

Изобретение относится к области сцинтилляционной техники и предназначено для регистрации и спектрометрии гамма-квантов и других элементарных частиц, и, в частности, к способам термообработки кристаллов германата висмута.

Для германата висмута $\text{Bi}_3\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в международной литературе принята аббревиатура BGO, которая использована в настоящем тексте.

Благодаря интенсивной люминесценции под воздействием γ -облучения кристаллы BGO, имеющие структуры эвлитина широко используются в ядерной физике, медицине, геологоразведке. Однако кристаллам, выращенным из расплава стехиометрической смеси оксидов Bi_2O_3 и GeO_2 методом Чохральского, часто присущи такие недостатки как оптическая неоднородность, посредственное энергетическое разрешение, низкий световой выход. Невысокое сцинтилляционное качество BGO объясняется наличием нежелательных структурных микрофаз системы $m\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x\text{GeO}_2$ (метастабильной – $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$), силленита – $4\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$, бенитоита – $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ и других посторонних примесей, внедряющихся неконтролируемым образом в кристалл в процессе роста [1]. Кроме того, в условиях неоднородного теплового поля не удается выращивать кристаллы без остаточных термоупругих напряжений, что приводит к их растрескиванию на стадии оптико-механической обработки.

Улучшить оптические, сцинтилляционные и механические свойства кристаллов возможно с помощью термообработки.

Известно, например, что сцинтилляционные параметры и механическая прочность кислородсодержащего кристалла (вольфрамата кадмия) существенно улучшаются при термообработке [2], заключающейся в выдержке кристалла сначала при температуре 380-450°C в разреженной атмосфере (2-5 часов), а затем при 640-950°C в кислородсодержащей атмосфере. Обработанные таким образом кристаллы вольфрамата кадмия повышают световой выход относительно исходной величины на 20-25%.

Однако способ [2] неэффективен для кристаллов BGO, так как наблюдаемое увеличение светового выхода мало и составляет всего 2-3% относительно исходной величины.

В способе [3,4] термообработка сводится к простому нагреву кристаллов до 280°C на воздухе. Такая термообработка позволяет разрушать фотоиндуцированные центры окраски и влияет на фотохромизм кристаллов. При этом, хотя и уменьшается разброс амплитуд сцинтимпульсов, в 1,4 раза, однако световой выход снижается с 0,37 до 0,36 о.е.

В способе [5] для повышения светового выхода и стабильности параметров кристаллов отжиг последних в атмосфере воздуха проводят при 590-605°C в течение 10-20 мин.

Способ позволяет повысить средний уровень значений светового выхода (0,37 о.е.) лишь в 1,2 раза, т.е. до значений - 0,44 о.е.; в результате чего не удается перекрыть значения параметра для лучших кристаллов BGO, выращенных методом Чохральского в особо чистых условиях (16,5% здесь и далее относительно NaI(Tl)).

В качестве способа-прототипа выбран способ [6], являющийся наиболее близким по технической сущности к заявляемому. Термообработка по способу-прототипу заключается в том, что нагрев, выдержку и охлаждение кристаллов BGO в кислородсодержащей атмосфере для улучшения сцинтилляционных параметров осуществляют в следующих режимах: нагрев со скоростью 75-200 град/час до температуры 990-40°C, выдержку при этой температуре в течение 0,5-2 часов с пропусканием электрического тока плотностью 0,05-0,25 мА/см², охлаждение со скоростью 50-100 град/час до температуры 930-30°C и далее до комнатной со скоростью 100-200 град/час.

Способ [6] позволяет в 3-6 раз увеличить выход годных кристаллов BGO за счет улучшения их сцинтилляционных характеристик, а именно, возрастания светового выхода на 20-60% и снижения энергетического разрешения на 10-30% относительно этих величин для неотожженных сцинтилляторов.

Улучшение сцинтилляционных характеристик кристаллов германата висмута в способе-прототипе обеспечивается упорядочением структуры эвлитина за счет процессов термодиффузии и термодиссоциации мета-стабильных структурных фаз, залечивания кислородных вакансий в результате электропереноса и электролиза, снятия остаточных упругих напряжений. Уменьшение поглощения собственной радиoluminesценции увеличивает выход годных кристаллов.

К недостаткам способа-прототипа можно отнести следующее.

1. Максимальные значения светового выхода для сцинтилляционных элементов размером $\varnothing 40 \times 40$ мм не превышают значения 10,6%, а размером $25 \times 10 \times 3$ - значения 16,5%. При этом минимальные значения энергетического разрешения (для $E_\gamma = 0,662$ МэВ) в зависимости от размера элемента составляют 13-15%.

2. Воздействие на кристалл оказывает кислород в своей молекулярной форме O_2 , являющийся менее активной, чем атомарная. Диссоциация же молекул O_2 на атомы возможна лишь выше 1500°C, т.е. выше температуры обработки. Согласно концепции кислотно-основного взаимодействия в решетке типа эвлитина со структурными единицами тетраэдров GeO_4 и октаэдров Bi_2O_3 наибольшее число вакансий кислорода должно приходиться на последние. Залечивание этих вакансий за счет перехода электронной пары ($\text{O} + 2e \longrightarrow \text{O}^-$) связано с одновременным доокислением двухвалентного германия, всегда присутствующего в виде примеси GeO . Из-за незначительного различия расстояния между атомами GeO в октаэдрах и размером молекулы O_2 , проникновение молекулярного кислорода и окисления кристаллического материала не могут проходить достаточно полно.

Кроме того, операция пропускания электрического тока связана с дополнительными энерго- и трудозатратами.

Задачей изобретения является разработка способа термообработки кристаллов германата висмута, обеспечивающего улучшение светового выхода и энергетического разрешения и повышение качества сцинтилляторов BGO.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе термообработки кристаллов германата висмута, включающем нагрев кристаллов со скоростью 75-200 град/час, выдержку и последующее охлаждение в

кислородсодержащей атмосфере сначала со скоростью 50-100 град/час до температуры 900-960°C, а затем со скоростью 100-200 град/час, согласно изобретению, кислородсодержащую атмосферу создают путем ведения процесса в замкнутом объеме в присутствии пятиокиси сурьмы в количестве 0,2-2,0 г/м³, а выдержку ведут при 900-1030°C в течение 2-8 часов.

В процессе выращивания содержание Bi₂O₃ в расплаве отклоняется от стехиометрического в сторону уменьшения. Отклонения от стехиометрии - одна из причин увеличения оптического поглощения и ухудшения сцинтилляционных параметров кристалла по длине к его "хвостовой" части. Поэтому для показателей сцинтилляционных характеристик сцинтилляторов, вырезанных из одного кристалла, характерен большой разброс. Так, сцинтилляторы с линейными размерами 25x10x3 мм имеют световой выход от 11,2 до 16,3%, а энергетическое разрешение от 13,7 до 15,5%.

Предлагаемый способ принципиально отличается от аналогов составом кислородсодержащей атмосферы, в которой производится термообработка. В известных способах кристалл находится либо в чистом кислороде, либо в смеси его с воздухом. В предлагаемом способе кристаллы отжигают в среде оксидов сурьмы, что практически позволяет значительно улучшить их сцинтилляционные параметры за счет действия двух факторов - повышения оптической прозрачности и однородности и увеличения сцинтилляционной эффективности.

Повышение оптической прозрачности и однородности достигается благодаря процессам упорядочения структуры кристалла путем термодиффузии и термодиссоциации посторонних структурных фаз, залечиванию кислородных вакансий, эффузии инородных подвижных примесей, релаксации термоупругих напряжений, т.е. действия тех же физико-химических факторов, что и у прототипа, но более эффективного вследствие участия атомарного кислорода.

Увеличение же сцинтилляционной эффективности связано с внедрением сурьмы в подрешетку висмута в поверхностных слоях кристалла. Вследствие действия именно этого второго фактора величина положительного эффекта существенно превосходит величину такового у прототипа.

Рентгенофлуоресцентный анализ кристаллов, подвергнутых обработке, показал, что содержание сурьмы в приповерхностных слоях составляет 0,2 мас. %.

Предлагаемое техническое решение позволяет провести унификацию сцинтилляторов, изготовленных из кристаллов BGO разного исходного качества, т.е. выравнивать значения светового выхода и энергетического разрешения. Спектр радиолюминесценции кристаллов BGO после термообработки имеет максимум на длине $\lambda = 480$ нм и сходен с таковым для неотожженных кристаллов.

Предпосылками создания рассматриваемого способа термообработки послужило следующее. Элементарная сурьма и ее пятиоксид обладают рядом физических и химических свойств, позволяющих использовать их в целях достижения высокого сцинтилляционного уровня кристаллов BGO. Сурьма, имея меньший атомный радиус, является изовалентным аналогом висмута, и поэтому может быть внедрена в подрешетку его оксида. Известно также, что многие соединения сурьмы - хорошие люминофоры. Пятиоксид сурьмы Sb₂O₅ - соединение устойчивое ниже 357°C, переходящее при более высоких температурах через Sb₂O₁₂ в Sb₂O₆ далее в Sb₂O₃. Температура плавления Sb₂O₃ - 656°C. Давление пара при температуре кипения составляет всего 8,5 мм рт.ст. [7]. Выделяемый в результате поэтапного термического разложения пятиоксида кислород при условиях разреженной атмосферы вступает во взаимодействие с BGO в своей атомарной форме. По сравнению с молекулярной формой последняя более свободно проникает вглубь кристалла и активнее вступает в реакции окислации. Кроме того, атом сурьмы обладает свойствами донора электронов меньшей степени, чем атом висмута, что также способствует залечиванию кислородных вакансий в подрешетке оксида висмута.

Наиболее эффективно рассматриваемые процессы идут при 965 ± 65°C. Термообработка при более низких температурах не позволяет получать положительный эффект, превосходящий аналогичный у прототипа. Увеличение температуры выше 1030°C приводит к подплавлению кристалла. В оптимальном режиме величина светового выхода достигает 19,5-20,5%, а энергетического разрешения - 10,7-11,5%.

Оптимальный временной режим термообработки - 2-8 часов, т.е. в 4 раза продолжительнее, чем в способе прототипа. Однако, увеличение времени термообработки компенсируется достижением лучших сцинтилляционных параметров, которые значительно превышают средние результаты прототипа (для образцов 20x10x3 мм он составляет 16,3% и 13,0% для светового выхода и энергетического разрешения соответственно). Обработка менее 2 часов позволяет получать оптимальные характеристики лишь для единичных лучших исходных сцинтилляторов и приводит к неравномерности величин параметров для партий. Увеличение продолжительности выдержки более 8 часов не влияет на значения средних сцинтилляционных параметров.

Содержание Sb₂O₅ в рабочем объеме, подготовленном к отжигу, оптимально в интервале 0,2-2,0 г на 1 м³ объема. Разложение таких масс пятиоксида обеспечивает получение продуктов его термического разложения в количествах, необходимых для достижения светового выхода не менее 19,5%, а энергетического разрешения - не хуже 11,5%. За пределами минимального значения, этого интервала сцинтилляционные параметры ухудшаются, а за пределами максимального - остаются на том же уровне.

С помощью спектрофотометра фирмы "Hitachi" исследовалось оптическое пропускание сцинтилляторов BGO в видимой области спектра. В результате термообработки по заявляемому способу удается достичь повышения пропускания для $\lambda = 480$ нм на 10-20%.

Заявляемый способ включает следующие технологические операции:

1. Загрузка сцинтилляторов из кристаллов BGO или их заготовок в кварцевые ампулы совместно с навесками порошка Sb₂O₅.

2. Вакуумирование и запаивание ампул.

3. Помещение ампул в печь, их нагрев и выдержку при температуре и охлаждение.

4. Выгрузка, вскрытие ампул и извлечение сцинтилляторов или их заготовок.

Способ осуществляют следующим образом.

Заготовки сцинтилляторов вырезают из монокристалла BGO размерами 25x10x3 мм. Поверхности

сцинтилляторов шлифуют и полируют. Сцинтилляторы проходят измерения исходных светового выхода и энергетического разрешения согласно ГОСТ 17038.0-78 и ГОСТ 17038.7-79. Затем их помещают в ампулы из оптического кварца вместе с навесками порошка Sb_2O_3 квалификации "х.ч." из расчета 0,2-2,0 г на 1 м³ объема ампулы. Ампулы вакуумируют до остаточного давления 10^{-3} мм рт.ст., запаивают и помещают в электропечь сопротивления. Печь нагревают со скоростью 75-200 град/час. После достижения $965 \pm 65^\circ\text{C}$ температуру печи стабилизируют. В изотермическом режиме ампулы выдерживают в течение 2-8 часов. Охлаждение печи осуществляют сначала со скоростью 50-100 град/час до $930 \pm 30^\circ\text{C}$ и далее со скоростью 100-200 град/час. При температуре печи, близкой к комнатной ($30-45^\circ\text{C}$) ампулы извлекают из печи и затем вскрывают. Поверхности сцинтилляторов снова полируют, после чего проводят измерения сцинтилляционных параметров.

Пример конкретного выполнения.

Сцинтиллятор размером 25x10x3 мм после оптико-механической обработки и измерений исходных величин сцинтилляционных параметров помещают в ампулу из оптического кварца совместно с порошком пятиоксида висмута квалификации "х.ч." в количестве 0,3 г/м³. Ампулу вакуумируют до остаточного давления 10 мм рт.ст., запаивают и помещают в электропечь сопротивления. Печь нагревают в режиме 100 град/час. После достижения 950°C температуру стабилизируют, и проводят выдержку при этой температуре в течение трех часов. Охлаждают печь со скоростью 200 град/час до комнатной температуры. При комнатной температуре ампулу вскрывают. Извлеченный сцинтиллятор подвергают оптико-механической полировке и измеряют величины сцинтилляционных параметров. Световой выход составил до термообработки 13,6% отн. NaI(Tl) , после термообработки - 19,7% отн. NaI(Tl) . Энергетическое разрешение сцинтиллятора до термообработки 14,4%, после термообработки 11,5%.

В таблице 1 приведены условия проведения оптимальной термообработки согласно предлагаемой в формуле изобретения, а также сравнительные данные сцинтилляционных параметров. Здесь же приведены примеры термообработки по способу-прототипу.

В таблице 2 представлены возможности термообработки в запредельных режимах.

Всего на день подачи заявки были проведены лабораторные испытания более 30 сцинтилляторов и их заготовок. Из таблицы 1 видно, что предлагаемый способ позволяет получить средние значения световых выхода 19,8% и энергетического разрешения 11,2%, в то время как прототип - соответственно 16,3% и 13,0%.

Получаемые в предлагаемом техническом решении разбросы значений светового выхода 5% и энергетического разрешения 7% незначительны и позволяют в значительной степени унифицировать сцинтилляционные элементы независимо от различного исходного качества кристаллического материала.

В предлагаемом техническом решении световой выход увеличивается на 20-65%, а энергетическое разрешение улучшается на 20-40% по сравнению с исходными величинами.

Кроме того, в заявляемом способе исключается операция пропускания через кристалл электрического тока и связанные с ней энерго- и трудозатраты, а также специализированная оснастка (устройство).

Таким образом, по сравнению с прототипом заявляемый способ, несмотря на введение дополнительных операций вакуумирования и запаивания ампул и увеличения времени выдержки при температуре, остается технологичным и позволяет получать стабильное высокое качество сцинтилляторов ВГО, которое, как следует из анализа патентной и научно-исследовательской литературы, ранее не достигалось.

Таблица 1

Сцинтилляционные характеристики сцинтилляторов BGO, подвергнутых оптимальной обработке

№№ элементов	Условия термообработки			Сцинтилляционные характеристики			
	количество Sb_2O_5 , м/г ³	t, °C	время, ч	Световыход, % отн. NaI(Tl)		Энергетическое разрешение, %	
				Исх.	Полученные	Исх.	Полученные
1	0,2	900	2	15,7	19,5	14,0	11,5
2	0,3	950	3	13,6	19,7	14,4	11,5
3	0,5	900	2	16,3	19,8	13,7	11,2
4	0,8	1030	2	15,8	19,8	13,7	11,0
5	1,2	920	4	13,0	19,7	15,0	10,9
6	1,5	965	6	11,8	19,5	14,9	11,4
7	1,8	965	8	12,6	19,5	14,6	11,1
8	2,0	1020	8	15,7	20,2	14,2	10,7
9	2,0	900	8	14,2	19,8	14,7	11,3
10	0,5	1030	3	15,0	19,5	14,1	11,3
11	1,0	1010	4	14,5	20,5	15,2	11,5
12	2,0	1000	6	15,8	20,4	15,3	10,8
13	1,5	900	4	16,1	19,9	13,7	10,8
14	0,7	1010	5	12,0	19,8	15,3	11,2
15	0,2	1030	8	12,3	19,6	14,9	11,5
Средн. Разброс, %				14,3	19,8	14,4	11,2
				31,5	5	11	7
Способ-прототип							
16	—	1000	2,0	12,0	16,5	15,3	12,7
17	—	1010	1,0	12,2	16,1	15,5	13,3
18	—	100	0,5	13,5	16,4	15,0	13,0
Средн.				12,8	16,3	15,3	13,0

Таблица 2

№№ элементов	Условия термообработки			Сцинтилляционные характеристики			
	количество Sb_2O_5 , м/г ³	t, °C	время, ч	Световыход, % отн. NaI(Tl)		Энергетическое разрешение, %	
				Исх.	Полученные	Исх.	Полученный
1	0,1	890	1,5	15,4	18,8	14,1	11,9
2	0,15	900	2,0	16,1	19,3	14,0	12,3
3	0,15	1030	4,0	13,8	19,6	13,7	12,4
4	0,20	1030	9,0	14,7	19,5	13,9	11,3
5	0,20	1030	10,0	15,5	19,6	14,3	11,5
6	2,00	1030	10,0	14,2	20,5	14,6	10,8
7	2,00	850	4,0	16,3	17,9	13,8	11,9
8	0,80	950	1,0	12,9	18,3	14,9	12,0
9	2,00	1030	12,0	16,2	20,5	13,8	10,7
10	2,00	1030	1,8	15,4	19,9	14,0	11,6
11	2,50	1030	2,0	13,3	20,3	14,6	10,7
12	3,00	1030	4,0	12,0	20,5	15,5	10,7
13	3,00	1030	10,0	15,7	20,5	13,7	10,7
14	2,00	1020	9,0	15,0	20,5	14,8	10,7
15	3,00	1050	2,0	Кристалл подплавился			
16	3,00	1020	6,0	11,2	20,5	15,5	10,7
17	5,00	1020	8,0	16,3	20,5	13,8	10,7
Средн. Разброс, %				14,6	19,6	14,3	11,2
				31	13	12,5	15