



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 792

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 06 12 79
(21) PV 8490-79

(51) Int. Cl.³ C 30 B 29/10

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 05 84

(75)

Autor vynálezu

GLANC ANTONÍN, LIBOCHOVICE, KALA TOMÁŠ ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Pyroelektrický polykrystalický materiál

1

Vynález se týká pyroelektrických polykrystalických materiálů s malými zrny, které mají složení na bázi pevného roztoku titaničitanu olovnatého (PbTiO_3) a zirkoničitanu olovnatého (PbZrO_3) s příměsí oxidů některých kovů. Je známo, že pyroelektrický jev vykazují pouze látky s nenulovou spontánní polarizací, tj. $\vec{P} = \vec{P}_s \neq 0$ i při nulovém vnějším elektrickém poli $E = 0$ a mechanickém napětí $\sigma = 0$. Jestliže se změní teplota takové látky, může se na jejím povrchu objevit, v důsledku změny velikosti její polarizace s teplotou, elektrický náboj.

Mezi látky s významným pyroelektrickým koeficientem $\gamma = \Delta P_s / \Delta T$ patří především ferroelektrika, u nichž spontánní polarizace existuje jen v teplotním oboru ohraničeném teplotou ferroelektrického fázového přechodu T_0 . Podskupinou ferroelektrických materiálů jsou i polykrystalické pevné roztoky na bázi zirkoničitanu olovnatého (PbZrO_3) a titaničitanu olovnatého (PbTiO_3). Tyto materiály pod vlivem působení relativně vysokých elektrických polí ($E > E_0$), přikládáných zpravidla při teplotách 100 - 200 °C po dobu několika minut až desítek minut, se stávají elektricky jednoosými a polárními. Získávají tak symetrii jedné z pyroelektrických krystalografických tříd - 6 mm (C_{6v}). Celkovou indukovanou polarizaci pak lze vyjádřit vztahem

$$\vec{P} = \vec{P}_s + \alpha E,$$

kde κ je konstanta. Stav elektrické nesymetrie je v rovnovážném stavu kompenzován přítomností volných nábojů na povrchu zpolarizované látky. Proto je tedy možné využívat pyroelektrického jevu pouze při změně termodynamického stavu.

Pyroelektrické materiály se v současné době využívají především v zařízeních pro detekci a pro mapování infračerveného záření, v pyroelektrické laserové technice, v zařízeních využívajících elektrokalorického jevu apod.

Dosažení maximálních hodnot prahové citlivosti pyroelektrických detektorů silně závisí mimo jiné i na materiálových parametrech. Bylo zjištěno, že činnost pyroelektrických detektorů, ve kterých je tepelný šum dominantní, je determinována kombinací materiálových parametrů:

$$\Lambda = \frac{\gamma}{c \cdot \rho} \cdot \frac{1}{(\epsilon \cdot \tan \delta)^{1/2}} ;$$

kde ρ je objemová hmotnost pyroelektrika, ϵ je permitivita pyroelektrika, $\tan \delta$ ztrátový činitel pyroelektrika.

V současné době nejvíce využívaným pyroelektrikem v technické praxi je monokrystalický síran triglycinia (TGS), pro jeho vysoké hodnoty pyroelektrického koeficientu γ i koeficientu Λ . Jeho zásadními nevýhodami však jsou jednak vysoká vodorozpustnost a s tím spojená i malá odolnost vůči vzdušné vlhkosti, a jednak malá mechanická pevnost, a tudíž i krajně obtížná technologická zpracovatelnost tohoto materiálu. Vysokými hodnotami pyroelektrických koeficientů vynikají rovněž i selenan triglycinia (TGSe), fluoroberylatan triglycinia (TGFb), částečně deuterované sloučeniny síranu a fluoroberylatanu triglycinia (DTGS, DTGfb), pevné roztoky izomorfních sloučenin TGS (TGS-TGSe, TGS-DTGS, TGS-TGFb, TGS-DTGfb), síranu litného, tantaličnanu litného, Seignettovy soli, titaničitanu barnatého apod. Mimoto jsou známé i významné pyroelektrické parametry polykrytalických materiálů na bázi germaničitanů olovnatých (např. $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$), niobičnanu barnato-strontnatého a materiálů na bázi pevných roztoků zirkoničitanu olovnatého (PbZrO_3) - titaničitanu olovnatého (PbTiO_3), u kterých se vyvolává efektivní makroskopická polarizace přiložením vnějšího elektrického pole při zvýšených teplotách. Nevýhodou těchto zpolarizovaných polykrytalických materiálů je, že se u nich projevují značné časové změny polarizace, způsobené především relaxací mechanických napětí, spojených s polarizací polykrytalického materiálu.

Tuto nevýhodu u materiálů na bázi zirkoničitanu olovnatého-titaničitanu olovnatého podstatně omezuje materiál podle vynálezu tím, že podstatně snižuje velikost těchto zrn polykrytalických materiálů pro pyroelektrické aplikace oproti obvykle připravovaným materiálům.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že pyroelektrický polykrytalický materiál, připravený keramickou technologií, je tvořen pevným roztokem systému zirkoničitanu olovnatého PbZrO_3 a titaničitanu olovnatého PbTiO_3 , obsahujícím stopy až 35 % hmotnostních alespoň jedné látky ze skupiny zahrnující oxid železitý Fe_2O_3 , oxid manganičitý MnO_2 , oxid niobičný Nb_2O_5 , oxid lanthanitý La_2O_3 , oxid hořečnatý MgO , oxid chromitý Cr_2O_3 , oxid strontnatý SrO , oxid scanditý Sc_2O_3 , oxid vápenatý CaO , přičemž střední velikost zrn je 1 až 2 μm . Oxid železi-

tý Fe_2O_3 je obsažen s výhodou v množství stopovém až 5 hmot. %, oxid manganičitý MnO_2 v množství stopovém až 10 hmot. %, oxid niobičný Nb_2O_5 v množství stopovém až 35 hmot. %, oxid lanthanitý La_2O_3 v množství stopovém až 25 hmot. %, oxid hořečnatý MgO v množství stopovém až 5 hmot. %, oxid chromitý Cr_2O_3 v množství stopovém až 10 hmot. %, oxid strontnatý SrO v množství stopovém až 10 hmot. %, oxid scanditý Sc_2O_3 v množství stopovém až 15 hmot. %, oxid vápenatý CaO v množství stopovém až 9 hmot. %. Vynález je blíže popsán v následujících čtyřech případech možného provedení:

Příklad 1

K přípravě pyroelektrického polykrytalického materiálu bylo použito následujících oxidů, v množstvích:

- 69,150 dílu hmot. oxidu olovnatého (PbO)
- 19,928 dílu hmot. oxidu zirkoničitého (ZrO_2)
- 8,615 dílu hmot. oxidu titaničitého (TiO_2)
- 0,887 dílu hmot. oxidu železitého (Fe_2O_3)
- 0,444 dílu hmot. oxidu manganičitého (MnO_2)
- 0,887 dílu hmot. oxidu chromitého (Cr_2O_3)
- 0,089 dílu hmot. oxidu niobičného (Nb_2O_5)

Navážená směs oxidů byla zhomogenizována mletím za sucha v elastické nádobě s mlecími elementy ze slinutého korundu po dobu 10 hodin. Tepelné zpracování (tj. "kalcinace") mleté směsi oxidů bylo provedeno v elektrické komorové peci při teplotě 900°C po dobu 2 hodin. "Kalcinát" pak byl mlet za sucha v elastické nádobě s mlecími elementy ze slinutého korundu po dobu 70 hodin. Do mletého kalcinátu bylo zapracováno pojivo ve formě 5 % hmot. 3% roztoku polyvinylalkoholu ve vodě. Hmota byla pak 2x "přelísována" tlakem 40 MPa a rozdroena. Z takto připravené hmoty byly vylišovány tlakem 70 MPa hranolky o rozměrech $8 \times 8 \times 40$ mm. Z nich pak bylo odstraněno pojivo zahříváním na vzduchu při teplotě 600°C . Polotovary ve tvaru hranolků byly umístěny do platínové krabice, uzavřené víkem. Pro potlačení úniku těkavých složek z polotovarů při slinování byl zbývající prostor platínové krabice vyplněn práškovým materiálem, shodného složení se vzorky. Slinování bylo provedeno při následujícím teplotním režimu:

Teplota v peci t °C	200	400	600	800	1000	1100	1000	20
doba od počátku výpalu h	2	4	6	8	12	18	19	24

Povrchová vrstva o tloušťce 1 mm slinutých polotovarů byla obroušena a hranolky byly rozřezány na destičky o rozměrech 3×3 mm, tloušťky 0,05 mm. Ty byly opatřeny stříbrnými elektrodami. Jednotlivé destičky pak byly zpolarizovány v gradientu elektrického pole 2 kV mm^{-1} , při teplotě 190°C po dobu 60 min.

Takto vyrobené elementy vykazovaly při měření poměru signál/šum černým tělesem o teplotě 500°K a modulačním kmitočtu 4 Hz, zesilovačem s šířkou pásma 1 Hz, poměr lepší než 10000.

Příklad 2

K přípravě pyroelektrického polykrystalického materiálu bylo použito následujících oxidů, v množstvích:

- 68,341 dílu hmot. oxidu olovnatého (PbO)
- 20,556 dílu hmot. oxidu zirkoničitého (ZrO_2)
- 11,128 dílu hmot. oxidu titaničitého (TiO_2)
- 0,122 dílu hmot. oxidu železitého (Fe_2O_3)

Navážená směs oxidů byla zhomogenizována mletím ve vodném prostředí v kovové mlecí nádobě s ocelovými mlecími elementy po dobu 2 hodin. Umletá směs byla odvodněna a filtrací vysušena při 100°C . Kalcinace směsi oxidů byla provedena v elektrické komorové peci při teplotě 950°C po dobu 2 hodin. Kalcinát byl mlet ve vodném prostředí v kovové mlecí nádobě s ocelovými mlecími elementy po dobu 5 hodin. Umletý kalcinát byl odvodněn filtrací a vysušen při 100°C . Z umletého a vysušeného kalcinátu byly vylišovány tlakem 70 MPa válečky o $\varnothing$ 22 mm a výšce 10 mm. Ty byly vloženy do matrice ze slinutého korundu, byly obsypány vrstvou hrubozrnného oxidu zirkoničitého a do matrice byly vloženy razníky. Matrice s razníky a se slinovaným válečkem byly vloženy do zařízení pro tlakové slinování, byl vložen tlak 10 MPa a postupně byly zvyšována teplota podle následujícího režimu:

Teplota $t^\circ\text{C}$	200	400	600	800	1000	1100	1000	20
Doba od počátku výpalu min.	30	60	90	120	150	180	200	400

Při ochlazení byl vnější tlak vypnut.

Tlakově slinuté výlisky byly opatřeny elektrodami, když předtím byly rozřezány na destičky o rozměrech 3 x 3 mm tloušťky 0,05 mm. Destičky nebyly polarizovány ve vnějším elektrickém poli a po umístění do měřicího detektoru byla zjišťována jejich signálová odezva. Bylo zjištěno, že poměr signál/šum, měřený zdrojem černého tělesa o teplotě 500°K , modulacním kmitočtu 4 Hz, při šířce pásma selektivního zesilovače 1 Hz, je lepší než 10 000.

Příklad 3

K přípravě pyroelektrického polykrystalického materiálu bylo použito následujících oxidů, v množstvích:

- 67,466 dílu hmot. oxidu olovnatého (PbO)
- 22,348 dílu hmot. oxidu zirkoničitého (ZrO_2)
- 9,661 dílu hmot. oxidu titaničitého (TiO_2)

Navážená směs oxidů byla zhomogenizována mletím ve vodném prostředí v achátovém bubínku s achátovými mletými elementy po dobu 2 hodin. Umletá směs byla vysušena při teplotě 100°C . Kalcinace směsi oxidů byla provedena při 850°C po dobu jedné hodiny. Do kalcinátu bylo vpraveno 0,526 dílu hmot. MnO_2 a směs byla mleta ve vodném prostředí v achátovém bubínku s achátovými mlecími elementy po dobu 5 hodin. Umletá směs kalcinátu a MnO_2 byla vysušena při 100°C . Do vysušené směsi bylo zapracováno pojivo ve formě 5 % hmot. 3% roztoku polyvinylalkoholu ve vodě. Hmota byla 2x předlisována tlakem 40 MPa a rozdrcena. Z ní pak

byly vylišovány tlakem 70 MPa destičky s rozměrem 10 x 4 x 40 mm. Z nich pak bylo odstraněno pojivo zahříváním na vzduchu při teplotě 600 °C. Polotovary ve tvaru destiček byly slinuty při stejných podmínkách jako v příkladu 1. Slinuté destičky byly obroušeny na tloušťku požadovanou pro pyroelektrické detektory. Obroušené destičky byly opatřeny stříbrnými elektrodami a byly pak zpolarizovány v gradientu elektrického pole 3,0 kV mm⁻¹ při teplotě 130 °C, po dobu 20 min. Zpolarizované destičky byly po odstranění elektrod rozřezány na jednotlivé elementy s rozměrem 3 x 3 x 0,05 mm. Ty byly opatřeny funkčními elektrodami pro snímání pyroelektrického proudu a byly umístěny do měřicího detektoru za účelem snímání signálové odezvy.

Bylo zjištěno, že poměr signál/šum, měřený černým tělesem o teplotě 500 °K a modulačním kmitočtu 4 Hz selektivním nanovoltmetrem s šířkou pásma 1 Hz, je lepší než 10 000.

Příklad 4

K přípravě pyroelektrického polykrystalického materiálu bylo použito následujících oxidů, v množstvích:

- 63,32 dílu hmot. oxidu olovnatého (PbO)
- 24,20 dílu hmot. oxidu zirkoničitého (ZrO₂)
- 8,45 dílu hmot. oxidu titaničitého (TiO₂)
- 2,96 dílu hmot. oxidu lanthanitého (La₂O₃)
- 0,82 dílu hmot. oxidu scanditého (Sc₂O₃)
- 0,25 dílu hmot. oxidu železitého (Fe₂O₃)

Navážená směs oxidů byla zhomogenizována mletím ve vodném prostředí v achátovém bubínku s achátovými mlecími elementy po dobu 1 hodiny. Umletá směs byla vysušena při teplotě 150 °C. Kalcinace směsi oxidů byla provedena při teplotě 1000 °C po dobu 1/2 hodiny. Kalcinát byl mlet ve vodném prostředí v achátovém bubínku s achátovými mlecími elementy po dobu 10 hodin. Umletý kalcinát pak byl vysušen při teplotě 120 °C. Vysušený kalcinát byl zpracován do formy obroušených slinutých destiček 3 x 3 x 0,05 mm³ stejným způsobem jako v příkladu 1. Tyto destičky pak byly opatřeny niklovými elektrodami. Destičky byly zpolarizovány v gradientu elektrického pole 1,5 kV mm⁻¹ při teplotě 100 °C po dobu 20 minut.

Bylo zjištěno, že vyrobené elementy vykazovaly - při měření pomocí černého tělesa o teplotě 500 °K, při modulačním kmitočtu 4 Hz, selektivním nanovoltmetrem s šířkou pásma 1 Hz - poměr signál/šum lepší než 10 000.

Materiál, který je předmětem tohoto vynálezu, je především určen pro pyroelektrické detektory infračerveného záření.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Pyroelektrický polykrystalický materiál, připravený keramickou technologií, tvořený pevným roztokem systému zirkoničitanu olovnatého PbZrO₃ a titaničitanu olovnatého PbTiO₃,

vyznačený tím, že pevný roztok zirkoničitanu olovnatého a titaničitanu olovnatého obsahuje stopy až 35 % hmotnostních alespoň jedné látky ze skupiny zahrnující oxid železitý Fe_2O_3 , oxid manganičitý MnO_2 , oxid niobičný Nb_2O_5 , oxid lanthanitý La_2O_3 , oxid hořečnatý MgO , oxid chromitý Cr_2O_3 , oxid strontnatý SrO , oxid scanditý Sc_2O_3 , oxid vápenatý CaO , přičemž střední velikost zrn je 1 až 2 μm .

2. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid železitý Fe_2O_3 je obsažen v množství stopovém až 5 hmot. %.

3. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid manganičitý MnO_2 je obsažen v množství stopovém až 10 hmot. %.

4. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid niobičný Nb_2O_5 je obsažen v množství stopovém až 35 hmot. %.

5. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid lanthanitý La_2O_3 je obsažen v množství stopovém až 25 hmot. %.

6. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid hořečnatý MgO je obsažen v množství stopovém až 5 hmot. %.

7. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid chromitý Cr_2O_3 je obsažen v množství stopovém až 10 hmot. %.

8. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid strontnatý SrO je obsažen v množství stopovém až 10 hmot. %.

9. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid scanditý Sc_2O_3 je obsažen v množství stopovém až 15 hmot. %.

10. Pyroelektrický polykrystalický materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid vápenatý CaO je obsažen v množství stopovém až 9 hmot. %.