

Etienne Billan¹⁾, Jörg Feller¹⁾, Claudia Feller²⁾
¹⁾Hochschule für Technik und Wirtschaft (HTW) Dresden
²⁾Fraunhoferinstitut für Keramische Technologien und Systeme
 26.03.2019

Motivation

Gegenstand der Bachelorarbeit ist die Untersuchung der Glasbildung in den ternären Systemen Cu-As-Se und Ag-As-Se sowie im quaternären System Cu-Ag-As-Se. Die schwermetallhaltigen Chalkogenidgläser werden aus den Elementsubstanzen synthetisiert. Sie dienen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Cu²⁺- und Ag⁺-ionen-sensitiven Elektroden. Dabei werden sie zu Chalkogenid-glas-Dickschichtpasten verarbeitet und über Siebdruck auf keramische Substrate aufgetragen.

Synthese

Pulvergemenge der Elementsubstanzen werden in geschlossenen, evakuierten Quarzglasampullen geschmolzen. Die Schmelze wird im Kammerofen bei folgendem Ofenprogramm durchgeführt:

Raumtemperatur $\xrightarrow{1\text{ h}}$ $\xrightarrow{8\text{ h}}$ 600 °C \rightarrow an Luft abschrecken

Syntheseprodukte

Die amorphen Proben zeichnen sich durch glatte, reflektierende Oberflächen mit metallischem Glanz aus. Sie sind spröde und brechen scharfkantig.



Abb. 1: Ober- und Unterseite sowie Bruchstücke der erstarrten Schmelzen der amorphen Probe Cu_{0,25}As_{0,375}Se_{0,375} (Cu1)



Abb. 2: Ober- und Unterseite sowie Bruchstücke der erstarrten Schmelzen der amorphen Probe Ag_{0,25}As_{0,375}Se_{0,375} (Ag19)

Die Schmelzkörper von Proben mit kristallinen Anteilen besitzen raue, unebene Oberflächen. Sie zeichnen sich durch erhöhte Duktilität aus und unterliegen vor dem Bruch plastischer Deformation.

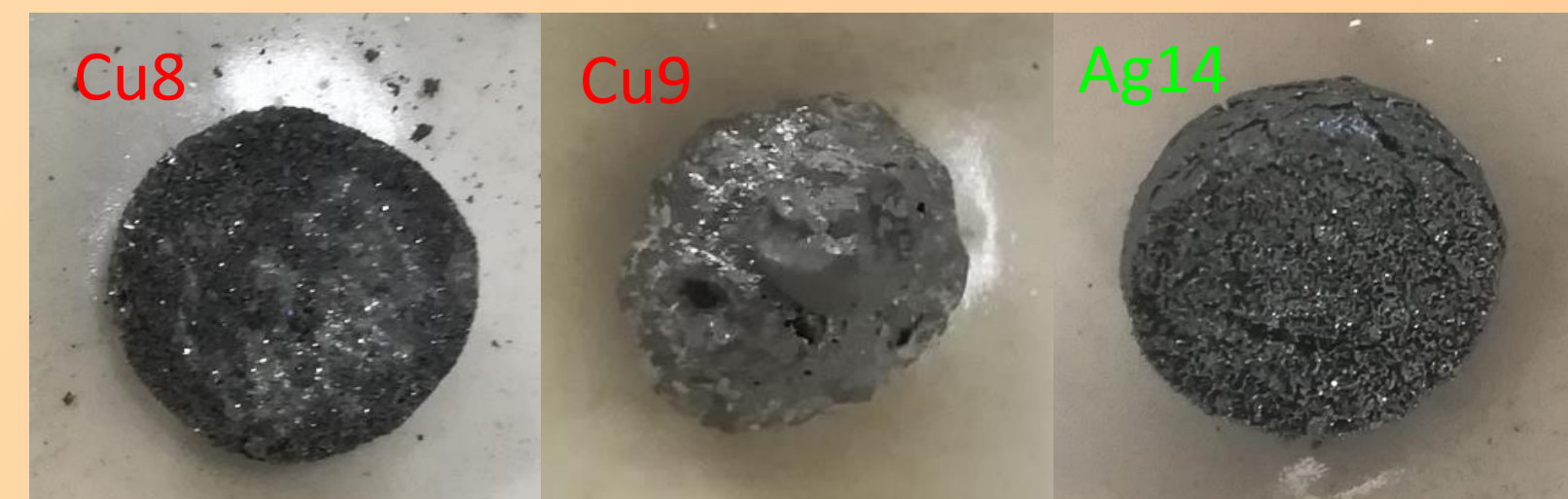


Abb. 3: Erstarrte Schmelzen der Proben Cu_{0,3820}As_{0,4764}Se_{0,1415} (Cu8), Cu_{0,4624}As_{0,4624}Se_{0,0752} (Cu9) und Ag_{0,4}As_{0,4}Se_{0,2} (Ag14) mit teilkristalliner und kristalliner Struktur

Untersuchung mittels REM-EDX

Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalysen an den Oberflächen der Chalkogenidgläser wurden durchgeführt. Anhand der ermittelten Elementverteilungsdaten konnte die homogene Verteilung der Elemente innerhalb der Chalkogenidglas-Proben nachgewiesen werden.

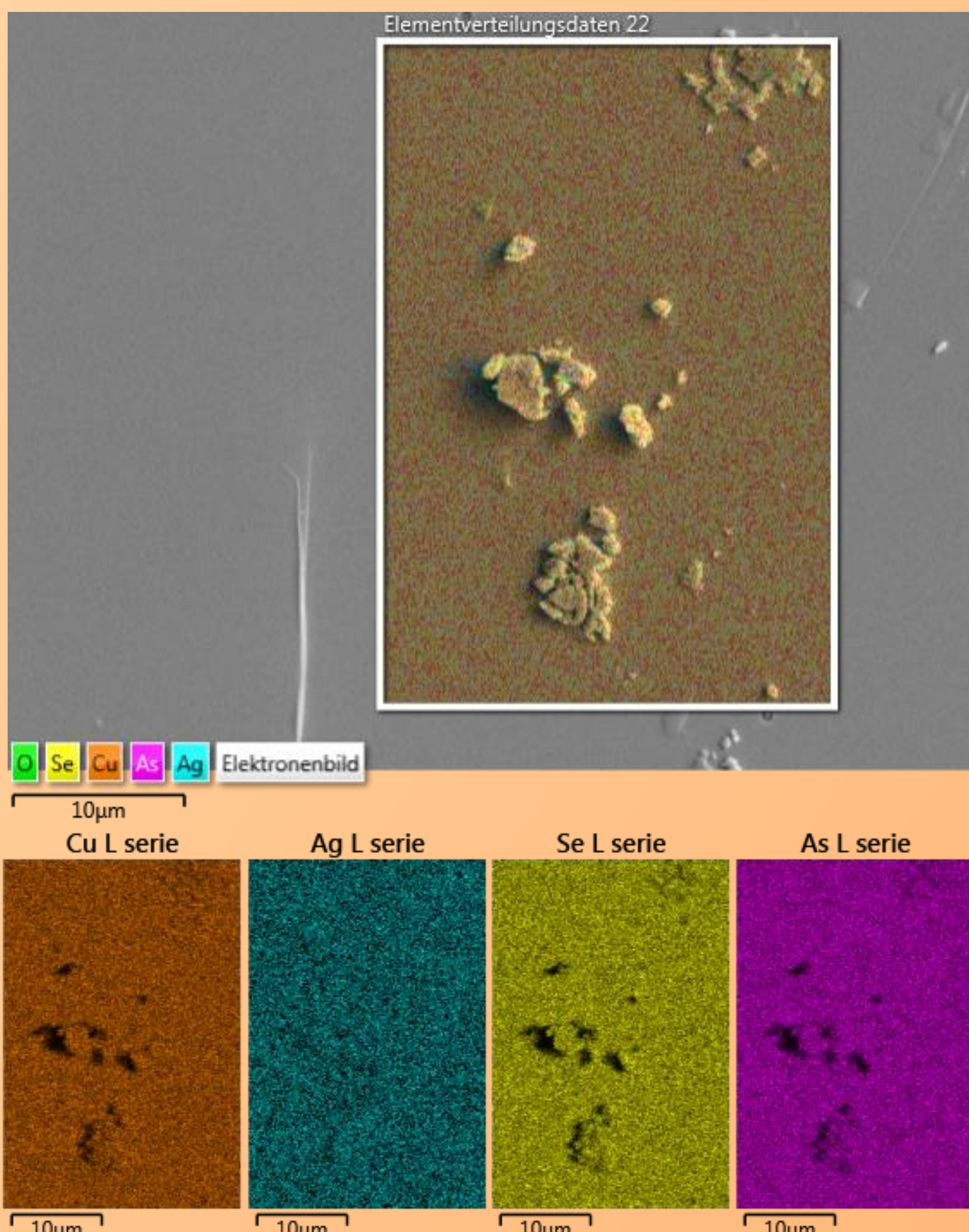


Abb. 4: Elektronenbild und Elementverteilung von Probe Cu_{0,07}Ag_{0,205}As_{0,362}Se_{0,362} (CuAg1)

Analyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Kristalline Proben weisen im Diffraktogramm markante Reflexe hoher Intensitäten auf. Bei teilkristallinen Proben treten ebenfalls Reflexe auf, der Untergrund ist jedoch bodenwellenartig erhöht. Amorphe Proben zeichnen sich dagegen durch eine vollständige Abwesenheit von Reflexen im Beugungsbild aus.

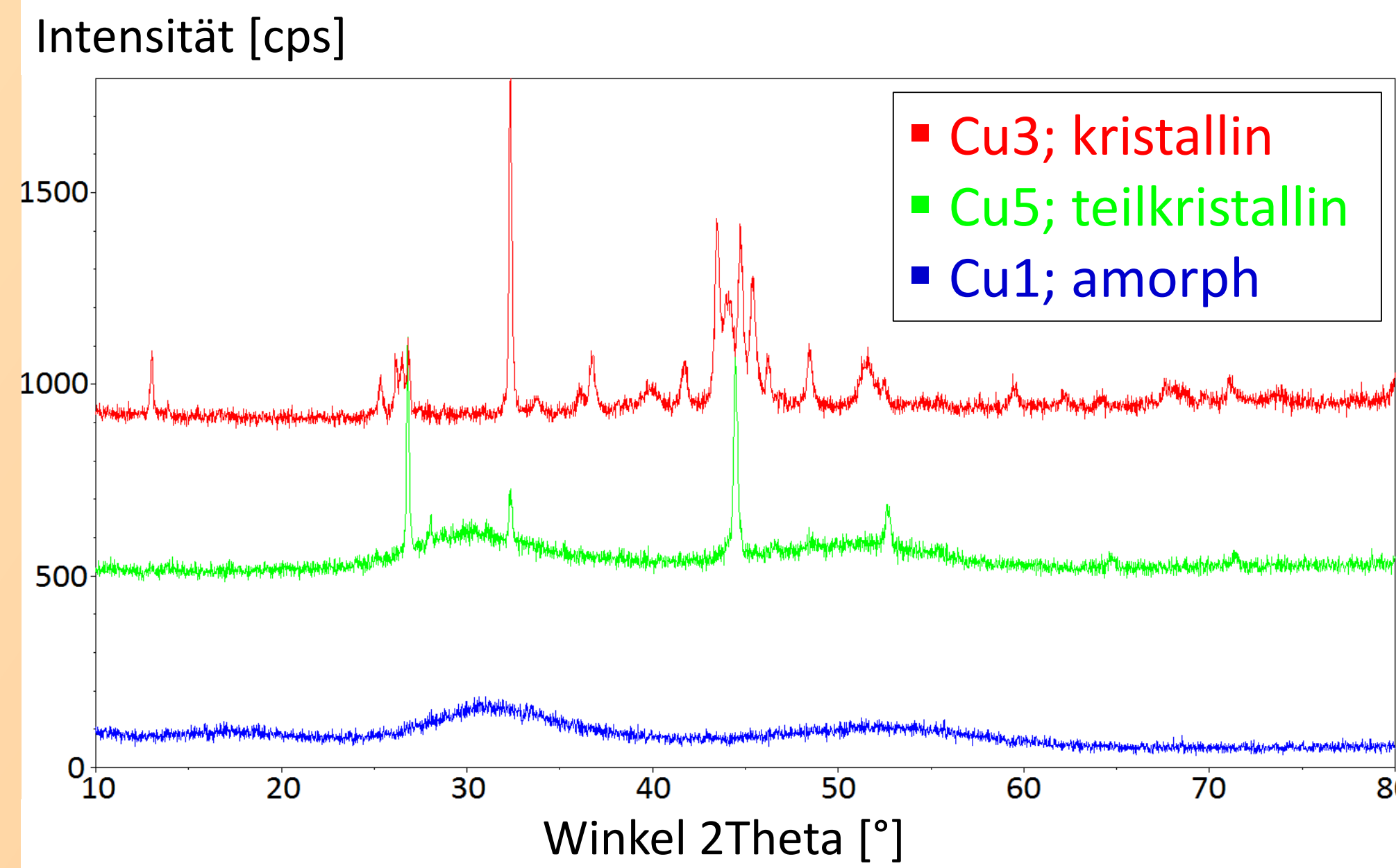


Abb. 5: Vergleich von drei charakteristischen Diffraktogrammen von Proben kristalliner, teilkristalliner und amorpher Struktur

Darstellung der Proben im Phasendiagramm

Alle untersuchten Proben sind in ternären Phasendiagrammen dargestellt. Die mittels XRPD ermittelten Ordnungszustände der Proben sind farblich gekennzeichnet.

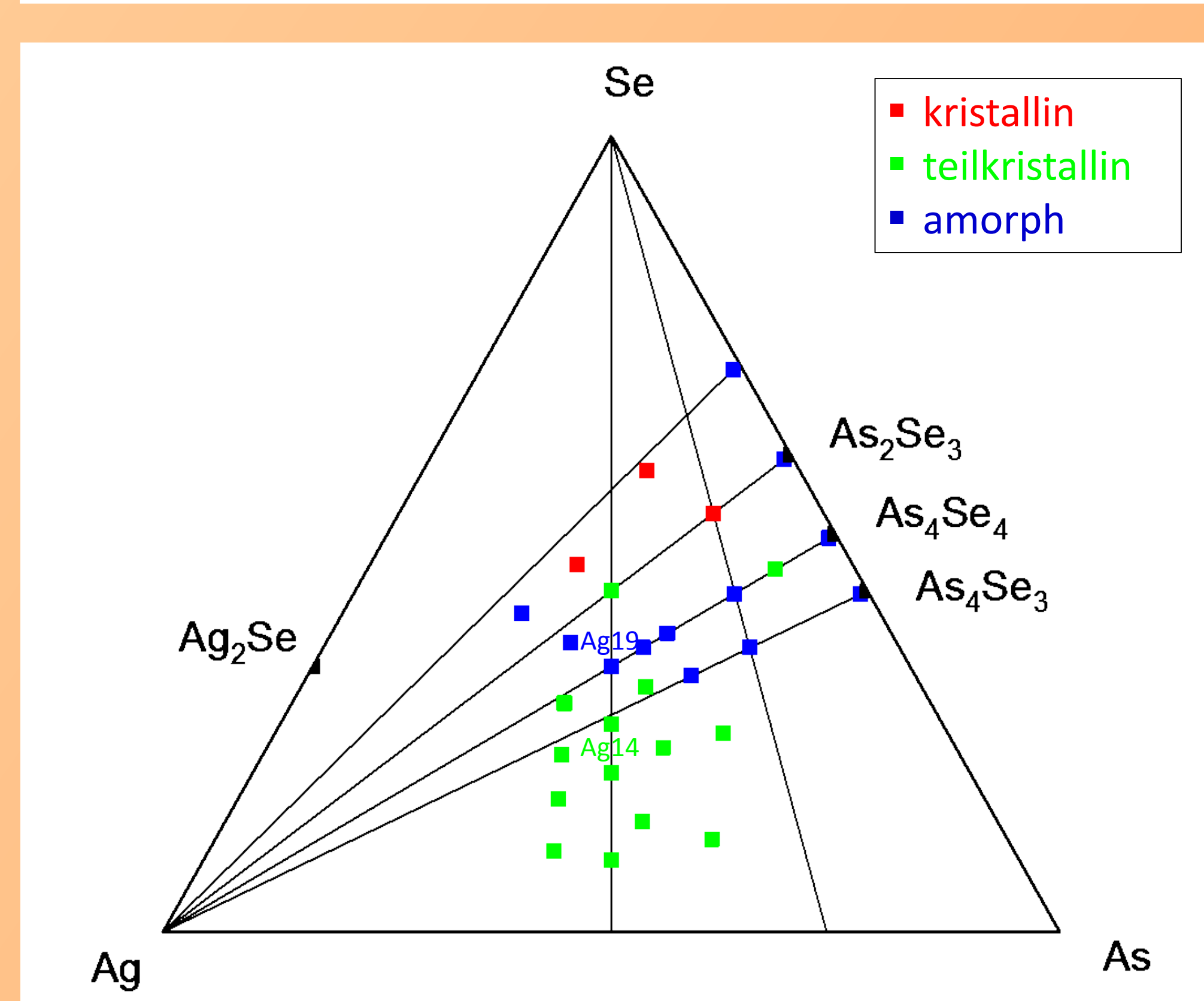
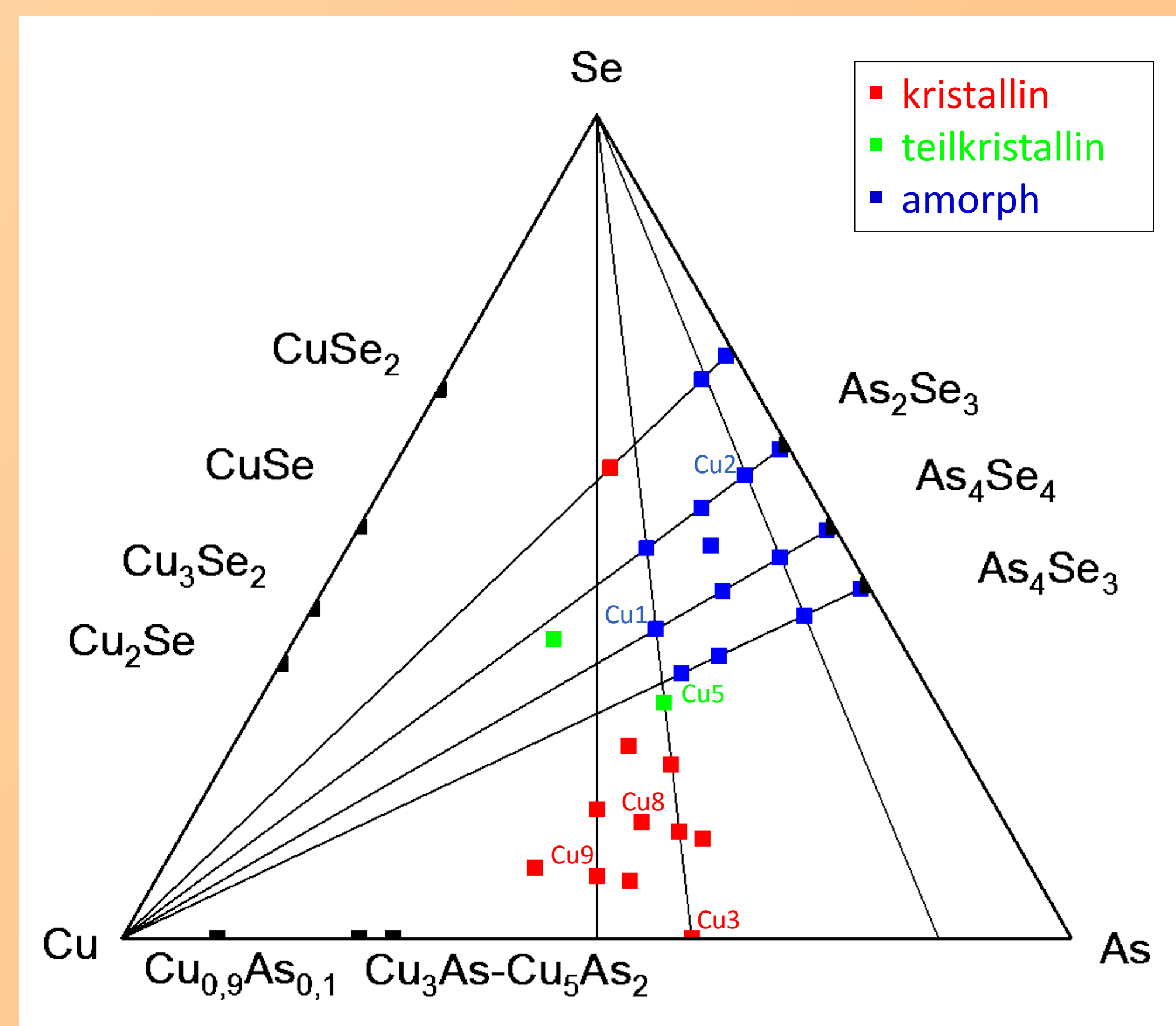


Abb. 6: Phasendiagramme Cu-As-Se und Ag-As-Se mit Probenübersicht

Ergebnisse der Thermischen Analyse

Die Chalkogenidgläser weisen im Verlauf der DTA-Kurve exotherme Kristallisationspeaks mit breiten Flanken auf. Abb. 5 zeigt einen Vergleich der DTA-Kurven mit einem As/Se-Verhältnis von 2:3 (rot) und 1:1 (grün). Die Kristallisationstemperaturen steigen mit wachsendem Arsenanteil an.

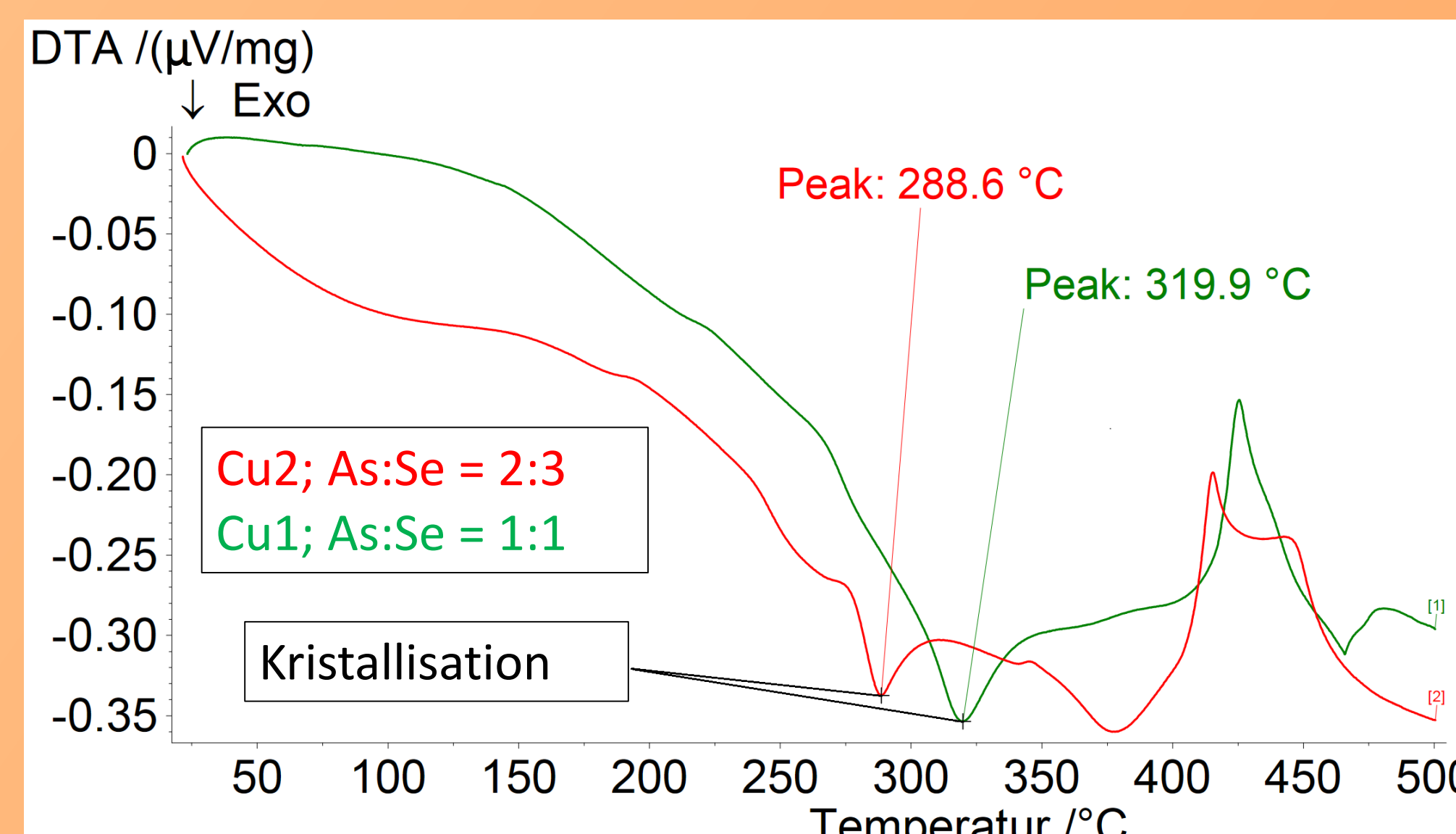


Abb. 7: Vergleich der DTA-Kurven von Cu_{0,25}As_{0,375}Se_{0,375} (Cu1) und Cu_{0,25}As_{0,375}Se_{0,5625} (Cu2)

Untersuchung des Sinterverhaltens

Durch Thermomechanische Analyse wurden Sinterkurven einiger Chalkogenidglas-Proben aufgenommen. Die Gläser sind bei Temperaturen jenseits von 200 °C ohne das Auftreten von Sinterblockaden dicht sinterbar.

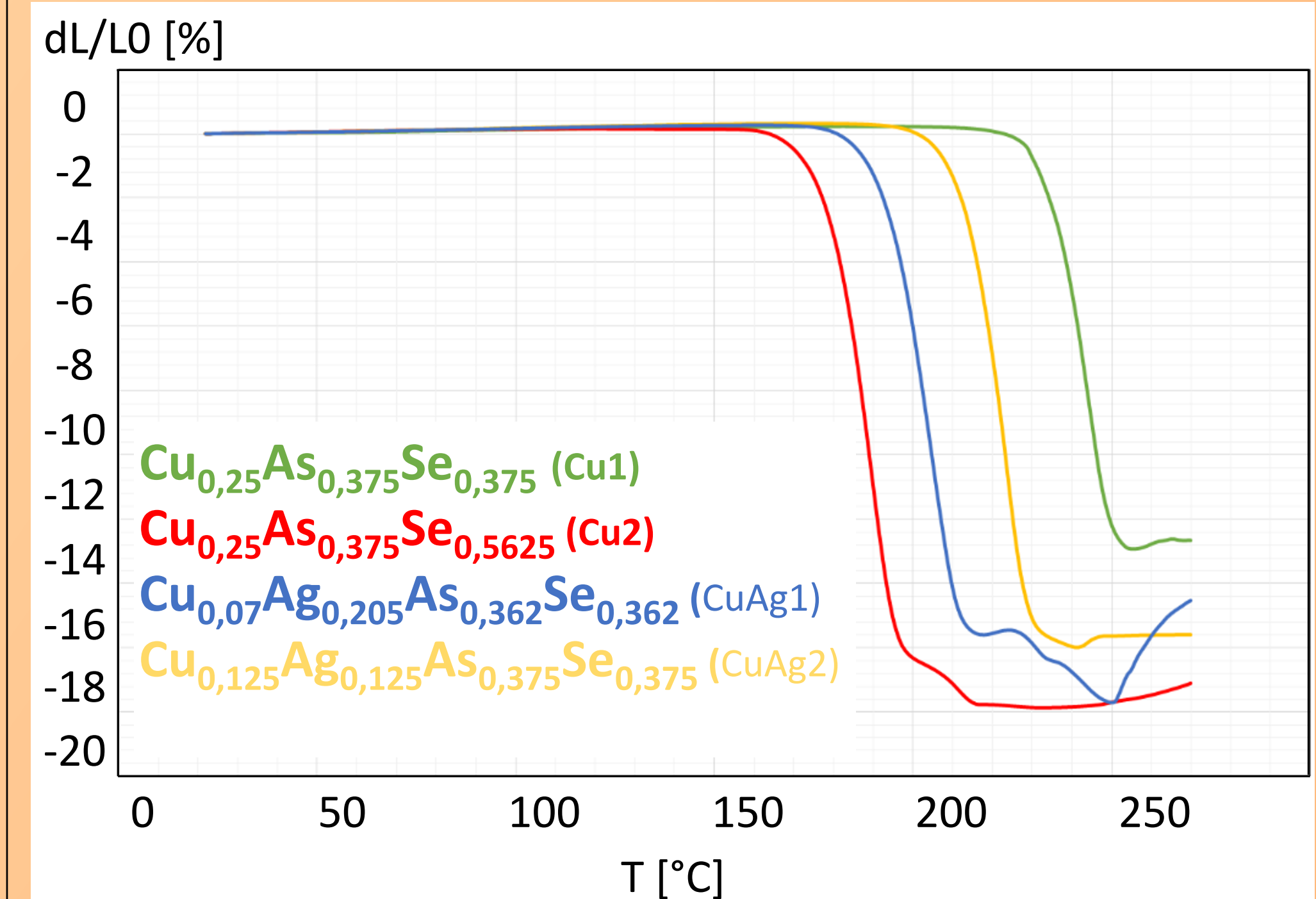


Abb. 8: Sinterkurven von vier kupferhaltigen Chalkogenidgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung

Funktionalitätstest der ionensensitiven Elektroden

Cu²⁺-ionensensitive Elektroden wurden in hervorragender Güte hergestellt. Die Empfindlichkeiten der ISEs im Messbereich von 10⁻¹ M bis 10⁻⁴ M Cu(NO₃)₂-Lösung sind in den Abbildungen 10 und 11 dargestellt. Die ermittelten Werte entsprechen dem Nernst'schen Verhalten für zweiwertige Ionen.



Abb. 9: Im Dickschicht-Verfahren gefertigte Cu²⁺-ISEs mit Probe Cu_{0,07}Ag_{0,205}As_{0,362}Se_{0,362} (CuAg1)

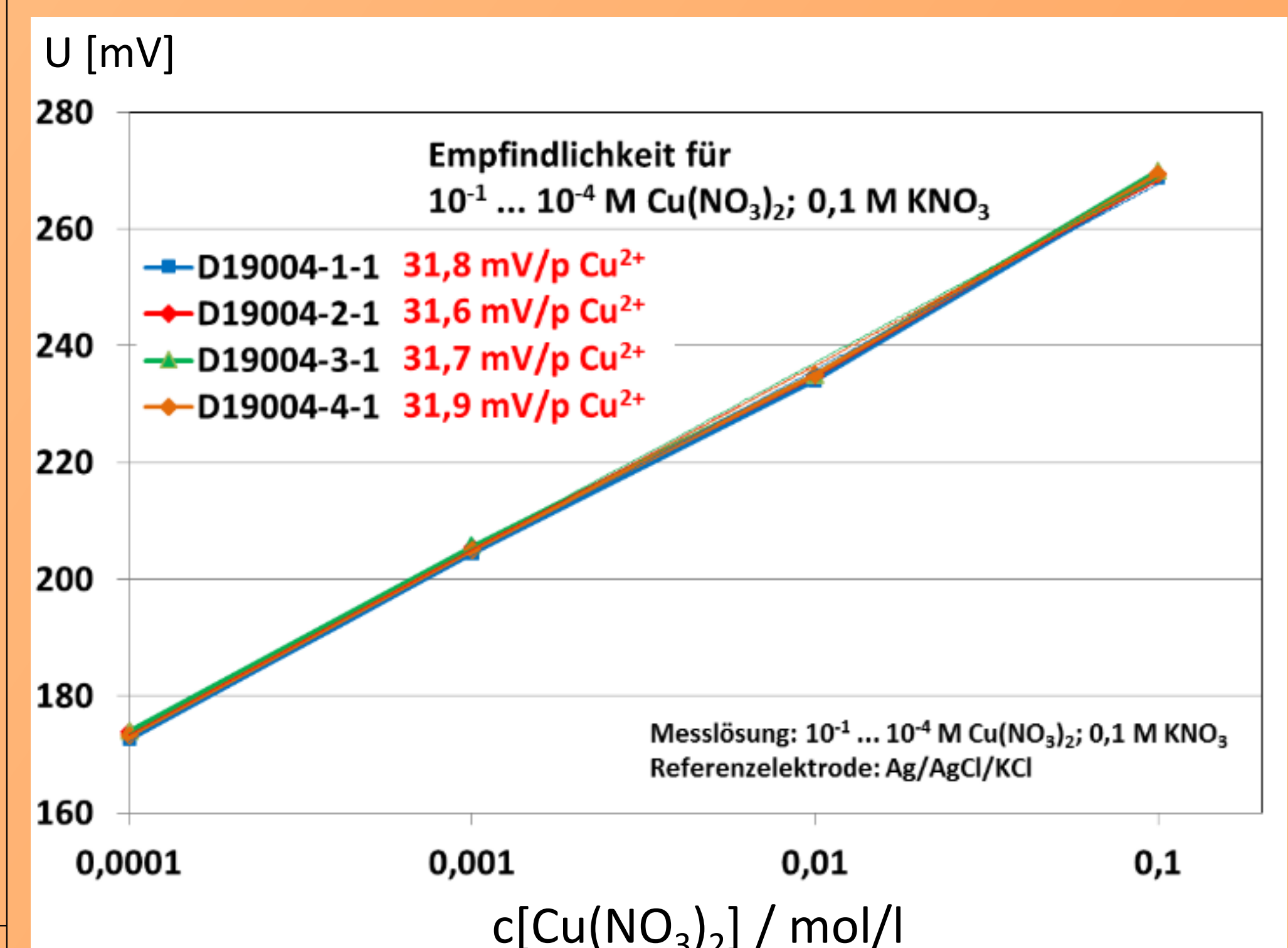


Abb. 10: U/c-Kurven von vier Cu²⁺-ionensensitiven Elektroden mit der Probe Cu_{0,07}Ag_{0,205}As_{0,362}Se_{0,362} (CuAg1)

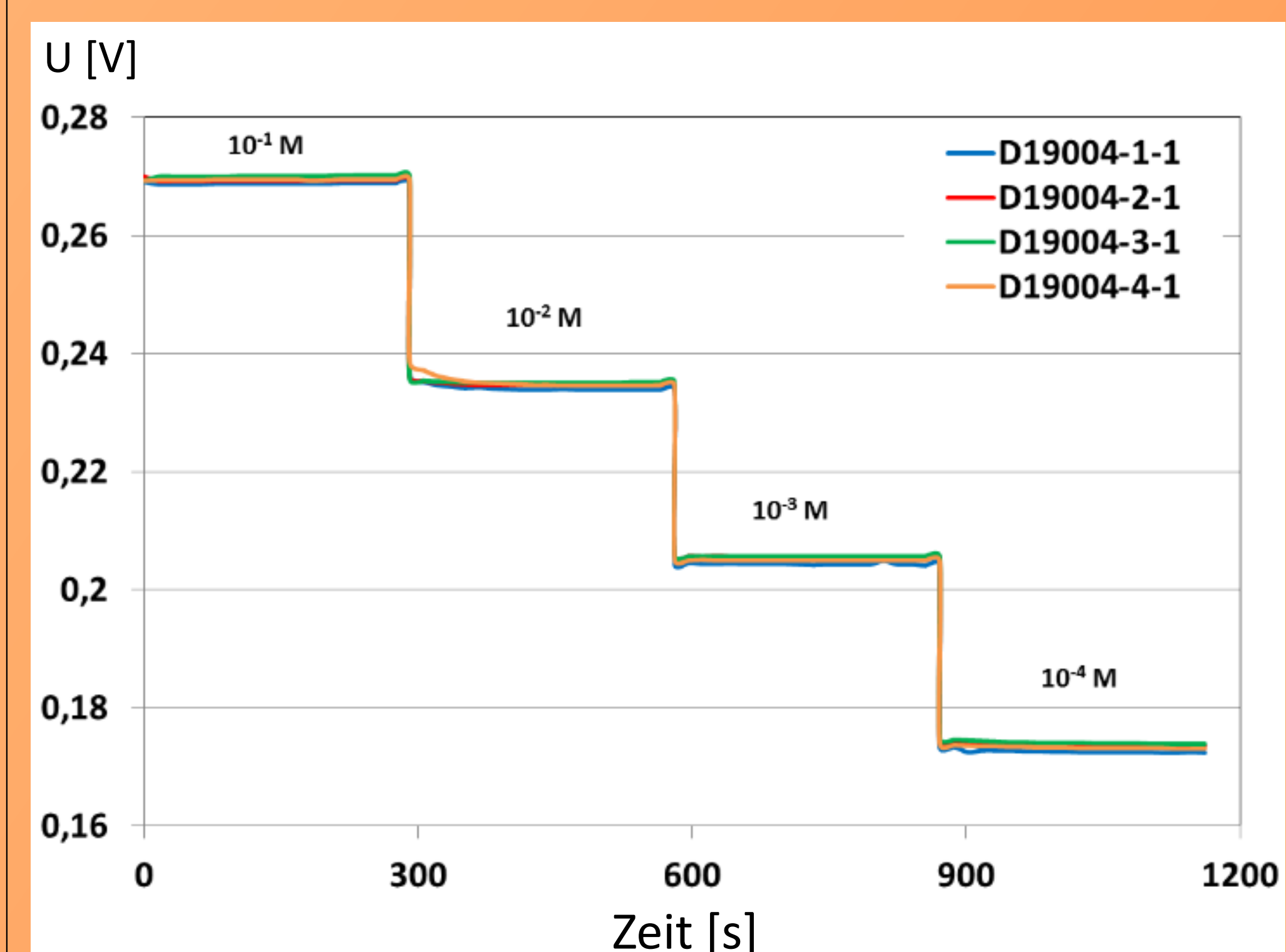


Abb. 11: U/t-Kurven von vier Cu²⁺-ionensensitiven Elektroden mit der Probe Cu_{0,07}Ag_{0,205}As_{0,362}Se_{0,362} (CuAg1)