

# СЕНСОРИ ФІЗИЧНИХ ВЕЛИЧИН PHYSICAL SENSORS

---

---

УДК 539.2

## ІНТЕРКАЛЬОВАНІ ШАРУВАТІ КРИСТАЛИ InSe, GaSe I Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ТА ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТИСКУ НА ЇХ ОСНОВІ

*З. Р. Кудринський, З. Д. Ковалюк*

Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, Чернівецьке відділення,  
вул. Ірини Вільде 5, Чернівці 58003, Україна, тел.: +380372525155, kudrynskyi@gmail.com

## ІНТЕРКАЛЬОВАНІ ШАРУВАТІ КРИСТАЛИ InSe, GaSe I Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ТА ЧУТЛИВІ ЕЛЕМЕНТИ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ТИСКУ НА ЇХ ОСНОВІ

*З. Р. Кудринський, З. Д. Ковалюк*

**Анотація.** Показана принципова можливість використання шаруватих напівпровідникових кристалів InSe, GaSe і Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> як чутливих елементів для перетворювачів тиску. Запропоновано два способи вимірювання тиску на основі шаруватих кристалів: по залежності параметра (струму) інтеркаляції від тиску і по залежності електрорушійної сили інтеркалата від тиску.

**Ключові слова:** чутливі елементи, шаруваті кристали, перетворювачі тиску

## INTERCALATED InSe, GaSe AND Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> LAYERED CRYSTALS AND PRESSURE- SENSITIVE ELEMENTS ON THEIR BASIS

*Z. R. Kudrynskyi, Z. D. Kovalyuk*

**Abstract.** In the present study we showed a possibility in principle to use InSe, GaSe and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> layered semiconductor crystals as sensing elements of pressure transducers. Two methods of measuring are proposed: by dependence of intercalation parameter (current) on pressure and dependence of electromotive force of the intercalate on pressure.

**Keywords:** sensing elements, layered crystals, pressure transducers

## ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЕ СЛОИСТЫЕ КРИСТАЛЛЫ InSe, GaSe И Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> И ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДАВЛЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

*З. Р. Кудринский, З. Д. Ковалюк*

**Аннотация.** Показана принципиальная возможность использования слоистых полупроводниковых кристаллов InSe, GaSe и Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 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.

**Ключевые слова:** чувствительные элементы, слоистые кристаллы, преобразователи давления

## 1. Вступ.

Теоретичною передумовою використання шаруватих напівпровідників як чутливих елементів (ЧЕ) перетворювачів тиску (ПТ) являються кристалографічні особливості їх будови [1]. Зокрема, InSe і GaSe складаються з пакетів, що чергуються, мікрошарів структури ... – Se – In (Ga) – In (Ga) – Se – ..., усередині яких діють сильні ковалентні зв'язки, а між ними – слабкі ван-дер-ваальсові. Така унікальна структура зумовлює значну анізотропію механічних і електричних властивостей і, як наслідок, високу чутливість до механічних дій. Це пояснюється тим, що в шаруватих кристалах номер шару є квантовим числом, і ступінь перекриття їх хвильових функцій, що змінюється при механічній дії, чинить істотний вплив на енергетичний спектр сполук, а, отже, і на електронні властивості. Розрахунки, проведені на основі теорії пружності, показують, що всебічний тиск для вказаних кристалів з великою мірою точності рівносильний одновісному тиску уздовж кристалографічної вісі С.

Проведені експериментальні і теоретичні розрахунки дозволяють зробити висновок про те, що на фізичні властивості шаруватих кристалів істотний вплив чинить інтеркаляція, тобто впровадження домішок в міжшаровий простір вихідних матриць [2-4]. Окрім того, численність класу шаруватих сполук і інтеркалянтів розширить групу матеріалів, які є перспективними для використання в якості ЧЕ.

Вказані вище причини зумовили вибір шаруватих напівпровідникових сполук в якості ЧЕ і ПТ [5]. Унікальними фізико-хімічними характеристиками, які перераховані вище, володіють монокристали InSe, GaSe та Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [6-8]. Тому, в даній роботі, проводилися дослідження з вказаними сполуками на предмет їх використання в якості ЧЕ ПТ.

## 2. Експериментальні результати і їх обговорення

Шаруваті монокристали GaSe, InSe і Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> вирощувалися методом Бріджмена. Вони мали яскраво виражену шаруватість і були придатні для інтеркалювання. Їх електричні параметри представлені в табл. 1 при кімнатній температурі.

**Таблиця 1.** Електричні параметри кристалів при кімнатній температурі.

Сполука	Тип провідності	$n, p$ см <sup>-3</sup>	$\mu_{1c}$ , см <sup>2</sup> /В·с	$\sigma_{1c}$
GaSe	<i>p</i>	(1-2)·10 <sup>13</sup>	35-40	(5-6)·10 <sup>-4</sup>
InSe	<i>n</i>	4·10 <sup>14</sup>	900	7.5·10 <sup>-2</sup>
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	<i>n</i>	2·10 <sup>18</sup>	1000	320

Синтез сполук InSe, GaSe і Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> проводився в кварцевих ампулах, відкачаних до залишкового тиску ~10<sup>-5</sup> Торр при температурах 660°C, 960°C та 600°C відповідною Завантаження компонентів проводилося відповідно до стехіометрії сполук. Зразки для подальших досліджень сколювалися зі злитків у вигляді прямокутних паралелепіпедів розмірами 4 x 4 x 1 мм<sup>3</sup> з орієнтацією відносно кристалографічних осей, як показано на рис. 1.

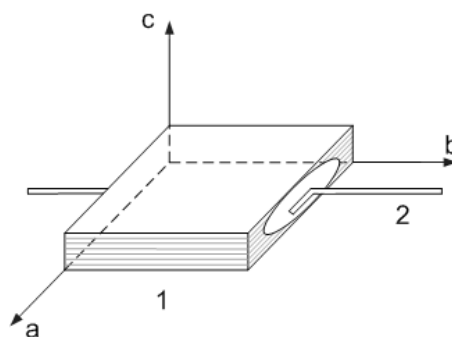


Рис. 1. Схематичне зображення шаруватого кристала в системі кристалографічних осей і варіант нанесення контактів : 1 – зразок, 2 – контакт

Інтеркалювання проводилося електрохімічним способом з водних і органічних розчинів певних солей. При цьому вирізаний із злитка зразок приводився в контакт з електролітом і, через створену таким чином систему, пропускався струм.

Одним з напрямків дослідження можливості перетворення зміни тиску в електричний сигнал було вивчення впливу тиску газів на струм інтеркаляції. Блок-схема такої установки показана на рис. 2.

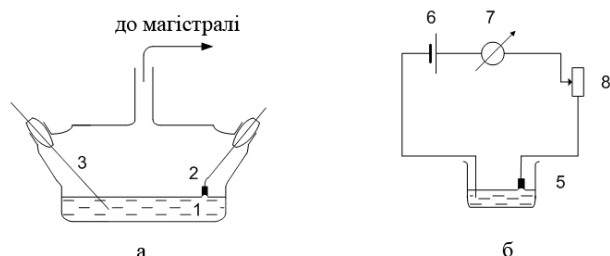


Рис. 2. а) електрохімічна комірка по вивченню впливу тиску на струм інтеркалювання: 1 – електроліт, 2 – досліджуваний зразок, 3 – платиновий електрод; б) блок-схема вимірювання: 5 – комірка, 6 – джерело живлення, 7 – амперметр, 8 – реостат

В якості електролітів використовувалися водні розчини наступних солей: LiCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, KCl, Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>. З комірки, в якій зразок знаходився у контакті з електролітом, відкачувався газ; другим електродом слугував платиновий електрод; струм, що змінювався в результаті зміни тиску в комірці, реєструвався амперметром.

Живлення вимірювального ланцюга здійснювалося від стабілізованого джерела, що дозволяє регулювати струм в широких межах. Результати, отримані в ході вимірів, представлені на рис. 3.

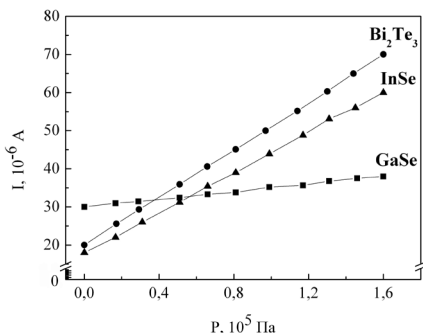


Рис. 3. Залежність струму інтеркалювання від тиску для Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, InSe, GaSe. Інтеркаляція проводилася з водного розчину LiCl

Найбільша чутливість спостерігається при використанні в якості матриці монокристала Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, а в якості інтеркалюючої домішки – іонів Li з водного розчину LiCl. Комірка, зібрана з цих елементів, має чутливість  $\Delta J/JP=1,35 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$  при струмі інтеркалювання 130  $\mu\text{A}$ . Внутрішній опір комірки складає  $\sim 10^2 \text{ Ом}$  і визначається, головним чином, опором електроліту, оскільки власний опір монокристала складає  $\sim 10^{-2} \text{ Ом}$ . Подібні параметри має ПТ, в якому у якості чутливого елемента використано сполуку InSe, а електролітом служить водний розчин LiCl. Його чутливість складає  $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$  при струмі інтеркаляції 17  $\mu\text{A}$ , але при цьому внутрішній опір визначається, в основному, опором шаруватої матриці і може досягати  $\sim 10^3 \text{ Ом}$ . ПТ, який представляє собою систему GaSe/LiCl, у воді має наступні характеристики: чутливість  $3,34 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$ , при струмі інтеркалювання 30  $\mu\text{A}$ , внутрішній опір  $\sim 10^4\text{-}10^5 \text{ Ом}$ .

Як показали дослідження, чутливість ПТ суттєво залежить від величини струму інтеркалювання. Це твердження проілюстровано в табл. 2.

Таблиця 2. Залежність чутливості ПТ від струму інтеркаляції для матриці InSe, GaSe і Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. В якості електроліту використаний водний розчин LiCl.

Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		InSe		GaSe	
$J_{\text{им}}$ , $\mu\text{A}$	$\Delta J/JP \cdot 10^{-5}$ , $\text{Па}^{-1}$	$J_{\text{им}}$ , $\mu\text{A}$	$\Delta J/JP \cdot 10^{-5}$ , $\text{Па}^{-1}$	$J_{\text{им}}$ , $\mu\text{A}$	$\Delta J/JP \cdot 10^{-5}$ , $\text{Па}^{-1}$
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

В процесі дослідження вище вказаного ПТ, була встановлена залежність чутливості від сорту інтеркалянта, рис. 4, що пояснюється різним впливом, який робиться домішками на вихідну структуру.

Кінетика процесу інтеркалювання, а отже і чутливість ПТ залежить від вибору солі лужного або лужноземельного металу для електроліту (рис. 5).

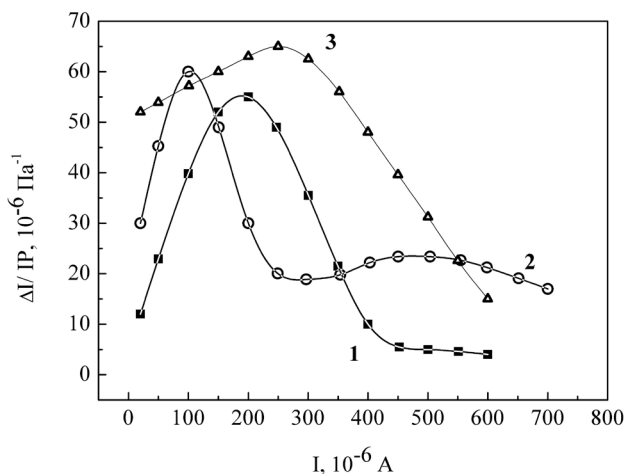


Рис. 4. Залежність чутливості елементу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  від величини струму для різних інтеркалатів: 1 – Li з водного розчину  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; 2 – K з водного розчину KCl; 3 – Na з водного розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

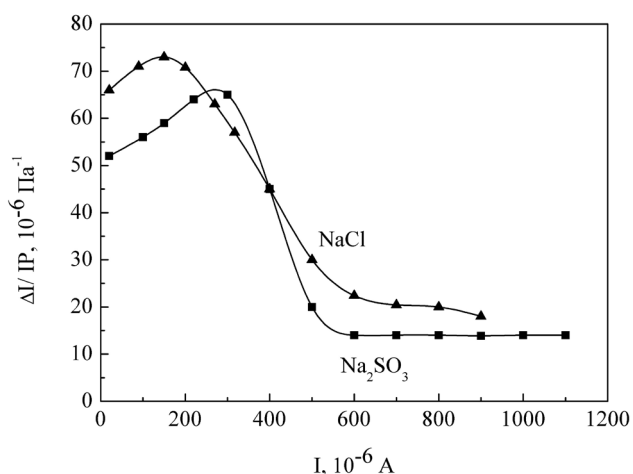


Рис. 5. Залежність баричної чутливості струму інтеркалювання монокристалу  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  іонами Na з водних розчинів солей NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$

Проведені дослідження на предмет використання струму інтеркаляції від тиску газів показали, що ПТ, який працює на цьому принципі, має хороші характеристики. Кращими в цьому відношенні є системи  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{LiCl}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ , що володіють наступними параметрами: чутливість  $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ , внутрішній опір менше  $10^2 \text{ Ом}$ .

Температурний діапазон роботи цього ПТ визначається температурами фазових перетворень електроліту і обмежується діапазоном  $0 \div 100^\circ\text{C}$ . Розширити діапазон дозволить, ймовірно, застосування твердих електролітів.

Для деяких інтеркалатів InSe і GaSe вияв-

лено наявність електрорушійної сили (е.р.с.). При дослідженні відносно високоомних монокристалів селеніду індію і галію, інтеркальованих іонами лужних металів, виявлена залежність величини електрорушійної сили від величини малого абсолютного усебічного (атмосферного) тиску. Дана е.р.с. з'являється між двома протилежно сколеними поверхнями шаруватого напівпровідника при впровадженні в область його ван-дер-ваальсових зв'язків сторонніх домішок. Її абсолютну величину можна регулювати, вимірюючи параметри технологічного процесу: густину струму інтеркалювання і його тривалість.

При зменшенні абсолютного тиску е.р.с. зменшується згідно із законом, представленим для окремих зразків InSe і GaSe на рис. 6.

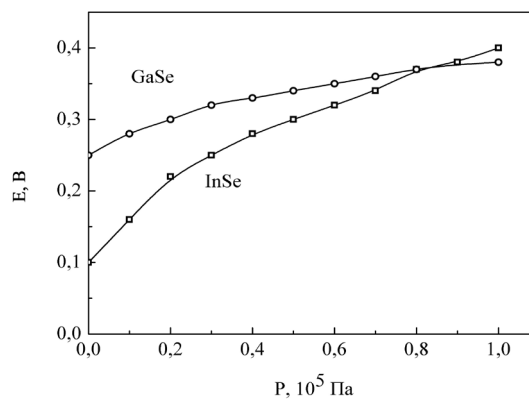


Рис. 6. Барична залежність е.р.с.

Більш різка залежність е.р.с. від тиску спостерігається для інтеркальованого InSe, що, мабуть, зумовлено його меншою мікротвердістю, а отже більшою пластичністю. Вказана е.р.с. при зменшенні температури в області  $300 \div 150 \text{ K}$  змінюється незначно; на нижній межі цього діапазону вона різко спадає до нуля, що вказує на перебудову в цій області домішкової підсистеми.

У таблиці 3 приведені характеристики чутливості елементу при двох способах вимірювання тиску, а саме: I-й спосіб – по залежності параметра (струму) інтеркаляції від тиску і II-ий спосіб – по залежності е.р.с. інтеркалата від тиску.

Таблиця 3. Характеристики чутливості елементу.

Спосіб вимірювання	Застосування матеріалу	Робочий діапазон тисків $\cdot 10^5$ , Па	Чутливість	Вихідний опір, Ом	Температурний діапазон, °С
I	$\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ $\text{Li}_x\text{InSe}$ $\text{Li}_x\text{GaSe}$	0÷1.6	$0.33\div 1.35 \cdot 10^{-5}$ Па <sup>-1</sup>	$10^2\div 10^4$	0÷100
II	$\text{M}_x\text{InSe}$ $\text{M}_x\text{GaSe}$ M-Li,Na,K,Ba та ін.	0÷1	$0.1\div 0.3 \cdot 10^{-5}$ В/Па	$10^6\div 10^7$	-120÷20

### 3. Висновки

Отримані експериментальні результати дослідження впливу тиску газів на процеси інтеркаляції відкривають можливість застосування шаруватих кристалів InSe, GaSe і  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  як ЧЕ для ПТ. Запропоновано два способи вимірювання тиску на основі шаруватих кристалів: по залежності параметра (струму) інтеркаляції від тиску і по залежності е.р.с. інтеркалата від тиску.

Проведені дослідження на предмет використання струму інтеркаляції від тиску газів показали, що ПТ, який працює на цьому принципі, має хороші характеристики. Кращими в цьому відношенні є системи  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{LiCl}$  в  $\text{H}_2\text{O}$ , що володіють наступними параметрами: чутливість  $1,35 \cdot 10^{-5}$  Па<sup>-1</sup>, внутрішній опір менше  $10^2$  Ом.

Для інтеркалатів InSe і GaSe виявлено наявність електрорушійної сили. При дослідженні відносно високоомних монокристалів селеніду індію і галію, інтеркальованих іонами лужних металів, виявлена залежність величини електрорушійної сили від величини малого абсолютного усебічного (атмосферного) тиску. Більш різка залежність е.р.с. від тиску спостерігається для інтеркальованого InSe, що, мабуть, зумовлено його меншою мікротвердістю, а отже більшою пластичністю.

### Список використаної літератури

- [1]. Z.S. Medvedeva. Halkogenidy elementov III-B podgrupy periodicheskoy sistemy. Nauka, M. 216 s. (1968).
- [2]. Yu. Zhirko, V. Trachevsky, Z. Kovalyuk On the possibility of layered crystals application for solid state hydrogen storages – InSe and GaSe crystals. Chap. 9 in The Hydrogen Storage, Eds. Jianjun Liu, pp. 211-242, InTech (2012).
- [3]. Z. D. Kovalyuk, V. B. Boledzyuk, V. V. Shevchuk, V. M. Kaminskyi, A. D. Shevchenko. Ferromagnetism sloistyh poluprovodnikov GaSe, interkalirovannyh kobaltom //FTP, 46 (8), ss. 995-998 (2012).
- [4]. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodopyanov, V. V. Netyaga, Z. R. Kudrynskiy, O. S. Litvin. Morfologiya poverhnosti i elektricheskie svoystva gibridnyh struktur, sformirovannyh na osnove sloistogo poluprovodnika s nanorazmernymi segnetoelektricheskimi vklyuchenijami Au/Ni/<C>/n-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/p-GaSe<KNO<sub>3</sub>> // FTP, 46 (3), ss. 356-368 (2012).
- [5]. Poluprovodnikovyje tenzodatchiki, Eds. M. Dina. Energija, M. (1965).
- [6]. I. D. Kozmyk, I. I. Grygorchak, Z. D. Kovalyuk, B. P. Bahmatyuk, S. V. Gavrylyuk, M. V. Tovarnitskii. Fiziko-himicheskie svoystva  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  interkalirovannyh litijem // Journ.

fiz. himii, 64 (3), ss. 840-843 (1990).

- [7] V. B. Boledzyuk, Z. D. Kovalyuk, M. M. Pyrlia // Neorg. Mater., 45 (11), ss. 1303-1307 (2009).
- [8] K. D. Tovstyuk. Poluprovodnikovoje materialovedenje. Naukova dumka, K. 252 s. (1984).