



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA (11) 96896 (13) C2  
(51) МПК  
G01T 1/202 (2006.01)

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СЦИНТИЛЯЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ МОНОКРИСТАЛА ДИГІДРОФОСФАТУ КАЛІЮ ТА ДЕТЕКТОР НА ЙОГО ОСНОВІ

1

(21) а201100156  
(22) 04.01.2011  
(24) 12.12.2011  
(46) 12.12.2011, Бюл.№ 23, 2011 р.  
(72) САЛО ВІТАЛІЙ ІВАНОВИЧ, ВОРОНОВ ОЛЕКСІЙ ПЕТРОВИЧ, ПУЗІКОВ ВЯЧЕСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ, БАБЕНКО ГАЛИНА МИКОЛАЇВНА  
(73) ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ  
(56) UA 77423 C2; 15.12.2006  
SU 1304584 A1; 15.11.1993  
RU 2088952 C1; 27.08.1997  
RU 2189057 C2; 10.09.2002  
RU 2014635 C1; 15.06.1994  
RU 2143711 C1; 27.12.1999  
US 4958080; 18.09.1990  
US 4647781; 03.03.1987  
US 2006288926 A1; 28.12.2006  
GB 2012800 B; 18.08.1982  
JP 55084389 A; 25.06.1980  
(57) 1. Сцинтиляційний матеріал на основі монокристалу дигідрофосфату калію, який **відрізняється**

2

ся тим, що додатково активований церієорганічним комплексом з коефіцієнтом когерентної спря-

женості від  $0,35\bar{e}/\text{\AA}$  до  $0,41\bar{e}/\text{\AA}$ , причому концентрація церію (Ce) в монокристалі складає від 0,01 до 0,001 мас. %.

2. Сцинтиляційний матеріал за п. 1, який **відрізняється** тим, що як активатор використаний алізарин-комплексон з церієм (AC+Ce).

3. Сцинтиляційний матеріал за п. 1, який **відрізняється** тим, що як активатор використаний арсеназо III з церієм (AIII+Ce).

4. Сцинтиляційний детектор, який містить сцинтиляційний елемент, оптично з'єднаний з фотоприймачем, який **відрізняється** тим, що сцинтиляційний елемент виготовлений з монокристалу дигідрофосфату калію, активованого церієорганічним комплексом з коефіцієнтом когерентної спря-

женості від  $0,35\bar{e}/\text{\AA}$  до  $0,41\bar{e}/\text{\AA}$ , при концентрації Ce в монокристалі від 0,01 до 0,001 мас. %.

Винахід належить до області сцинтиляційної техніки, а саме до кристалічних сцинтиляторів, які можуть бути використані при виготовленні детекторів для реєстрації іонізуючих випромінювань, зокрема в дозиметрії швидких нейтронів в умовах змішаних нейтрон/гамма-потоків.

В останній час у фізиці та техніці інтенсивно використовуються нейтронні потоки як для фундаментальних досліджень (у фізиці високих енергій), так і у прикладних дослідженнях (в атомній енергетиці, засобах митного контролю та інших).

На відміну від відомих типів іонізуючого випромінювання, нейтрони дуже легко проникають крізь електронні орбіти та взаємодіють з ядрами речовини. Виділяють два головних типи взаємодії: розсіяння та поглинання. У першому випадку нейтрон, який стикається з ядрами, передає частину своєї енергії ядрам віддачі, у другому - нейтрон поглинається ядром. Збуджений продукт такої взаємодії після випромінювання  $\gamma$ -кванта може стати стабільним чи радіоактивним ядром або

внаслідок виникнення ядерної реакції випромінювати важкі заряджені частки.

На даний час, як правило, для реєстрації швидких нейтронів (області енергій від 1,0 MeV і вище) використовують органічні сцинтилятори на основі пластмаси  $(CH)_n$  або стильбену, [пат. РФ № 2088952, G01T 1/20], або гелієві лічильники [Іванов В.І. Курс дозиметрії. - М.: Энергоиздат, 1988, с. 399].

Органічні сцинтилятори мають низку важливих властивостей (короткий час висвітлювання, лінійність сцинтиляційного відгуку, високу прозорість до власного випромінювання), які дозволяють використовувати їх у широкому діапазоні практичних завдань. Але разом з тим низька густина водню та малий ефективний атомний номер елементів, які складають органічні сцинтилятори, роблять їх менш припустимими, ніж неорганічні, для спектрометрії фотонів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання.

Ефективність реєстрації швидких нейтронів органічними матеріалами не перевищує 1-10 %.

(13) C2

(11) 96896

(19) UA

Відомий сцинтиляційний матеріал на основі монокристала оксіортосилікату лютецію з церієм  $\text{Ce}_{2x}\text{Lu}_{2(1-x)}\text{SiO}_5$ , де  $x$  змінюється від  $2 \times 10^{-4}$  до  $3 \times 10^{-2}$  [Патент США 4958080, G01T 1/202]. Сцинтиляційні кристали  $\text{Ce}_{2x}\text{Lu}_{2(1-x)}\text{SiO}_5$  мають низку переваг у порівнянні з іншими кристалами: велику щільність, високий ефективний заряд, високий світловий вихід, короткий час згасання сцинтиляції.

Недоліком вказаного сцинтиляційного матеріалу є великий розбіг величини світлового виходу як від булі кристала до булі, так і вздовж напрямку вирощування по об'єму монокристала. Це обумовлено флуктуаціями розподілення іонів церію по можливих позиціях локалізації в структурі оксіортосилікату лютецію.

Відомий сцинтиляційний матеріал на основі монокристала оксіортосилікату гадолінію з церієм  $\text{Ce}_{2y}\text{Gd}_{2(1-x-y)}\text{A}_2\text{SiO}_5$ , де A - принаймні, один елемент з групи La (лантан) і Y (ітрій), при цьому  $x$  та  $y$  змінюються в межах  $0 < x < 0,5$  і  $1 \times 10^{-3} < y < 0,1$  [Патент США 4647781, G01T 1/202].

Вказані сцинтиляційні кристали мають невисокий світловий вихід та меншу щільність у порівнянні з оксіортосилікатом лютецію з церієм  $\text{Ce}_{2y}\text{Gd}_{2(1-x-y)}\text{A}_2\text{SiO}_5$ , наведеним вище.

Переваги використання кристалічних сцинтиляторів у порівнянні з пластмасовими сцинтиляторами полягають в одержанні більш високих світлових виходу і лінійного відгуку при впливі важких заряджених часток.

Однак, вказані кристалічні сцинтилятори не є селективно чутливими до швидких нейтронів.

Аналіз публікацій останніх років показав, що проблема забезпечення сцинтиляційними матеріалами для виготовлення детекторів швидких нейтронів (енергія 1-10 MeV) до кінця не вирішена, особливо це стосується селективних сцинтиляторів для моніторингу змішаних нейтрон/гамма-потоків випромінювання.

Відомий комбінований детектор для реєстрації теплових нейтронів на основі кристала NaI-Tl з чохлом-радіатором з борвмісного матеріалу, навколо кристала NaI-Tl [патент РФ 2189057, G01T1/24]. Товщина радіатора, виготовленого з карбіду або з нітриду бору, повинна бути достатньою для поглинання усіх теплових нейтронів ядрами  $^{10}\text{B}$ . Переріз захвату теплових нейтронів з природною сумішшю ізотопів бору дорівнює 767 барн, а для чистого ізотопу  $^{10}\text{B}$  - 3837 барн.

Недоліком відомого детектора є його багатокомпонентність (органічний сцинтилятор та неорганічний, чохол з карбіду або нітриду бору), т.ч. детектор не є однокристальним, що знижує світлозбирання сцинтиляції. Крім того, вказаний детектор не забезпечує селективну реєстрацію швидких нейтронів.

Відомий сцинтиляційний детектор [Пат. РФ № 2014635, G01T 1/202], який містить у собі сцинтилятор, контейнер та вузол вихідного вікна з склом. Зі склом сполучаються внутрішні поверхні складових частин вузла вихідного вікна, які виготовлені дзеркальними, а щілини між ними заповнено оптично прозорими матеріалами.

Традиційно сцинтиляційні детектори іонізуючого випромінювання являють собою сцинтиляційний елемент на основі монокристала, який може бути покритий світловідбивачем, та оптично поєднаний безпосередньо через оптичний клей або через світловод з детектором світла (фотоелектронним помножувачем, світлодіодом тощо) і поміщений у корпус, який теж може бути одночасно і світловідбивачем.

Відомий монокристал дигідрофосфату калія (KDP) [Акустические кристаллы. Под ред. Шаскольской М.П.-М.: Наука, 1982, 632 с., KDP Family of Crystals. Rashkovich L.N. -Hilger, New York, 1991. - 300 p.], який має широку смугу оптичної прозорості (175-1500 нм), високу структурну досконалість (щільність дислокацій  $< 10^2 \text{ см}^{-2}$ ). Вказаний кристал має високу радіаційну міцність до дії іонізуючого випромінювання - коефіцієнт поглинання не змінюється при впливі доз потоку часток: протонів до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ , нейтронів до  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ , гамма-часток до  $10^5 \text{ P}$  [The Effect of Radiation on the Properties of Water Soluble Crystals / M.I. Kolybaeva, I.M. Pritula, V.I. Salo, S.V. Garnov // SPIE. -1997. -Vol.3244. -P. 130-137]. Кристал має невисоку щільність - 2,34 г/см<sup>3</sup>, ефективний атомний номер  $Z = 14$  та слабо поглинає гамма-кванти. Вказаний матеріал широко використовується в оптоелектроніці та потужній лазерній техніці як нелінійний й електрооптичний перетворювачі.

як прототип для детектора вибрано детектор по патенту РФ № 2014635.

В основу винаходу поставлено задачу одержання сцинтиляційного матеріалу на основі монокристала дигідрофосфату калію, активованого церієорганічним комплексом, та детектора на його основі, для селективної реєстрації швидких нейтронів у змішаних п/у потоках іонізуючого випромінювання, що забезпечить розширення номенклатури сцинтиляційних кристалів.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що сцинтиляційний матеріал на основі монокристала дигідрофосфату калію, згідно з винаходом, додатково активований церієорганічним комплексом, який має коефіцієнт когерентної

спряженості від  $0,35\bar{e}/\text{\AA}$  до  $0,41\bar{e}/\text{\AA}$ , причому концентрація активатора церію в монокристалі складає від 0,01 до 0,001 мас. %.

як церієорганічний комплекс використовують алізарин-комплексон з церієм (AC+Ce) або арсеназо III з церієм (AIII+Ce).

Крім того, рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в сцинтиляційному детекторі, який містить сцинтиляційний елемент, оптично з'єднаний з фотоприймачем, згідно з винаходом, сцинтиляційний елемент виготовлений з монокристала дигідрофосфату калію, активованого церієорганічним комплексом, який має коефіцієнт коге-

рентної спряженості від  $0,35\bar{e}/\text{\AA}$  до  $0,41\bar{e}/\text{\AA}$ , при концентрації церію в монокристалі від 0,01 до 0,001 мас. %

Відомо, що лантанові є ефективними активаторами для отримання оксидних сцинтиляторів. Введення у матрицю кристала різних рідкіснозе-

мельних іонів дозволяє отримувати спектри випромінювання сцинтиляцій у всьому видимому діапазоні та використовувати для цього як ФЕП, так й фотодіод.

Реєстрація швидких нейтронів здійснюється по протонах віддачі при пружному розсіюванні нейтронів на ядрах водню, а в кристалічній решітці монокристала KDP вміст водню дорівнює  $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , то введення іонів  $\text{Ce}^{3+}$ , які мають великий перебіг захвату електронних збуджень, в монокристали KDP дасть змогу підвищити ефективність сцинтиляторів при реєстрації швидких нейтронів.

Проте, при спробах легування монокристалів KDP іонами церію шляхом введення розчину солі  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  у первинний фосфорнокислий стехіометричний розчин KDP ( $\text{pH}=4$ ), іони  $\text{Ce}^{3+}$  вступають в реакцію з фосфат-іонами  $\text{PO}_4$  з утворенням нерозчинного середнього ортофосфату церію ( $\text{CePO}_4$ ), який практично повністю переходить в осад. Хімічний аналіз (при чутливості до  $\text{Ce}^{3+}$  не нижче  $10^{-6}$  мас. %) після відділення осаду показав відсутність іонів  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалах і в розчинах KDP.

Спроба легування зазначених кристалів іонами  $\text{Ce}^{3+}$  в умовах низького pH, що обумовлює можливість появи кислих фосфатів лантаноїдів, не привели до утворення розчинного кислого фосфату церію і таким чином легувати кристали KDP не вдалося.

Як показали дослідження, введення церію в кристали KDP у складі церієорганічних комплексів можливо при дотриманні наступних вимог: поперше, комплекси повинні мати високу міцність (не руйнуватися фосфат-іонами), по-друге, відповідати експериментально встановленим критеріям вбудовування молекул органічних люмінофорів в кристали KDP.

Оскільки ймовірність вбудовування органічного аніону в решітку залежить від потенціалу створеного ним електричного поля, а також від потенціалу поля в шарі решітки, де відбувається вбудовування іона, авторами був розрахований критерій когерентної спряженості (ККС), який дорівнює відношенню заряду іона активатора  $Z$  до його усередненого радіуса  $r$  та має розмірність потенціалу електричного поля, що створено цим іоном:

$$\text{ККС} = -\frac{Z}{r}.$$

Відповідно до цього, експериментально встановлено, що вбудовування органічних іонів у кристали KDP спостерігається при величині ККС в межах від  $0,35\bar{\text{e}}/\text{\AA}$  до  $0,41\bar{\text{e}}/\text{\AA}$ .

Очевидно, що параметр ККС також визначається типом кристалічної решітки, зарядом і розміром іонів, які утворюють її.

Таким чином, зазначений інтервал ККС характерний тільки для кристалів KDP, і в разі активування органічними аніонами кристалів інших солей буде іншим.

Для утворення сталої комплексної церієорганічної сполуки були вибрані ліганди (фіг 1) алізарин-комплексон (AC) і арсеназо III (AIII).

У процесі комплексоутворення відбувається заміна атома водню AC іоном  $\text{Ce}^{3+}$ , що не призводить до значних змін структури ліганду. Це пояснює вбудовування комплексу (AC+Ce) у призматичний сектор росту кристала. Незначна кількість комплексу (AC+Ce) вбудовується в пірамідальний сектор.

При утворенні комплексної сполуки арсеназо III (AIII) з Ce відбувається заміщення двох іонів водню арсонової і гідроксильної груп з утворенням однозарядного аніона, який взаємодіє з площиною росту  $\{101\}$  і вбудовується в основному в пірамідальний сектор кристала.

Максимальна концентрація церію обумовлена неможливістю входження  $\text{Ce}^{3+}$  без порушення структурної досконалості кристала, при збільшенні концентрації активатора виникає блокування росту самого кристала. Зменшення концентрації церію нижче мінімальної недоцільне, бо приводить до погіршення сцинтиляційних характеристик кристала.

При виході за межі інтервалу ККС, що заявляється (від  $0,35\bar{\text{e}}/\text{\AA}$  до  $0,41\bar{\text{e}}/\text{\AA}$ ), утворення церієорганічного комплексу неможливе, внаслідок чого Ce випадає в осад та не вбудовується в кристал.

Наявність збудження сцинтиляції в кристалах KDP, легуваних церієорганічними комплексами при опромінюванні їх потоками нейтронів, надає можливості використовувати вказані кристали для виготовлення детекторів швидких нейтронів.

У таблиці 1 наведено результати аналізу вмісту Ce у секторах росту призми і піраміди кристалів KDP, легуваних різними церієорганічними комплексами. Видно, що в разі використання комплексу (AC+Ce) іони церію в більшій кількості знаходяться в секторі призми, а у випадку (AIII+Ce) - у секторі піраміди.

У таблиці 2 представлено світловий вихід детекторів на основі кристалів KDP:  $\text{Ce}^{3+}$ , який визначався інтегральним методом у порівнянні з світловим виходом сцинтиляційного пластику на основі полістиролу.

Таблиця 1

Сектор росту	Концентрація церію в кристалі, мас. %	
	(AC+Ce)	(AIII+Ce)
Призма	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Піраміда	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Таблиця 2

Матеріал сцинтиляційного елементу	Світловихід, при опроміненні $\text{Pu}^{239}$ , відн. одиниці
Сцинтиляційний пластик на основі полістиролу	1 (40000 фотон/MeB)
KDP(AC+Ce)	0,50 (20000 фотон/MeB)
KDP(AIII+Ce)	0,26 (10400 фотон/MeB)

На фіг. 1 представлені структурні формули металоорганічних комплексів церію: а) алізарин-комплексон + церій (AC+Ce), б) арсеназо III + церій (AIII+Ce).

На фіг. 2 представлені спектри гамма-випромінювання і нейтронів при опроміненні детекторів на основі монокристалів KDP:  $\text{Ce}^{3+}$  нейтронами  $^{252}\text{Cf}$  джерела і гамма-випромінюванням  $^{60}\text{Co}$ . Чітко видно, що спектри гамма-випромінювання і нейтронів не перекриваються, таким чином спостерігається ефективний розподіл нейтрон/гамма-випромінювання запропонованим сцинтиляційним детектором.

Монокристалічний матеріал KDP, легований церієорганічними комплексом (AC+Ce), одержують таким чином.

Первинні солі дигідрофосфатів калію та амонію готували з реагентів кваліфікації «осч». Загальний вміст мікродомішок не перевищував  $10^{-4}$  мас. %. Первинні водні розчини відповідали стехіометричним складам з  $\text{pH} = 4,0-4,2$ . Розчин алізарин-комплексона з церієм (AC+Ce) готували згідно з відомою методикою, взаємодією водних розчинів  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  з AC, взятих у співвідношенні 1:1. Отримані комплекси приливали до первинних розчинів дигідрофосфату калію. Концентрація церію в отриманих розчинах становила  $\sim 10^{-2}$  мас. %.

Леговані церієорганічними комплексами монокристали KDP вирощували з водних розчинів методом зниження температури в інтервалі 40-60 °C у кінетичному режимі росту. Кристали вирощували на точкових затравках, відносно переси-

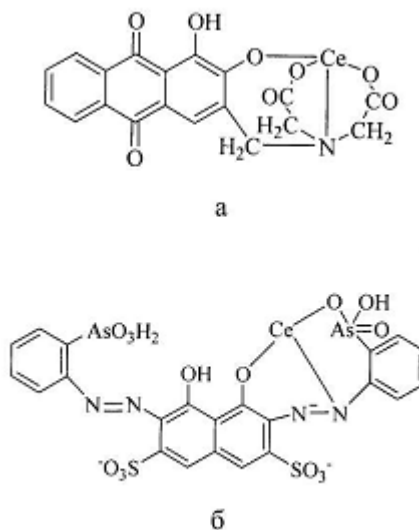
чення забезпечувалося не менш ніж 5 %, швидкість вирощування складала 4-7 мм/доб. Затравки орієнтували відносно кристалографічних площин (100), (010) і (001) з точністю не гірше 30'. Вміст активатора в первинних розчинах та вирощених кристалах контролювали стандартними методами хімічного й спектрального аналізу.

У результаті було вирощено монокристал KDP, легований церієорганічним комплексом (AC+Ce) перерізом  $\sim 55 \times 55 \text{ мм}^2$  і висотою 60 мм. Для отримання сцинтиляційного детектора, з вирощеного монокристала шляхом механічної різки, шліфування та полірування виготовили 4 сцинтиляційних елементи розміром 20x20x40 мм. Виготовлений елемент розташовувався в контейнері та з'єднувався з фотоприймачем (ФЕП).

Монокристалічний матеріал KDP, легований церієорганічними комплексом (AIII+Ce) одержували аналогічно.

Як видно з таблиці 2, світловий вихід отриманих детекторів на основі монокристалів KDP: $\text{Ce}^{3+}$  складає:  $\sim 50$  % сигналу детектора на основі полістиролу для кристала KDP з концентрацією церію  $1 \cdot 10^{-2}$  мас. %, та  $\sim 26$  % для кристалів KDP з вмістом церію  $5 \cdot 10^{-3}$  мас. %.

Незважаючи на відносно невеликі значення світлового виходу у порівнянні з детекторами на основі полістиролу, чіткий розподіл спектрів випромінювання в умовах змішаних нейтрон/гамма-потоків дозволяє ефективно використовувати вказані сцинтилятори як селективні детектори швидких нейтронів.



Фіг. 1

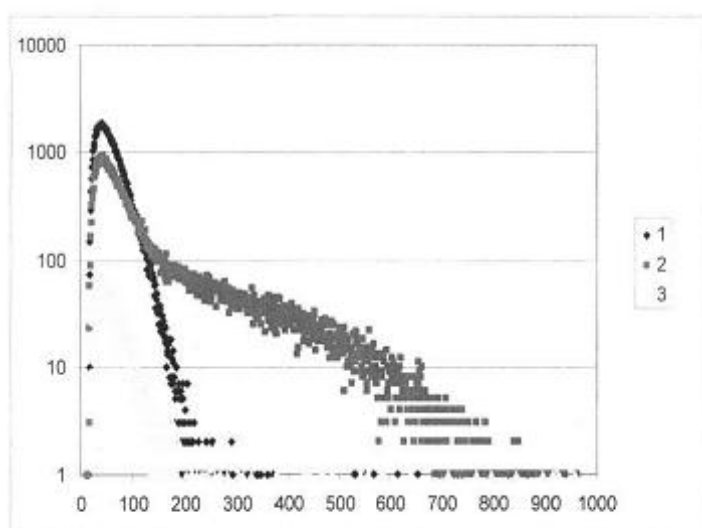


Fig. 2