

## Termoprocėsų įtaka šungito savybėms

**A. Aulas, S. Balakauskas**

*Puslaidininkų fizikos institutas*

*Goštauto g. 11, LT-2600 Vilnius, Lietuva, tel. +370 5 2614177, faks. +370 5 2627730, el. p. aulas@uj.pfi.lt*

**A. Mekys, J. Storasta**

*Puslaidininkų fizikos katedra, Vilniaus universitetas*

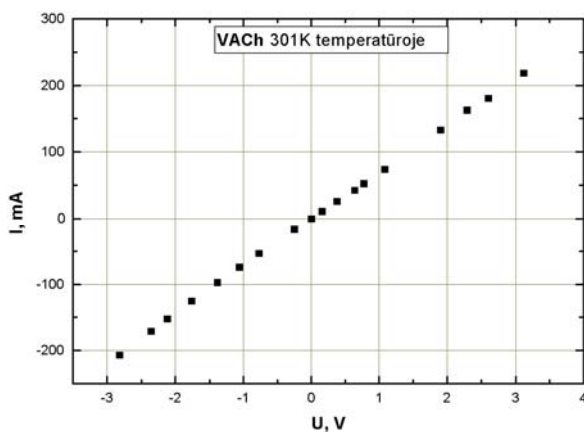
*Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-2040 Vilnius, Lietuva, tel. +370 5 2366002, el. p. jurgis.storasta@ff.vu.lt*

### Įvadas

Pastaruoju metu didžiulį susidomėjimą kelia fulerenai ir anglies nanovamzdeliai – pagrindiniai anglies nanoelektronikos elementai [1, 2]. Vienas iš tokių elementų šaltinių gali būti minkštosios uolienos, kurių sudėtyje esama įvairių formų anglies (grafito, deimanto, karbino, fulerenų). Tokių uolienų telkinys slūgso Karelijoje (Rusijos Federacija), prie Onegos ežero esančios Šungos gyvenvietės apylinkėse. Todėl dažnai ši uoliena vadinama šungitu [3]. Šungitas yra silikatinis darinys, kurio sudėtyje esti iki 98% anglies. Prieš dešimtmetį (1992 metais) šungite ir buvo aptikti pirmieji gamtiniai fulerenai [4]. Po poros metų fulerenų rasta anglies uolienose iš Naujosios Zelandijos bei Kanados [5, 6]. Iškilę problema geriau pažinti šias uolienas pritaikant jas kaip žaliavą šiuolaikinėje elektronikoje. Mes savo darbe tyrėme šungitų elektrines savybes ir įvairių termoprocėsų poveikį joms.

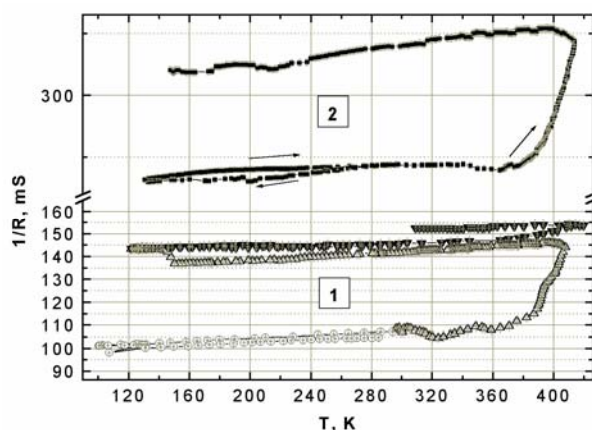
### Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Pirmiausia buvo paruošti bandiniai eksperimentams: išpjauti strypeliai, kurių matmenys  $5 \times 1 \times 0,5 \text{ mm}^3$ . Ominiams kontaktams sudaryti tiko Ag pastos kontaktolas. Apie kontaktų omiškumą sprendėme iš voltamperinių charakteristikų ir elektrinio lauko pasiskirstymo tyrimo duomenų (1 pav.).



1 pav. Tipiška termiškai neapdoroto bandinio voltamperinė charakteristika

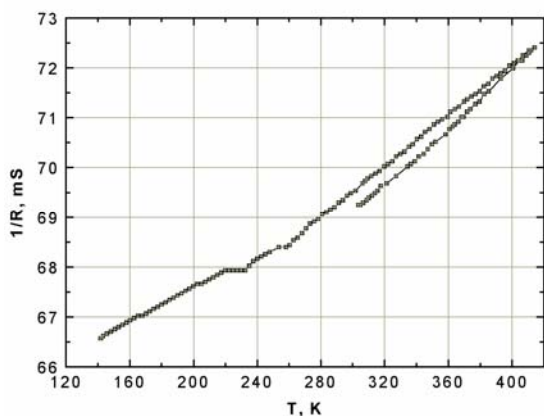
Paskui buvo matuojamos elektrinio laidumo ir Holo judrio temperatūrinės priklausomybės 100-400 K intervale. Elektrinis laidumas, keliant temperatūrą, didėjo tiesiškai 100 – 380 K intervale (2 pav.). Temperatūrai viršijus 380 K jis ėmė staigiai didėti, tačiau jam padidėjus, priklausomai nuo bandinio, 40% (minimum) arba iki 2 kartų (maksimum), staigus kitimas baigdavosi ir tęsdavosi tiesiškas kitimas. Šaldant pakartotinai, tiesiškas kitimas išlikdavo didesnio laidumo lygmenyje (2 pav.).



2 pav. Elektrinio laidumo temperatūrinės priklausomybės: 1 - pirmasis bandinys; 2 – antrasis bandinys

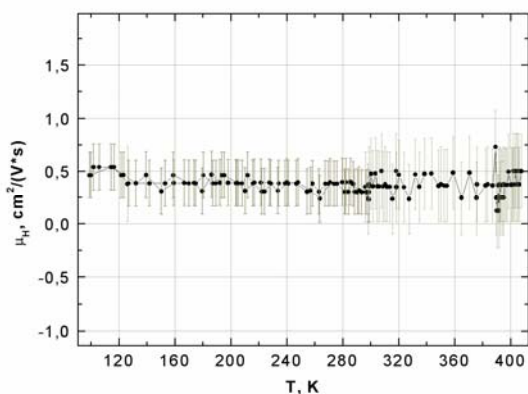
Tiesinė laidumo priklausomybė nuo temperatūros yra būdinga pusmetaliams, kuriems priskiriamas ir grafitas [6]. Gauti duomenys rodytų, kad šungito laidumą lemia jo sudėtyje esanti grafito pavidalo anglis. Laiptelį ties 380 – 390 K galima būtų paaiškinti sieros kruopelių, kurios buvo tirtuose šungito bandiniuose, lydymusi ir garavimu (papildomu legiravimu) šiame temperatūros intervale (sieros lydymosi temperatūra priklausomai nuo jos atmainos, yra 110 °C rombinei ar 119 °C heksagoninei). Juolab, kad iškaitinus bandinius aukštoje temperatūroje (apie 2000 K) 100 val., jų laidumo temperatūrinė priklausomybė likdavo tiesinė ir jokių laiptelių ties 380 – 390 K neatsirasdavo (3 pav.).

Tai rodytų, jog šungito elektrinį laidumą iki tokių temperatūrų sąlygoja grafitas [12].



3 pav. Elektrinio laidumo temperatūrinė priklausomybė iškaitintame bandinyje

Holo judris tirtame temperatūrų intervale (100 – 400) K buvo mažas (neviršijo  $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) ir beveik nepriklausė nuo temperatūros (4 pav.).



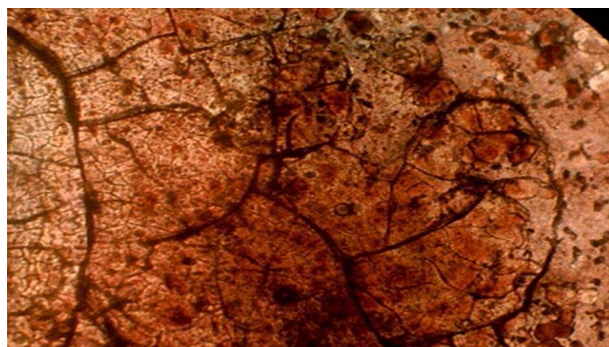
4 pav. Holo judrio temperatūrinė priklausomybė

Įdomių reiškinių buvo pastebėta kaitinant šungitą, t.y. vykdant šungito sublimaciją kvarco ampulėje. Ampulės dugne atsiradavo rausvos degtos plytos spalvos sluoksnelis, kuris susiformuodavo prie ampulės sienelės paviršiaus. Jo spalva atitiko gerai žinomą [1] fulerenų  $C_{70}$  (centre) ir  $C_{60}$  (aplinkui) tirpalo toluole spalvą. Padidintas ampulės paviršiaus fragmentas parodytas 5 pav. Tą sluoksnelį galima buvo nuskusti skalpeliu arba nugarinti sufokusuotu lazerio spinduliu. Matavimai parodė, kad sluoksnelio storis neviršija  $10 \mu\text{m}$ . Pasvėrus nugramdytą medžiagą, paaiškėjo, kad ji sudaro 0,015 - 0,020 % į ampulę įdėtos šungito masės.

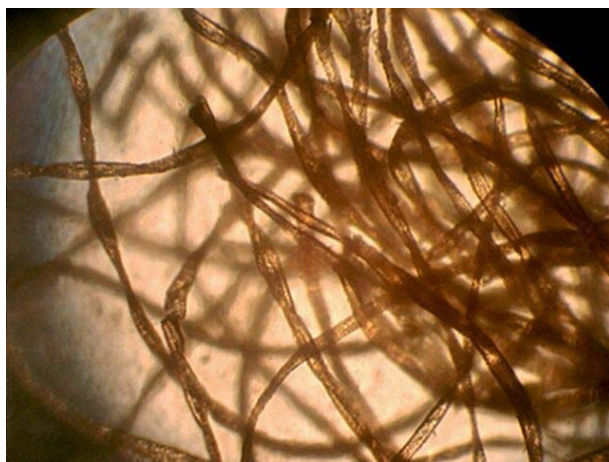
Įdomiausias objektas susiformavo ampulės zonoje, kur temperatūra kito nuo 760 iki  $840 \text{ }^\circ\text{C}$ . Čia susiformavo plonųjų anglies vamzdelių rezginys (6 pav.). Jų skersmuo siekė 2 -  $14 \mu\text{m}$ , o ilgis – iki 20 mm. Iš šių vamzdelių pagaminome bandinius, kurių kontaktai buvo suformuoti įmerkiant juos į sidabro pastą. Tokių bandinių voltamperinės charakteristikos buvo tiesinės.

Matuojant jų laidumo temperatūrines priklausomybes aptiktas palyginti siauras maksimumas (7 pav.), būdingas kai kuriems molekuliniais puslaidininkiams arba vienmačiams organiniams kristalams bei polimerams [7, 8]. Pastebėtas labai didelis vamzdelių elektrinio laidumo kitimas priklausomai nuo slėgio leidžia tikėtis pritaikyti

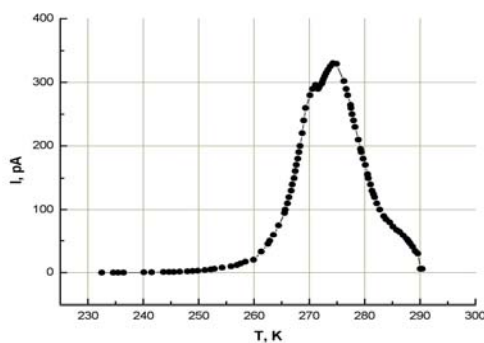
juos slėgio mikrosensorių gamyboje. Tam tikslui būtini detalesni ir kompleksiniai šių reiškinių tyrimai.



5 pav. Kvarco ampulės paviršiaus fragmentas ( $1,7 \times 2,3 \text{ mm}^2$ ), praskverbus fulerenams pro kvarco sienelę



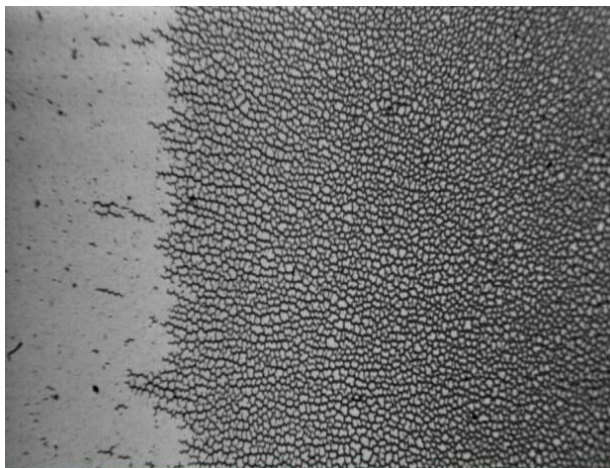
6 pav. Plonųjų anglies vamzdelių rezginys, susiformavęs ampulės zonoje, kur buvo sudarytas temperatūros gradientas tarp  $760 - 840^\circ\text{C}$



7 pav. Srovės per 0,3 mm ilgio vamzdelį priklausomybė nuo temperatūros, veikiant pastoviam elektriniam laukui  $E = 460 \text{ V/cm}$

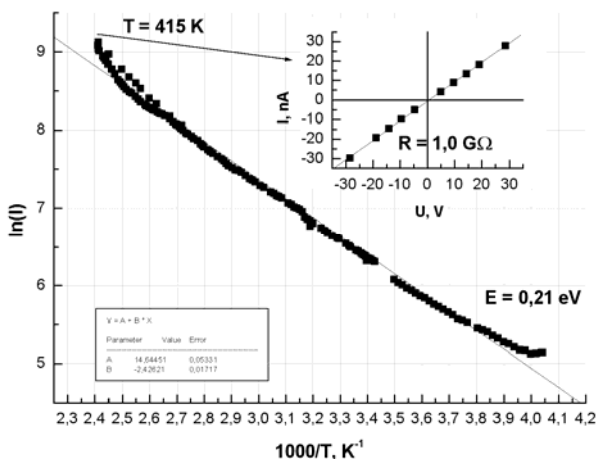
Taip pat buvo bandyta nusodinti sluoksnius lazerinio garinimo būdu. Medžiagų lazerinis garinimas sudaro galimybę efektyviai atsirasti kompaktiniams klasteriams ir jų agregatams. Medžiagos garuose iš pradžių atsiranda molekuliniai asociatai: dimerų, trimerų ir t.t., kurių koncentracija gali siekti iki 10% monomerų koncentracijos [9-11]. Paskui, kondensuojantis garams, atsiranda kompaktiniai klasteriai, turintys šimtus tūkstančių atomų. Klasterizacijos vyksmo efektyvumas padidėja buferinių

dujų terpėje. Išgarinant šungitą, dažniausiai susidaro šios buferinės dujos:  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $CS_2$ . Buferinės dujos sugeria energijos perteklių, išsiskiriantį kondensuojantis medžiagos garams [9]. Kompaktiniai dariniai, kurių būdingi matmenys yra dešimties nanometrų eilės, agreguojant sudaro fraktalinius klasterius, kurių matmenys siekia mikronus, o toliau fraktaliniai agregatai savo ruožtu jungiasi į siūlo pavidalo makrostruktūras. Tokių anglies siūlelių struktūrą mums pavyko suformuoti ant safyro padėklo (8 pav.).



8 pav. Anglies siūlelių tinklas, susiformavęs ant safyro padėklo (plotas  $0,6 \times 1,0 \text{ mm}^2$ ), išgarinant šungitą lazerio šviesos impulsu

Čia panaudojome moduluotos kokybės neodimio lazerio antrąją harmoniką:  $h\nu = 2,34 \text{ eV}$ , impulso trukmė – 30 ns, galia – 40 MW. Atskyrę  $50 \mu\text{m}$  pločio juostelę, išmatavome jos elektrinio laidumo temperatūrinę priklausomybę (9 pav.).



9 pav. Anglies siūlelių juostelės elektros srovės temperatūrinė priklausomybė

Pasirodė, jog anglies siūlelių tinklo elektrinis laidumas didėja eksponentiškai su aktyvacijos energija ( $0,21 \pm 0,01$ ) eV, kas būdinga puslaidininkiams [12] ir perspektyvoje gali būti pritaikyta specialios paskirties plėvelinėms puslaidininkinėms varžoms, plokštiesiems vaizduokliams [13] projektuoti ir gaminti.

## Išvados

1. Eksperimentiškai parodyta, kad šungito elektrinio laidumo priklausomybė nuo temperatūros yra tiesinė, būdinga pusmetaliams bei grafitui, bet turi tam tikrų ypatumų. Terminis apdorojimas tuos ypatumus panaikina.

2. Išmatuotos Holo judrio vertės neviršijo  $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  ir nuo temperatūros beveik nepriklausė.

3. Iš šungito terminio išgarinimo būdu galima išskirti fulerenus bei savitvarkos būdu agreguoti plonuosius anglies vamzdelius, kurių elektrinio laidumo temperatūrinėje priklausomybėje aptiktas siauras maksimumas esant  $(277 \pm 5) \text{ K}$ .

4. Lazerinio išgarinimo iš šungito būdu suformuoti ploni anglies siūleliai ir išmatuotos jų elektrinės charakteristikos leidžia tikėtis pritaikyti juos slėgio mikrosensorių bei plokščiųjų vaizduoklių gamyboje.

## Padėka

Autoriai dėkoja dr. R. Baubinui ir dr. A. Petravičiui už pagalbą, atliekant kai kurias terminio apdorojimo bei lazerinio išgarinimo operacijas.

## Literatūra

- Fullerenes : chemistry, physics, and technology / Edited by Karl M. Kadish and Rodney S. Ruoff .- New York-Toronto: John Wiley & Sons, 2000.- P.917.
- Peter J. F. Harres. Carbon nanotubes and related structures. New Materials for the Twenty – first Century. Cambridge University Press, 1999.
- Osipov E. V., Reznikov V. A. Synthesis of fullerene-like particles during fullerene extraction from shungite. // Carbon. Vol. 40. – 2002. - P. 961-965.
- Buseck P. R., Tsipursky S. J., Hettich R. Fullerenes from the geological environment. // Science. – 1992. - Vol.257. - P.215-217.
- Heymann D. Chibante L. P. F., Brooks R. R., Wolbach W. S., Smalley R. E. Fullerenes in Cretaceous-Tertiary boundary layer. // Science. – 1994. - Vol.265. - P.645-648.
- Becker L., Bada L., Winnans R. E., Hunt J. E., Bunch T. E., French B. M. Fullerenes in the 1.85 billion year old Sudbury impact structure. // Science. – 1994. - Vol.265 - P.642-645.
- Simon J., André J.J. Molecular semiconductors. - Berlin-Tokyo: Springer-Verlag, 1985.- P.344.
- Pope M., Swenberg C. E. Electronic processes in organic crystals and polymers.- New York-Oxford: Oxford University Press, 1999.- P.1328.
- Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлёва Л. В. Масс – спектральные термодинамические исследования. – Москва: Изд. МГУ, 1985.
- Лушников А. А., Негин А. Е., Пахомов А. Б., Смирнов Б.М. Аэрогельные структуры в газе // УФН. Вып.161. - 1991. – P.113.
- Смирнов Б. М. Процессы в расширяющемся и конденсирующемся газе // УФН, Вып. –164. - 1994. – P.665.
- Brandt N. B., Chudinov S. M., Ponomarev Ya. G. Semimetals. Graphite and its Compounds. // Problems in Condensed Matter Sciences. – 1988. - Vol. 20.1. –. – P. 254.
- Елецкий А. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. Вып. –164. - 2002. – P. 401.

Pateikta spaudai 2003.09.15

**A. Aulas, S. Balakauskas, A. Mekys, J. Storasta. Termoprocėsų įtaka šungito savybėms // Elektronika ir elektrotechnika. – Kaunas: Technologija, 2003. – Nr. 7(49) – P.40-43.**

Pateiktos natūralios anglies uolienos – šungito – elektrinių savybių priklausomybės nuo įvairių termoprocėsų. Gauta fullerėnų ekstrakcija ir pademonstruotas plonų sluoksnių formavimas aukštatemperatūrinės šungito sublimacijos vakuume būdu. Parodyta, kad natūrali šungito uoliena yra pusmetalis, kurio Holo judris (100 – 400) K temperatūrų intervale yra  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  ir nepriklauso nuo temperatūros, elektrinis laidumas yra (100 – 300) mS. Nustatyta, kad elektrinės savybės kinta priklausomai nuo temperatūrinio apdorojimo. Parodyta, kad šungito lazerinis garinimas sudaro galimybę susidaryti įvairių struktūrų vamzdelių formos sluoksniams. Prognozuojama, kad tokius sluoksnius bus galima panaudoti slėgio mikrosensorių bei prietaisų, pagrįstų autoelektronine emisija, gamyboje. Il. 9, bibl. 13 (lietuvių kalba; santraukos lietuvių, anglų ir rusų k.).

**A. Aulas, S. Balakauskas, A. Mekys, J. Storasta. Influence of the Thermoprocesses on the Properties of Shungite // Electronics and Electrical Engineering. – Kaunas: Technologija, 2003. – No. 7(49) - P. 40-43.**

We present a study of the electrical properties of the natural carbon rocks (shungite) at different thermal processes. The extraction of fullerenes and formation of thin films by shungite sublimation in vacuum at high temperatures are demonstrated. The temperature affects significantly the structure and the yield of thin films. It is shown that shungite is semi-metal with Hole mobility  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  in the temperature range (100 – 400) K, electrical conductivity (100 – 300) mS. Its electrical properties depend on the temperature treatment. The effect of temperature on growth and structure of carbon tubes using laser ablation has been investigated. The findings here are important for realizing controlled growth of nanotubes for its possible wide applications in different fields, particularly for pressure sensors and flat panel displays. Ill. 9, bibl. 13 (in Lithuanian; summaries in Lithuanian, English and Russian).

**A. Аулас, С. Балакаускас, А. Мекис, Ю. Стораста. Влияние термopроцессов на свойства шунгита // Электроника и электротехника. – Каунас: Технология, 2003. – № 7(49) – С. 40-43.**

Представлены результаты исследования электрических свойств шунгита при воздействии различных термических процессов. Демонстрируется явление экстракции фуллеренов и формирование тонких пленок путем высокотемпературной сублимации шунгита в вакууме. Показано, что шунгит является полуметаллом с Холовской подвижностью  $1\text{cm}^2/\text{Vs}$  в температурном диапазоне (100 – 400) К не зависящей от температуры и электропроводностью (100 – 300) мS. Электрические свойства зависят от термообработки. Результаты работы указывают на широкое разнообразие структур тонких нитей, образующихся при лазерной абляции шунгита. Прогнозируется применение таких тонких нитей и пленок в производстве датчиков давления и приборов, действие которых основано на явлении полевой автоэлектронной эмиссии. Ил. 9, библи. 13 (на литовском языке; рефераты на литовском, английском и русском яз.).