



УКРАЇНА

(19) UA (11) 86104 (13) C2

(51) МПК
C30B 33/02 (2009.01)
C30B 29/32 (2009.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ТЕРМООБРОБКИ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МОНОКРИСТАЛІВ ВОЛЬФРАМАТУ КАДМІЮ

1

(21) а200704665
(22) 26.04.2007
(24) 25.03.2009
(46) 25.03.2009, Бюл.№ 6, 2009 р.
(72) ТУПІЦИНА ІРИНА АРКАДІЇВНА, UA, НАГОРНА
ЛЮДМИЛА ЛАВРЕНТІЇВНА, UA, ГРИНЬОВ БОРИС
ВІКТОРОВИЧ, UA
(73) ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ
НАН УКРАЇНИ, UA
(56) SU 1515796 A1, C30B 33/00, 29/32, 07.12.1992
UA 10831 A, C30B 33/00, 25.12.2006
GB 2089777 A, C01G 41/00, C09K 11/38, 30.06.1982
JP 61000360 A, C04B 35/44, C09K 11/08, 11/80,
12.04.1994

2

JP 60103100 A, C30B 33/00, 29/32, G01T 1/202,
07.06.1985
Глобус М.Е., Гринев Б.В. и др. Пути повышения
радиационной стойкости неорганических сцинтил-
ляционных кристаллов для физики высоких энер-
гий // Вопросы атомной науки и техники. Серия:
Физика радиационных повреждений и радиацион-
ное материаловедение (84). – 2003. - №6. – С.89-
97
(57) Спосіб термообробки сцинтиляційних моно-
кристалів вольфрамату кадмію, що включає нагрі-
вання і витримку монокристалів з наступним їх
охолодженням, який **відрізняється** тим, що моно-
кристали нагрівають в відновній атмосфері при
температурі 550-800°C.

Винахід відноситься до термообробки сцинти-
ляційних монокристалів, що використовуються для
реєстрації рентгенівського і гамма-випромінення
та в комп'ютерних томографічних й інтроскопічних
пристроях.

Використовування в сучасних томографічних й
інтроскопічних пристроях та системах радіаційного
контролю сцинтиляційних монокристалів разом з
високими сцинтиляційними параметрами та низь-
ким післясвітінням пред'являє жорсткі вимоги до
стабільності сцинтиляційних параметрів при раді-
аційному впливі.

Відомо, що кристали вольфрамату кадмію
(CdWO₄) мають високу радіаційну стійкість порів-
няно з лужно-галоїдними кристалами [R.Deych,
J.Dobbs, S.Marcovici, Proc.Int.Conf. on Inorganic
Scintillators and Their Applications, SCINT95, Delft
the Neverlands, (1995)36.; Глобус М.Е., Гринев
Б.В., Неорганические сцинтилляторы, АКТА, Харь-
ков, 2000]. Зменшення світлового виходу через 1
годину після опромінювання дозою 5·10⁵Гр у цих
кристалів складало від 30 до 10% [Пашковский
М.В., Овечкин А.Е., Нагорная Л.Л. и др., Журнал
прикладной спектроскопии, т. 47, 1987, с. 81-84].
Абсолютна деградація пропускання для дози
10⁵Гр на довжині хвилі піку емісії CdWO₄ була
менш, ніж 8,0% [Petr Kozma, Robert Bajgarb and

Petr Kozma Jr., Radiation Physics and Chemistry, v.
59, 2000, p.377]. Однак вказані параметри не за-
довольняють сучасним вимогам, що пред'явля-
ються до радіаційної стійкості сцинтиляційних мо-
нокристалів.

Радіаційна стійкість кристалів залежить, в пе-
ршу чергу, від їх дефектності. Керування дефект-
ністю дає можливість одержувати матеріали з не-
обхідними параметрами.

Один із способів впливу на дефектну структу-
ру сцинтиляційних матеріалів - це введення дода-
ткових домішок. Відомий сцинтиляційний матеріал
на основі вольфрамату кадмію [в.з. США
№20060043335A1, C09K11/68], який містить доміш-
ки одновалентних та/або тривалентних металічних
іонів в кількості не більше 10⁻²мол.%. Після опро-
мінення зазначених порошкових зразків рентгенів-
ським випромінюванням з енергією 145кеВ протя-
гом 5 годин, світловий вихід змінювався на 2,2-
13,1% (приклад 1). Цей матеріал представляє со-
бою порошкоподібний або керамічний сцинтиля-
ційний матеріал, із світловим виходом у 2 рази
меншим ніж у монокристалічного зразка нелегова-
ного CdWO₄. Крім того, як показали наші дослі-
дження, введення тривалентних домішок у кілько-
сті ~10⁻²мол.% в CdWO₄ призводить до створення

(13) C2

(11) 86104

(19) UA

центрів захвату та значного збільшення рівня післясвітіння.

Відомий спосіб вирощування монокристалу вольфрамату кадмію, який включає наплавлення шихти стехіометричного складу та вирощування витягуванням з розплаву на затравку в атмосфері, що містить кисень, при цьому в шихту, чи в розплав додатково вводять домішки сполук трьохвалентних металів (Fe, Ho, Bi, Eu, Gd та інш.) в кількості $(1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3})$ мас.%, що в середньому відповідає $10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ мол.% [пат. №20590 Україна, С30В153/00]. Домішки знижують пропускання кристалу CdWO_4 , що погіршує світловий вихід до 50-99% відносно номінально чистого, але значно покращують радіаційну стійкість. Зміна світлового виходу кристалів з домішками заявлених трьохвалентних металів через 1 годину після опромінювання дозою $5 \cdot 10^{-5}$ Гр складала не більше ніж 2% (приклад 2). У роботі не вказані величини післясвітіння, але монокристали, отримані нами цим способом, мали великий рівень післясвітіння $\sim 300 \div 800$ ppm.

У вищенаведених аналогах у CdWO_4 додавались сполуки металів, які створювали домішкові дефекти та модифікували структуру власних дефектів, що привело до збільшення радіаційної стійкості, але при цьому погіршувались значення світлового виходу та післясвітіння.

Відомий спосіб [в.з. №6100360 Японія, С04В35/44; С09К11/08] термообробки оксидних сцинтиляційних кристалів - алюмінієвих рідкоземельних металів $\text{Re}_{1-x}\text{Z}_x\text{AlO}_3$ (де Re - Gd та Y; Z - Ce, Pr, Nd, Eu, Ho, Er, Cr, V, Ni, Co, Ti; $0 < x \leq 0.1$), який включає нагрів та витримку в окислювально-відновній (парціальний тиск кисню $\leq 1\%$), чи в відновній атмосфері (у тому числі в атмосфері, яка містить газоподібний водень) за температури нижче ніж температура плавлення монокристалу на $50-650^\circ\text{C}$, що призводить до значного покращення пропускання у видимій області спектру, а таким чином до підвищення світлового виходу.

Відомий спосіб термообробки монокристалів вольфрамату кадмію [пат. №16664 Україна, С30В33/00, 29, 32], який включає попередній нагрів до $380-450^\circ\text{C}$ із швидкістю $50-100$ град/год при безперервному відкачуванні, витримку протягом 2-5 годин, при нагріві в кисневмісній атмосфері з такою самою швидкістю до $640-950^\circ\text{C}$, витримку протягом 10-25 годин і охолодження в кисневмісній атмосфері із швидкістю $30-50$ град/год. При цьому досягають збільшення світлового виходу монокристалів вольфрамату кадмію на 33%. Відпал у вакуумі забезпечує виведення сорбованих в кристалі газів (N_2 , CO, CO_2 , O_2 , H_2O), а відпал у кисні - до покращення структури монокристалу CdWO_4 , що призводить до збільшення пропускання та світлового виходу. Але, як показали наші експерименти, термічна обробка за цим способом хоча і не змінює післясвітіння кристалів вольфрамату кадмію, радіаційна стійкість в деяких випадках погіршується в 3 рази (приклад 3).

Відомий спосіб [в.з. №57100999. Японія, С30В-033/00, G01T-001/20] термообробки монокристалів вольфраматів MeWO_4 , де Me - метал з групи елементів Zn, Cd, Mg, у якому для збільшення пропус-

кання та світлового виходу заздалегідь вирощені номінально чисті монокристали були піддані додатковій термообробці, яка включає нагрів монокристалів до температури на $30-200^\circ\text{C}$ нижче за температуру плавлення в кисневмісній атмосфері (10-100% кисню з інертним газом) (приклад 4). Цей спосіб приводить до збільшення пропускання в області власної люмінесценції кристалу, інтенсивності люмінесценції та світлового виходу на 5-7%, але, як показали наші дослідження, хоча ця термообробка практично не впливає на післясвітіння, радіаційна стійкість після неї не покращується, а в деяких випадках погіршується.

Таким чином, відомі способи термічної обробки оксидних сцинтиляційних кристалів забезпечують збільшення пропускання, інтенсивності люмінесценції та світлового виходу, при цьому, як показали наші експерименти, не покращують радіаційну стійкість.

Як прототип нами вибраний останній аналог.

В основу цього винаходу поставлена задача розробки способу термообробки сцинтиляційних монокристалів вольфрамату кадмію, який забезпечить підвищення радіаційної стійкості без погіршення рівня післясвітіння, та достатньо високе значення світлового виходу.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в способі термообробки сцинтиляційних монокристалів вольфрамату кадмію, який включає нагрів і витримку з наступним охолодженням, згідно з винаходом нагрів здійснюють до температури $550-800^\circ\text{C}$ у відновній атмосфері.

Відновною атмосферою може бути водень, вакуум та інші.

Причиною низької радіаційної стійкості CdWO_4 є дорадіаційні дефекти. Під час впливу радіації, вони трансформуються в центри забарвлення, зменшується пропускання власного випромінювання, що призводить до зниження світлового виходу. Як показують наші експерименти, термообробка в відновній атмосфері в умовах, що заявляються, призводить до того, що в кристалі дорадіаційні дефекти за рахунок відновних процесів трансформуються в центри забарвлення, які стійкі до впливу радіації. Дефектна структура, яка створена такою термообробкою, хоч і призводить до невеликого зниження пропускання та світлового виходу, але значно підвищує радіаційну стійкість. У процесі опромінювання термооброблені в відновній атмосфері кристали додатково не забарвлюються, пропускання власного випромінювання не змінюється, світловий вихід не знижується, радіаційна стійкість підвищується. При цьому, параметр післясвітіння, найбільш важливий з точки зору застосування в томографічних та інтроскопічних приладах, не погіршується, тому що центри забарвлення, створенні термообробкою в відновній атмосфері, не являються центрами захоплення носіїв заряду, що спостерігається при введенні домішок трьохвалентних металів (аналоги 1 і 2).

Під час термообробки з температурою менше 550°C у монокристалів не спостерігається достатнього підвищення радіаційної стійкості (приклади 15, 21). Зміна світлового виходу цих зразків через 1 годину після у-опромінення дозою $5 \cdot 10^5$ Гр скла-

дала 11-13%. Збільшення температури термообробки вище 800°C призводить до значного зниження пропускання, а, таким чином, до значного зниження світлового виходу (приклади 16, 22).

В таблиці наведено параметри монокристалів, підданих термообробці за запропонованим способом, порівняно з аналогами та прототипом.

Запропонований спосіб може бути реалізований таким чином: Кристали вольфрамату кадмію CdWO_4 розміром $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ та $10 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$ нагрівають в атмосфері потоку водню до температури 700°C, та витримують за цієї температури протягом 3 годин, а потім охолоджують (приклади 6, 8, 11). Швидкість нагріву та охолодження визначають загальними міркуваннями, щоб кристалічні зразки не розтріскувалися і не розшаровувалися в процесі термообробки.

Термообробка в вакуумі проводиться таким же чином при вакуумі 10^{-7} торр (приклади 17-20).

Елементи розміром $10 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$ застосовувались для вимірювання рівня післясвітіння і розміром $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ для вимірювання світлового виходу. Величину післясвітіння вимірювали через 20мс після припинення опромінювання рентгенівським випромінюванням з енергією 120кеВ протягом 1хв. Світловий вихід зразків вимірювали при збудженні гамма-випромінюванням ^{137}Cs ($E=662\text{кеВ}$). Вимірювання післясвітіння та світлового виходу проводили до та після гама-опромінення дозою $5 \cdot 10^5 \text{ Гр}$ через 1 годину. У зразків, які мали після-

світіння більше 50ppm спостерігається покращення цього параметру після термообробки за запропонованим способом (приклади 6, 8, 9). У зразків, які мали післясвітіння 10ppm після термообробки за запропонованим способом цей параметр не змінюється (приклад 11). Світловий вихід цих зразків після впливу радіації не змінюється.

Як впливає з таблиці, рішення задачі забезпечується тільки за температур, що заявляються (приклади 6, 8, 9, 11-14, 17-20). Вихід за граничні значення (приклади 15, 21) або не покращує радіаційну стійкість кристалу, або приводить до значного погіршення світлового виходу (приклади 16, 22), хоча радіаційна стійкість при цьому вище, ніж у кристала до термообробки.

Як відновлювальну атмосферу можливо застосувати атмосферу водню, вакуум та інші атмосфери, що забезпечують відновні процеси в кристалі.

Таким чином, запропонований спосіб забезпечує:

- підвищення радіаційної стійкості кристалів CdWO_4 до рівня аналогів 1 та 2 і більше ніж в 20 разів порівняно з прототипом;
- при цьому зберігається достатньо високий світловий вихід (75-100%) відносно кристалу до термообробки, рівень післясвітіння покращується або не змінюється.

Таблиця

№ прикладу	Легуюча домішка/ термічна обробка	Середня величина післясвітіння через 20мс після опромінення, ppm	Світловий вихід, %	Радіаційна стійкість (зміна світлового виходу через 1 год після γ -опромінювання дозою $5 \cdot 10^5 \text{ Гр}$), % ^(*)
Аналог 1				
1	Легуюча домішка		Відносно монокристалічного зразка	після рентгенівського опромінення (145кеВ, 5год)
	монокристалічний зразок без доба- вки	-	100	37,5
	Na $5 \cdot 10^{-4}$ мол. %	-	47	13,1
	Gd $5 \cdot 10^{-4}$ мол. %	-	47	2,2
	K та Bi 10^{-3} мол. %	-	64	6,8
Аналог 2				
2	Легуюча домішка			
	без добавки	70 ^{*)}	100	10-30
	Fe, Ho, Bi, Eu, Gd $1 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$ мол. %	300÷800 ^{*)}	50÷99	0÷2
Аналог 3				
3	до т/о	10 ^{*)}	100	14 ^{*)}
	вакуум, 400°C, 4 год, O ₂ , 700°C, 24год	10 ^{*)}	133	40 ^{*)}
Прототип				
4	до т/о	10 ^{*)}	100 ^{*)}	14 ^{*)}
	O ₂ , 1100°C, 30год	10 ^{*)}	107 ^{*)}	45 ^{*)}

Продовження таблиці

Запропонований спосіб					
5	CWO-1	до т/о	70	100	10
6		H ₂ , 700°C, 3год	40	75	0
7	O	до т/о	200	100	12
8		H ₂ , 700°C, 3год	120	87	0
9		H ₂ , 700°C, 1год	160	91	0
10	CWO-3	до т/о	10	116	14
11		H ₂ , 700°C, 3год	10	104	0
12		H ₂ , 700°C, 1год	10	110	0
13		H ₂ , 550°C, 1год	10	107	2
14		H ₂ , 800°C, 4год	10	100	0
15		H ₂ , 500°C, 2год.	10	116	13
16		H ₂ , 850°C, 3год	10	87	0
17		вакуум, 700°C, 3год	10	100	0
18		вакуум, 700°C, 1год	10	105	0
19		вакуум, 550°C, 1год	10	103	2
20		вакуум, 800°C, 4год	10	100	0
21		вакуум, 500°C, 2год.	10	114	11
22		вакуум, 850°C, 3год	10	85	0

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

**) Зміна світлового виходу розраховувалася як різниця між світловим виходом до опромінювання, прийнятим за 100% і світловим виходом після опромінювання.