

(19) REPUBLICA DE CUBA



Oficina Cubana de la
Propiedad Industrial

(11) No de publicación:

CU 22686 A1

(21) No. de solicitud : **1999/232**

(51) Int. Cl⁷: **G05D 3/06, G05D 5/12**

(12)

Certificado de Autor de Invención

(22) Fecha de presentación: 1999.12.23

(71) Solicitantes: Centro de Estudios Aplicados al
Desarrollo de la Energía Nuclear; (CU)

(30) Prioridad:

(72) Inventor/es: Leyva Fabelo, Antonio (CU) ; García
Fernández, María de los Angeles (CU) ; Cruz Inclán, Carlos
Manuel (CU) ; García Martínez, Yamila (CU) ; Darias
González, Juan Gualberto (CU) ; Piñar Calderón, Francisco
(CU) ; Barranco Pelaiz, Aime (CU)

(45) Fecha de publicación: 2001.07.20

(73) Titular: Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo
de la Energía Nuclear ,domiciliado en Calle 30 esq. 95ta Av.
Miramar, C. Habana; (CU)

(74) Agente: Lahera Fuentes, Leidyana; (CU)

(54) Título: **METODO PARA ELEVAR LA SENSIBILIDAD DE SENSORES
PIROELECTRICOS PARA LA DETECCION DE LA RADIACION LUMINOSA
(INFRARROJA) Y TERMICA.**

(57) Resumen:

Método para elevar la sensibilidad de sensores piroeléctricos destinados a la detección de la radiación luminosa (infrarroja) y térmica mediante su exposición a la acción de la radiación gamma de alta energía.

Se parte del material piroeléctrico base del sensor polarizado eléctricamente con sus dos caras opuestas cubiertas por los electrodos hechos de un material metálico o tinta conductora y desprovisto de su envoltura protectora.

El material piroeléctrico base se expone a la acción de la radiación gamma del ⁶⁰Co u otra fuente de alta energía fotónica a la temperatura ambiente hasta alcanzar una dosis de exposición adecuada en el rango entre 100-500 KGy, para la cual se puede alcanzar un aumento significativo del valor nominal de la sensibilidad piroeléctrica. Para cerámicas piroeléctricas del tipo PZT se logró alcanzar un aumento relativo de la sensibilidad piroeléctrica de no menos del 50%.

La característica no destructiva del proceso aplicado permite la utilización de la muestra constituida por el material base piroeléctrico modificado por la radiación gamma con una sensibilidad mayor en dispositivos sensores para la detección de la radiación (infrarroja) o térmica.

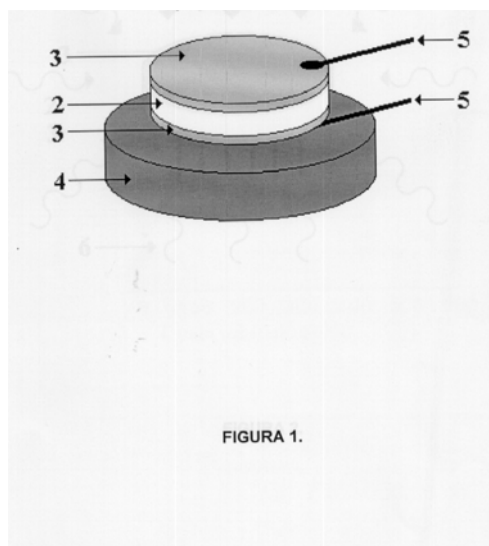


FIGURA 1.

MEMORIA DESCRIPTIVA

1999/232

METODO PARA ELEVAR LA SENSIBILIDAD DE SENSORES PIROELECTRICOS PARA LA DETECCION DE LA RADIACION LUMINOSA (INFRARROJA) Y TERMICA

Método para elevar la sensibilidad de sensores piroeléctricos para la detección de la radiación luminosa (infrarroja) y térmica.

La presente invención se relaciona con la Ciencia de los Materiales, en particular en lo concerniente al daño radiacional que provoca el paso de la radiación gamma en materiales dieléctricos y las variaciones que esto induce en sus propiedades y características físicas.

En esta se presenta por primera vez la aplicación del daño radiacional gamma con vistas a elevar el nivel de la respuesta que experimenta un sensor piroeléctrico ante la acción de un impulso de radiación luminosa o térmica.

Los efectos de la radiación gamma se habían aplicado con anterioridad con vistas a elevar otro tipo de propiedad dieléctrica, como son las propiedades piezoeléctricas de materiales de tipo poliméricos, como el fluoruro de polivinilido (1). Para los materiales objeto de la presente invención se busca por el contrario una atenuación de sus propiedades piezoeléctricas debido a los efectos nocivos que a través de estas pueden conllevar las vibraciones mecánicas y sonoras en la respuesta del sensor piroeléctrico. Debe de aclararse por otro lado, que en este caso la acción de la radiación gamma no es debida precisamente al daño radiacional, sino a la estimulación o activación de las reacciones químicas de polimerización.

Dentro de este campo se sitúan las soluciones presentadas en (2,3) concernientes a la aplicación de la radiación gamma en el proceso de síntesis y conformación de materiales cerámicos que utilizan como sustrato enlazante a resinas poliméricas, aunque todo ello con vistas a favorecer determinadas propiedades físicas de estos materiales relacionados directamente con sus propiedades dieléctricas.

Otros efectos conocidos de la radiación gamma en materiales dieléctricos es la coloración de cristales y resinas debido a la formación que esta induce de diferentes tipos centros de color (4), aunque esta solución se aleja del campo de aplicación de la presente invención.

Aunque su aplicación cae dentro del campo de los materiales cerámicos superconductores con altas temperaturas críticas, los cuales no son materiales dieléctricos, las soluciones propuestas en (5,6) para elevar el valor de la densidad de corriente eléctrica y del campo magnético críticos mediante la irradiación gamma y neutrónica son cercanos a la presente invención en el sentido de que son efectos que se presentan debido al daño radiacional gamma en materiales con

estructura cristalina cercana a la perovskita que presentan una gran familia de materiales piroeléctricos entre las cuales se destacan los titanatos y zirconatos de plomo (PZT).

En relación con otros métodos (7-13) que se aplican en la actualidad para obtener materiales piroeléctricos, como son los métodos cerámicos o de deposición de capas delgadas, en éstos se ajusta todo el proceso de obtención del material piroeléctrico para lograr el mayor grado de perfección de su cristalina con vistas a acercarse lo más posible al valor de la sensibilidad óptimo para ese tipo de estructura. Este valor óptimo de la sensibilidad piroeléctrica no es posible de ser modificado dentro de cualquiera de los métodos conocidos para un material dieléctrico con una composición dada. En la solución técnica que se propone por la presente invención, se parte de una muestra de un material piroeléctrico sintetizado por alguno de los métodos conocidos y mediante la acción de la radiación gamma se logra aumentar su sensibilidad a la radiación gamma o térmica por encima del valor nominal esperado.

En la presente invención se introduce un nuevo método destinado a aumentar la sensibilidad de los sensores piroeléctricos ante la radiación luminosa y térmica basado en el aumento que provoca la radiación gamma del coeficiente piroeléctrico p , el cual expresa la variación de la polarización eléctrica espontánea al variar la temperatura del cuerpo dieléctrico (14).

El coeficiente p está determinado directamente por la estructura cristalina del material y la concentración de defectos existentes. El material piroeléctrico se trata de producir de tal forma que este posea el mayor grado de perfección cristalina con vistas a acercarse lo más posible al valor de p óptimo para ese tipo de estructura. La única forma de modificar el valor de p es variando la composición estequiométrica de la muestra, con el fin de producir una estructura cristalina con un coeficiente piroeléctrico p mayor, pero para una composición estequiométrica y una estructura cristalina dados no es posible variar este coeficiente.

Esta situación es radicalmente variada con la presente invención, dado que se parte de un material piroeléctrico ya sintetizado, por alguno de los métodos conocidos, el cual refleja en mayor o menor grado las propiedades piroeléctricas esperadas para este tipo de material y entonces son inducidos en su estructura cristalina determinados tipos de defectos que provocan una polarización eléctrica adicional en la estructura del material que conduce a un efecto piroeléctrico mayor que el inicial.

La novedad de la solución que aquí se propone se explica por lo siguiente.

En primer término, el hecho de que la radiación gamma pueda provocar un aumento del efecto piroeléctrico no resulta evidente. Por un lado, es de esperar, dado el carácter aleatorio de la interacción de la radiación gamma con las sustancias, que los momentos dipolares eléctricos que se inducen en las celdas cristalinas elementales del material debido a los desplazamientos atómicos

asociados a los defectos puntuales inducidos se distribuyan también aleatoriamente en las diferentes direcciones del espacio, por lo que el efecto de polarización total debe de ser nulo a nivel macroscópico. Por otro lado se han reportado en (15), que por ejemplo en cerámicas piroeléctricas del tipo PZT, cuando estas son expuestas a grandes dosis de irradiación gamma, se produce una disminución del coeficiente piroeléctrico p .

La formación de una polarización eléctrica adicional inducida por la radiación gamma en un material piroeléctrico, que es el hecho científico en que se basa conceptualmente el método propuesto en la presente invención, está dada, por un lado, porque la misma se realiza a dosis y potencias de exposición gamma mucho menores que las establecidas en (15) y de otro, porque una parte de los electrones que se encuentran presentes absorben parte de la energía depositada rompiendo sus enlaces atómicos. Estos electrones son acelerados por los campos eléctricos locales que existen en todo material piroeléctrico, pudiendo ser capturados por los defectos puntuales que han sido creados por la radiación gamma en el cristal.

Estos electrones localizados tienen una contribución importante al momento dipolar eléctrico de cada celda elemental. Desde el punto de vista energético deben de ser favorecidos aquellos procesos de captura de los electrones en los cuales se tienda a la formación una orientación preferencial de los momentos dipolares eléctricos inducidos en el mismo sentido de la polarización espontánea. Este proceso ha sido observado en (16) en algunos materiales dieléctricos y se ha propuesto como un método para medir la dosis total de la radiación gamma que ha sido absorbida por el material dieléctrico, pero no ha sido utilizado hasta el momento con el fin de aumentar el efecto piroeléctrico en los materiales dieléctricos.

De esta forma, a un material piroeléctrico que haya sido sintetizado por alguno de los métodos conocidos, se le hace incidir la radiación gamma, induciendo esta la formación de momento dipolares eléctricos adicionales en cada celda elemental a los esperados debido a las posiciones atómicas y el estado de oxidación de cada elemento que interviene en la formación del material, provocando esto un aumento del coeficiente piroeléctrico p por encima del valor que aporta la red cristalina perfecta.

Para ejecutar el método propuesto en la presente invención es necesario realizar las siguientes operaciones:

1. Selección de la muestra o grupo de muestras de material piroeléctrico que serán sometidas al tratamiento de irradiación gamma.
2. Medición inicial de la sensibilidad piroeléctrica de las muestras seleccionadas antes de ser sometidas a la irradiación.
3. Selección de la geometría de irradiación y de las posiciones que ocuparan las muestras a los fines de determinar previamente las potencias de dosis de exposición que recibirán.

4. Irradiación inicial de las muestras hasta alcanzar una dosis entre 100 - 200 KGy. Retiro de las muestras de sus posiciones de irradiación una vez concluido este proceso.
5. Medición de control de la sensibilidad piroeléctrica de cada muestra irradiada. Si el aumento relativo de la sensibilidad es menor del 50%, someter la muestra de nuevo al proceso de irradiación hasta alcanzar o superar este valor del aumento relativo de la sensibilidad.
6. Sellado de los materiales irradiados mientras estos no sean utilizados, o de lo contrario su colocación en las matrices de los sensores piroeléctricos para los que están destinados.

Relación de las figuras que aparecen en el texto descriptivo de la presente invención.

La figura 1 representa esquemáticamente la geometría del experimento por medio del cual se mide la sensibilidad de un sensor piroeléctrico ante su excitación mediante una fuente de luz pulsada.

En la figura 2 se describe la geometría del proceso por medio del cual las muestras son irradiadas con los cuantos gamma.

En la figura 3 se presenta a manera de ejemplo una curva característica de la variación de la sensibilidad piroeléctrica de una muestra piroeléctrica del tipo PZT con la dosis de exposición gamma a que fue expuesta.

A continuación se exponen con más detalles la forma de ejecución de cada una de estas etapas siguiendo el orden antes indicado:

Se seleccionarán muestras en forma de placas de sección cilíndrica, que tengan realizada la deposición en sus caras opuestas del material metálico o de otro tipo que servirá de electrodos. Es importante que el proceso de polarización eléctrica se haya realizado al voltaje adecuado y durante un tiempo suficiente como para provocar una polarización remanente relativamente alta en la muestra. Si el material no tuviera realizada la deposición de los electrodos, esta debe de realizarse antes de iniciarse el proceso de irradiación. Si las muestras provistas de sus electrodos se encuentran encapsuladas con algún material protector, este último debe de retirarse antes de proceder a irradiar las muestras. Se determina el área de cada electrodo. Las muestras deben colocarse en un contenedor de vidrio para preservarlas de la acción del medio ambiente.

2. Para la medición de la sensibilidad piroeléctrica, ambos electrodos se unen eléctricamente mediante una resistencia externa de carga. Se determina la constante de tiempo del circuito RC que resulta de unir la resistencia de carga a los electrodos de la muestra piroeléctrica que actúa como un condensador.

La medición de la sensibilidad piroeléctrica se realiza siguiendo el esquema experimental descrito en la Fig. 1. Sobre la muestra 2 se hace incidir por una de sus dos caras un haz de luz pulsada 1 con una duración mucho menor que el

tiempo de descarga del circuito RC. La cara no irradiada se fija con un buen contacto térmico a un soporte 4 que hace la función de baño térmico. Mediante un diodo luminiscente (no señalado en la Fig. 1) se mide por separado las características del haz de luz pulsada, para comprobar la estabilidad de su amplitud y duración.

El haz de luz pulsado 1 es absorbido por la muestra 2, elevando su temperatura, provocando esto una variación en la polarización de la muestra, generándose un exceso de cargas de polarización que se ubican en la superficie exterior del material dieléctrico que es cubierta con los electrodos conductores 3 con cargas eléctricas de sentidos contrarios en cada una de las dos caras. A través de los conectores 5 este exceso de carga de polarización es compensado por una corriente eléctrica que circula externamente por la resistencia de carga R (no se muestra en la Figura 1). De esta forma se inducen densidades de cargas libres sobre los electrodos 3 que compensan los excesos de densidades de cargas eléctricas enlazadas que aparecen en la superficie exterior del dieléctrico debido a la variación de su polarización. La altura del pico de corriente inducido por el efecto piroeléctrico se toma como valor de la sensibilidad piroeléctrica del material.

Una vez concluida la medición de la sensibilidad piroeléctrica, se desmonta la muestra del soporte y se guarda en un contenedor de vidrio para preservarla de la acción del medio ambiente.

3. El tiempo de irradiación se selecciona, teniendo en cuenta la potencia de dosis en que se ha calibrado la posición en que será colocada cada muestra. Si es necesario preservar las muestras de la acción del medio ambiente durante el proceso de irradiación, estas pueden ser colocadas dentro de un contenedor de vidrio y selladas, debiéndose hacer la corrección que introduce la absorción en las paredes del contenedor en la dosis de exposición que realmente reciben las muestras. La irradiación se realiza manteniendo en todo momento las muestras a la temperatura ambiente (300 K).

4. La Fig. 2 muestra esquemáticamente la geometría del experimento de irradiación de las muestras. La muestra 2 se coloca en un punto sobre el cual inciden isotrópicamente los haces de cuantos gamma 6. En la Fig. 2 no se ha señalado el contenedor de la muestra 2 para mayor sencillez.

Mediante un termopar que se coloca lo más próximo posible a la muestra 2 (no se muestra en la Figura 2 para mayor sencillez) se controla la temperatura de la muestra 2 durante el proceso de irradiación, la cual no debe presentar fluctuaciones mayores de 5 °C.

El proceso de irradiación debe de realizarse preferiblemente en una fuente de irradiación gamma, en la que la radiación gamma incida en la muestra por todas las direcciones espaciales. Si la fuente de irradiación es unidireccional, entonces debe de preverse que la muestra rote sobre si misma durante el proceso de irradiación, de manera que esto simule una irradiación isotropa. Se irradian las

muestras durante el tiempo correspondiente a una dosis de exposición promedio de 100 KGy.

5. Se retiran las muestras de la fuente de irradiación gamma, y se repite la medición de la sensibilidad siguiendo lo estipulado en 2. Si la sensibilidad piroeléctrica ha alcanzado o rebasado un aumento relativo del 50% entonces se da por concluido el proceso de irradiación. Si no fuese el caso, entonces se vuelven a irradiar sometiéndolas a una dosis de exposición adicional de 50 KGy, observándose las mismas exigencias planteadas en el punto 4. En caso de no alcanzarse un aumento de la sensibilidad piroeléctrica del 50%, este proceso se puede repetir hasta alcanzar el aumento deseado de la sensibilidad.

El aumento de la sensibilidad piroeléctrica con el incremento de la dosis de exposición gamma es mostrado en la Fig. 3 a manera de ejemplo como para una muestra cerámica del tipo PZT. Se observa como en el rango de dosis entre 100 y 150 KGy se alcanza un valor de saturación que después prácticamente se mantiene constante hasta dosis mucho mayores. La dosis de exposición exacta para la cual se alcanza el valor de saturación en el aumento de la sensibilidad piroeléctrica puede variar para diferentes tipos de materiales piroeléctrico, motivo por el cual es necesario realizar la irradiación como se indicó al inicio del punto. Si la dosis de saturación es conocida se puede simplificar el procedimiento irradiando una sola vez a esta dosis incrementada en 50 KGy como margen de seguridad.

6. Una vez alcanzado el aumento relativo mayor del 50% en la sensibilidad piroeléctrica, las muestras están listas para ser utilizadas como sensores piroeléctricos en dispositivos para detectar la radiación luminosa o térmica.

En la Tabla 1 se muestran en forma comparativa los resultados de las variaciones relativas alcanzadas de la sensibilidad piroeléctrica de tres muestras de cerámicas piroeléctricas del tipo PZT a la dosis de saturación 150 KGy con respecto al valor inicial a cero dosis.

Tabla 1. Estudio comparativo de la variación de la sensibilidad piroeléctrica medido para tres muestras cerámicas del tipo PZT a cero dosis (U_0) y a 150 KGy (U_{150}), dosis que corresponde al inicio del rango de saturación.

Muestra	U_0 [mV]	U_{150} [mV]	U_{150}/U_0
P-1	466.67	719.76	1.54
P-2	10.88	18.31	1.68
P-3	50.77	57.24	1.13

Como puede observarse la muestra P-3 presenta un incremento mucho menor del 50%, esto se corresponde con el hecho de que esta muestra fue polarizada eléctricamente a una diferencia de potencial menor que la necesaria para alcanzar la saturación en la polarización eléctrica.

A manera de ejemplo de aplicación del método que introduce la presente invención, se pueden situar los sensores piroeléctricos que se utilizan en equipos para medir la potencia y la energía de la radiación láser, como es el LM-8, que actualmente se produce en el Dpto. de Física del Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear, CEADEN. Estos sensores operan sobre un material piroeléctrico cerámico del tipo PZT. Las muestras del material piroeléctrico base polarizadas eléctricamente en forma de pastillas cilíndricas de diámetro de aproximadamente 20 mm y 2 mm de espesor con sus caras opuestas cubiertas por un electrodo metálico, montadas sobre sus soportes base les fueron determinadas sus sensibilidades piroeléctricas según el punto 2 del procedimiento. Después fueron desmontadas de sus soportes base e irradiadas siguiendo los puntos 3 y 4 del método en una fuente de irradiación gamma comercial tipo PX- γ -30 que opera en el CEADEN. Acorde con lo establecido en el punto 5 del método, la sensibilidad de saturación se alcanzó para dosis de irradiación en el rango entre 100 a 150K Gy (ver la Fig. 3), lográndose aumentar la sensibilidad de este material en más del 50%. Una vez concluida la irradiación las muestras del material base piroeléctrico fueron de nuevo colocadas en los soportes de los sensores y utilizarse en aplicaciones prácticas para los fines que fueron previstos con una sensibilidad superior.

La ventaja de la solución que propone la presente inventiva radica en que en forma no destructiva posibilita incrementar en no menos de un 50% el coeficiente piroeléctrico de materiales dieléctricos destinados a la detección de la radiación luminosa (infrarroja) y térmica, proceder que es completamente novedoso en este campo.

Esto representa además una ventaja técnico - económica notable, dado que permite emplear detectores de mayor sensibilidad, aumentando así su rango de aplicabilidad y se logra, al mismo tiempo, simplificar los sistemas electrónicos adjuntos destinados a la amplificación de la señal detectada.

Relación de las fuentes de información de patentes y otras a las que se hace referencias .

1. Patente Nro. 4239608, USA.
2. Patente Nro. 5804263, USA.
3. Patente Nro. 4828663, USA.
4. Will Kleber. Einfuehrung in die Krystallographie. VEB Verlag Technik, Berlín, Alemania, 1977, Capítulo 3, pags.171 - 174.
5. Patente Nro. 5093310, USA.
6. Patente Nro. 5196397, USA.
7. L. Pintilie and C. Constantin. "Dielectric and Pyroelectric Properties of a Ceramic Birmorph Structure". Ferroelectrics Vol. 173 (1995)pp. 111 - 124.
8. A. Peláiz Barranco, F. Calderón Piñar, J. de los Santos Guerra, O. Pérez Martínez. " Properties of Grain-Oriented in Ternary System Based on Lead Titanate Zirconate Ceramics".Ferroelectrics Vol. 211 (1998) pp. 249-257.

9. Aimé Peláiz, Francisco Calderón, Oscar Pérez, José de los Santos, Irma González."Grain-oriented ternary systems based on lead titanate zirconate ceramics".High Temperatures - High Pressures Vol. 30 (1998) 185-188.
- 10.H. Amorín, F. Guerrero, J. Portelles, I. González, A. Fundora, J. Siqueiros, J. Valenzuela."Effect of La³⁺ Doping on the Polarization of the LSSBN Ceramic System". Solid State Communications Vol. 106 (8) (1998)pp. 555 -558.
- 11.Airmé Peláiz, Francisco Calderón, Oscar Pérez, José de los Santos, Irma González."Anomalous behaviour of ferroelectric ceramics in paraelectric phase ".High Temperatures - High Pressures Vol. 30 (1998) 179 - 183.
- 12.Aimé Peláiz Barranco A. Huanosta Tera, L. Baños, J. Guzmán Mendoza, Oscar Pérez Martínez, Francisco Calderón." Modified lead titanate zirconate system: preparation techniques and properties". Journal of Materials Science Letters Vol. 17 (1998) 1033 - 1035.
13. N. B. Hannay."Química delEstado Sólido". Editorial Alhambra, S.A.1971, Madrid, Capítulo 8, pag. 198.
- 14.D.K. Das-Gupta. 'Piezoelectricity and Piroelectricity".Key Engineering Materials Vols. 92 - 93,pp. 1 - 14, Chapter 1, 1994, Trans Tech. Publications, Switzerland.
- 15.Zharov, s. Yu., Rudyak, V. M., Rubulis, A. N., Shternberg, A. R. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy. v. 26 (4), p. 813 - 817, (1990).
16. Patente Nro. 4016422, USA.

REIVINDICACIONES

Método para elevar la sensibilidad de sensores piroeléctricos para la detección de la radiación luminosa (infrarroja) y térmica caracterizada por la selección de la muestra o grupo de muestras de material piroeléctrico base del sensor que serán sometidas al tratamiento de irradiación gamma, la medición inicial de la sensibilidad piroeléctrica de las muestras seleccionadas antes de ser sometidas a la irradiación, la selección de la geometría de irradiación y de las posiciones que ocuparán las muestras a los fines de determinar previamente las potencias de dosis de exposición que recibirán, la irradiación de las muestras hasta alcanzar una dosis inicial entre 100 - 200 KGy, la medición de control de la sensibilidad piroeléctrica de cada muestra irradiada, el subsecuente aumento de la dosis de irradiación y la repetición de este proceso para las muestras en que no se rebase el límite del 50% de aumento de la sensibilidad y finalmente el sellado de los materiales irradiados mientras estos no sean utilizados, o de lo contrario su colocación en las matrices de los sensores piroeléctricos para los que están destinados.