

15
Чувствительные элементы преобразователей давления на основе слоистых интеркалированных кристаллов InSe, GaSe и Bi₂Te₃

© З.Р. Кудринский, З.Д. Ковалюк

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение
 58001 Черновцы, Украина
 e-mail: kudrynskiy@gmail.com

(Поступило в Редакцию 13 февраля 2013 г.)

Показана принципиальная возможность использования слоистых полупроводниковых кристаллов InSe, GaSe и Bi₂Te₃ в качестве чувствительных элементов для преобразователей давления. Предложены два способа измерения давления на основе слоистых кристаллов: по зависимости параметра (тока) интеркаляции от давления и по зависимости электродвижущей силы интеркалата от давления.

Введение

Теоретической предпосылкой использования слоистых полупроводников в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) преобразователей давления (ПД) являются кристаллографические особенности их строения [1]. В частности, InSe и GaSe состоят из чередующихся пакетов микрослоев структуры ...–Se–In(Ga)–In(Ga)–Se–..., внутри которых действуют сильные ковалентные связи, а между ними — слабые ван-дер-ваальсовы. Такая уникальная структура обуславливает значительную анизотропию механических и электрических свойств и, как следствие, высокую чувствительность к механическим воздействиям. Это объясняется тем, что в слоистых кристаллах номер слоя является квантовым числом и изменяющаяся при механическом воздействии степень перекрытия их волновых функций оказывает существенное влияние на энергетический спектр соединений и, следовательно, на электронные свойства. Расчеты, проведенные на основе теории упругости, показывают, что всестороннее давление для указанных кристаллов с большой степенью точности равносильно одноосному давлению вдоль кристаллографической оси *C*.

Проведенные экспериментальные и теоретические расчеты позволяют сделать вывод о том, что на физические свойства слоистых кристаллов существенное влияние оказывает интеркаляция, т. е. внедрение примесей в межслоевое пространство исходных матриц [2–4]. Кроме того, многочисленность класса слоистых соединений и интеркалянтов расширит группу материалов, перспективных для использования в качестве ЧЭ.

Указанные выше причины обусловили выбор слоистых полупроводниковых соединений в качестве ЧЭ и ПД [5]. Уникальными физико-химическими характеристиками, перечисленными выше, обладают монокристаллы InSe, GaSe, Bi₂Te₃ [6–8]. Поэтому дальнейшие исследования проводились с указанными соединениями на предмет использования их в качестве ЧЭ ПД.

1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Слоистые монокристаллы GaSe, InSe и Bi₂Te₃ выращивались методом Бриджмена. Они имели ярко выраженную слоистость и были пригодны для интеркалирования. Электрические параметры их представлены в табл. 1 при комнатной температуре.

Синтез соединений InSe, GaSe и Bi₂Te₃ проводился в кварцевых ампулах, откачанных до остаточного давления. ~ 10⁻³ Па при температурах 660, 960 и 600°C соответственно. Загрузка компонентов производилась согласно стехиометрии соединений. Образцы для дальнейших исследований скальвались со слитков в виде прямоугольных параллелепипедов размерами 4 × 4 × 1 mm с ориентацией относительно кристаллографических осей, как показано на рис. 1.

Интеркалирование проводилось электрохимическим способом из водных и органических растворов определенных солей. При этом вырезанный из слитка образец приводился в контакт с электролитом и через созданную таким образом систему пропускался ток.

Одним из направлений исследования возможности преобразования изменения давления в электрический сигнал являлось изучение влияния давления газов на ток интеркаляции. Блок-схема такой установки показана на рис. 2.

В качестве электролитов использовались водные растворы следующих солей: LiCl, Li₂CO₃, NaCl, Na₂SO₃,

Таблица 1. Электрические параметры кристаллов при комнатной температуре

Соединения	Тип проводимости	<i>n, p</i> см ⁻³	<i>μ</i> _{⊥с} , см ² /V · s	<i>σ</i> _{⊥с}
GaSe	<i>p</i>	(1–2) · 10 ¹³	35–40	(5–6) · 10 ⁻⁴
InSe	<i>n</i>	4 · 10 ¹⁴	900	7.5 · 10 ⁻²
Bi ₂ Te ₃	<i>n</i>	2 · 10 ¹⁸	1000	320

KCl, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, MgCl_2 , MgSO_4 . Из ячейки, в которой образец находился в контакте с электролитом, откачивался газ, вторым электродом служил платиновый электрод, изменяющийся в ходе изменения давления в ячейке ток регистрировался амперметром.

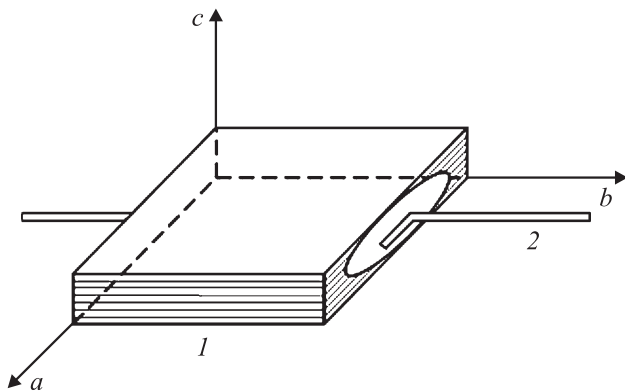


Рис. 1. Схематическое изображение слоистого кристалла в системе кристаллографических осей и вариант нанесения контактов: 1 — образец, 2 — контакт.

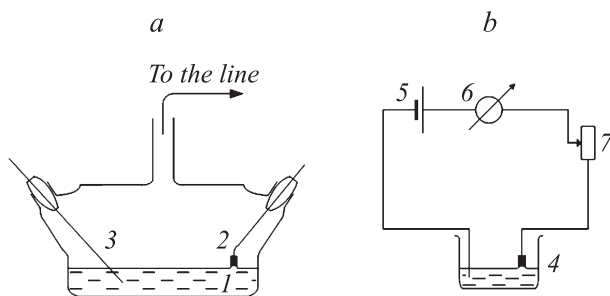


Рис. 2. a — электрохимическая ячейка по изучению влияния давления на ток интеркалирования: 1 — электролит, 2 — исследуемый образец, 3 — платиновый электрод; b — блок-схема измерений: 4 — ячейка, 5 — источник питания, 6 — амперметр, 7 — реостат.

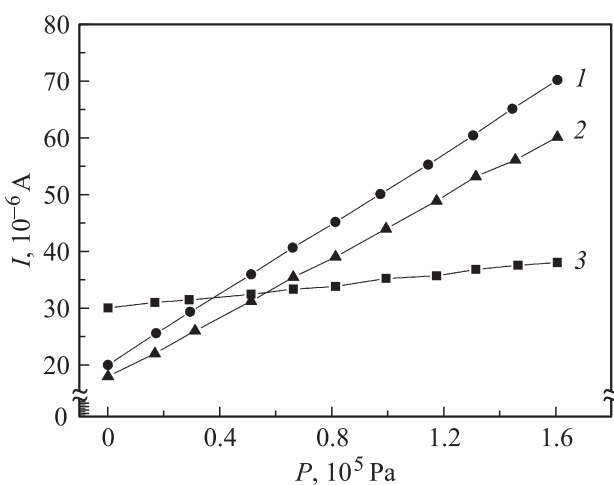


Рис. 3. Зависимость тока интеркалирования от давления для: 1 — Bi_2Te_3 , 2 — InSe , 3 — GaSe . Интеркаляция производилась из водного раствора LiCl .

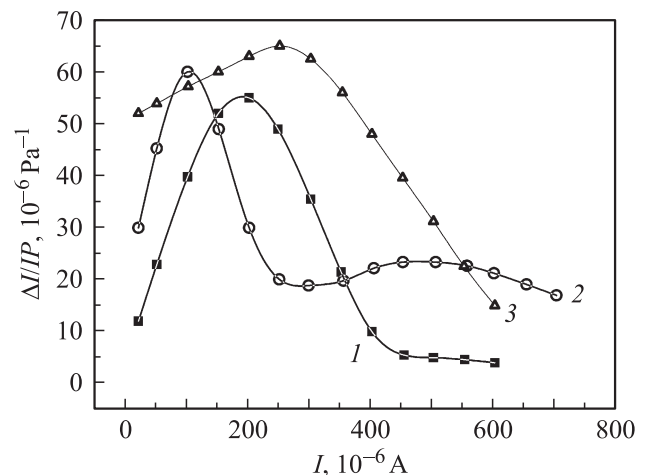


Рис. 4. Зависимость чувствительности элемента Bi_2Te_3 от величины тока для различных интеркалатов: 1 — Li из водного раствора Li_2CO_3 , 2 — K из водного раствора KCl , 3 — Na из водного раствора Na_2SO_4 .

Питание измерительной цепи осуществлялось от стабилизированного источника, позволяющего регулировать ток в широких пределах. Результаты, полученные в ходе измерений, приведены на рис. 3.

Как можно заключить, наибольшая чувствительность получается при использовании в качестве матрицы монокристалла Bi_2Te_3 , а в качестве интеркалирующей примеси — ионов Li из водного раствора LiCl . Ячейка, собранная из этих элементов, имеет чувствительность $\Delta I/IP = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ при токе интеркалирования $130 \mu\text{A}$. Внутреннее сопротивление ячейки составляет $\sim 10^2 \Omega$ и определяется, главным образом, сопротивлением электролита, поскольку собственное сопротивление монокристалла составляет $\sim 10^{-2} \Omega$. Сходными параметрами обладает ПД, в котором в качестве чувствительного элемента использовано соединение InSe , а электролитом служит водный раствор LiCl . Его чувствительность составляет $1.29 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ при токе интеркаляции $17 \mu\text{A}$, но при этом внутреннее сопротивление определяется в основном сопротивлением слоистой матрицы и может достигать $\sim 10^3 \Omega$. ПД, представляющий собой систему GaSe/LiCl в воде, обладает следующими характеристиками: чувствительность $3.34 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$, при токе интеркалирования $30 \mu\text{A}$, внутреннее сопротивление $\sim 10^4 - 10^5 \Omega$.

Как показали исследования, чувствительность ПД существенно зависит от величины тока интеркалирования. Это утверждение проиллюстрировано в табл. 2.

В процессе исследования вышеуказанного ПД была установлена зависимость чувствительности от сорта интеркалянта (рис. 4), что объясняется разным влиянием, оказываемым примесями на исходящую структуру.

Кинетика процесса интеркалирования, а следовательно, и чувствительность ПД зависят от выбора соли

Таблица 2. Зависимость чувствительности ПД от тока интеркаляции для матриц InSe, GaSe и Bi₂Te₃. В качестве электролита использован водный раствор LiCl

Bi ₂ Te ₃		InSe		GaSe	
$J_{int}, \mu A$	$\Delta J/JP \cdot 10^{-5} Pa^{-1}$	$J_{int}, \mu A$	$\Delta J/JP \cdot 10^{-5} Pa^{-1}$	$J_{int}, \mu A$	$\Delta J/JP \cdot 10^{-5} Pa^{-1}$
17	1.35	17	1.29	30	0.33
40	0.6	40	0.55	37	0.17
110	0.36	200	0.32	400	0.06

Таблица 3. Характеристики чувствительности элемента

Способ измерения	Применение материала	Рабочий диапазон давлений, $\cdot 10^5 Pa$	Чувствительность	Выходное сопротивление, Ω	Температурный диапазон, $^{\circ}C$
I	Li _x Bi ₂ Te ₃ Li _x InSe Li _x GaSe	0–1.6	$0.33–1.35 \cdot 10^{-5} Pa^{-1}$	$10^2–10^4$	0–100
II	M _x InSe M _x GaSe M–Li, Na, K, Ba и др.	0–1	$0.1–0.3 \cdot 10^{-5} V/Pa$	$10^6–10^7$	–120–20

щелочного или щелочно-земельного металла для электролита (рис. 5).

Проведенные исследования на предмет использования тока интеркаляции от давления газов показали, что ПД, работающий на этом принципе, обладает хорошими характеристиками. Лучшими в этом отношении являются системы Bi₂Te₃/LiCl в H₂O, обладающие следующими параметрами: чувствительность $1.35 \cdot 10^{-5} Pa^{-1}$, внутреннее сопротивление менее $10^2 \Omega$.

Температурный диапазон работы данного ПД определяется температурами фазовых превращений электролита и ограничивается диапазоном 0–100 $^{\circ}C$. Расширить диапазон позволит, вероятно, применение твердых электролитов.

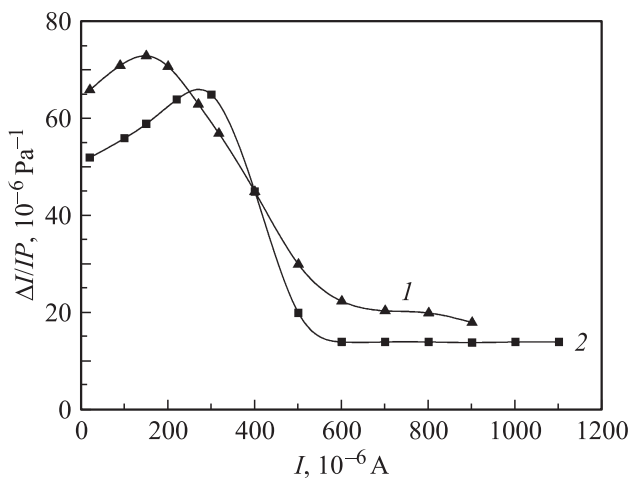


Рис. 5. Зависимость барической чувствительности тока интеркалирования монокристалла Bi₂Te₃ ионами Na из водных растворов солей: 1 — NaCl, 2 — Na₂SO₃.

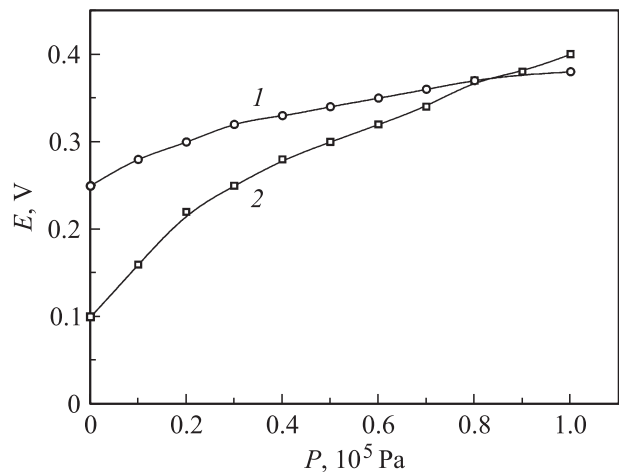


Рис. 6. Барическая зависимость ЭДС: 1 — GaSe, 2 — InSe.

Для некоторых интеркалатов InSe и GaSe обнаружено наличие электродвижущей силы. При исследовании сравнительно высокоомных монокристаллов селенида индия и галлия, интеркалированных ионами щелочных металлов, обнаружена зависимость величины электродвижущей силы от величины малого абсолютного всестороннего (атмосферного) давления. Отмеченная электродвижущая сила (ЭДС) появляется между двумя противоположно сколотыми поверхностями слоистого полупроводника при внедрении в область его ван-дер-ваальсовых связей посторонних примесей. Ее абсолютную величину можно регулировать, измеряя параметры технологического процесса: плотность тока интеркалирования и его продолжительность.

При уменьшении абсолютного давления ЭДС уменьшается по закону, представленному для отдельных образцов InSe и GaSe на рис. 6. Более резкая зависимость ЭДС от давления наблюдается для интеркалированного InSe, что, по-видимому, обусловлено его меньшей микротвердостью и, следовательно, большей пластичностью. Указанная ЭДС при уменьшении температуры в области 300–150 К изменяется незначительно, на нижней границе данного диапазона она резко падает до нуля, что указывает на перестройку в этой области примесной подсистемы.

В табл. 3 приведены характеристики чувствительности элемента при двух способах измерения давления, а именно I способ — по зависимости параметра (тока) интеркаляции от давления, II способ — по зависимости ЭДС интеркалата от давления.

Заключение

Полученные экспериментальные результаты исследования влияния давления газов на процессы интеркаляции открывают возможность применения слоистых кристаллов InSe, GaSe и Bi₂Te₃ в качестве ЧЭ для ПД. Предложены 2 способа измерения давления на основе слоистых кристаллов: по зависимости параметра (тока) интеркаляции от давления и по зависимости ЭДС интеркалата от давления.

Список литературы

- [1] *Медведева З.С.* Халькогениды элементов III-V подгруппы периодической системы. М.: Наука, 1968. 216 с.
- [2] *Zhirko Yu., Trachevsky V., Kovalyuk Z.* On the possibility of layered crystals application for solid state hydrogen storages — InSe and GaSe crystals, in book: Hydrogen storage. / Ed. by Jianjun Liu, InTech. 2012. P. 211–242.
- [3] *Ковалюк З.Д., Боледзюк В.Б., Шевчик В.В., Каминский В.М., Шевченко А.Д.* // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 8. С. 995–998.
- [4] *Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Нетяга В.В., Кудринский З.Р., Литвин О.С.* // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 3. С. 356–368.
- [5] Полупроводниковые тензодатчики / Под ред. М Дина. М.: Энергия, 1965.
- [6] *Козьмик И.Д., Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Бахматюк Б.П., Гаврилюк С.В., Товарницкий М.В.* // ЖФХ. 1990. Т. 64. Вып. 3. С. 840–843.
- [7] *Боледзюк В.Б., Ковалюк З.Д., Пирля М.М.* // Неорг. матер. 2009. Т. 45. Вып. 11. С. 1303–1307.
- [8] *Товстюк К.Д.* Полупроводниковое материаловедение. Киев: Наукова думка, 1984. 252 с.