



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 77543

(13) C2

(51) МПК (2006)
С30В 15/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИРОЩУВАННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МОНОКРИСТАЛІВ ЛЕГОВАНОГО ВОЛЬФРАМАТУ КАДМІЮ

1

2

(21) 20041210826

(22) 27.12.2004

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. №12, 2006р.

(72) Нагорна Людмила Лаврентіївна, Вострецов
Юрій Якович, Гриньов Борис Вікторович, Тупіцина
Ірина Аркадіївна(73) ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАН УКРАЇНИ

(56) SU 1515796 A1, 07.12.1992

RU 2164562 C1, 27.03.2001

RU 2132417 C1, 27.06.1999

GB 1033975, 22.06.1966

(57) 1. Спосіб вирощування сцинтиляційних моно-
кристалів легованого вольфрамату кадмію, що
включає наплавлення шихти стехіометричного
складу і вирощування методом Чохральського,
який **відрізняється** тим, що додатково використо-
вують сполуки літію в кількості 5×10^{-4} - 1×10^{-1} мол. %
як легуючу добавку.2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що спо-
луками літію є вольфрамат літію та/або карбонат
літію.

Винахід відноситься до області вирощування сцинтиляційних монокристалів, що використовуються для реєстрації рентгенівського і гамма-випромінювання та в комп'ютерних гомографічних і інтроскопічних пристроях.

Використовуванні в сучасних гомографічних і інтроскопічних пристроях сцинтиляційні монокристали разом з високими сцинтиляційними параметрами повинні забезпечувати високу просторову роздільну здатність, бути термічно і механічно міцними, та негігроскопічними і мати високу густину, малу радіаційну довжину і мале післясвічення. В пристроях нового покоління одним з основних параметрів, разом з сцинтиляційними, є величина післясвічення, яка для номінального чистих монокристалів складає величину 150-200ppm через 20мс після опромінювання.

Як правило, вказані монокристали вирощують методом Чохральського, який включає наплавлення шихти стехіометричного складу, отриману з початкових оксидів кадмію і вольфраму, або еквімолярну суміш початкових оксидів кадмію і вольфраму, що мають чистоту 99,990-99,999%, і витягання кристалічної були з розплаву на затравку (запал).

Для збільшення світлового виходу заздалегідь вирощені номінально чисті монокристали вольфрамату кадмію були піддані додатковій термообробці [пат. №16664 Україна, С30В33/00, 29, 32]. Спосіб термообробки включає попередній нагрів

до 380-450°C із швидкістю 50-100 град/година при безперервному відкачуванні, витримку протягом 2-5 годин, при нагріві в кисневмісній атмосфері з тією ж швидкістю до 640-950°C, витримку протягом 10-25 годин і охолодження в кисневмісній атмосфері із швидкістю 30-50град/година. При цьому досягають збільшення світлового виходу монокристалів вольфрамату кадмію щодо CsI(Tl) до 43%. (Надалі, для наших вимірювань, значення світлового виходу монокристалів вольфрамату кадмію, отриманих за цим способом ми приймемо за 100% (приклад 1)). В роботі не вказані величини післясвічення і її однорідності по довжині, але монокристали, отримані нами даним способом і виміряні, мали величину неоднорідності післясвічення по довжині монокристалів $\geq 15\%$. При цьому середня величина післясвічення складала 200ppm (приклад 1).

В способі вирощування сцинтиляційного монокристала легованого вольфрамату кадмію [а.з. Японії №63-123899, С30В29/32, С01G41/00] в еквімолярну суміш початкових оксидів кадмію і вольфраму чистотою 99,999% як легуючу добавку вводять кремній або оксид кремнію, в кількості 1×10^{-6} - 1×10^{-3} мол.%, розплавляють в платиновому тиглі і вирощують методом Чохральського. Введення кремнію, як затверджують автори, покращує світловий вихід монокристала вольфрамату кадмію, величина якого при цьому складає 130% (приклад 3), по відношенню до їх номінального чис-

(13) C2

(11) 77543

(19) UA

того монокристалу (приклад 2). Проте, як показали наші дослідження, на величину ж післясвічення введення кремнію не впливає або навіть приводить до його незначного збільшення в порівнянні з номінально чистими монокристалом, при цьому неоднорідність післясвічення складала $>20\%$.

В способі вирощування скінтіляційного монокристалу легованого вольфрамату кадмію традиційним методом Чохральського [в.з. Японії №09-325186, G01T 1/202, C09K 11/00] в розплав стехіометричного складу як легуючу добавку додатково вводять кобальт в кількості $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$ мол.%. Введення вказаної добавки хоча і приводить до зменшення післясвічення в 5 разів і більш, проте при цьому зменшується світловий вихід до величини 90% щодо номінально чистого монокристалу. Так, автори показують, що світловий вихід і післясвічення номінально чистого монокристалу складало 100% і 155ppm, відповідно (приклад 4). Після введення в початковий розплав $2,5 \times 10^{-3}$ мол.% кобальту, вирощений з нього монокристал мав світловий вихід 96% щодо номінально чистого монокристалу і післясвічення 32-55ppm. Неоднорідність післясвічення монокристалу з кобальтом складає 42%.

Як прототип нами вибраний останній з аналогів.

В основу цього винаходу поставлена задача розробки способу вирощування скінтіляційних монокристалів легованого вольфрамату кадмію з низькою величиною післясвічення, без зниження світлового виходу і підвищеною однорідністю післясвічення по довжині монокристалічної булі.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в способі вирощування скінтіляційних монокристалів легованого вольфрамату кадмію, що включає наплавлення шихти стехіометричного складу і вирощування методом Чохральського, згідно винаходу, як легуючу добавку в шихту або розплав вводять сполуки літію в кількості $5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$ мол.%.

Сполуками літію можуть бути карбонат літію (Li_2CO_3) та/або вольфрамат літію (Li_2WO_4).

Причиною наявності післясвічення в монокристалах вольфрамату кадмію є дефекти (аніонні або катіонні вакансії, гетеровалентні домішки металів), які створюють центри захоплення носіїв зарядів при дії іонізуючого випромінювання.

Введення сполуки літію як легуючої домішки в кількостях, що заявляються, призводить до того, що одновалентний іон літію (Li^{1+}) заміщає двовалентний катіон кадмію (Cd^{2+}) в кристалічній ґратці вольфрамату кадмію, тим самим, компенсуючи надмірний заряд гетеровалентних домішок металів, що містяться, хоча і в малих кількостях, в початковій шихті, і зменшуючи кількість власних дефектів (вакансій кадмію і кисню), що утворюються в процесі вирощування. Внаслідок цього зменшується кількість центрів забарвлення і захоплення носіїв заряду, обумовлених цими дефектами, що і приводить до зниження післясвічення, збільшення його однорідності, без зменшення світлового виходу.

При введенні сполук літію в кількостях менших 5×10^{-4} мол.% у монокристалі спостерігається після-

свічення більше 100ppm (приклад 7). Збільшення кількості домішки більше 1×10^{-1} мол.% приводить до зниження прозорості і збільшення світлорозсіювання монокристалу, а, таким чином, до зниження світлового виходу (приклад 12).

В таблиці приведені параметри монокристалів, вирощених за запропонованим способом порівняно з аналогами і прототипом.

Запропонований спосіб може бути реалізований на ростових установках типу «Кристал-3М», «Кристал-607», «Донець» таким чином.

Сполуку літію, наприклад карбонат літію, заздалегідь прожарюють на повітрі при температурі 600 °C протягом 4 годин. Отриманий порошок, в кількості $1,25 \times 10^{-3}$ кг (5×10^{-2} мол.%), додають в початкову шихту вольфрамату кадмію чистотою 99,990-99,995% і ретельно перемішують. Шихту, леговану літієм, засипають в платиновий тигель в кількості 2,5 кг і розплавляють при температурі 1280°C. Вирощування здійснюють методом Чохральського в кисневмісній атмосфері (приклад 10).

Як легуючу сполуку літію може бути використаний вольфрамат літію (приклад 13) або суміш карбонату літію і вольфрамату літію (приклад 14). При цьому вирощування монокристалів проводять в аналогічних умовах.

Вирощену монокристалічну булю розрізають на елементи розміром $10 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$ для вимірювання величини післясвічення і розміром $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ для вимірювання величини світлового виходу. Величину післясвічення вимірюють через 20мс після припинення опромінювання рентгєнівським випромінюванням з енергією 120кеВ протягом 1мін.

Величина післясвічення для зразків кристалів з різною кількістю легуючої домішки в межах величин, що заявляються, складала 15-45ppm при вимірюванні через 20мс після припинення опромінювання, тоді як для номінально чистого монокристалу за аналогічних умов ця величина складає 180-220ppm. Величина світлового виходу не змінювалась, або збільшувалася на 5-10% в порівнянні з номінально чистим кристалом. При цьому елементи відрізнялися високою однорідністю величини післясвічення по всій висоті монокристалічної булі (неоднорідність $\leq 10\%$) за рахунок зменшення дефектів в монокристалі.

Як впливає з таблиці, рішення задачі забезпечується тільки в межах кількостей легуючої добавки, що заявляються (приклади 8-11). Вихід за граничні значення (приклади 7, 12.) приводить до погіршення світлового виходу і однорідності післясвічення по довжині монокристалу, хоча післясвічення краще, ніж у номінально чистого кристалу. Таким чином, запропонований спосіб забезпечує:

- зменшення величини післясвічення більш ніж в 1,5-3 рази в порівнянні з прототипом і більш ніж на порядок в порівнянні з аналогами;

- при цьому зберігається високий світловий вихід (100-110%) щодо номінально чистого кристалу;

- зменшення неоднорідності післясвічення кристалу ($<10\%$).

Таблиця

№ прикла- ду	Легуюча добавка	Концентрація в розплаві, мол. %	Світловий ви- хід	Середня вели- чина післясві- чення через 20мс після опро- мінювання, ррт	Неоднорідність післясві- чення по кристалу %	
					ppm	%
Аналог 1						
1.	Без добавки		100%*	200*	180-220*	18*
Аналог 2						
2.	Без добавки		100%**	200*	-	-
3.	Si	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	130%**	250*	220-280*	21*
Прототип						
4.	Без добавки		100%**	155**	-	-
5.	Co	$2,5 \times 10^{-3}$	96%**	40**/43,5*	32-55**	42*
Запропонований спосіб						
6.	Без добавки		100%	200*	180-220	18
7.	Li ₂ CO ₃	5×10^{-5}	99%	140	130-150	13
8.	Li ₂ CO ₃	5×10^{-4}	101%	80	76-84	10
9.	Li ₂ CO ₃	5×10^{-3}	105%	50	48-52	8
10.	Li ₂ CO ₃	5×10^{-2}	110%	20	19-21	10
11.	Li ₂ CO ₃	1×10^{-1}	100%	10	9,5-10,5	10
12.	Li ₂ CO ₃	5×10^{-1}	95%	20	18-22	18
13.	Li ₂ WO ₄	5×10^{-2}	112%	19	18-20	10
14.	Li ₂ CO ₃ +Li ₂ WO ₄	$2,5 \times 10^{-2} + 2,5 \times 10^{-2}$	110%	20	19-21	10

*) Результати наших вимірювань монокристалів, за способами аналогів і прототипу.

**) результати вимірювань монокристалів, отриманих авторами аналогів і прототипу.