

Изобретение относится к области получения кристаллов и может быть использовано при промышленном производстве кристаллов вольфрамата кадмия CdWO_4 (CWO), предназначенных для регистрации и спектрометрии гамма-квантов и других элементарных частиц.

Эти кристаллы с успехом применяются в компьютерной томографии и ядерном приборостроении и имеют ряд преимуществ по сравнению с другими сцинтилляционными кристаллами (например, NaJ(Tl) , CsJ(Na) германатом висмута ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO)).

Наиболее близким является способ термообработки кристаллов вольфрамата кадмия, согласно которому кристаллы вольфрамата кадмия CWO нагревают в вакууме со скоростью 50-100 град/час при непрерывной откачке до 380-450°C с последующей выдержкой в течение 2-5 часов, затем откачку прекращают, вводят кислородсодержащую атмосферу, продолжают нагрев с той же скоростью до 640-950°C и выдержкой в течение 10-25 часов, а охлаждение проводят со скоростью 30-50 град/час.

Для "желто-зеленых" кристаллов CWO достигают относительного увеличения светового выхода на ~15-30%, улучшается также и энергетическое разрешение. Но для "синих" кристаллов CWO этот способ не эффективен (улучшение характеристик невелико), что и является его недостатком.

Задачей изобретения является разработка способа термообработки кристаллов вольфрамата кадмия, обеспечивающего улучшение сцинтилляционных параметров кристаллов CWO и увеличение выхода годных.

Решение задачи обеспечивается тем, что в способе термообработки кристаллов вольфрамата кадмия, включающем нагрев, выдержку и охлаждение, согласно изобретению, нагрев осуществляют в кислородсодержащей атмосфере до температуры 950-1230°C и выдерживают в течение 25-75 час.

Температурно-временная диаграмма способа приведена на фиг.1. Заштрихованная область показывает диапазон режимов, обеспечивающих улучшение характеристик "синих" кристаллов CWO. Примеры режимов данного способа и прототипа и достигаемого эффекта приведены в таблице.

На фиг.2 изображены спектры пропускания T исследованных сцинтилляторов размером 10x10x2 мм, вырезанных из бесцветного 1, "голубого" 2 и "синего" 3 кристаллов CWO, а также 4 - для сцинтиллятора 3, прошедшего термообработку по заявляемому способу. Для образца 1 приведен фактический (базовый) спектр пропускания $T_i(\lambda)$, для остальных (для наглядности) - разностный спектр $\Delta T_i(\lambda) = T_i(\lambda) - T_1(\lambda)$.

На фиг.3 изображены спектры радиoluminesценции этих же самых сцинтилляторов с теми же обозначениями 1-4. Измерения проводились на приборе КСВУ-23.

Пределы скорости нагрева и охлаждения выбраны максимальными с точки зрения обеспечения минимальной длительности технологического процесса, но при этом обеспечивающие отсутствие растрескивания и закалки кристаллов, что важно для последующей оптико-механической обработки и высокого выхода годных к практическому использованию кристаллов. Поэтому кристаллам большего диаметра соответствуют меньшие скорости изменения температуры, так как возникающие при изменении температуры термоупругие напряжения пропорциональны квадрату диаметра кристаллы и при этом не должны превосходить предел прочности кристалла.

Нижний предел температуры выдержки 950°C обусловлен началом проявления положительного эффекта (см. табл.) и свидетельствует о более высокой энергии активации разрушения "синих" центров окраски по сравнению с "желтыми" и "зелеными".

Верхний предел 1230°C обусловлен проявлением начала сильного термического травления (возгонки), сопровождаемого потерей материала кристалла и загрязнением осаждающимися парами технологической оснастки и оборудования, а также появлением дополнительной экологической опасности для обслуживающего персонала и среды обитания в результате появляющегося тогда выброса паров кадмия в атмосферу (соединения кадмия относятся к веществам 1 класса опасности).

Выход за пределы заявляемого температурного диапазона приводит либо к исчезновению положительного эффекта (в сторону низких температур), либо к термическому разрушению и даже расплавлению кристалла.

Большой температуре и меньшим размерам кристаллов соответствует меньшее время выдержки. Однако для реальных кристаллов CWO 0 35-50x100-150 мм оно не может быть менее 25 часов, что связано с диффузионным процессом разрушения "синих" центров окраски в кислородсодержащей атмосфере, начинающимся от поверхности кристалла. При временах менее 25 часов устранение синей окраски не обеспечивается.

Увеличивать длительность выдержки более 75 часов нецелесообразно, так как дальнейшая выдержка ведет лишь к неоправданному увеличению длительности технологического процесса.

Улучшение сцинтилляционных параметров (увеличение светового выхода S и уменьшение величины энергетического разрушения R) и повышение прозрачности кристалла CWO, и на этой основе увеличение выхода годных, достигается благодаря происходящему при высокой температуре в кислородсодержащей атмосфере диффузии кислорода в кристалл по анионным вакансиям и их заполнению и ликвидации таким образом "синих" центров окраски, связанных с особенностями формирования кристаллической, решетки CWO при тепловых условиях, обеспечивающих рост крупногабаритных (035-50x100-180 мм) кристаллов CWO без макродефектов (включений). Ликвидация центров окраски приводит к существенному уменьшению (см. табл. и фиг.2) поглощения собственной радиoluminesценции (фиг.3) кристаллов и, как следствие, к увеличению технического светового выхода и улучшению энергетического разрешения.

Пример осуществления способа.

Кристаллы вольфрамата кадмия 045x120 мм с синей окраской (или сцинтилляторы из них) помещают в корундовый капсель с крышкой (контейнер) и загружают в печь. Включают печь и нагревают кристаллы со скоростью 100 град/час до температуры 1100°C. Выдерживают при этой температуре в течение 50 часов. Далее кристаллы охлаждают со скоростью 50 град/час.

После охлаждения корундовый контейнер извлекают из печи. После окончательного охлаждения до $T \sim 30-40^\circ\text{C}$ кристаллы (или сцинтилляторы) извлекают из контейнера и после визуальной оценки качества кристаллы передают на оптико-механическую обработку, а сцинтилляторы - на контроль оптического

пропускания, светового выхода и энергетического разрешения.

Характерные результаты испытаний приведены, например, для сцинтилляторов 10x10x2 мм и кристаллов Ø40-50x100-180 мм.

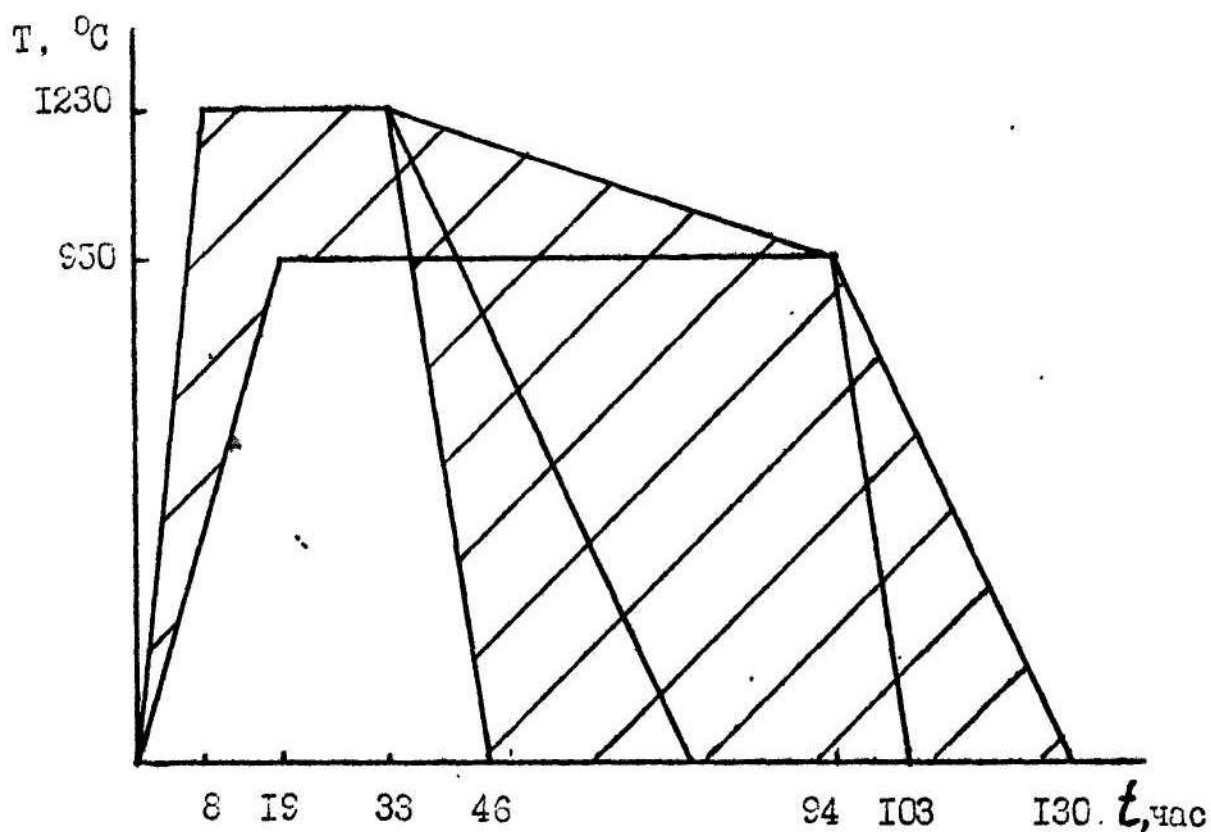
Для "синих" кристаллов в абсолютном значении световой выход S увеличивается на 10-17%, энергетическое разрешение R также улучшается на 10-17%. Коэффициент поглощения оптического излучения на длине волны максимума радиoluminesценции $\lambda \sim 480$ нм уменьшается с $\sim 0,25 \text{ см}^{-1}$ до $\sim 0,01 \text{ см}^{-1}$. Относительное улучшение составило 30-50% для светового выхода, 40-60% для энергетического разрешения и в 15-25 раз для коэффициента поглощения относительно этих величин для неотожженных сцинтилляторов.

Уровень значений светового выхода S и энергетического разрешения R , определяющих годность кристалла, зависит от его размера и определяется его применимостью в приборах ядерного приборостроения (сцинтилляционных детекторах) различного назначения. С учетом этого анализ результатов показал, что применение данного способа термообработки позволило увеличить выход годных кристаллов (сцинтилляторов) в 1,5-2 раза.

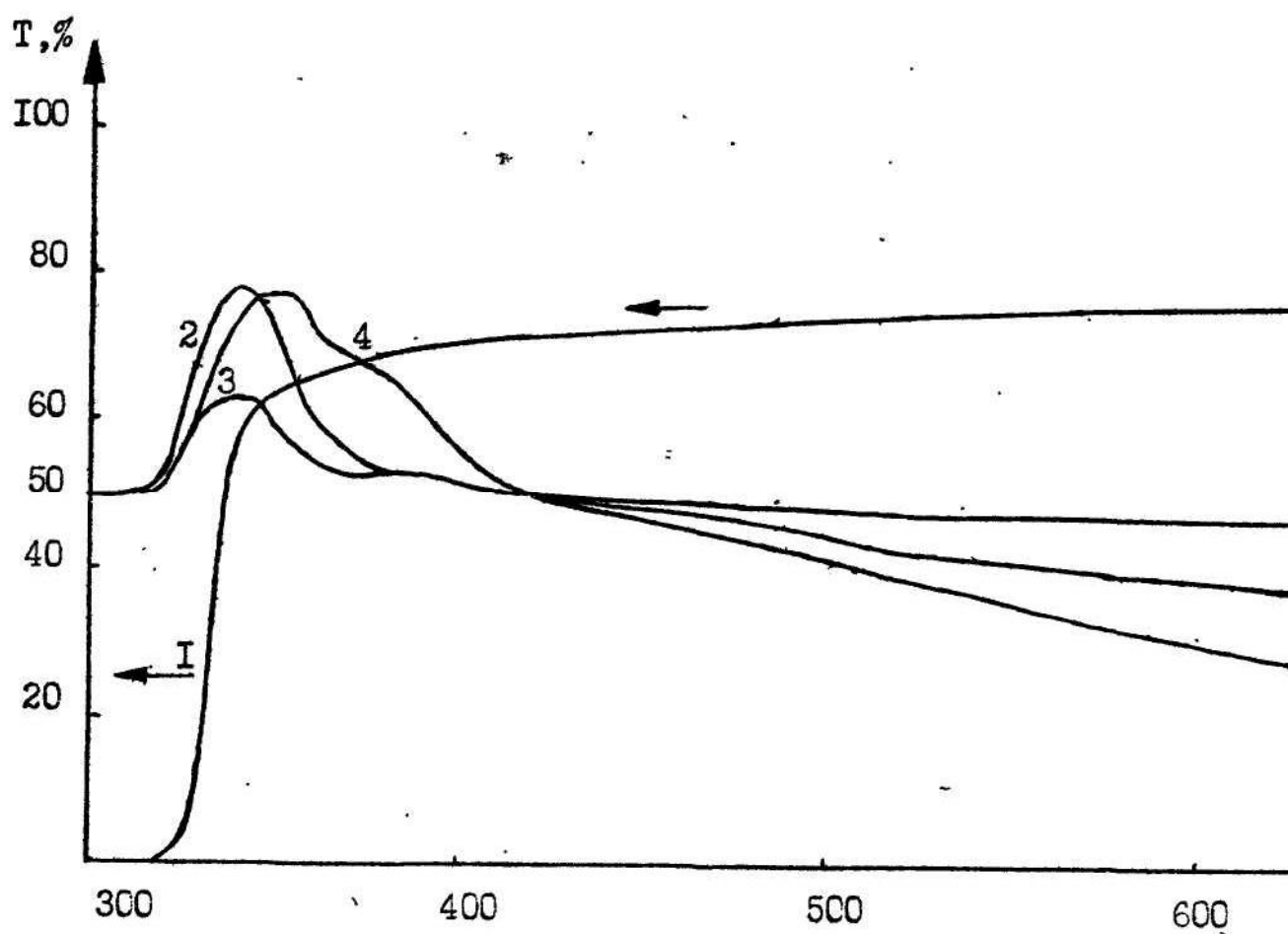
Изменение характеристик кристаллов и сцинтилляторов CWO при различных режимах термообработки

№№ опы-тов	Вид образ-ца	Размер образ-ца, мм	Темпера-тура вы-держки Т, °С	Время выдерж-ки, т, час	Коэффициент опти-ческого поглоще-ния $\mu, \text{см}^{-1}$		Световой выход от-носительно С %		Энергетическое разрешение R %		Внешний вид об-разца		Вид ре-жима
					исход-ный	после термооб-работки	исход-ный	после термооб-работки	исход-ный	после термооб-работки	исход-ный	после термооб-работки	
1.	Кристалли-ческая бу-ля	Ø45x x100	900	12	-	-	-	-	-	-	Синий цвет	не изме-нился	по про-тотипу
2.	Сцинтил-лятор	10x10x2	930	24	0.265	0.242	18.5	19.0	26.5	25.9	Синий цвет	практи-чески не изменил-ся	запре-дельный по спо-собу
3.	Кристалли-ческая бу-ля	Ø45 x 45	1255	80	-	-	-	-	-	-	Синий цвет	зелено-ватый, очень сильное термиче-ское травле-ние	запре-дельный по спо-собу
4.	Сцинтил-лятор	10x10x2	950	25	0.262	0.213	19.0	19.7	25.9	25.4	Синий цвет	чуть по-светлел	гранич-ный по способу
5.	Сцинтил-лятор	10x10x2	1230	75	0.265	0.014	18.6	35.0	26.1	10.2	Синий цвет	бесцвет-ный, за-метно термиче-ское травле-ние	гранич-ный по способу
6.	Кристалли-ческая бу-ля	Ø45 x 100	1230	75	-	-	-	-	-	-	Синий цвет	бесцвет-ный, за-метно термиче-ское травле-ние	- " -

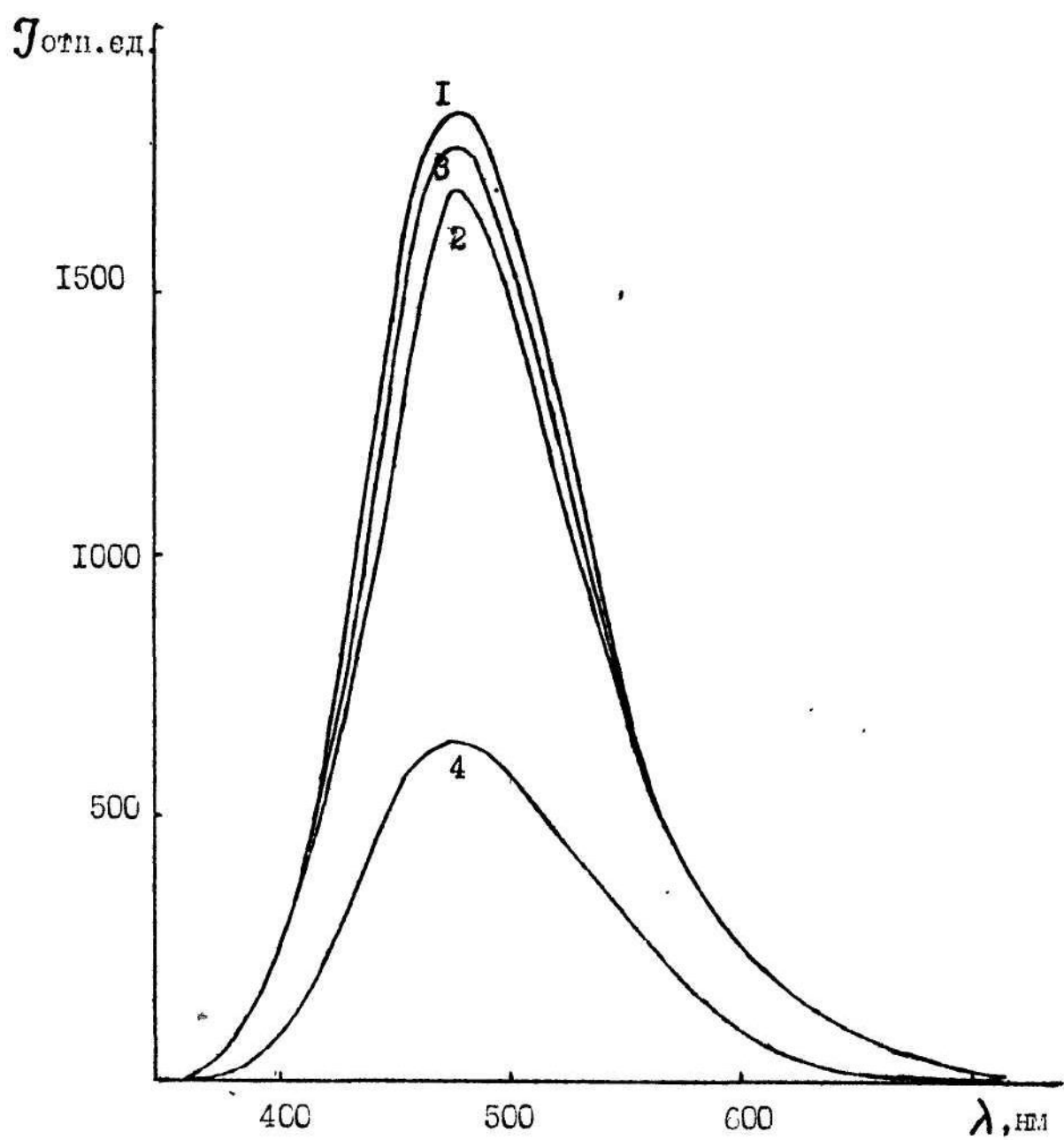
№№ опы- тов	Вид об- разца	Размер образ- ца, мм	Темпера- тура вы- держки, Т, °С	Время выдерж- ки, t, час	Коэффициент опти- ческого поглоще- ния α , см ⁻¹		Световой выход от- носительно С, %		Энергетическое разрешение, R, %		Внешний вид об- разца		Вид ре- жима
					исход- ный	после термооб- работки	исход- ный	после термооб- работки	исход- ный	после термооб- работки	исход- ный	после термооб- работки	
7.	Кристалли- ческая бу- ля	Ø145 x x100	1000	72	-	-	-	-	-	-	Синий цвет	бесцвет- ный, прозрач- ный	по спо- собу
8.	Сцинтил- лятор	10x10x2	1000	30	0,250	0,042	19,0	36,1	24,3	8,7	- " -	- " -	- " -
9.	Кристалли- ческая бу- ля	Ø50x150	1200	30	-	-	-	-	-	-	Голубой	- " -	- " -
10.	Сцинтил- лятор	10x10x2	1200	26	0,094	0,012	33,0	36,6	13,8	8,6	- " -	- " -	- " -
11.	Кристалли- ческая бу- ля	Ø47x150	1150	45	-	-	-	-	-	-	Синий цвет	- " -	близкие к опти- мально- му
12.	Сцинтил- лятор	10x10x2	1150	30	0,215	0,014	19,3	36,7	23,0	8,5	- " -	- " -	- " -



Фиг. I



Фиг. 2



Фиг. 3