

Д.О. Чалий (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)

СЕНСОРИ ТЕМПЕРАТУРИ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДНОГО СКЛА ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ ОСЕРЕДКІВ ЗАГОРАННЯ НА РАННІХ СТАДІЯХ

У цій роботі розглянуто принципову можливість використання халькогенідних стеклових системи Ge-As-Se у якості активних середовищ для сенсорів температури. У результаті дослідження температурної залежності оптичного пропускання показано, що зміна оптичної ширини забороненої зони із температурою має лінійний характер. На основі отриманих результатів зроблено рекомендації щодо використання досліджуваних стеклових системи Ge-As-Se у якості активних середовищ при створенні сенсорів температури для детектування осередків загорання на ранніх стадіях.

Ключові слова: осередок загорання, сенсор температури, халькогенідне скло, оптична спектроскопія, ширина забороненої зони.

Вступ. Пожежа – це позарегламентний процес знищення або пошкодження вогнем майна, під час якого виникають фактори, небезпечні для живих істот і довкілля [1]. Пожежа супроводжується знищенням матеріальних цінностей, створює загрозу життю та здоров'ю людей, довкіллю. Згідно із статистичними даними Українського науково-дослідного інституту цивільного захисту, в 2011 році в Україні щоденно виникало близько 170 пожеж, внаслідок яких гинули 8 і отримували травми 4 особи [2], а за перше півріччя 2012 року ці показники ще зросли [3].

Якщо пожежа виникла, то її розвиток є нерівномірним. Спочатку інтенсивність горіння невелика, але потім вона зростає і переходить у лавиноподібний процес. Тому, чим раніше виявлена пожежа, тим менші збитки від неї. Протипожежний захист будинків, споруд, людей, які в них перебувають, зокрема досягається застосуванням установок автоматичної пожежної сигналізації. Відповідно до ДСТУ під "установкою пожежної сигналізації" розуміється сукупність технічних засобів, установлених на об'єкті, що захищається, для виявлення пожежі, оброблення, подавання в заданому вигляді повідомлення про пожежу на цьому об'єкті, спеціальної інформації та (чи) подавання команд на включення автоматичних установок пожежогасіння та технічного обладнання [4].

Постановка проблеми. Таким чином, єдиний спосіб звести можливі втрати до мінімуму – побудувати ефективну систему виявлення і ліквідації осередку пожежі. На жаль, на сьогодні у нашій країні далеко не кожен об'єкт оснащений ефективною автоматичною системою пожежогасіння, а якщо будівля стара, її неможливо обладнати такою системою. Тому основний тягар із забезпечення своєчасної ліквідації пожежі лягає на систему його виявлення або, іншими словами, систему пожежної сигналізації. Основним елементом цієї системи є пристрій, що виявляє спалах за будь-якими його ознаками, – пожежний сповіщувач, від якості роботи якого більшою мірою залежить і ефективність роботи всієї системи в цілому.

Мета роботи. Ця робота спрямована на вирішення складної, але водночас надзвичайно важливої проблеми створення сповіщувача для виявлення осередків загорання на ранніх стадіях. Для реалізації цієї мети було розглянуто принципову можливість використання халькогенідних стеклових (ХС) системи Ge-As-Se у якості активних середовищ для високочастотних оптоелектронних сенсорів температури. Як типові представники сіткових стеклових, ці ХС сьогодні широко застосовуються у сучасних сенсоріці, оптоелектроніці, фотоніці, телекомунікаціях, акустооптиці, ксерографії, літографії тощо [5]. Зокрема, вони можуть успішно застосовуватись у цивільній, медичній та військовій галузях, включаючи хімічні сенсори, лазерні системи, системи запису та збереження інформації, сканувальну мікроскопію та спектроскопію, ІЧ оптоволокна, оптичні перемикачі та помножувачі [6].

Методологія експериментальних досліджень. Для досліджень були вибрані зразки ХС системи Ge-As-Se в межах розрізу $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$ ($x = 0,07; 0,09; 0,14; 0,16; 0,18; 0,20; 0,25$ і $0,30$), які були приготовані стандартним методом охолодження розплаву вихідних речовин (високоочи-

стих елементарного германію, елементарного селену та скла As_2Se_3 загальною масою ~ 10 г) у відкачаній до залишкового тиску $\sim 10^{-6}$ Тор кварцовій ампулі. Запаяна ампула повільно нагрівалась ($2^\circ\text{C}/\text{хв}$) до 950°C при постійному перемішуванні, після чого ще 48 годин оберталась при найвищій температурі для отримання максимально гомогенного розплаву. Розплав охолоджувався в режимі виключеної печі до кімнатної температури ~ 14 годин. Для досліджень об'ємні зразки різали на плоско-паралельні пластини та шліфували і полірували до оптичної якості.

Температурну залежність оптичного пропускання ХС $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$ у області краю фундаментального оптичного поглинання досліджували у режимах нагріву та охолодження з допомогою спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes, Голландія). Нагрівання зразків у атмосфері повітря відбувалося у спеціально сконструйованій температурній камері із точністю $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Температуру підвищували лінійно зі швидкістю $5^\circ\text{C}/\text{хв}$, записуючи спектр оптичного пропускання ХС через кожні $5-10^\circ\text{C}$. Усі дослідження проводились у режимі *in-situ* (зразки знаходились на тому ж місці температурної камери протягом усього експерименту).

У якості числового параметра для оцінки величини спостережуваних температурно-індукованих ефектів було вибрано оптичну ширину забороненої зони E_g . Розрахунок цього параметра здійснювався з допомогою комп'ютерної програми Parav-V2.0 із точністю ± 0.005 eV [7].

Отримані результати та їх обговорення. На рис. 1 представлено типові експериментально одержані спектри пропускання ХС на прикладі зразка $\text{Ge}_{0.09}\text{As}_{0.09}\text{Se}_{0.82}$. Як видно, позиція краю фундаментального оптичного поглинання чітко залежить від температури: підвищення температури приводить до зсуву спектра пропускання у довгохвильову область спектра.

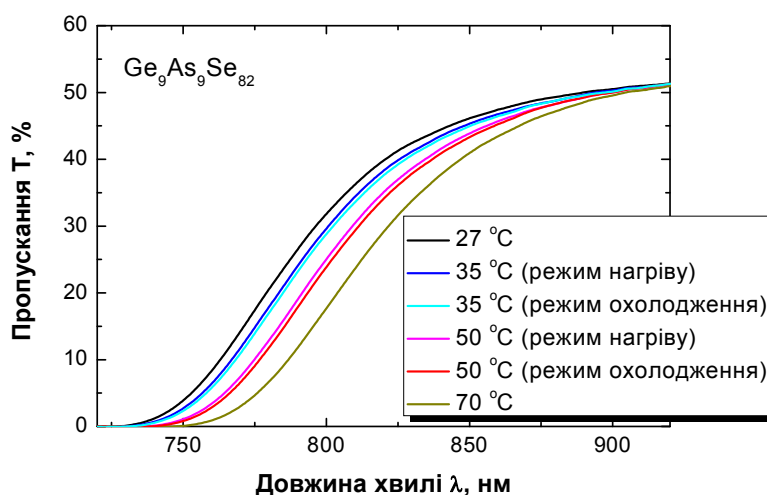


Рис. 1. Температурна залежність положення краю фундаментального оптичного поглинання ХС $\text{Ge}_{0.09}\text{As}_{0.09}\text{Se}_{0.82}$

Для зразка ХС $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.18}\text{Se}_{0.64}$ було досліджено температурну поведінку E_g у діапазоні температур від кімнатної до кінця визначеного методом ДСК переходу скло-переохолоджена рідина [8]. Як видно із рис. 2, цей параметр демонструє квазілінійну залежність від температури до початку переходу скло-переохолоджена рідина, після чого спостерігається відхилення від лінійності. Така поведінка повністю узгоджується з відомими спостереженнями квазілінійної температурної поведінки оптичної ширини забороненої зони у інших системах ХС [9,10]. Крім того, аналогічний ефект спостерігався при дослідженні температурних залежностей механічних властивостей ХС $\text{Ge}_{0.22}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.58}$ у [11].

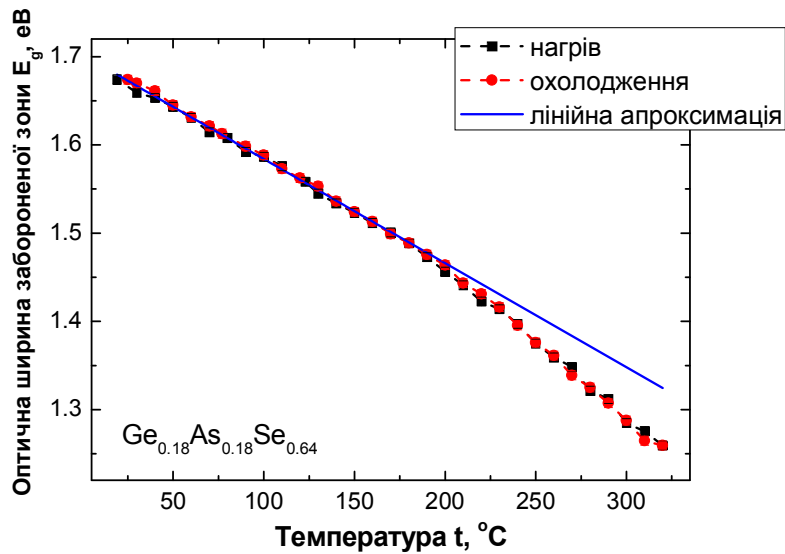


Рис. 2. Температурна залежність оптичної ширини забороненої зони ХС $Ge_{0.18}As_{0.18}Se_{0.64}$

Якщо говорити про створення надійного сповіщувача для виявлення осередків загорання на ранніх стадіях, то необхідною умовою для цього є наявність лінійної (або близької до неї) залежності якогось фізичного параметра від температури. У зв'язку із цим наступні дослідження проводили у діапазоні температур від кімнатної до температури t_{max} (див. табл. 1), яка є на 30-40 °C нижчою ніж температура переходу скло-переохолоджена рідина t_g [8]. Фактично t_{max} було обрано як максимально можливу робочу температуру для потенційного пожежного сповіщувача.

На рис. 3 представлено температурну залежність E_g у діапазоні температур від кімнатної до t_{max} для усіх досліджуваних зразків (вертикальними відрізками показано довірчі інтервали). Як видно, зміна E_g із температурою досить добре апроксимується лінійною залежністю для ХС з $x \leq 0.20$. Для зразка $Ge_{0.25}As_{0.25}Se_{0.20}$ після нагріву до 210 °C спостерігається відхилення температурної залежності оптичної ширини забороненої зони від лінійності (див. рис. 3). Більш того, між кривими нагріву та охолодження існує певний гістерезис. Ці тенденції посилюються при переході до зразка $Ge_{0.30}As_{0.30}Se_{0.40}$, де між кривими нагріву та охолодження існує досить велике розходження. Можна припустити, що причиною цих явищ є можливе фазове розшарування в ХС з $x \geq 0.25$ при підвищених температурах. Виходячи з цього можна зробити висновок, що використання таких зразків при створенні високонадійного сенсора температури є неприпустимим.

Таблиця 1

Деякі параметри досліджуваних ХС системи Ge-As-Se

Склад ХС	x	t_{max} , °C	β , eВ/°C
$Ge_{0.07}As_{0.07}Se_{0.86}$	0.07	65	$8.42 \cdot 10^{-4}$
$Ge_{0.09}As_{0.09}Se_{0.82}$	0.09	70	$1.19 \cdot 10^{-3}$
$Ge_{0.14}As_{0.14}Se_{0.72}$	0.14	125	$1.18 \cdot 10^{-3}$
$Ge_{0.16}As_{0.16}Se_{0.68}$	0.16	155	$1.04 \cdot 10^{-3}$
$Ge_{0.18}As_{0.18}Se_{0.64}$	0.18	200	$1.27 \cdot 10^{-3}$
$Ge_{0.20}As_{0.20}Se_{0.60}$	0.20	210	$1.10 \cdot 10^{-3}$
$Ge_{0.25}As_{0.25}Se_{0.20}$	0.25	260 (210)	$1.08 \cdot 10^{-3}$
$Ge_{0.30}As_{0.30}Se_{0.40}$	0.30	300 (200)	$9.42 \cdot 10^{-4}$

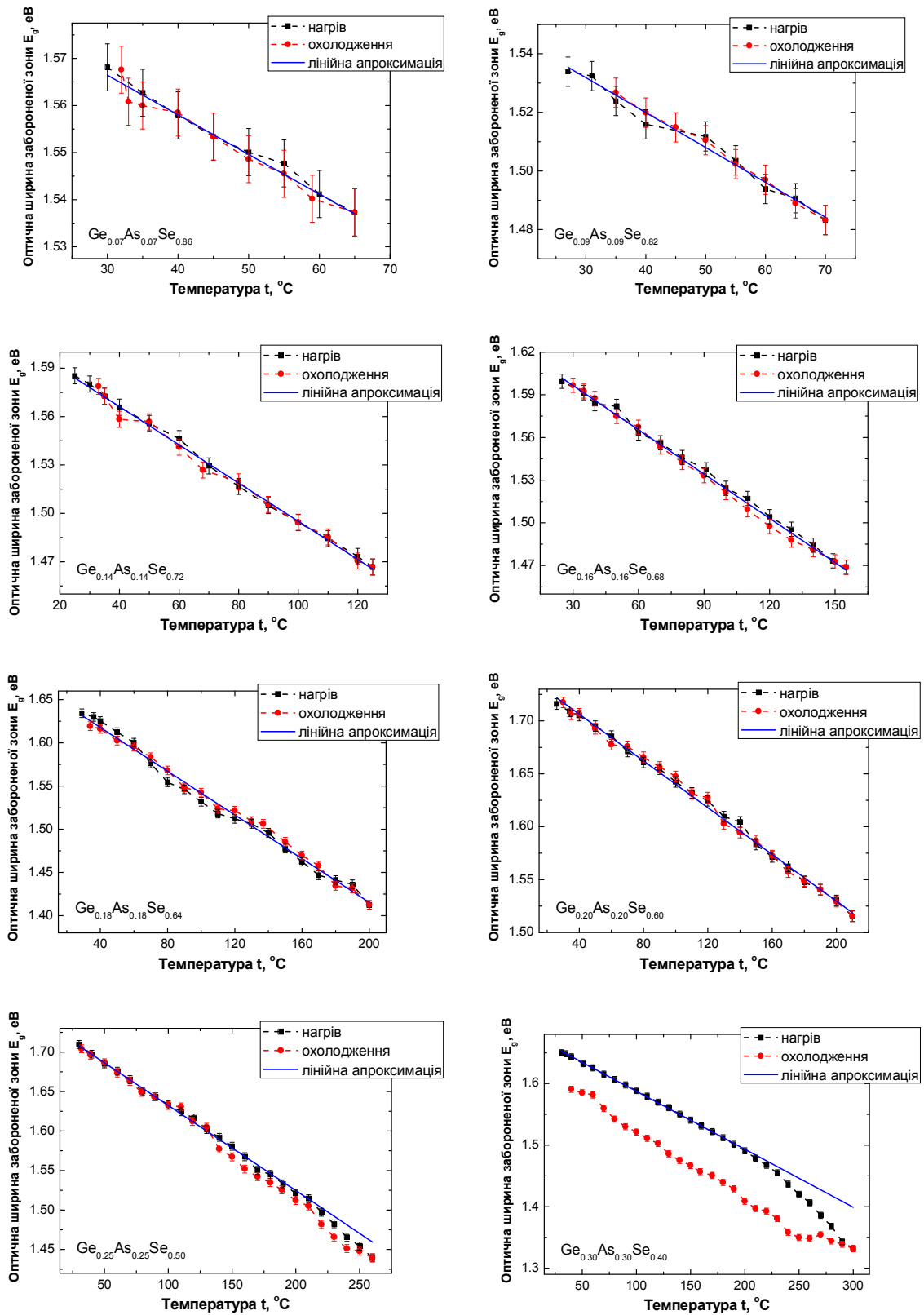


Рис. 3. Температурна залежність оптичної ширини забороненої зони ХС системи Ge-As-Se

Щоб визначити, який із зразків є найбільш оптимальним для створення сенсора температури було використано два параметри – t_{max} та коефіцієнт нахилу прямої, якою апроксимували температурну залежність оптичної ширини забороненої зони β . За своєю фізичною суттю β є величиною зміни оптичної ширини забороненої зони при зміні температури на 1°C . Очевидно, що для надійного сенсора температури цей параметр має бути максимально можливим, адже в такому випадку буде забезпечено найбільше відношення «корисний сигнал/шум». З наведених у табл. 1 даних видно, що для ХС системи $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$ у діапазоні $0.09 \leq x \leq 0.25$ значення параметра β є майже однаковим і коливається у межах $1.1\text{--}1.2 \cdot 10^3 \text{ eV}/^\circ\text{C}$. Однак, у випадку ХС $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.18}\text{Se}_{0.64}$, β проявляє максимум, досягаючи значення майже $1.3 \cdot 10^3 \text{ eV}/^\circ\text{C}$. Беручи до уваги, що максимально можлива робоча температура t_{max} для цього зразка теж є однією із найвищих, можна рекомендувати цей склад (або близькі до нього) для використання у якості активного середовища при створенні сенсорів температури для детектування осередків загорання на ранніх стадіях.

Висновки. Халькогенідне скло системи $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{Se}_{1-2x}$ є перспективним матеріалом для використання у якості активних середовищ для сенсорів температури, що підтверджується лінійністю залежності їх ширини забороненої зони E_g від температури. Серед інших найбільш вигідним може бути склад $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.18}\text{Se}_{0.64}$, для якого спостерігаються максимальна чутливість ($1.3 \cdot 10^3 \text{ eV}/^\circ\text{C}$) та діапазон робочих температур (від кімнатної температури до 200°C). При відхиленні в сторону складів із вищими x починають проявлятися ефекти фазового розшарування, а при низьких x діапазон робочих температур є недостатньо широким, що робить використання цього скла менш привабливими порівняно з $\text{Ge}_{0.18}\text{As}_{0.18}\text{Se}_{0.64}$.

Список літератури:

1. ДСТУ 2272:2006. Пожежна безпека. Терміни та визначення основних понять. – [Чинний від 09.06.2006]. – К.: Держстандарт України, 2007. – 28 с. – (Державний стандарт України).
2. Стан із пожежами та їх наслідками в Україні за 2011 рік [Електронний ресурс]: за даними УкрНДІЦЗ МНС України / УкрНДІЦЗ МНС України; ред. Р. Климась, Д. Матвійчук. – 2012. – С. 19. Режим доступу: http://undicz.mns.gov.ua/files/2011/12/31/stat_fire_12_2011.zip.
3. Стан із пожежами та наслідками від них в Україні у першому півріччі 2012 року [Електронний ресурс]: за даними УкрНДІЦЗ МНС України / УкрНДІЦЗ МНС України; ред. Р. Климась, Д. Матвійчук. – 2012. – С. 4. Режим доступу: http://undicz.mns.gov.ua/files/2012/7/23/AD_06_12.pdf.
4. ДСТУ 4490:2005. Пожежна техніка. Установки автоматичні аерозольного пожежогасіння. Проектування, монтування та експлуатування. Технічні вимоги. – [Чинний від 2006-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – (Національний стандарт України).
5. Zhang X.H. Glasses for seeing beyond visible / X.H. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, J. Lucas // Chem. Eur. J. – 2008. – Vol. 14. – P. 432–442.
6. Sanghera J.S. Active and passive chalcogenide glass optical fibers for IR applications: a review / J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal // J. Non-Cryst. Solids. – 1999. – Vol. 256&257. – P. 6–16.
7. Ganjoo A. Computer program PARAV for calculating optical constants of thin films and bulk materials: Case study of amorphous semiconductors / A. Ganjoo, R. Golovchak // J. Optoelectr. Adv. Mater. – 2008. – Vol. 10, No 6. – P. 1328–1332.
8. Wang Y. Glass structure, rigidity transitions and the intermediate phase in the Ge-As-Se ternary / Y. Wang, P. Boolchand, M. Micoulaut // Europhys. Letters. – 2000. – Vol. 52. – P. 633–639.
9. Golovchak R. Optical signature of structural relaxation in glassy $\text{As}_{10}\text{Se}_{90}$ / R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk // J. Non-Cryst. Solids. – 2010. – Vol. 356. – P. 1149–1152.
10. Ticha H. Temperature dependence of the optical gap in thin amorphous films of As_2S_3 , As_2Se_3 and other basic non-crystalline chalcogenides / H. Ticha, L. Tichy, P. Nagels, E. Sleecx, R. Callaerts // J. Phys. Chem. Solids. – 2000. – Vol. 61. – P. 545–550.
11. Le Bourhis E. Temperature dependence of the mechanical behaviour of GeAsSe glass / E. Le Bourhis, P. Gadaud, J.-P. Guin, N. Tournerie, X.H. Zhang, J., Lucas T. Rouxel // Scripta Mater. – 2001. – Vol. 45. – P. 317–323.

СЕНСОРЫ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСНОВАНИИ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЧАГОВ ВОЗГОРАНИЯ НА РАННИХ ЭТАПАХ

В данной работе рассмотрена принципиальная возможность использования халькогенидных стекол системы Ge-As-Se в качестве активных сред для сенсоров температуры. В результате исследований температурной зависимости оптического пропускания показано, что изменение оптической ширины запрещенной зоны с температурой носит линейный характер. На основании полученных результатов сделаны рекомендации относительно использования исследуемого стекла в качестве активных сред при создании сенсоров температуры для определения очагов загорания на ранних этапах.

Ключевые слова: очаг возгорания, сенсор температуры, халькогенидное стекло, оптическая спектроскопия, ширина запрещенной зоны.

TEMPERATURE SENSORS BASED ON CHALCOGENIDE GLASSES FOR EARLY-STAGE DETECTING OF FIRE HOTBEDS

Principal possibility of using of chalcogenide glasses of Ge-As-Se system as active media for temperature sensors is considered in this work. Investigations of temperature dependence of optical transmission show the linear character of optical band gap changes with a temperature. On the basis of obtained results recommendations are made for using investigated glasses as active media for temperature sensors for early-stage detecting of fire hotbeds.

Key words: fire hotbed, temperature sensor, chalcogenide glass, optical spectroscopy, band gap.

