



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **102492** (13) **C2**

(51) МПК (2013.01)

**C30B 15/04** (2006.01)

**C30B 13/08** (2006.01)

**C30B 29/12** (2006.01)

**C01D 3/00**

**C01D 17/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2012 09561**

(22) Дата подання заявки: **06.08.2012**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **10.07.2013**

(41) Публікація відомостей  
про заявку: **10.01.2013, Бюл.№ 1**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **10.07.2013, Бюл.№ 13**

(72) Винахідник(и):

**Реброва Тетяна Павлівна (UA),  
Чергинець Віктор Леонідович (UA),  
Дацько Юрій Миколайович (UA),  
Гончаренко Віктор Федорович (UA),  
Реброва Надія Василівна (UA),  
Шевченко Олена Євгенівна (UA),  
Педаш Вячеслав Юрійович (UA)**

(73) Власник(и):

**ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ  
МАТЕРІАЛІВ НАН УКРАЇНИ,**  
пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001 (UA)

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:  
UA 23706 A, 31.08.1998  
UA 93840 C2, 10.03.2011  
SU 1039253 A1, 15.04.1993  
CN 101824646 A, 08.09.2010, Abstract  
Balamurugan N. et al. Growth and  
characterization of undoped and thallium  
doped cesium iodide single crystals // J. Cryst.  
Growth. - 2006. 286, N 2, Abstract  
UA 60165 U, 10.06.2011

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ЙОДИДУ ЦЕЗІЮ (ВАРІАНТИ)

(57) Реферат:

Винахід належить до одержання сцинтиляційних матеріалів на основі галогенідів лужних елементів, які широко використовуються в радіаційному приладобудуванні. Винахід забезпечує збільшення швидкодії сцинтилятора на основі йодиду цезію за рахунок зменшення частки повільної компоненти сцинтиляційного імпульсу шляхом введення в ростовий розплав відновлювального агента у вигляді металічного цирконію або вирощування кристала в цирконієвому тиглі. Площа поверхні стикання цирконію з розплавом визначають із відповідного співвідношення. Обробка розплаву цирконієм приводить до зниження вмісту в розплаві і, відповідно в кристалі, що одержується, оксигенвмісних домішок, які погіршують швидкодію сцинтилятора на основі йодиду цезію.

UA 102492 C2



Винахід належить до технології одержання сцинтиляційних матеріалів на основі галогенідів лужних елементів і може використовуватись при вирощуванні монокристалів високої чистоти.

Монокристали неактивованого йодиду цезію широко використовуються в радіаційному приладобудуванні як швидкодіючі сцинтилятори. Негіроскопічність, висока радіаційна стійкість дають кристалом йодиду цезію величезну перевагу над другими сцинтиляторами при детектуванні випромінювання високих енергій.

Головна перевага неактивованого йодиду цезію як сцинтилятора полягає в його високій швидкодії. Основними параметрами, що характеризують швидкодію кристалів, є ефективний час висвічування ( $\tau_{\text{еф}}$ ) швидких компонент ( $A_1$  і  $A_2$ ) сцинтиляційного імпульсу і відношення інтегральної інтенсивності швидких компонент з часом загасання менше 100 нс до сумарної інтенсивності сцинтиляції за 1 мкс Total (F/T). Ефективний час висвічування кристала неактивованого йодиду Цезію залежить від співвідношення часток швидких компонент і зазвичай перевищує 16 нс, а значення відношення Fast/ Total складає 0,7. [Гектин А.В., Гринев Б.В. Галоидные сцинтилляторы. Научные и инженерные разработки// В кн. «Функциональные материалы для науки и техники.- Харьков: Институт монокристаллов.- 2001. - С.28-47.]

Зниженню значення  $\tau_{\text{еф}}$  в монокристалах CsI заважають, головним чином, оксигенвмісні домішки (ОВД), які незмінно присутні у вихідній сировині або потрапляють в ростовий розплав на стадії вирощування монокристала, а також власні дефекти ґратки. На величину Fast/Total впливає наявність будь-яких домішок, що створюють вакансії в кристалічній ґратці монокристала. Тому основною проблемою одержання високоефективних сцинтиляторів є очистка ростового розплаву від ОВД і багатозарядних катіонів.

В відомій роботі [Wei Z.-Y., Zhu R.-Y. A study on undoped CsI crystals.-CALT-68-1778, Doe research and development report, May 7, 1992.-15 p.] досліджено кінетику загасання сцинтиляційного імпульсу монокристалів неактивованого CsI. Автори приводять значення констант загасання сцинтиляційного імпульсу для зразків CsI 6-7 нс ( $\tau_1$ ) і 30-40 нс ( $\tau_2$ ). Значення часток цих компонент  $A_1$  і  $A_2$  складають 0,28 і 0,72. Ефективний час висвічування у таких зразків складає від 23 до 30,7 нс.

Відомий спосіб одержання монокристалів CsI [Кудин А.М., Митичкин А.И., Чаркина Т.А., Заславский Б.Г., Загоруйко Ю.А., Васецкий СИ., Матейченко П.В., Реброва Т.П. Кристаллы CsI для среднего инфракрасного диапазона.- Оптический журнал. - 2007. - Т. 74, № 9. - С. 70-72], що включає загрузку вихідної сировини, яка містить як катіонну добавку (КД) йодид Європію  $\text{EuI}_2$ , нагрів, плавлення його під вакуумом і наступне вирощування монокристалів. Даний спосіб дозволяє вирощувати монокристали CsI високої оптичної якості.

Сцинтиляційних характеристик одержаних кристалів автори не приводять. Тому ми провели вирощування монокристалів CsI з добавками двовалентного Європію в кількостях  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  і  $10^{-2}$  моль/кг і дослідили кінетику загасання сцинтиляційного імпульсу. Значення часток швидких компонент ( $\tau_1 = 10$  нс і  $\tau_2 = 36$  нс) складали 0,585 і 0,41, відповідно, і не залежали від кількості введеної добавки йодиду Європію. Ефективний час висвічування отриманого матеріалу складає 20,5 нс, а значення Fast/ Total знаходиться в межах від 0,69 до 0,88.

Відомий спосіб одержання монокристалів CsI [Патент України № 60165, С30В 15/00], що включає завантаження вихідної сировини, що містить як катіонну добавку хлорид Магнію  $\text{MgCl}_2$  у кількості  $5 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, нагрів, плавлення під вакуумом і наступне вирощування кристала. Під час плавлення хлорид магнію взаємодіє з оксигенвмісними домішками, що входять до складу вихідної сировини, і повністю їх руйнують, це забезпечує збільшення часток швидких компонент загасання сцинтиляційного імпульсу в одержуваних кристалах до 0,88 ( $\tau_1$ ) і 0,07 ( $\tau_2$ ). В результаті ефективний час висвічування швидких компонент CsI знижується до 8,69 нс (див. табл.).

Однак, поряд з суттєвим зниженням  $\tau_{\text{еф}}$ , відбувається підвищення (від 0,01 до 0,05) частки повільної компоненти з  $\tau_3 = 2$  мкс. Це відбувається внаслідок того, що катіони Магнію, які знаходяться в надлишку відносно до ОВД, утворюють вакансії в кристалічній ґратці монокристала і це призводить до зниження значення відношення Fast/ Total.

Останній із аналогів вибраний нами як найближчий аналог.

В основу винаходу поставлено задачу збільшення швидкодії сцинтилятора на основі йодиду цезію за рахунок зменшення частки повільних компонент сцинтиляційного імпульсу шляхом введення в ростовий розплав відновлювального агента (ВАГ) у вигляді металічного цирконію.

Рішення задачі забезпечується тим, що у способі одержання монокристалів йодиду цезію, який включає завантаження вихідної сировини, що містить добавку, нагрів, плавлення під вакуумом і наступне вирощування кристала, згідно з винаходом, як добавку використовують відновлювальний агент (ВАГ) у вигляді металічного цирконію, у якого площу поверхні стикання з розплавом визначають із співвідношення:

$$S \geq 2,38 \cdot m_{O_2^-} \cdot M, \quad (1)$$

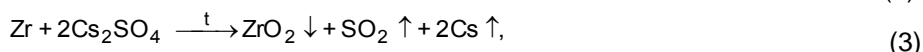
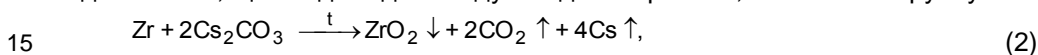
де  $S$  - площа поверхні ВАГ ( $m^2$ ),  $m_{O_2^-}$  - концентрація оксигенвмісних домішок в розплаві, що обробляється (моль/кг),  $M$  - маса розплаву, що обробляється (кг), а розплав перед вирощуванням витримують впродовж  $2,0 \pm 0,25$  годин.

Рішення задачі забезпечується також і тим, що в способі одержання монокристалів йодиду цезію, який включає загрузку вихідної сировини, нагрів, плавлення під вакуумом і наступне вирощування кристалу, згідно з винаходом, кристал вирощують в цирконієвому тиглі, у якого площу поверхні стикання з розплавом визначають із співвідношення:

$$S \geq 2,38 \cdot m_{O_2^-} \cdot M, \quad (1)$$

де  $S$  - площа поверхні стикання тигля з розплавом ( $m$ ),  $m_{O_2^-}$  - концентрація оксигенвмісних домішок в розплаві, що обробляється (моль/кг),  $M$  - маса розплаву, що обробляється (кг), а розплав перед вирощуванням витримують впродовж  $2,0 \pm 0,25$  годин.

Під час плавлення вихідної сировини цирконій (ВАГ) взаємодіє з оксигенвмісними домішками, що входять до складу вихідної сировини, і повністю їх руйнує:



Оскільки оксид Цирконію утворюється на поверхні металу у вигляді тонкої плівки, то подальшому вирощуванню кристала він не заважає. Леткі домішки видаляються із розплаву при вакуумуванні і також не впливають на процес росту кристалу. Тому кристал не містить оксигенвмісних домішок, включень цирконію (оскільки сам цирконій не розчиняється в розплаві), і продуктів взаємодії цирконію з ОВД, тобто одержуваний кристал абсолютно чистий, чим і пояснюється покращення його функціональних характеристик ( $Fast/Total$  і  $\tau_{eff}$ ).

Процес взаємодії цирконію з оксид-іонами (продуктами дисоціації ОВД) протікає на поверхні металу (гетерогенний процес), тому повнота його протікання залежить від часу та від площі стикання поверхні металу з розплавом. Це пов'язано з тим, що одиниця поверхні ВАГ може адсорбувати (поглинати) відповідну кількість оксид-іонів із розплаву. Параметром, який характеризує поверхневі якості ВАГ, є поверхнева сорбційна ємність ПСЕ.

В результаті експериментів нами визначено, що металічний цирконій характеризується сорбційною ємністю по оксид-іонам  $0,42$  моль/ $m^2$ .

З використанням значення ПСЕ площа поверхні цирконію, що необхідна для обробки розплаву йодиду цезію масою  $M$  кг з концентрацією оксигенвмісних домішок  $m_{O_2^-}$  моль/кг розраховується наступним чином:

$$S \geq \frac{m_{O_2^-} \cdot M}{ПСЕ}, m^2, \text{ або } S \geq \frac{m_{O_2^-} \cdot M}{0,42}, \text{ або } S \geq 2,38 \cdot m_{O_2^-} \cdot M.$$

Введення цирконію з площею поверхні, яка не відповідає цій умові, не забезпечує необхідного ступеня очистки розплаву від оксигенвмісних домішок, оскільки оксид, який утворюється на поверхні металу, перешкоджає подальшому процесу очистки. Введення більшої кількості металу недоцільне. У випадку вирощування монокристалів в цирконієвих тиглях площа стикання розплаву з поверхнею тигля задовольняє умові (1) при довільних розмірах тигля аж до концентрації ОВД у вихідній сировині  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

Оптимальний час витримки розплаву визначено експериментально, він становить  $2,0 \pm 0,25$  години. При зменшенні часу обробки повнота очистки розплаву не досягається. Збільшення часу витримки недоцільне.

Спосіб, що заявляється, може бути реалізовано на установках для вирощування монокристалів із розплавів при зниженому тиску або з використанням інертної атмосфери. Спосіб, що пропонується, придатний для вирощування монокристалів йодиду Цезію методами Стокбаргера-Бріджмена, Чохральського та Кіропулоса.

В таблиці наведені основні функціональні характеристики монокристалів йодиду Цезію, що одержані за способом, що пропонується, і за способами, що описані в аналогах.

Приклад 1. Вирощування монокристалів йодиду цезію проводять із сировини, в якій загальна концентрація оксигенвмісних домішок складає  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Маса розплаву, що обробляється, складає  $0,05$  кг. Як ВАГ використовують цирконієву стружку. Площу поверхні стружки, що необхідна для очистки даної кількості розплаву, розраховують за формулою 1:

$$S \geq \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/кг} \cdot 0,05 \text{ кг}}{0,42 \text{ моль/м}^2} = 5,9 \cdot 10^{-5} m^2.$$

Поверхня ВАГ пов'язана з його масою  $m$  через питому поверхню  $S = m \cdot s_{пит}$  ( $m$  - маса металевої стружки,  $s_{пит}$  - питома поверхня металевої стружки).

Питому поверхню стружки цирконію визначають експериментально. Для цього вибирають довільно три фрагмента стружки. Для кожного фрагмента вимірюють площу поверхні, його масу і розраховують питому поверхню. Отримані значення усереднюють. В даному прикладі значення питомої поверхні ВАГ дорівнює 0,08 м<sup>2</sup>/кг.

Далі розраховують наважку цирконію за формулою:

$$m = \frac{S}{S_{\text{пит}}} = \frac{5,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2}{0,08 \text{ м}^2 / \text{кг}} = 0,73 \cdot 10^{-3} \text{ кг.}$$

Стружку цирконію масою 0,73 г, заздалегідь оброблену розведеною плавиковою кислотою і висушену, поміщують в кварцову ампулу, яка містить 0,05 кг йодиду Цезію. Ампулу з сировиною вакуумують, сушать під вакуумом при температурі 500 °С впродовж 5 годин, після чого вміщують в ростову піч для вирощування монокристалів методом Бріджмена-Стокбаргера. Плавлять сировину, витримують впродовж 2,0±0,25 годин, після чого проводять вирощування монокристала. Співвідношення компонент загасання сцинтиляційного імпульсу A<sub>1</sub>|A<sub>2</sub>|A<sub>3</sub> у вирощеному монокристалі (див. табл.) 0,72:0,27:0,01, τ<sub>еф</sub> складає 13,5 не, а значення відношення Fast/ Total дорівнює 0,88.

Приклад 2. Вирощування монокристалів CsI проводиться в цирконієвому тиглі діаметром 0,02 м і висотою 0,015 м, який поміщено в вакуумовану кварцову ампулу більшого діаметра, із сировини, загальна концентрація оксигенвмісних домішок в якій дорівнює 5•10<sup>-4</sup> моль/кг. Маса розплаву складає 0,07 кг. Поверхня стикання розплаву з тиглем (висота розплаву 0,07 м) не перевищує 0,0050 м . Відношення концентрації оксигенвмісних домішок до поверхні стикання дорівнює 0,01 моль/м (менше 0,42 моль/м ). Процес вирощування кристалу проводять аналогічно прикладу 1.

В порівнянні з прототипом, спосіб одержання кристалів CsI, що заявляється, значно простіше, оскільки не потребує роботи з гігроскопічними речовинами (у прототипі це галогеніди магнію). ВАГ, що використовується, можна використовувати багаторазово, очищуючи його поверхню від плівки оксиду шляхом обробки розведеною плавиковою кислотою. Кристал, що отримують, негігроскопічний.

Як витікає із даних таблиці у кристалів, одержаних за способом, що пропонується, частка повільної компоненти A<sub>3</sub> мінімальна у порівнянні з аналогами, при цьому ефективний час висвічування швидких компонент τ<sub>еф</sub> достатньо низький, а значення відношення Fast/Total в порівнянні з прототипом вище на 12 %.

Таблиця

	Кільк. КД (моль/кг)	Значення часток загасання сцинтиляційного імпульсу			τ <sub>еф</sub> (нс)	F/T
		A <sub>1</sub> (τ <sub>1</sub> ≈5-10нс)	A <sub>2</sub> (τ <sub>1</sub> ≈30-40нс)	A <sub>3</sub> (τ <sub>1</sub> ≈1-2 мкс)		
Спосіб, що заявляється		0,724	0,270	0,006	13,5	0,88
За аналогом роботи [Wei Z.-Y., Zhu R.-Y.]		0,28	0,72		23 - 30,7	
За аналогом [Кудин А.М., Митичкин А.И., ]	10 <sup>-4</sup>	0,57	0,42	0,01	21	0,88
	10 <sup>-3</sup>	0,585	0,40	0,015	20,56	0,69
	10 <sup>-2</sup>	0,58	0,41	0,01	20,76	0,69
За прототипом [Патент України № 60165, СЗОВ 15/00]	0	0,63	0,35	0,02	15,2	0,55
	5•10 <sup>-4</sup>	0,74	0,25	0,01	12,8	0,74
	10 <sup>-3</sup>	0,75	0,24	0,01	12,57	0,68
	5•10 <sup>-3</sup>	0,86	0,10	0,04	9,4	0,48
	10 <sup>-2</sup>	0,88	0,07	0,05	8,69	0,43
	10 <sup>-1</sup>	Кристал мутний				

# ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання монокристалів йодиду цезію, що включає завантаження вихідної сировини, що містить добавку, нагрівання, плавлення під вакуумом і наступне вирощування кристала, який **відрізняється** тим, що як добавку використовують відновлювальний агент (ВАГ) - металічний цирконій, у якого площу поверхні стикання з розплавом визначають із співвідношення:

$$S \geq 2,38 \cdot m_{O_2} \cdot M,$$

де  $S$  - площа поверхні ВАГ ( $\text{м}^2$ ),  $m_{\text{O}_2}$  - концентрація оксигенвмісних домішок в розплаві, що обробляється, (моль/кг),  $M$  - маса розплаву, що обробляється, (кг), а перед вирощуванням розплав витримують впродовж  $2,0 \pm 0,25$  годин.

- 5 2. Спосіб отримання монокристалів йодиду цезію, що включає завантаження вихідної сировини, нагрівання, плавлення під вакуумом і наступне вирощування кристала, який **відрізняється** тим, що кристал вирощують в цирконієвому тиглі, у якому площа поверхні стикання з розплавом визначають із співвідношення:

$$S \geq 2,38 \cdot m_{\text{O}_2} \cdot M,$$

- 10 де  $S$  - площа поверхні стикання тигля з розплавом ( $\text{м}^2$ ),  $m_{\text{O}_2}$  - концентрація оксигенвмісних домішок в розплаві, що обробляється, (моль/кг),  $M$  - маса розплаву, що обробляється, (кг), а перед вирощуванням розплав витримують впродовж  $2,0 \pm 0,25$  годин.

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеверун

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601