопротивления волокон в диапазоне температур от 20 до 60 °С с точностью до 0,1 °С.
- Проведение эксперимента в различных средах, т.к. установка полностью герметизирована. Возможно изменение концентрации накачиваемого вещества непосредственно во время эксперимента. Для этой цели капсула с образцом оборудована двумя специальными отверстиями, через которые производится накачка и откачка интересующего сорбента с помощью стандартных медицинских шприцов.
- Электронная часть изолирована от внешних электромагнитных шумов металлическим кожухом в виде коробки из-под печенья. Благодаря данному усовершенствованию установка не только отлично работает, но и аппетитно выглядит.

- Установка позволяет контролировать эксперименты через локальную сеть и сеть Internet.

Интерфейсом установки является программа FemtoScan Online. Сопротивления рассчитываются из вольтамперных характеристик либо из зависимости $Z(x,y)$ в режиме Topography туннельного микроскопа. Вольтамперная характеристика позволяет не только определить сопротивление образца в простейших случаях (при линейной зависимости), но и проследить за зависимостью тока через образец от напряжения при отклонениях от закона Ома, что представляет особый интерес при изучении квантовых нитей. График $Z(x,y)$ позволяет проследить за зависимостью сопротивления от времени. Что является важным свойством установки при изменении температуры и концентрации сорбента во время эксперимента.

3а. Схема установки

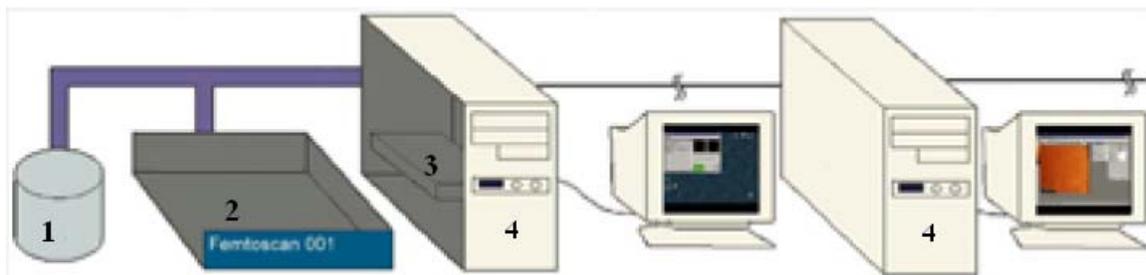


Рис. 6. Схема установки. 1- операционный усилитель и капсула с образцом, 2- блок ЦАП и АЦП, 3- плата DSP, 4-компьютеры (слева- сервер, справа- удаленный пользователь).

Схема установки состоит из нескольких блоков, изображенных на рис. 6. Отличие от сканирующего зондового микроскопа FemtoScan Online заключается в блоке №1. Блоки №2-4 подробно описаны в Руководстве пользователя пакета программного обеспечения FemtoScan. Остановимся на подробном описании операционного усилителя и капсулы с образцом.

Операционный усилитель.

Электрическая схема интересующего блока изображена на рис. 7.

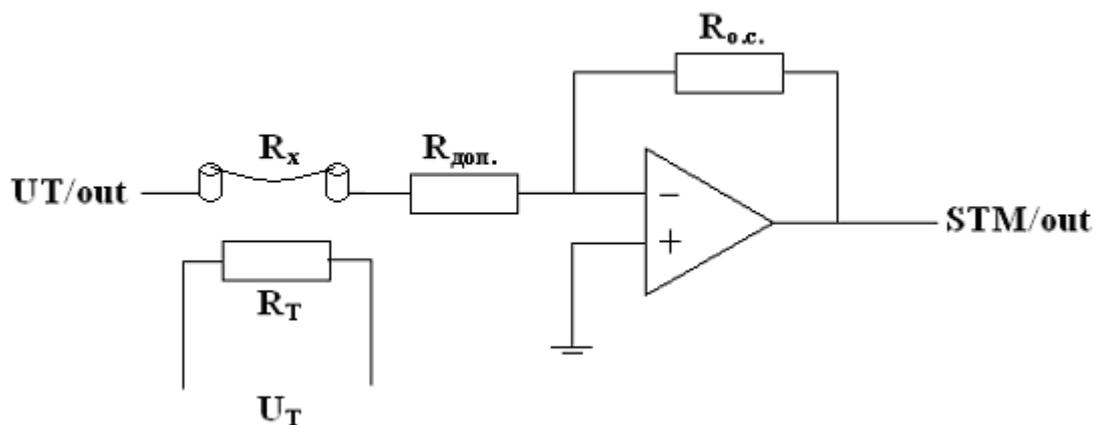


Рис.7. Электрическая схема блока №1.

Комментарии к схеме:

R_x – искомое сопротивление полимера,

$R_{доп.} = 2,2 \text{ кОм}$ – дополнительное сопротивление, введенное в схему для предотвращения короткого замыкания,

$R_{о.с.} = 51 \text{ кОм}$ – сопротивление обратной связи, необходимое для усиления сигнала,

R_T – терморезистор, контролирующий температуру образца,

U_T – напряжение, подаваемое на терморезистор,

STM/out, UT/out – контакты ЦАП и АЦП микроскопа FemtoScan Online.

$I_{max} = 2 \text{ mA} = 200000 \text{ nA}$

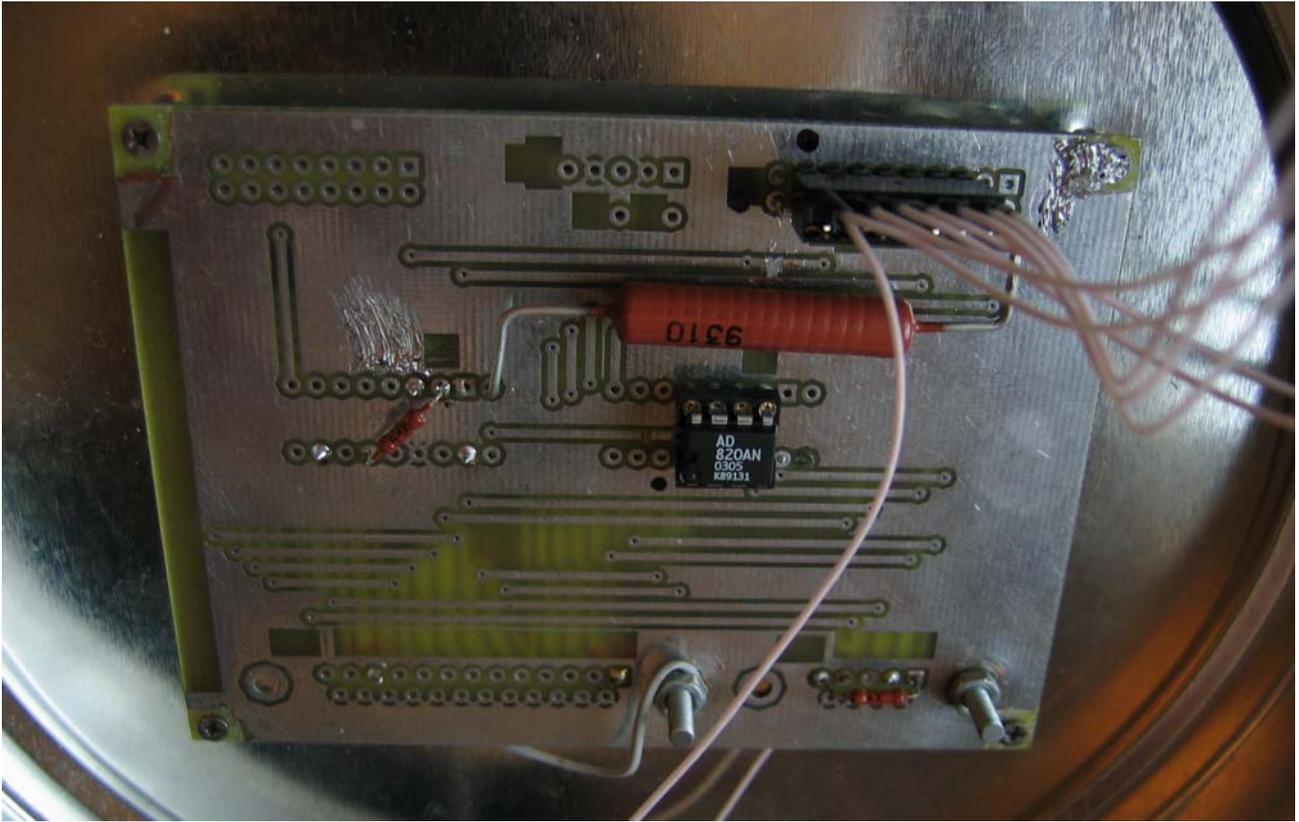


Рис. 8. Плата с операционным усилителем AD820AN.

Коэффициент усиления операционного усилителя $K = \frac{R_{o.c.}}{R_{общ.}}$, т.е. K зависит от искомого сопротивления. Установка рассчитана на диапазон сопротивлений от 0 до 10 кОм. Таким образом, общее сопротивление, состоящее из сопротивления добавочного резистора и образца, меняется в интервале от 2кОм до 12кОм, а коэффициент усиления от приблизительно 5 до 25. Плата с операционным усилителем AD 820 AN фирмы Analog Devices помещена в заземленный металлический кожух.

Капсула с образцом.

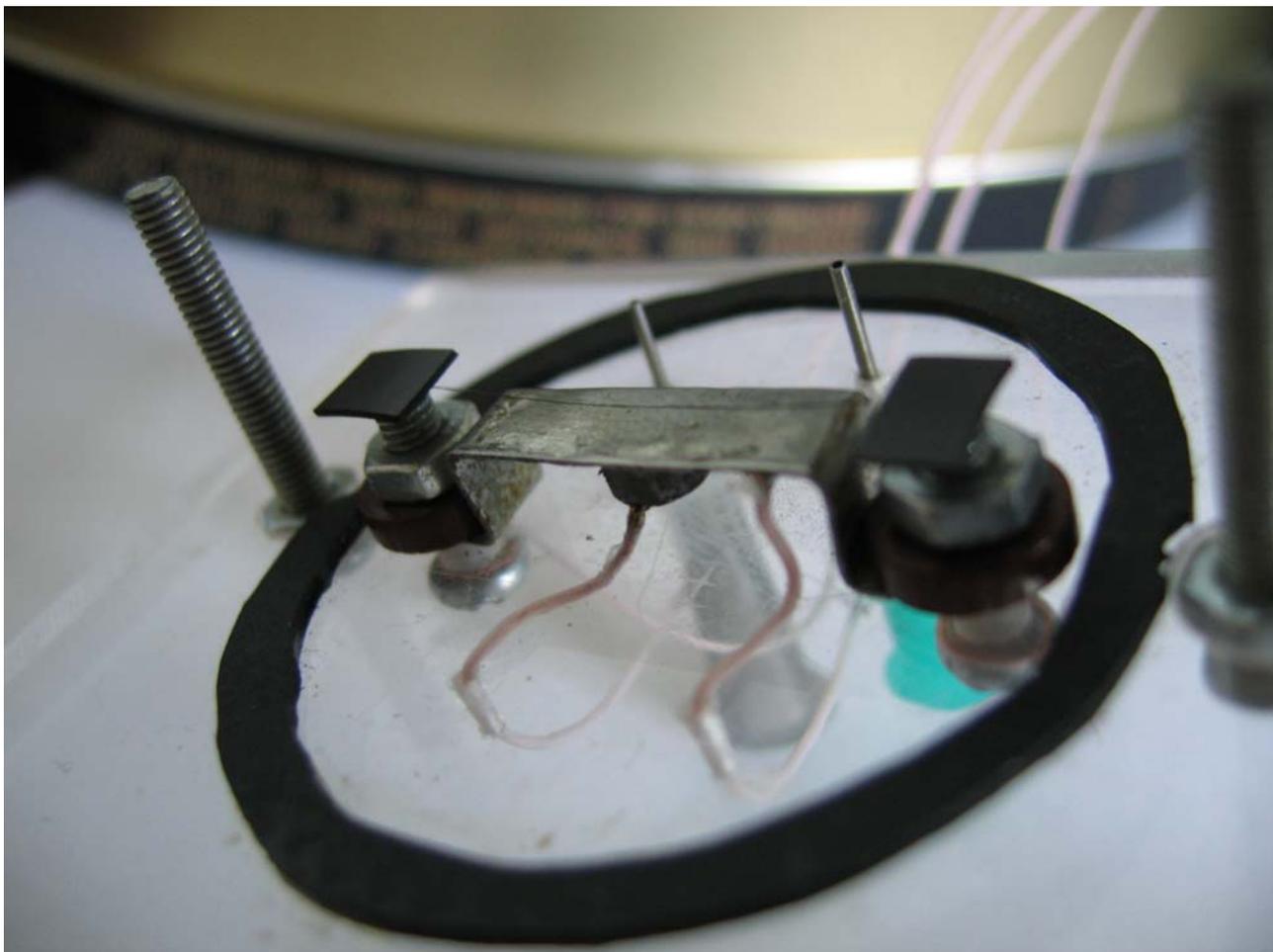


Рис.9. Капсула с образцом при снятой крышечке.

Капсула для образца представляет собой крышечку и основание, прорезиненное в местах контакта с крышечкой. Крышечка благодаря специальной конструкции может плотно крепиться к основанию. Таким образом, капсула является полностью герметичной. Образец крепится к контактам при помощи магнитов, благодаря чему, появилась вероятность не повредить тонкие и хрупкие образцы при помещении их в капсулу и извлечении из неё. Непосредственно под образцом находится металлическая подложка с припаянным терморезистором, что позволяет быстро и точно изменять температуру проводящего волокна. Капсула оснащена двумя отверстиями под медицинский шприц для изменения количества сорбента (Рис. 10).

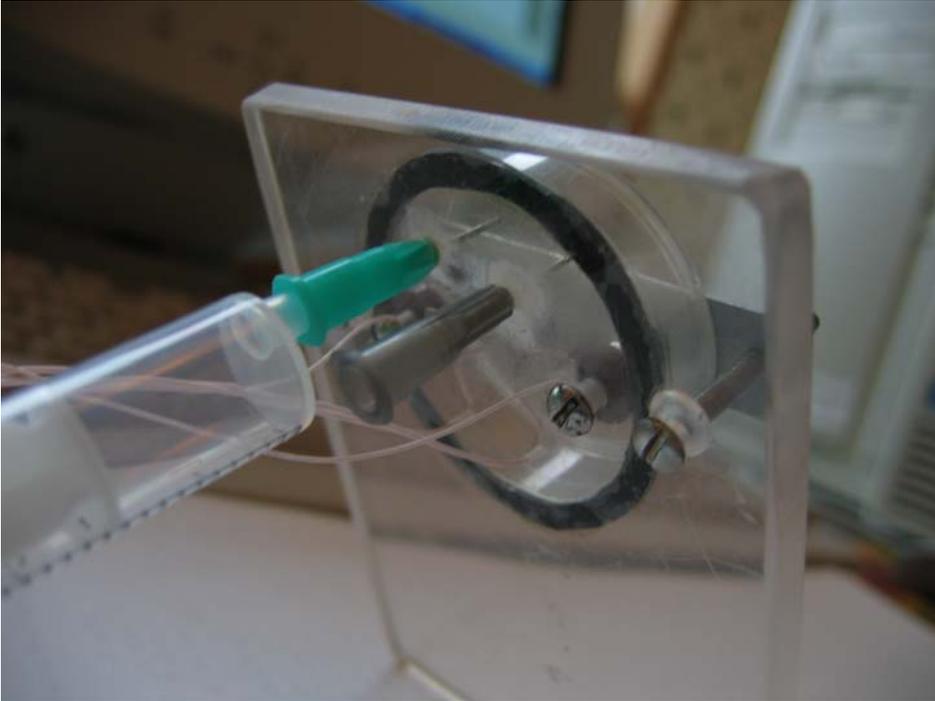


Рис. 10. Демонстрация взаимодействия капсулы и медицинского шприца.

3б. Шумы.

Теоретический расчет.

Шум – беспорядочные колебания различной физической природы, отличающиеся сложностью временной и спектральной структуры.

Причиной внутренних шумов установки могут быть резисторы, операционный усилитель, ЦАП и АЦП микроскопа FemtoScan. Шумы резисторов рассчитываются по формуле Найквиста (Н. Nyquist):

$$U_n^2 = 4kTR\Delta f ,$$

где U_n^2 – среднее значение квадрата напряжения шума, k – постоянная Больцмана, T – температура, R – сопротивление резистора, Δf - полоса частот, внутри которой измеряются флуктуации напряжения. Сила тока, соответствующая U_n , рассчитывается по закону Ома:

$$I_{1n}^2 = \frac{4kT\Delta f}{R}$$

Шумы операционного усилителя указаны в паспорте микросхемы. Для AD 820 AN они составляют $U_{n2}=2$ мкВ. Соответствующий ток: $I_{2n}=U_{n2}/R_{o.c.}$.

Шумы ЦАП и АЦП микроскопа FemtoScan составляют три дискрета. Один дискрет равен максимальному току поделенному на 2^{16} , т.е. $I_{3n}=9$ нА.

Следовательно, суммарный ток: $I=I_{1n}+I_{2n}+ I_{3n}$. В нашем случае $I_{1n}=4$ нА, $I_{2n}=0,04$ нА, $I_{3n}= 9$ нА, $I= 13$ нА.

Но, к сожалению, помимо внутренних существуют ещё и внешние шумы. Их влияние предугадать гораздо сложнее.

Экспериментальный расчет.

Измерения флуктуаций силы тока производились при отсутствии образца, что равносильно бесконечному сопротивлению. Полученная вольтамперная характеристика представлена на Рис.11.

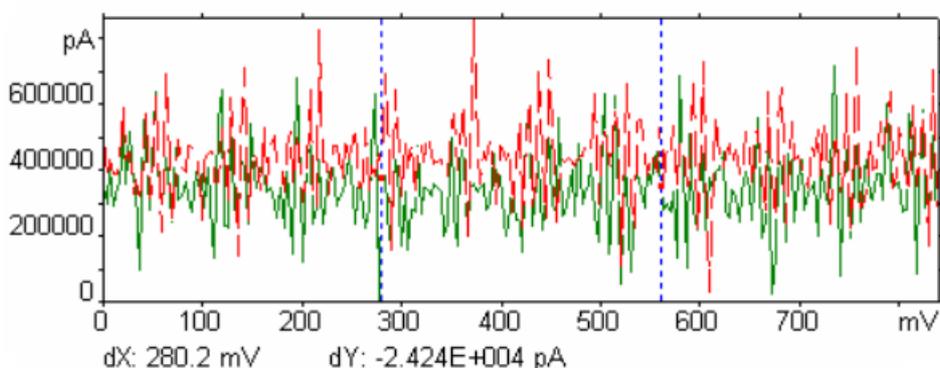


Рис. 11. Вольтамперная характеристика при бесконечном сопротивлении.

Из графика видно, что средний уровень шума $I=400$ нА. Максимальные флуктуации силы тока не превышают 1 мкА. Реальный шум более чем на два порядка превышает расчетный. Что не является ободряющим результатом.

В вольтамперной характеристике заметна периодичность. Что подтверждается преобразованием Фурье (Рис. 12).

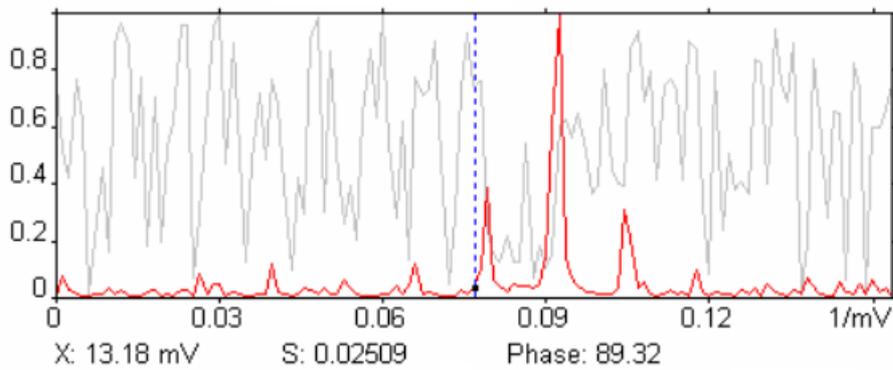


Рис. 12. Спектр случайных флуктуаций силы тока.

Следовательно, источником шума может служить внешнее электромагнитное поле, поскольку капсула с образцом не экранирована. Одним из будущих усовершенствований установки является экранирование капсулы. Данное изменение установки должно значительно уменьшить флуктуации тока.

Зв. Точность измерения.

Знание уровня шума позволяет говорить о точности проводимых измерений. При проведении экспериментов над различными объектами мы получим различные силы тока при одинаковом напряжении. Установка рассчитана на диапазон сопротивлений от 2 до 12 кОм, следовательно, сила тока варьируется от 80 мкА до 0,2 мА (ограничение силы тока через образец $I_{\max}=0.2$ мА). Ошибка измерений в зависимости от образца составляет от 0,5% до 1,25%. Чем меньше искомое сопротивление, тем меньше относительная ошибка его измерения. Формула для вычисления относительной ошибки измерений:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{10^{-6} \cdot R}{U} \cdot 100\%,$$

где R – найденное сопротивление образца, U – напряжение, подаваемое на образец.

Максимальное значение сопротивления, различимого на установке, составляет $R_{\max}=1 \text{ В} / 2 \text{ мкА}=5 \text{ МОм}$.

Примечание: В данном пункте под сопротивлением образца понимается сумма сопротивлений образца и добавочного резистора.

4. Полученные результаты.

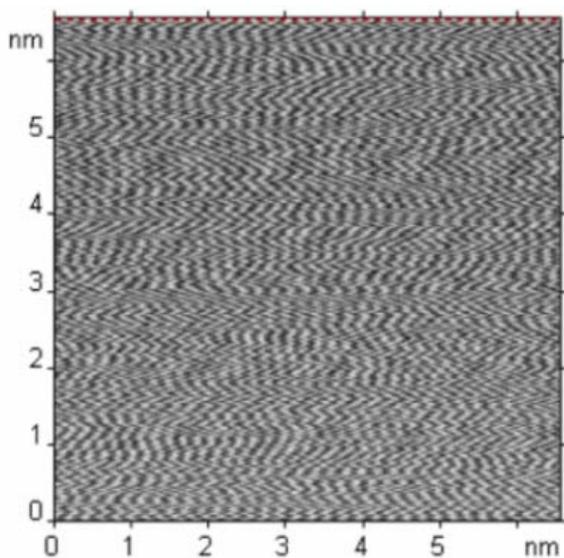
Поскольку установка создана недавно, количество полученных результатов мало. Измерялась проводимость резисторов, терморезистора и тонких нитей полиакрил нитрила. Первоначально для проверки установки были измерены сопротивления обычных резисторов. Результаты измерений представлены в таблице 1. Результаты хорошо согласуются со значениями, обозначенными на резисторах.

Таблица 1. Сопротивления резисторов.

Обозначенное сопротивление, Ом	33000	51000
Измеренное, Ом	32600 +/-200	51240 +/- 330

Так же было измерено сопротивление короткого замыкания, которое является суммой сопротивлений дополнительного резистора и всех контактов в схеме.

Оно составляет $R_{\text{доб.}}=(2120\pm 10)$ Ом.



File: Z(X,Y) #1
Image data: Deflection

Рис. 13. $Z(x,y)$ для терморезистора.

В режиме $Z(x,y)$ снималась зависимость сопротивления терморезистора от времени при повышении температуры (Рис. 13). Зависимость представленная на рисунке не позволяет определить изменение сопротивления терморезистора из-за больших шумов. Однако, после последовательного снятия нескольких вольтамперных

характеристик удалось определить искомую зависимость (Таблица 2).

Таблица 2. Зависимость сопротивления терморезистора от температуры

Температура, °С	27	50	60
Сопротивление, Ом	106	90	29

Помимо резисторов, эксперименты проводились с волокнами полиакрил нитрила (рис 14). Основная сложность при работе с полиакрил нитрилом (ПАН) состоит в отделении одного неделимого волокна.

Сопротивление одного волокна длиной 2,5 см составляет около 10 кОм. При экспериментах с одним волокном наблюдается “эффект старения”, который заключается в увеличении сопротивления образца



Рис. 14. Волокна полиакрил нитрила.

при протекании по нему тока. За 20 минут сопротивление волоска изменилось с 9664 Ом до 9769 Ом. При повторении эксперимента на том же волокне через неделю сопротивление менялось от 8917 Ом до 9428 Ом за 70 минут.

Наблюдалась сильная реакция образца на влажность. Например, сопротивление полимера изменялось от 3367 Ом до 2791 Ом, если увеличить влажность и герметично закрыть крышечку капсулы.

Измерения показали, что зависимость сопротивления ПАН от температуры имеет петлю гистерезиса. Зависимость представлена на рисунке 15.

- Исследование новых проводящих полимерных волокон. В том числе квантовых нитей и отдельных макромолекул.
- Применение установки к изучению газовых гидратов.

6. Список литературы.

1. А.М. Тимонов, С.В. Васильева «Электронная проводимость полимерных соединений», Соросовский образовательный журнал, том 6, №3, 2000.
2. XIAO-SU YI, BINGXI WANG, YI PAN «A method to simultaneously determine the resistivity, volume expansion and temperature relation of filled conductive polymers», Journal of material science letters 16 (1997) 1381-1383.
3. Hans H. Kuhn, Andrew D. Child, William C. Kimbrell «Towards Real Application of Conductive Polymers», Synthetic Metals 71 (1995) 2139-2142.
4. HIDEKI SHIRAKAWA, EDWIN J. LOUIS, ALAN G. MACDIARMID, CHWAN K. CHIANG, ALAN J. HEEGER «Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$ », J.C.S. CHEM. COMM., 1977, 578-580.
5. Bernhard Wessling «Dispersion as a link between basic research and commercial applications of conductive polymers», Synthetic Metals 93 (1998) 143-154.
6. M. Das, F. Green, J.S. Thakur «Where is the shot noise of a quantum point contact?» Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 156804 (1-4).
7. Ю.В. Шарвин «Наблюдение динамического промежуточного состояния сверхпроводников с помощью микроконтактов», Письма в ЖЭТФ, 1965, т. 2, в. 6;

8. Н.Т.Баграев, В.К.Иванов, Л.Е.Клячкин, А.М.Маляренко, И.А.Шелых
«Баллистическая проводимость квантовой проволоки при конечных температурах», Физика и техника полупроводников, 2000, том 34, вып.6.
9. R. Landauer, M. Buttiker «Resistance of Small Metallic Loops», Physical Review Letters, Vol. 54, №18 (1985) 2049- 2052
10. Yu. M. Galperin «Introduction to modern solid state physics» Chapter 12
Ballistic transport. URL: <http://link.edu.ioffe.ru/galperin/112pdf1>
11. Frank Elsholz «Landauer Buttiker Formalizm».
12. M. Reznikov, M. Heiblum, Hadas Shitrikman, D. Mahalu «Temporal correlation of Electrons: Suppression of Shot Noise in a Ballistic Quantum Point Contact», Physical Review Letters, Vol. 75, №18 (1995) 3340- 3343