

УДК 535.682.1:681.7.031

Д. Чалий¹, М. Шпотюк²¹Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,
кафедра пожежної тактики та аварійно-рятувальних робіт²Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

ХАЛЬКОГЕНІДНІ СТЕКЛА ДЛЯ ВИСОКОНАДІЙНИХ СЕНСОРІВ ТЕМПЕРАТУРИ

© Чалий Д., Шпотюк М., 2012

D. Chalyy, M. Shpotyuk

CHALCOGENIDE GLASSES FOR HIGH-RELIABLE TEMPERATURE SENSORS

© Chalyy D., Shpotyuk M., 2012

У роботі повідомляється про принципову можливість застосування халькогенідних стекол як активних середовищ для високонадійних сенсорів температури. Всі дослідження виконані на прикладі халькогенідного скла $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$, яке є типовим представником ковалентних сіткових стекол із жорсткою структурою. З використанням диференціальної сканувальної калориметрії показано, що два роки витримки цих стекол за нормальних умов не призводять до зміни їх калориметричних властивостей (температури переходу скло–переохолоджена рідина та площі ендотермічного піка). Встановлено, що температурна залежність оптичного пропускання в області краю фундаментального оптичного поглинання має квазі-лінійний характер у діапазоні від кімнатної температури до переходу скло–переохолоджена рідина.

Ключові слова: халькогенідні скла, сенсори температури, оптична спектроскопія, диференціальна сканувальна калориметрія.

In this paper we report on the possibility of application of chalcogenide glasses as active media in high-reliable temperature sensors. All investigations were performed on the example of $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ chalcogenide glasses as typical covalent network glass with rigid structure. Using differential scanning calorimetry it was shown that 2 years of natural storage of these glasses does not lead to the drift of their calorimetric properties (glass transition temperature and endothermic peak area). It was shown that temperature dependence of optical transmission in the fundamental optical absorption edge region is quasi-linear in the region from room temperature to the glass transition.

Key words: chalcogenide glasses, temperature sensors, optical spectroscopy, differential scanning calorimetry.

Вступ

Як типові представники сіткових стекол, халькогенідні стекла (ХС) сьогодні знаходять численні застосування у сучасних сенсоріці, оптоелектроніці, фотоніці, телекомунікаціях, акустооптиці, ксерографії, літографії тощо [1]. Також їх можна успішно застосовувати у цивільній, медичній та військовій галузях, зокрема хімічні сенсори, лазерні системи, системи записування та

збереження інформації, сканувальну мікроскопію та спектроскопію, ІЧ оптоволокна, оптичні перемикачі та помножувачі [2].

У цій роботі ми розглянули принципову можливість використання ХС у якості активних середовищ для високонадійних сенсорів температури. Для дослідження обрано ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$, яке за даними, отриманими методом температурно-модульованої диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) [3], є типовим представником ковалентних сіткових стеклок із жорсткою структурою і, відповідно, повинне бути стійким до процесів природного фізичного старіння [4]. Щоправда, експериментально встановлені методом температурно-модульованої ДСК композиційні межі ламкої, самоорганізованої та жорсткої фаз у деяких системах ХС [5,6] були піддані сумніву та скориговані за допомогою методу традиційної ДСК [7,8]. За таких умов нам необхідно додатково перевірити схильність ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ до фізичного старіння.

Методика проведення експерименту

Зразки ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ були синтезовані традиційним методом загартування розплаву високочистих елементарного германію, елементарного селену та скла As_2Se_3 у відкачаній до залишкового тиску $\sim 10^{-6}$ Торр кварцовій ампулі. Запаяну ампулу із загальною кількістю вихідних речовин ~ 10 г поступово нагрівали із швидкістю 2 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ до температури 950 $^{\circ}\text{C}$ у печі, яка постійно оберталась. Для отримання максимально гомогенного розплаву, його постійно перемішували впродовж 48 год за найвищої температури. Після цього розплав охолоджували у режимі вимкненої печі до кімнатної температури впродовж 14 год.

Для дослідження схильності ХС до процесів фізичного старіння використовували ДСК, яка сьогодні є найінформативнішим експериментальним методом для подібних випробувань [7,8]. Вимірювання проводили із допомогою мікрокалориметра NETZSCH 404/3/F через 2 роки витримки ХС за нормальних умов. Тоді зразки піддавали процедурі відновлення [9], яка передбачає нагрівання до температури, що на ~ 50 $^{\circ}\text{C}$ вища від температури переходу скло-переохолоджена рідина, та подальше охолодження одержаної переохолодженої рідини до кімнатної температури. Отже, можна отримати скло у стані, який є дуже близьким до стану початкового свіжоприготованого ХС [9]. ДСК-криві записували у атмосфері повітря за постійної швидкості нагрівання $q = 5$ $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Для підтвердження відтворюваності результатів проводили три незалежні ДСК-вимірювання зразків із приблизно однаковими масами. За допомогою пакета програм Proteus[®] визначали параметри ДСК-кривих – температуру переходу скло-переохолоджена рідина T_g і площу ендотермічного піка A в області переходу скло-переохолоджена рідина. T_g визначали як точку перетину дотичних до базової лінії та переднього фронту ендотермічного піка (так зване "onset" значення T_g). Статистичні відхилення значення T_g для різних зразків із тією ж передісторією не перевищували ± 0.3 $^{\circ}\text{C}$, тоді як точність визначення A становила 2 %.

Температурну залежність оптичного пропускання ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ у області краю фундаментального оптичного поглинання досліджували за допомогою спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes, Нідерланди). Нагрівання зразків у атмосфері повітря відбувалося у спеціально сконструйованій температурній камері із точністю ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$. Температуру підвищували лінійно зі швидкістю 5 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$, записуючи спектр оптичного пропускання ХС через кожні 10 $^{\circ}\text{C}$.

Результати та їх обговорення

ДСК-криві дворічно зістарених та відновлених ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ зображено на рис. 1. Значення T_g та A для відновлених ХС становлять $233,8$ $^{\circ}\text{C}$ та $1,1$ Дж/г, відповідно. Значення цих же ДСК-параметрів для дворічно зістарених ХС становлять $233,0$ $^{\circ}\text{C}$ та $1,5$ Дж/г, відповідно. Легко побачити, що 2 роки ізотермічної витримки зразків за нормальних умов призводить до зменшення T_g на $0,8$ $^{\circ}\text{C}$, в той час як A збільшується на $0,4$ Дж/г. Беручи до уваги точність визначення ДСК-параметрів, можемо зробити висновок, що ці зміни не є істотними. Отже, два роки ізотермічної

витримки зразків за нормальних умов не призводять до істотного старіння ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$, що є значним фактором для надійності приладу, що може бути створеним на їх основі.

Температурну поведінку спектра оптичного пропускання в області краю фундаментального оптичного поглинання ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ досліджували у діапазоні температур від кімнатної до кінця визначеного методом ДСК переходу скло-переохолоджена рідина. Вибрані експериментально одержані спектри пропускання ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ зображено на рис. 2. Позиція краю фундаментального оптичного поглинання чітко залежить від температури: підвищення температури приводить до зсуву спектра пропускання у довгохвильову область спектра.

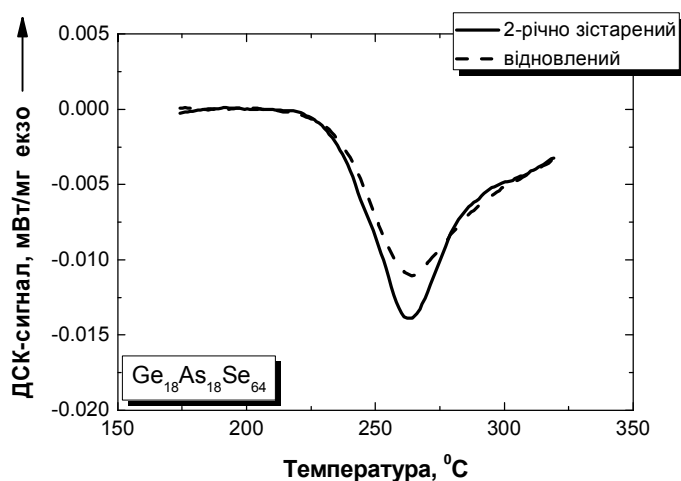


Рис. 1. ДСК-криві дворічно зістарених та відновлених ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$.

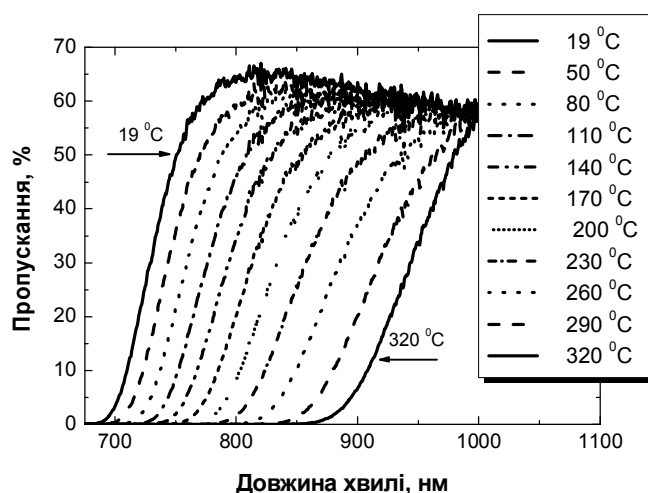


Рис. 2. Спектри оптичного пропускання ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ за різних температур

Як кількісний параметр для оцінки температурно-індукованих оптичних змін в ХС вибрано положення краю фундаментального оптичного поглинання на рівні половини максимальної інтенсивності пропускання. Температурна залежність цього параметра, а також ДСК-крива відновленого ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$, зображені на рис. 3. Цей параметр демонструє квазілінійну залежність від температури до початку переходу скло-переохолоджена рідина. Така поведінка повністю узгоджується з відомими спостереженнями квазілінійної температурної поведінки ширини забороненої зони ХС [10,11]. Температурна залежність на рис. 3 починає відхилятися від квазілінійності в області переходу скло-переохолоджена рідина. Аналогічний ефект спостерігався при дослідженні температурних залежностей механічних властивостей ХС $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$ у [12].

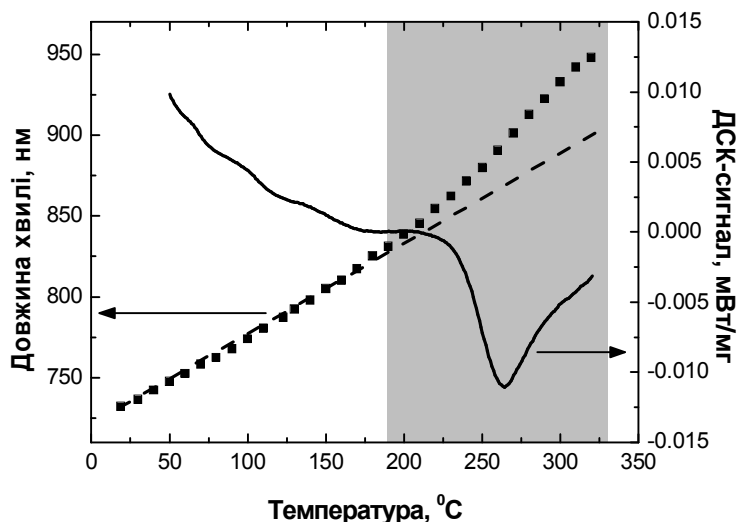


Рис. 3. Температурні залежності положення краю фундаментального оптичного поглинання на рівні половини максимальної інтенсивності пропускання (зліва, квадратики) та ДСК-сигналу (справа, суцільна крива). Пунктирна крива відповідає лінійному діапазону, сіра ділянка – переходу скло-переохолоджена рідина

Відповідно до одержаних експериментальних результатів, ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ демонструє хорошу стійкість до старіння та лінійність температурно-індукованих змін оптичних властивостей до температур на ділянці 180–200 °С. В сукупності із порівняно низькою вартістю ХС, це створює сприятливі умови для використання цих ХС як активних середовищ для сенсорів температури.

Висновки

В результаті дослідження ХС $\text{Ge}_{18}\text{As}_{18}\text{Se}_{64}$ методом ДСК показано їх неістотну схильність до природного фізичного старіння. Дослідження температурних залежностей оптичних властивостей показали їх квазілінійний характер у діапазоні від кімнатної температури до переходу скло-переохолоджена рідина, після якого зафіксовані деякі відхилення від лінійності. На основі одержаних результатів зроблено висновок про принципову можливість використання ХС як активних середовищ для сенсорів температури.

Подяка

Ця робота виконана у межах дослідницького гранту Національного університету "Львівська політехніка" для молодих вчених ГЛП-12/2.

1. Zhang X.H., Bureau B., Lucas P., Boussard-Pledel C., Lucas J. *Chem. Eur. J.* – 2008. – 14. – P. 432–442.
2. Sanghera J.S., Aggarwal I.D. *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – 256–257. – P. 6–16.
3. Wang Y., Boolchand P., Micoulaut M. *Europhys. Letters.* – 2000. – 52. – P. 633–639.
4. Thorpe M.F. *J. Non-Cryst. Solids.* – 1983. – 57. – P. 355–370.
5. Georgiev D.G., Boolchand P., Micoulaut M. *Phys. Rev. B.* – 2000. – 62. – P. R9228–R9231.
6. Boolchand P., Feng X., Bresser W.J. *J. Non-Cryst. Solids.* – 2001. – 293–295. – P. 348–356.
7. Golovchak R., Jain H., Shpotyuk O., Kozdras A., Saiter A., Saiter J.-M. *Phys. Rev. B.* – 2008. – 78. – P. 014202-1–014202-6.
8. Golovchak R., Kozdras A., Shpotyuk O., Kozyukhin S., Saiter J.-M. *J. Mater. Sci.* – 2009. – 44. – P. 3962–3967.
9. Golovchak R., Kozdras A., Shpotyuk O. *Phys. Letters A.* – 2007. – 370. – P. 504–508.
10. Golovchak R., Kozdras A., Shpotyuk O. *J. Non-Cryst. Solids.* – 2010. – 356. – P. 1149–1152.
11. Ticha H., Tichy L., Nagels P., Sleetx E., Callaerts R. *J. Phys. Chem. Solids.* – 2000. – 61. – P. 545–550.
12. Le Bourhis E., Gadaud P., Guin J.-P., Tournier N., Zhang X.H., Lucas J., Rouxel T. *Scripta Mater.* – 2001. – 45. – P. 317–323.