



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 61091

(13) C2

(51) 7 G01T1/202

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СЦИНТИЛЯЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ ТА СПОСІБ ЙОГО ОТРИМАННЯ

1

(21) 99063344

(22) 16 06 1999

(24) 17 11 2003

(46) 17 11 2003, Бюл. № 11, 2003 р.

(72) Бланк Аврам Борисович, Долгих Тамара Миколаївна, Миренська Ірина Ізраїлівна, Тарасов Володимир Олексійович, Шевцов Микола Іванович
(73) Інститут монокристалів Наукো-технологічного концерну "Інститут монокристалів" Національної Академії наук України

(56) UA 21026 A, 07 10 1997

Немец О.Ф., Гофман Ю.В. Справочник по ядерной физике. Киев: Наукова думка, 1975, с. 381 - 383

(57) 1 Сцинтиляційний матеріал на основі сполуки літію з активуючою добавкою, який відрізняється

2

тим, що містить метафосфат літію та сполуку вісмуту як активуючу добавку у їх молярному співвідношенні $1 (3 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-2})$

2. Спосіб одержання сцинтиляційного матеріалу, який включає плавлення вихідної сировини, що містить сполуку літію і активуючу добавку, формування зразка і наступне охолодження до кімнатної температури, який відрізняється тим, що як вихідну сировину використовують метафосфат літію, в який та/або в його розплав додають сполуку вісмуту як активуючу добавку у їх молярному співвідношенні $1 (3 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-2})$

Винахід відноситься до сцинтиляційної техніки, зокрема, до неорганічних сцинтиляційних матеріалів і може бути використаний при виготовленні датчиків детекторів, що реєструють повільні («теплові») нейтрони.

Для реєстрації нейтронів необхідні детектори, що забезпечують конвертування випромінювання з утворенням заряджених часток в результаті ядерних реакцій $\text{Li-6}(n, \alpha)\text{T}$ та $\text{B-10}(n, \alpha)\text{Li-7}$.

Відомий ефективний, прозорий до власного випромінювання монокристалічний матеріал, іодід натрію, активований талієм (NaI(Tl)), що використовують в детекторах рентгенівського та гамма-випромінювання [Немец О.Ф., Гофман Ю.В. Справочник по ядерной физике, Киев, Наукова думка, 1975, с. 382].

Матеріал отримують, як правило, за методом Стокбаргера.

Проте, для реєстрації теплових нейтронів його не можна використати в зв'язку з малим розміром перетину захоплення теплових нейтронів ядрами ^{23}Na та ^{127}J , крім того, в ньому утворюються довгоіснуючі нукліди ^{24}Na та ^{128}J . Період напіврозпаду ^{24}Na - 15 год, ^{128}J - 25 хвилин.

До того ж, висока гігроскопічність матеріалу

потребує старанної його герметизації (табл. 1, поз. 1) (При цьому порівняння сцинтиляційних характеристик матеріалу, що пропонується, аналогів та прототипу буде здійснюватись з NaI(Tl)).

Відомий монокристалічний сцинтиляційний матеріал іодід літію, активований Європієм [Каталог фірми Harshaw Chemical Company, USA, 1984]. Цей матеріал широко застосовується в детекторах теплових нейтронів завдяки високому розміру перетину захоплення останніх ядрами ^6Li (табл. 1, поз. 2).

LiI(Eu) отримують, як правило, за методом Стокбаргера.

Недоліком цього матеріалу є висока чутливість до γ -фону, що завжди супроводжує нейтронне випромінювання. Крім того, активація іода нейтронним випромінюванням за реакцією (n, γ) , що протікає на ядрах ^{127}J , супроводжується підвищенням імовірності накладання імпульсів чи прорахувань при великому завантаженні за рахунок додаткових сцинтиляцій від ^{128}J .

Потрібно відмітити також ще більшу в порівнянні з NaI(Tl) гігроскопічність данного матеріалу і меншу його хімічну стійкість в присутності вологи та кисню.

(13) C2

(11) 61091

(19) UA

Відомий монокристалічний сцинтиляційний матеріал для реєстрації теплових нейтронів на основі фториду літію (LiF), активований різними добавками - європієм [Немец О Ф, Гофман Ю В. Справочник по ядерной физике, Киев, Наукова думка, 1975, с 382], оксидами полівалентних металів - титану, ніобію, вольфраму [Пат України №21026А, кл G01T1/202]

Спосіб отримання сцинтиляційного матеріалу на основі LiF з активуючою добавкою оксидів полівалентних металів - титану, ніобію, вольфраму, містить попередню обробку сировини на протязі 3 годин при 27°C, та на протязі 6 годин при 200°C. Після цього вихідну сировину сплавляють при 870°C, витримують и при цій температурі на протязі 2 годин, та заповнюють ростовий об'єм інертним газом до залишкового тиску 70мм рт ст, та витримують на протязі 10 годин, після чого здійснюють вирощування сцинтиляційного матеріалу за методом Киропулоса зі швидкістю 4мм/год. Після вирощування кристал охолоджують у ростовій установці зі швидкістю 50°C в годину до кімнатної температури [Пат України №21026А, кл G01T1/202]

Недоліком цих матеріалів є великий час випромінювання та низький світловий вихід (табл 1, поз 3)

Ряд переваг у порівнянні з відомими монокристалічними сцинтиляційними матеріалами мають неорганічні сцинтиляційні стекла. Зокрема вони характеризуються кращою прозорістю і є хімічно більш стійкими, мають коротший час випромінювання

Технологія виготовлення сцинтиляційних стекел значно простіша за технологію одержання монокристалів та забезпечує отримання блоків різних розмірів та довільної форми

Для реєстрації теплових нейтронів відоме сцинтиляційне скло на основі силікатної сполуки літію, активованої церієм у молярному співвідношенні компонентів $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,01\text{Ce}$ (табл 1, поз 4) [Войтовецкий В К, Толмачева Н С, Арсаев М М. Атомная энергия, 1959, 6, с 321]. Недоліком цього матеріалу є низький світловий вихід - 1,4% по відношенню до NaJ(Tl)

Для реєстрації теплових нейтронів відоме також сцинтиляційне скло на основі силікату літію, алюмінію, магнію активоване церієм [Bollinger L M, Thomas G E and Ginter R J, Nucl Instr and Meth, 17, 1962, p 97], що має таке у молярне співвідношення компонентів $1,3\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{MgO} \cdot 0,2\text{Ce}_2\text{O}_3$ (табл 1, поз 5)

Цей матеріал вибраний як прототип

Час випромінювання цих стекел - 0,15мкс, при $\lambda_{\text{max}}=400\text{nm}$ коефіцієнт поглинання - $0,05\text{cm}^{-1}$. Недоліком зазначеного матеріалу є низький світловий вихід - 7,6% по відношенню до NaJ(Tl) при збудженні електронами

Згадані сцинтиляційні літійсилікатні стекла виготовляють за наступною технологією. До суміші вуглецевокислого літію та оксиду кремнію (табл 1, поз 4) або суміші вуглецевокислих літію та магнію та оксидів кремнію і алюмінію (табл 1, поз 5), які змішувались в розрахованих співвідношеннях додають активатор у вигляді титрованого розчину

трехвалентного церію

Отриману масу висушують при 100°C та прожарюють 20 хвилин при 800°C, після чого здійснюють сплавлення на протязі 2-3 годин при 1250-1300°C. Розплав виливають в холодну металеву форму та швидко переносять до муфельної печі, яка попередньо була нагріта до 500°C, в якій відпалюють на протязі 30 хвилин, після чого охолоджують до кімнатної температури [Войтовецкий В К, Толмачева Н С, Арсаев М М. Атомная энергия, 1959, 6, с 321]

Цей спосіб було обрано як прототип

Технологія виготовлення сцинтиляційних стекел значно простіша за технологію одержання монокристалів та забезпечує отримання блоків різних розмірів та довільної форми

Разом з тим, технологія, що відома, потребує порівняно високих температур - 1250-1300°C та тривалого часу сплавлення вихідної сировини і є достатньо енергоємною

В основу винаходу, що пропонується, встановлене завдання створення сцинтиляційного матеріала, що має більш високий світловий вихід та прозорість до власного випромінювання, та спрощення способу його отримання

Розв'язання встановленого завдання забезпечується тим, що сцинтиляційний матеріал на основі сполуки літію з активуючою добавкою, згідно з винаходом, містить метафосфат літію та сполуку вісмуту як активуючу добавку, при їх молярному співвідношенні $1 (3 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-2})$

Вирішення встановленого завдання забезпечується також і тим, що в способі отримання сцинтиляційного матеріалу, який включає сплавлення вихідної сировини, яка містить сполуку літію і активуючу добавку, формування зразка та наступне охолодження до кімнатної температури, згідно з винаходом, використовують як вихідну сировину метафосфат літію, в який та/або його розплав додають сполуку вісмуту, як активуючу добавку, при їх молярному співвідношенні $1 (3 \cdot 10^{-4} \pm 2 \cdot 10^{-2})$

Центром випромінювання, певно, є координаційна сполука $\text{LiBiO}_m(\text{PO}_3)_n$, де $m=0-2$, $n=3-8$, яка утворюється в результаті сплавлення метафосфату літію та сполуки вісмуту, що забезпечує збільшення світловиходу в 2 рази та прозорості до власного випромінювання у 5 разів у порівнянні з прототипом

Спектр люмінесценції сцинтиляційного матеріалу, що пропонується, має максимум при $\lambda=690\text{nm}$, коефіцієнт поглинання $\lambda=690\text{nm}=0,01\text{cm}^{-1}$, час висвітлювання - 3мкс, апаратне енергетичне розділення - 12%

Крім того, експериментальне встановлено факт відсутності у матеріалі, що пропонується, температурного гасіння виходу сцинтиляцій в інтервалі температур від (-100) до (+100)°C

Експериментальне встановлено, що світловий вихід матеріалу не залежить від складу сполуки вісмуту, що додається, а залежить від молярного співвідношення сполуки вісмуту і метафосфату літію. В табл 2 наведено характеристики матеріалу, який отримано з використанням найбільш розповсюджених сполук вісмуту. Можна бачити, що для різних сполук вісмуту світловий вихід змінюється лише в межах похибки вимірювань

Технологія отримання сцинтиляційного скла має переваги перед технологією отримання матеріалу прототипу, так як є енергетично більш вигідною. Процес отримання сцинтиляційного скла, що пропонується, триває $\approx 1-1,5$ години, а температура плавлення вихідної сировини не перевищує 900°C .

Експериментальне встановлено, що завдання вирішується лише при вказаному молярному співвідношенні метафосфату літію до сполуки вісмуту (табл 2, поз 5-24). Якщо співвідношення менше, ніж нижня межа величини, що заявляється, то сцинтиляційні характеристики матеріалу стають гіршими завдяки концентраційному гасінню (табл 2, поз 25-33), а якщо вище межі, що заявляється (табл 2, поз 1-4), то світловий вихід знижується завдяки зменшенню центрів випромінювання, що утворюються вісмутом.

У таблиці 1 наведені основні сцинтиляційні та оптичні характеристики аналогів (поз 1-4) та прототипу (поз 5), у таблиці 2 - вказані характеристики матеріалу, який пропонується.

Зразки

1. До наважки 98,89г метафосфату літію додають наважку 1,11г оксиду вісмуту (III), (молярне співвідношення метафосфату літію до сполуки вісмуту - $1,2,4 \cdot 10^{-3}$) перемішують та поміщають у тигель. Виконують сплавлення 900°C протягом 60 хвилин. Расплав виливають у підігрітий до $200-300^\circ\text{C}$ формують. Після застигання розплаву скло охолоджують у печі до кімнатної температури зі швидкістю 50°K на годину.

2. Наважку 98,51г метафосфату літію поміщають у тигель. Виконують сплавлення при 900°C протягом 10 хвилин. До розплаву додають наважку 1,49г $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (молярне співвідношення метафосфату літію до сполуки вісмуту - $1,1,1 \cdot 10^{-3}$) та виконують сплавлення 900°C протягом 50 хвилин.

Далі аналогічно до зразка 1.

Аналогічно отримували сцинтилятори з іншими сполуками вісмуту та їх співвідношенням до метафосфату літію (табл 2).

В результаті були отримані зразки, що мають форму дисків товщиною від 5 до 15мм та діаметром від 10 до 40мм.

Сцинтиляційний матеріал, що пропонується, можна виготовляти різноманітної форми, товщини та площі.

Фотолюмінесценцію отриманих зразків вимірювали на спектрофотометрі КСВУ-23, радіолюмінесценцію досліджували токовим методом з використанням потужного радіоізотопного джерела ^{90}Sr - ^{90}Y . Амплітудні та часові параметри імпульсів, що обумовлюються сцинтиляціями, вимірювали за допомогою багатоканального аналізатора імпульсів АМА ОЗФ. Сцинтиляційні характеристики досліджують за допомогою радіонуклідів америцію 241 (енергія α -часток $5,5\text{MeV}$), вісмуту-207 (енергія електронів конверсії $0,975\text{MeV}$) і плутонієво-берилієвого джерела нейтронів з поліетиленовим повільновачем (енергія теплових нейтронів $2,510^3\text{eV}$). Кінетику люмінесценції, яку збуджують рентгенівським випромінюванням апарата імпульсного рентгенівського випромінювача МІРА-3Д, досліджують осцилографічним методом.

Як випливає з табл 2, вирішення завдання забезпечується лише у межах параметрів, що заявляються (поз 5-24), а умови виходу за межі цих параметрів завдання не вирішується (поз 1-4, 25-33).

Світловий вихід матеріалу, що пропонується, в 2 рази перевищує світловий вихід прототипу, його прозорість вище в 5 разів, а технологія отримання значно в 2 рази дешевше.

Таблиця 1

Сцинтиляційні та оптичні характеристики аналогів та прототипу

№ поз	Сцинтиляційний матеріал	Світловий вихід відносно NaI(Tl) , %	Апаратне енергетичне розділення, %	Час випромінювання, мкс	$K_{\text{пол}}, \text{см}^{-1}, \lambda_{\text{max}}$
1	Na(Tl) , монокристал	100	5	0,25	0,01
2	LiI(Eu) , монокристал	35	5-10	1	-
3	LiF(W) , монокристал	3	15	50	0,005
4	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,01\text{Ce}$, скло, моноліт	1,4	50	0,15	0,05
5	$1,3\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{SiO}_2$ $1,0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,0\text{MgO}$ $0,2\text{Ce}_2\text{O}_3$, скло, моноліт (прототип)	7,6	8,0	0,15	0,05

Таблиця 2

Сцинтиляційні та оптичні характеристики матеріалу, що заявляється

№ п/п	Сполука Bi (III, V)	Молярне співвідношення LiPO_3 до сполуки вісмуту	Світловий вихід відносно NaJ(Tl) , %
1	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	5,6
2	Bi_2O_3	$1,28 \cdot 10^{-4}$	4,8
3	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	5,9
4	NaBiO_3	$1,28 \cdot 10^{-4}$	4,0
5	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	7,5
6	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$	9,8
7	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	11,2
8	Bi_2O_3	$1,10 \cdot 10^{-3}$	12,0
9	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	15,2
10	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	14,8
11	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	15,0
12	Bi_2O_3	$1,24 \cdot 10^{-3}$	15,3
13	BiCl_3	$1,33 \cdot 10^{-3}$	14,9
14	BiPO_4	$1,40 \cdot 10^{-3}$	15,1
15	NaBiO_3	$1,40 \cdot 10^{-3}$	15,0
16	BiONO_3	$1,42 \cdot 10^{-3}$	15,2
17	KBiO_3	$1,42 \cdot 10^{-3}$	14,3
18	BiOCl	$1,50 \cdot 10^{-3}$	15,0
19	NaBiO_3	$1,62 \cdot 10^{-3}$	14,6
20	KBiO_3	$1,67 \cdot 10^{-3}$	14,1
21	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	11,0
22	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	10,4
23	NaBiO_3	$1,10 \cdot 10^{-2}$	11,2
24	NaBiO_3	$1,20 \cdot 10^{-2}$	7,5
25	NaBiO_3	$1,22 \cdot 10^{-2}$	6,8
26	$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	4,0
27	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	3,6
28	BiCl_3	$1,22 \cdot 10^{-2}$	4,1
29	BiPO_4	$1,22 \cdot 10^{-2}$	4,0
30	BiONO_3	$1,22 \cdot 10^{-2}$	3,8
31	KBiO_3	$1,22 \cdot 10^{-2}$	4,4
32	BiOCl	$1,22 \cdot 10^{-2}$	3,6
33	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	3,2