

БАРИЧНА ТА ТЕНЗОЧУТЛИВІСТЬ ШАРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ InSe та GaSe

З.Д. КОВАЛЮК, М.М. ПИРЛЯ, В.Б. БОЛЕДЗЮК, В.В. ШЕВЧИК

УДК 539.2
© 2011

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
(Вул. І. Вільде, 5, Чернівці 58001; e-mail: chimspr@ukrpost.ua)

Одержано експериментальні результати по дослідженню баричної чутливості шаруватих напівпровідникових кристалів InSe, GaSe та їх металевих інтеркалятів. Результати вимірювань дозволили визначити коефіцієнт баричної (динамічної) чутливості для даних сполук. Високі значення коефіцієнта баричної чутливості монокристалів InSe, GaSe та їх інтеркалятів ($k_P \approx 10^{-8} - 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$) для швидкозмінних тисків відкрили можливість для їх використання у ролі чутливих елементів індикаторів перевантажень (акселерометрів). З проведених вимірювань та розрахунків для структур шаруватих напівпровідник-кремній встановлено, що в області відносних деформацій $\sim 10^{-5}$ Па^{-1} коефіцієнт тензоцутливості $k_T = 1300 - 1500$, в області відносних деформацій $\sim 10^{-4}$ Па^{-1} значення $k_T = 300$. Визначено, що тензоцутливість інтеркалятів шаруватих кристалів залежить від ступеня перекриття орбіт атомів інтеркальованої домішки та її концентрації.

1. Вступ

Враховуючи специфіку структури шаруватих кристалів InSe та GaSe (наявність ван-дер-ваальсівського зв'язку між шарами, сильна анізотропія властивостей, особливості електронного і фононного спектрів та ін.), у низці робіт [1–3] висунуто припущення про те, що на даних структурах можлива реалізація високої баричної чутливості і, як наслідок, створення перетворювачів тиску механічного впливу (приладів для вимірювання тиску).

Теоретичною передумовою використання шаруватих напівпровідників у ролі чутливих елементів (ЧЕ) датчиків тиску виступають особливості їх кристалічної структури. Для шаруватого кристала, який знаходиться в нормальних умовах (при атмосферному тиску), величина інтеграла взаємодії між шарами β є сталою, при накладанні тиску відбувається зміна β (змінюється перекриття хвильових функцій сусідніх шарів). Оскільки величина β входить у закон дисперсії для шаруватих кристалів:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^*} \beta \cos(K_z d), \quad (1)$$

де k_{\parallel} – квазіімпульс, направлений вздовж шару; m^* – ефективна маса, яка характеризує рух електрона в шарі; β – інтеграл взаємодії (перекриття) між шарами; d – стала ґратки вздовж гексагональної осі, яка визначає поведінку носіїв у зоні Бріллюена, а отже, і у всьому об'ємі кристала, то зміна закону дисперсії з необхідністю приводить до значної зміни у всіх кінетичних властивостях напівпровідника.

Як відомо з [4–6], інтеркаляція шаруватих напівпровідникових кристалів InSe, GaSe є ефективним методом керування фізико-хімічними властивостями вихідних матриць, що відкриває можливість використання даних сполук не тільки для фундаментальних досліджень, але й створює перспективи для розв'язання прикладних проблем, зокрема в області датчикової техніки.

Для вимірювання статичних тисків у техніці, як правило, використовують тензорезистивні перетворювачі, у ролі ЧЕ яких використовують металеві (дротяні або фольгові) і напівпровідникові (нанокристалічні або плівкові) тензорезистори. Основною характеристикою, яка регламентує використання того чи іншого матеріалу у ролі тензорезистора, є коефіцієнт тензоцутливості k_T . У широко використовуваних раніше металевих тензоелементах значення $k_T \leq 5$, кремнієві елементи характеризуються $k_T \approx 50 - 200$ [4, 5].

Мета даної роботи – дослідження можливості практичного використання шаруватих кристалів InSe, GaSe та їх інтеркалятів у ролі чутливих елементів датчиків тиску, акселерометрів, тензодатчиків.

2. Методика експерименту

Монокристалічні зразки InSe та GaSe, які використовували для експериментальних і випробувальних досліджень, вирощували методом Бріджмена. Інтеркаляцію селенідів індію та галію проводили електрохімічним методом у гальваностатичному режимі [6–8]. Для електрохімічного впровадження використовували зразки InSe та GaSe, у яких значення анізотропії

провідності досягали значень 10^4 – 10^6 . Контакти до монокристала наносили згідно з методикою [9]. У ролі електролітів використовували: однонормальні водні розчини LiCl , BaCl_2 ; 0,01 – нормальний водний розчин ацетату свинцю; 0,001 – нормальний розчин AlCl_3 у пропілен карбонаті, що дозволило проводити впровадження при катодній поляризації зразка іонів Li^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} . Для впровадження Pb в матриці шаруватих напівпровідників використано метод комбінованого інтеркалювання [10]. Концентрацію впровадженної речовини визначали за кількістю електрики, яка пройшла через електрохімічну комірку, тобто контрольованими параметрами у процесі реакції інтеркаляції являлись густина електричного струму (j) та тривалість процесу (t). Даний процес описується відомим співвідношенням [11]:

$$C_0(i, t) = Ae^{\alpha(t)+\beta(t)}, \quad (2)$$

де $C_0(i, t)$ – кількість впроваджених іонів інтеркалянта в одиниці об'єму кристала; $\alpha(t)$, $\beta(t)$ – деякі лінійні функції тривалості процесу впровадження; i – величина струму через комірку; A – коефіцієнт пропорційності.

Слід відзначити, що необхідною умовою коректного дослідження різних явищ в інтеркальованих напівпровідниках є ідентифікація і кількісний аналіз інтеркальованої домішки, що дає можливість визначити хімічну формулу кінцевого продукту реакції інтеркаляції. У даній роботі ідентифікацію впроваджених домішок у матрицях проводили за допомогою методів електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗРМА) для іонів барію та алюмінію, електронної оже-спектроскопії (ЕОС) для іонів літію та алюмінію та радіоізотопного аналізу для іонів свинцю. Вимірювання проводили на рентгенівському мікроаналізаторі “Superprobe-733”, який дає можливість визначити в шарі товщиною 1 мкм наявність всіх елементів для $z \geq 4$ з точністю 0,5 ат. Дослідження оже-спектрів літійових та алюмінієвих інтеркалятів сполук InSe і GaSe проводили на оже-скануючому мікроскопі “Jamp-105”, який аналізує (кількісно і якісно) склад шару товщиною 1–2 нм з енергетичною роздільною здатністю 0,5–1,2% при діаметрі зонда 5–500 мкм.

Дослідження баричної чутливості InSe , GaSe та їх інтеркалятів проводили у спеціальній комірці високого тиску (до 150 кг/см^2), що створювався шляхом впуску у внутрішній об'єм стиснутого газу (N_2 , Ar , CO_2). З метою дослідження динаміки електричних властивостей під дією тиску в корпусі комірки було передбачено електричні виводи, впускний та стравлюючий голчасті вентиля, що дало змогу дослідити

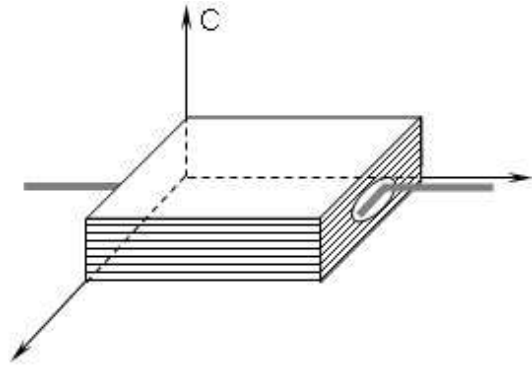


Рис. 1. Орієнтація шаруватого кристала відносно кристалографічних осей при вимірюванні баричної чутливості

баричну чутливість шаруватих сполук у режимах напуску та стравлювання. Для дослідження використовували зразки розмірами $5 \times 2 \times 0,5 \text{ мм}^3$ з орієнтацією відносно кристалографічних осей згідно з рис. 1. Електричні контакти до зразків наносили як на торці, так і на протилежні базові площини зразків. З метою запобігання довготривалих релаксацій зразки піддавались нагріву в темноті до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 24 год.

Проведено дослідження тензоефекту в шаруватих напівпровідниках A^3B^6 та їх інтеркалятах. У ролі пружного елемента (консольної балки) використовували кристалічний кремній. Пружний елемент з кристалічного матеріалу (зокрема кремнію) характеризується пружними властивостями [7], близькими до ідеальних і суттєво меншими похибками гістерезису та лінійності порівняно з металевими. Шаруватий напівпровідник фіксували на поверхні кремнію за допомогою клею К-300.

3. Результати та їх обговорення

Експерименти показали, що в шаруватих напівпровідниках переважаючим є ефект так званої динамічної чутливості. Іншими словами, статичний (“об’ємний”) ефект баричної чутливості малий у порівнянні із чутливістю до швидкозмінного тиску, переважання ударної хвилі. Типовий вигляд процесу баричного збурення в шаруватому кристалі наведено на рис. 2. Дослідження часової залежності ударного збурення $Uc(t)$ у кристалах InSe та GaSe проводили на спеціальному ударному стенді з використанням запам’ятовуючого осцилографа С8-13 і тензопідсилювача “Топаз-4”. Тривалість імпульсу для всіх зразків була однаковою і становила $t_1 = 1 \text{ мс}$. У

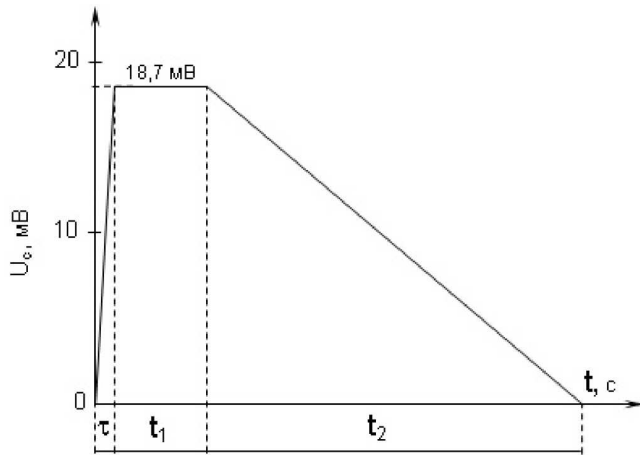


Рис. 2. Часова залежність баричного збудження в шаруватому кристалі: U_c – амплітуда сигналу при накладанні зовнішнього тиску; τ – час зростання імпульсу; t_1 – тривалість імпульсу, t_2 – час падіння імпульсу. Числові значення параметрів наведено в табл. 1

табл. 1 наведено експериментальні значення часових залежностей баричного збудження $U_c(t)$ моноселенідів індію, галію та їх інтеркаліатів. Як бачимо із отриманих даних, характеристики процесу баричного збудження для інтеркальованих кристалів збільшуються на 1–1,5 відсотка у порівнянні із вихідними зразками InSe та GaSe. Також необхідно відзначити, що значення параметрів τ та t_2 для інтеркаліатів $Pb_{0,03}Li_{0,5}InSe$, $Pb_{0,03}Li_{0,5}GaSe$, $Al_{0,4}InSe$, $Al_{0,4}GaSe$ практично не відрізняються від аналогічних параметрів для вихідних зразків InSe та GaSe відповідно. Встановлено, що вигляд наведеної на рис. 2 залежності амплітуди сигналу $U_c(t)$ не залежить ні від конфігурації контактів, ні від виду досліджуваного напівпровідника або його інтеркаліата.

Результати вимірювань дозволили визначити коефіцієнт баричної динамічної чутливості для “чистих” та інтеркальованих InSe, GaSe (табл. 2).

Т а б л и ц я 1. Значення тривалості часової залежності баричного збудження для шаруватих кристалів та їх інтеркаліатів

Чутливий елемент	Час наростання імпульсу τ , (мс)	Час падіння імпульсу t_2
InSe	5,20	3 хв 40 с
GaSe	4,75	2 хв 55 с
$Li_{0,5}InSe$	5,26	3 хв 43 с
$Li_{0,5}GaSe$	4,81	2 хв 58 с
$Ba_{0,4}InSe$	5,28	3 хв 47 с
$Ba_{0,4}GaSe$	4,83	3 хв 02 с

Згідно з [12, 13] специфіка структури шаруватих кристалів зумовлює те, що всесторонній тиск на шаруватий кристал з високим ступенем точності еквівалентний односторонньому тиску вздовж осі с. Певною перевагою є також те, що ефект динамічної баричної чутливості практично не залежить від конфігурації електричних контактів. Тому можна зробити висновок, що для вимірювання статичного або повільно змінного тиску виявлений ефект динамічної чутливості непридатний. Вказаний ефект може бути використаний для реєстрації швидкозмінних тисків, перевантажень, ударної хвилі.

Високі значення коефіцієнта баричної чутливості монокристалів InSe та GaSe для швидкозмінних тисків відкрили можливість їх використання у ролі індикаторів перевантажень (акселерометрів), в основі яких лежить функціональна динамічна барична залежність електрокінетичних властивостей шаруватих напівпровідників. Виходячи з проведених досліджень, встановлено, що найбільш придатним матеріалом для виготовлення ЧЕ акселерометра є кристал моноселеніду індію, який має досить високу чутливість ($k_P \cong 10^{-8} - 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$) і порівняно низький питомий опір (електричний опір елементів становив $\sim 10^2 - 10^4 \text{ Ом}$).

Дані досліджень циклічності ефекту збільшення баричної чутливості для швидкодіючих тисків при використанні у ролі чутливих елементів монокристалів InSe, GaSe та їх інтеркаліатів свідчать про відтворюваність даного явища для 20–25 циклів, при вимірюванні часових залежностей баричного збудження в моноселенідах індію, галію та їх інтеркаліатах (табл. 1) встановлено відсутність залишкового значення сигналу $U_c(t)$ після падіння імпульсу в межах вимірювальної похибки (0,3–0,5%). Випробовування макета механічної частини та вторинного перетворюю-

Т а б л и ц я 2. Коефіцієнт баричної чутливості для шаруватих кристалів та їх інтеркаліатів

Чутливий елемент	Баричний коефіцієнт $k_P, \times 10^{-8} \text{ Па}^{-1}$
InSe	2,44
GaSe	1,14
$Li_{0,5}InSe$	2,67
$Li_{0,5}GaSe$	1,45
$Pb_{0,03}Li_{0,5}InSe$	2,38
$Pb_{0,03}Li_{0,5}GaSe$	1,27
$Ba_{0,4}InSe$	2,64
$Ba_{0,4}GaSe$	1,85
$Al_{0,4}InSe$	2,47
$Al_{0,4}GaSe$	1,29

вача акселерометра в області перевантажень 30–70 g свідчать про лінійність вихідного сигналу в досліджуваному діапазоні прискорень.

З проведених вимірювань для структур шаруватих напівпровідників – кремній встановлено, що в області відносних деформацій 10^{-5} Па $^{-1}$ коефіцієнт тензочутливості $k_T = 1300\text{--}1500$, в області відносних деформацій 10^{-4} Па $^{-1}$ – $k_T \approx 300$. Високе значення коефіцієнта тензочутливості напівпровідників InSe і GaSe пов'язане із своєрідною природою тензоефекту в даних кристалах. Крім звичайного тензоефекту в напівпровідниках з шаруватою структурою при їх деформації виникає ефект перекриття хвильових функцій сусідніх мікрошарів, що і зумовлює високу тензочутливість елементів, виготовлених із шаруватих кристалів InSe та GaSe в області відносних деформацій 10^{-5} Па $^{-1}$. В області більших відносних деформацій тензочутливість шаруватих кристалів визначається у більшій мірі звичайним тензоефектом, коефіцієнт тензочутливості якого (k_T), завдяки специфіці структури InSe та GaSe, вищий, ніж у ізотропних або слабо анізотропних напівпровідниках (Si, Ge та ін.). Обидва тензоефекти в шаруватих напівпровідниках стаціонарні та відтворювані.

Ефективним методом підвищення коефіцієнта тензочутливості шаруватих кристалів InSe та GaSe в області відносних деформацій до 10^{-5} Па $^{-1}$ є метод інтеркалювання [2, 14]. В інтеркальованому напівпровіднику шари основної речовини чергуються з шарами домішки. Така структура визначає значну зміну інтеграла взаємодії між шарами [13] і, отже, дозволяє змінювати β , вибираючи сорт та концентрацію впроваджуваної домішки. Слід відзначити, що в інтеркальованих домішкових сполуках атом домішки не займає чітко визначеного місця, а “обертається” по колу, радіус якого ρ обернено пропорційний атомній вазі домішки m ($\rho \sim 1/m$, “цсевдоефект Яна–Теллера”) [14]. Внаслідок механічних напружень при значній концентрації домішки “орбіти” впроваджених атомів інтеркалянта можуть перекриватися. Ступінь перекриття орбіт атомів домішки та їх концентрація і визначають тензочутливість інтеркалятив шаруватих кристалів.

Проведено дослідження тензоефекту на плівках InSe, вирощених на підкладках з окисованого кремнію (пружний елемент – кремнієва консольна балка). Коефіцієнт тензочутливості $k_T \approx 300\text{--}500$ (при відносних деформаціях до 10^{-4} Па $^{-1}$) практично не поступається значенням k_T в монокристалічних зразках InSe.

4. Висновки

Проведено дослідження баричної чутливості шаруватих напівпровідників InSe, GaSe та їх металевих інтеркалятив. Встановлено, що в шаруватих кристалах переважаючим є ефект динамічної чутливості, статичний (об'ємний) ефект малий порівняно із чутливістю до швидкозмінних тисків. Високі значення коефіцієнта баричної чутливості монокристалів InSe, GaSe та їх інтеркалятив ($k_P \approx 10^{-8}\text{--}10^{-7}$ Па $^{-1}$) для швидкозмінних тисків відкривають можливість їх використання у ролі чутливих елементів індикаторів перевантажень.

Досліджено явище тензоефекту в структурах шаруватих напівпровідників (“чистий” чи інтеркальований) типу A^3B^6 – пружний елемент (кристалічний кремній). Зроблено розрахунок коефіцієнта тензочутливості k_T для описаних структур (випадок центральної сили). З проведених вимірювань і розрахунків для структур шаруватих напівпровідників – кремній встановлено, що в області відносних деформацій $\sim 10^{-5}$ Па $^{-1}$ коефіцієнт тензочутливості $k_T = 1300\text{--}1500$, в області відносних деформацій $\sim 10^{-4}$ Па $^{-1}$ $k_T = 300$.

1. Б.А. Лукьянец, К.К. Данилевич-Товстюк, К.Д. Товстюк, ФТТ **23**, 2998 (1981).
2. К.Д. Товстюк, *Полупроводниковое материаловедение* (Наукова думка, Киев, 1984).
3. Л.М. Зайченко, А.И. Середюк, В.Д. Фотий, Ю.Р. Шевчук, *Технология и конструирование в электронной аппаратуре* №2, 57 (2004).
4. Е.С. Левшина, П.В. Новицкий, *Электрические измерения физических величин. Измерительные преобразователи* (Энергоатомиздат, Ленинградское отделение, Ленинград, 1989).
5. *Полупроводниковые тензодатчики*, под ред. М. Дина (Энергия, Москва, 1965).
6. В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, Неорган. матер. **45**, 1303 (2009).
7. З.Д. Ковалюк, М.М. Пырля, В.Б. Боледзюк, *Науковий вісник Чернівецького університету, Фізика. Електроніка*, Вип. 6, 31 (1999).
8. С.С. Ищенко, М.Т. Ивановичук, Д.В. Корбутяк и др., ФТП **15**, 2045 (1981).
9. Л.А. Демчина, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, *Приборы и техника эксперимента* №2, 219 (1980).
10. З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, Неорган. матер. **29**, 1652 (1985).
11. И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер.* **17**, 412 (1981).

12. Н.А. Абдулаев, ФТТ **48**, 623 (2006).
13. Г.А. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов, УФН **1**, 89 (1988).
14. В.А. Lukiyanets, К.Д. Tovstyuk, V.V. Boichuk, and К.К. Danilevich-Tovstyuk, Phys. Stat. Sol. (b) **124**, 693 (1984).

Одержано 28.12.10

БАРИЧЕСКАЯ И ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ InSe И GaSe

З.Д. Ковалюк, М.М. Пырля, В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчик

Резюме

Получены экспериментальные результаты по исследованию барической чувствительности слоистых полупроводников InSe, GaSe и их металлических интеркалатов. Результаты измерений дали возможность определить коэффициент барической чувствительности для данных соединений. Высокие значения коэффициента барической чувствительности монокристаллов InSe, GaSe и их интеркалатов ($k_P \sim 10^{-8}-10^{-7} \text{ Па}^{-1}$) для быстро изменяющихся давлений открывают возможность для их использования в качестве чувствительных элементов индикаторов перегрузок. Из проведенных исследований и расчетов для структур слоистый полупроводник–кремний установлено, что в области относительных деформаций $\sim 10^{-5}$ Па^{-1} коэффициент тензочувствительности $k_T = 1300-1500$, в области относительных деформаций $\sim 10^{-4}$ Па^{-1} значение $k_T = 300$. Определено, что тензочувствительность интеркалатов слоистых полупроводников зависит от степени

перекрытия орбит атомов интеркалированной примеси и её концентрации.

PRESSURE AND STRAIN SENSITIVITY OF InSe AND GaSe LAYERED SEMICONDUCTORS

Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, V.B. Boledzyuk, V.V. Shevchik

Institute of Problems of Materials Science,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine, Chernivtsi Division
(5, I. Vil'de Str., Chernivtsi 58001, Ukraine;
e-mail: chimsp@ukrpost.ua)

Summary

Experimental data on the pressure sensitivity of InSe and GaSe layered semiconductor crystals and their metal intercalates are obtained. From the measurement results, the pressure (dynamic) sensitivity coefficient for these compounds is determined. High values of the pressure sensitivity coefficient for InSe and GaSe crystals and their intercalates at fast-varying pressures ($k_P \approx 10^{-8} \div 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$) open a possibility to use them as sensitive elements of overload indicators (accelerometers). Based on the measurements and the calculations carried out for “layered crystal—silicon” structures, it is established that, in the range of relative deformations of the order of 10^{-5} Pa^{-1} , the strain sensitivity factor $k_T = 1300 \div 1500$, while, in the range of relative deformations of 10^{-4} Pa^{-1} , $k_T = 300$. It is found that the strain sensitivity of intercalated layered crystals depends on the degree of overlapping of the atomic orbits of an intercalant and its density.