



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

222808

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 30 B 29/54
H 01 L 31/00

(22) Přihlášeno 08 06 81
(21) (PV 4234-81)

(40) Zveřejněno 30 11 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

BŘEZINA BOHUSLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Čidlo pyroelektrického detektoru infračerveného záření

1

2

Čidlo pyroelektrického detektoru infračerveného záření, v němž jako aktivního elementu se použije výbrus monokrystalu na bázi síranu triglycinia nebo jeho isomorfů, přičemž monokrystal je dopován příměsí 10^{-4} až 1 % hmotnostního iontu jednoho kovu ze skupiny zahrnující dvojmocnou měď, dvojmocný nikl, dvojmocné paládium, dvojmocnou platinu, dvojmocné stříbro nebo trojmocné zlato.

Předmětem vynálezu jest čidlo pyroelektrického detektoru infračerveného záření na bázi síranu triglycinia (TGS). Monokrystaly typu síranu triglycinia jsou v současné světové technice studovány především z hlediska možnosti jejich využití pro aktivní čidla infračerveného záření v oblasti pyroelektrických detektorů a vidikonů. B. T. Matthias, C. E. Miller a J. P. Remeika [Phys. Rev. 104 (1956) 849] první objevili feroelektrické a tedy i pyroelektrické vlastnosti u drobných monokrystalů TGS, později i u isomorfických sloučenin selenanu a fluoroberylnatanu triglycinia. Existenci tuhých roztoků těchto sloučenin potvrdila řada dalších autorů, kteří studovali vliv deuterizace na rozšíření teplotní oblasti, při níž jsou monokrystaly polární, a proto vykazují i pyroelektrické vlastnosti (například B. Březina, F. Smutný: Proc. International Meeting on Ferroelectricity Prague 1966, vol. I, 1982). Všechny monokrystaly typu TGS našly později využití v technické praxi. Tak je známa práce H. P. Beermana [Ferroelectrics 2 (1971) 123], který se zabýval využitím jejich pyroelektrického efektu v detektorech infračerveného záření. Kombinace poměrně vysokého pyroelektrického koeficientu, nízké permitivity a nepatrné elektrické vodivosti při normální teplotě je jedna z vlastností, která pro mnohá detekční použití nadřazuje TGS a isomorfy nad další známé materiály (viz též G. Baker, D. E. Charton a P. J. Lock: I. E. R. E. Conference Proceedings No. 22, Infra-red Techniques Reading 1971).

Monokrystaly TGS pro technickou praxi v oboru pyroelektrické detekce záření se obvykle dopují polarizujícími příměsí, které v interakci se základní mřížkou TGS vyvolají v látce silné vnitřní elektrické pole, jež usměrní dipólové momenty v polární látce v jediném smyslu. Aktivní čidla z dopovaných materiálů na bázi TGS jsou potom jednodoménová a v důsledku toho vykazují maximální pyroelektrický signál. Objev P. J. Locka [Appl. Phys. Letters 19 (1971) 390] zapolarizace TGS L, alfa-alaninem soustředil velkou pozornost k výzkumu vlivu opticky aktivních organických příměsí. Ukázalo se však, že k vyvolání potřebné zapolarizace je nutná přísada řádově desítek procent L, alfa-alaninu do pěstovacího roztoku TGS. Molekuly alaninu pak substituují některé molekuly glycinu v monokrystalech a vyvolávají jejich zapolarizaci. Při větším obsahu alaninu v krystalu nežli 0,2 % hmotn. dochází v krystalech k tak velkému mechanickému napětí, že při opracování na tenké destičky čidel praskají. Při nižších koncentracích alaninu projevuje se nevýhoda v tom, že zapolarizace krystalu není dostatečně stabilní. Například po vyhřátí čidla nad Curieovu teplotu se krystal po ochlazení nevrátí do původního jednodoménového stavu a materiál pak není vhodný pro dané účely. Tyto nevýhody jsou odstraněny vynálezem čidla pyroelektrického detektoru infračer-

veného záření. Podstatou vynálezu je složení čidla, ve kterém se jako aktivního elementu použije výbrusu monokrystalu na bázi síranu triglycinia nebo jeho isomorfů, přičemž monokrystal je dopován příměsí 10⁻⁴ až 1 % hmotnostního, iontu jednoho kovu ze skupiny zahrnující dvojmocnou měď, dvojmocný nikl, dvojmocné paládium, dvojmocnou platinu, dvojmocné stříbro nebo trojmocné zlato.

Základní myšlenkou vynálezu je modifikování fyzikálních vlastností monokrystalů na bázi TGS příměsí vybraných kovových iontů, které vyvolávají výraznou zapolarizaci krystalů při podstatně nižší koncentraci než organické příměsí, a využití těchto krystalů pro čidla pyroelektrických detektorů IČ záření.

Vynález vychází z poznatků o struktuře komplexních sloučenin mezi ligandy, tj. molekulami glycinu a kovovými ionty, a o struktuře samotného monokrystalu TGS a jeho isomorfů. Řešení využívá skutečnosti, že zejména diglyciniové komplexní sloučeniny s kovy vázanými valenčními orbity dsp², jako jsou Ni²⁺, Cu²⁺, Pd²⁺, Ag²⁺, Pt²⁺ a Au³⁺ jsou v důsledku svého planárního uspořádání vhodné pro zabudování do mřížky monokrystalů typu TGS. Kovové komplexy za určitých podmínek vyvolávají v krystalu typu TGS silnou zapolarizaci, a proto krystaly dopované určitými kovovými komplexy jsou vhodné pro užití při pyroelektrické detekci záření.

Výhodou vynálezu je, že vnitřní elektrické pole vyvolané příměsí kovových iontů je silnější než při použití organických příměsí. Například vnitřní elektrické pole 2 kV/cm u TGS se vytvoří přísadou 0,2 % alaninu a 0,02 % dvojmocné platiny. Hodnota vnitřního pole, tj. stupeň zapolarizace u krystalu TGS se nemění s malým obsahem příměsí uvedených kovů ani po vyhřátí na Curieovu teplotu a následujícím ochlazení na normální teplotu místnosti. Tak tomu není u krystalů TGS s malou příměsí alaninu (například pod 0,1 %).

Vynález lze aplikovat pro všechny monokrystaly typu TGS, to jest pro všechny isomorfy, jako jsou síran, fluoroberylnatan a selenan a jejich denterované homology, dále pro jejich tuhé roztoky a všechny tyto látky prosté záměrně přidávaných příměsí a/nebo naopak obsahujících příměsí (například organické).

Výhody tohoto řešení jsou zřejmé z následujících příkladů upotřebení, které objasňují podstatu vynálezu, aniž by ho jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad 1

Monokrystal TGS se připraví pěstováním z nasyceného vodného roztoku obsahujícího sůl síranu triglycinia (NH₂CH₂COOH)₃H₂SO₄ a 2 % hmotnostní tetrachloroplatinatanu

sodného $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, růstem na reversibilně se otáčejících tyčinkových zárodcích s růstovými plochami typu $\{110\}$, při současném snižování teploty z 45°C na 25°C . Vzniklý krystal se rozřeže na destičky kolmé k polární ose b, které jsou vhodné pro přípravu citlivých čidel pyroelektrických detektorů.

Příklad 2

Monokrystal TGS se připraví pěstováním z nasyceného vodného roztoku obsahujícího sůl síranu triglycinia $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ a 4,62 % hmotnostního chloridu zlatitého AuCl_3 , růstem na zárodcích při snižování

teploty pěstovaného roztoku z 45°C na 25°C Celsia. Vzniklý krystal se zpracuje stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 1.

Příklad 3

Monokrystal TGS se připraví pěstováním z nasyceného vodného roztoku obsahujícího sůl síranu triglycinia $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ a 7,9 % hmotnostního síranu nikelnatého NiSO_4 , nebo 7,5 % hmotnostního síranu měďnatého CuSO_4 , nebo 5,7 % hmotnostního síranu paládnatého PdSO_4 růstem za isotermálního odpařování kondenzátu rozpouštědla při 55°C . Vzniklý krystal se zpracuje stejně jako podle příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Čidlo pyroelektrického detektoru infračerveného záření vyznačené tím, že jako aktivního elementu se použije výbrusu monokrystalu na bázi síranu triglycinia nebo jeho isomorfů, přičemž monokrystal je dopo-

ván příměsí 10^{-4} až 1 % hmotnostního iontu jednoho kovu ze skupiny zahrnující dvojmocnou měď, dvojmocný nikl, dvojmocné paládium, dvojmocnou platinu, dvojmocné stříbro a trojmocné zlato.