



УКРАЇНА

(19) UA (11) 9942 (13) C1

(51) C 30 B 33/02, 29/32

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ТЕРМООБРОБКИ КРИСТАЛІВ ГЕРМАНАТУ ВІСМУТУ

1

(20) 94321594, 26.04.93

(21) 4765520/SU

(22) 05.12.89

(46) 30.09.96.Бюл. № 3

(56) Решение о выдаче авторского свидетельства СССР по заявке № 4660023, кл. C 30 B 33/04, 29/32, 1989.

(71) Інститут монокристалів АН України

(72) Кухтіна Ніна Миколаївна, Рижков Володимир Діамидович, Пирогов Євген Миколайович, Бороденко Юрій Афанасійович, Бучачас Станіслав Феліксович

(73) Інститут монокристалів АН України (UA)

2

(57) Способ термообработки кристаллов германата висмута, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, включающий их нагрев со скоростью 75–200 град/час до 970–1030°C, выдержку при этой температуре в течение 0,5–1,0 часа, охлаждение со скоростью 50–100 град/час до 900–960°C и далее до комнатной температуры со скоростью 100–200 град/час в кислородсодержащей атмосфере, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что процесс ведут в замкнутом объеме в парах оксида висмута (III), взятого в количестве 3,3–5,3 г/м³.

Изобретение относится к области сцинтилляционной техники и предназначено для регистрации и спектрометрии гамма-квантов и других элементарных частиц. Предлагаемый способ термообработки кристаллов германата висмута может быть использован при промышленном производстве сцинтилляторов.

Монокристалл германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, обозначаемый в литературе (как и в настоящем тексте) сокращенно BGO, обладает совокупностью таких свойств как высокая плотность, механическая твердость, негигроскопичность, радиационная стойкость, высвечивание в удобной спектральной области с хорошим квантовым выходом и низким послесвечением. Это определяет его преимущества перед другими сцинтилляционными кристаллами, в том числе $\text{NaI}(\text{Te})$ и $\text{CsI}(\text{Na})$. Интенсивная люминесценция под воздействием γ -облучения позволяет использовать кристаллы BGO в физике высоких энергий, позитронной компьютер-

ной томографии, ядерном приборостроении.

В качестве способа-прототипа выбран способ [1], являющийся наиболее близким по технической сущности к заявляемому. Термообработка по способу-прототипу заключается в том, что нагрев, выдержку и охлаждение кристаллов BGO в кислородсодержащей атмосфере с целью улучшения сцинтилляционных параметров и увеличения выхода годных кристаллов осуществляют в следующих режимах: нагрев со скоростью 75–200 град/час до температуры $990 \pm 40^\circ\text{C}$, выдержку при этой температуре в течение 0,5–2 часов с пропусканием через кристалл постоянного электрического тока плотностью 0,05–0,25 мА/см², охлаждение со скоростью 50–100 град/час до температуры $930 \pm 30^\circ\text{C}$ и далее до комнатной со скоростью 100–200 град/час.

Известный способ позволяет в 3–6 раз увеличить выход годных кристаллов BGO за счет улучшения их сцинтилляционных ха-

(19) UA (11)

9942

(13) C1

рактических, а, именно, возрастания светового выхода на 20–60% и улучшения энергетического разрешения на 10–30% относительно этих величин для неотожженных сцинтилляторов.

Улучшение сцинтилляционных характеристик кристаллов германата висмута в способе-прототипе обеспечивается упорядочением структуры злвитина за счет процессов термодиффузии и термодиссоциации метастабильных структурных фаз, залечивания кислородных вакансий в результате электропереноса и электролиза, снятия остаточных термоупругих напряжений. Выход годных кристаллов увеличивается за счет улучшения сцинтилляционных параметров.

К недостаткам способа-прототипа по поставленной цели можно отнести следующее

1. Принципиально достижимые максимальные значения светового выхода (относительно NaI(Te) для сцинтилляционных элементов размером $\varnothing 40 \times 40$ мм не превышает значения 10,6%, а размером $25 \times 10 \times 3$ мм – значения 16,5%. При этом минимальные значения энергетического разрешения (для $E_x = 0,662$ МэВ) в зависимости от размера кристалла составляют 13–15%.

2. Воздействие на кристалл оказывает кислород в своей молекулярной форме – O_2 , являющийся менее активной, чем атомарная – O . Диссоциация же молекул O_2 на атомы возможна лишь выше 1500°C . Согласно концепции кислотно-основного взаимодействия в решетке типа злвитина со структурными единицами тетраэдров GeO_4 и октаэдров BiO_6 наибольшее число вакансий кислорода должно приходиться на последние. Залечивание этих вакансий за счет перехода электронной пары ($O + 2e \rightarrow O$) связано с одновременным доокислением двухвалентного германия, всегда присутствующего в виде примеси GeO . Из-за несущественного различия расстояния между атомами $Ge-O$ в октаэдрах и размером молекулы O_2 , проникновение молекулярного кислорода и оксидация кристаллического материала не могут проходить достаточно полно даже за то продолжительное время (до 2 час), которое предложено в техническом решении.

3. Кроме того, операция пропускания электрического тока связана с дополнительными энерго- и трудо- затратами и усложнением технологической оснастки.

Задачей изобретения является разработка способа термообработки кристаллов германата висмута, который обеспечил бы

увеличение светового выхода, улучшение энергетического разрешения и стабилизацию параметров кристаллов BGO.

Решение задачи достигается тем, что в способе термообработки кристаллов германата висмута, $Bi_4Ge_3O_{12}$, включающем их нагрев со скоростью 75–200 град/час до $970-1030^\circ\text{C}$, выдержку при этой температуре в течение 0,5–1,0 часа, охлаждение со скоростью 50–100 град/час до $900-960^\circ\text{C}$ и далее до комнатной температуры со скоростью 100–200 град/час в кислородсодержащей атмосфере, согласно изобретению, процесс ведут в замкнутом объеме в парах оксида висмута, взятого в количестве 3,3–5,3 г/м³.

В процессе выращивания содержание Bi_2O_3 в расплаве отклоняется от стехиометрического в сторону уменьшения. Отклонение от стехиометрии – одна из причин увеличения оптического поглощения в кристалле по длине к его "хвостовой" части. Для величин сцинтилляционных параметров сцинтилляторов, вырезанных из кристалла, характерен большой разброс. Так, сцинтилляторы с линейными размерами $25 \times 10 \times 3$ мм имеют световой выход от 11,2 до 16,3% (относительно NaI(Te)), а энергетическое разрешение от 13,7 до 15,5%.

Стабилизация сцинтилляционных параметров сцинтилляторов на уровне, превосходящем лучшие исходные характеристики, достигается путем термообработки в среде триоксида висмута, Bi_2O_3 – мелкодисперсный порошок с температурой плавления 730°C . Содержание Bi_2O_3 в рабочем объеме, достаточное для достижения оптимальных результатов составляет 3,3–5,3 г/м³. При содержании Bi_2O_3 , меньших, чем 3,3 г/м³, не удается получать более качественные сцинтилляторы по сравнению со способом-прототипом. Введение же триоксида в количествах, больших, чем 5,3 г/м³, не приводит к дальнейшему росту сцинтилляционного качества.

Отжиг сцинтилляторов или их заготовок из кристаллов BGO в среде триоксида висмута приводит к упорядочению структуры злвитина не только за счет процессов термодиффузии к термодиссоциации метастабильных фаз. Более глубокие процессы залечивания дефектов (в том числе и вакансий висмута и кислорода) по сравнению со способом-прототипом обеспечивает воздействие паров Bi_2O_3 и атомарного кислорода, частично образуемого в результате диссоциации оксида в условиях разреженной атмосферы. В результате улучшается

прозрачность материала, а, следовательно, и его сцинтилляционные параметры.

Наиболее эффективно указанные процессы идут при температуре близкой к температуре плавления BGO — $1000 \pm 80^\circ\text{C}$. Термообработка при более низких температурах ($900\text{--}970^\circ\text{C}$) также позволяет достигать оптимальных сцинтилляционных параметров. Однако для этого требуется увеличение времени термовыдержки в 1,5–4 раза по сравнению с предложенным в формуле изобретения, что связано с дополнительными энергозатратами. Выше 1030°C сцинтилляторы портятся в результате подплавления и слипания.

Выдержка сцинтилляторов в течение 15–20 мин, как правило, если и приводит к улучшению сцинтилляционных параметров, но не в большей степени, чем в способе-прототипе. Увеличение времени до 1,5–1 часов позволяет перекрыть лучшие результаты способа-прототипа, и получить, например на сцинтилляторах размером $25 \times 10 \times 3$ мм средний световой выход — 17,8% отн. $\text{NaI}(\text{Te})$ и среднее энергетическое разрешение — 12,9%.

Увеличение продолжительности выдержки более одного часа не влияет на значения средних сцинтилляционных характеристик.

В процессе поиска технических решений со сходными признаками (нагрев, выдержка при температуре и охлаждение кристаллов BGO в кислородсодержащей среде) не были обнаружены решения, позволяющие использовать в качестве кислородсодержащей среды оксиды собственных компонентов, следовательно, предлагаемое техническое решение обладает существенными отличиями.

Заявляемый способ включает следующие технологические операции.

1. Загрузка сцинтилляторов или их заготовок в кварцевые ампулы совместно с навесками порошка Bi_2O_3 .

2. Вакуумирование и запаивание ампул.

3. Помещение ампул в печь, их нагрев, выдержка при температуре и охлаждение в указанных режимах.

4. Выгрузка ампул, их вскрытие и извлечение сцинтилляторов.

Осуществляют следующим образом. Заготовки сцинтилляторов вырезают из монокристалла BGO размерами $25 \times 10 \times 3$ мм и $\varnothing 40 \times 40$ мм. Поверхность сцинтилляторов шлифуют и полируют. Сцинтилляторы проходят измерения исходных величин светового выхода и энергетического разрешения согласно ГОСТ 17038.0–79 и ГОСТ 17038.7–79. Затем их помещают в ампулы из оптиче-

ского кварца вместе с навесками порошка Bi_2O_3 квалификации оси из расчета 3,3–5,3 г/м³ объема ампулы. Ампулы вакуумируют до остаточного давления 10^{-3} мм рт.ст., запаивают и помещают в электропечь сопротивления. Печь нагревают в режиме 75–200 град/час. После достижения $1000 \pm 30^\circ\text{C}$ температуру печи стабилизируют. В изотермическом режиме ампулы выдерживают 0,5–1 час. Охлаждение печи осуществляют, как и в прототипе, сначала со скоростью 50–100 град/час до $930 \pm 30^\circ\text{C}$ и далее со скоростью 100–200 град/час. При комнатной температуре ампулы извлекают и вскрывают. Поверхности сцинтилляторов снова полируют, после чего проводят измерения сцинтилляционных параметров.

Пример конкретного выполнения

Сцинтиллятор размером $25 \times 10 \times 3$ мм после оптико-механической обработки и измерений исходных величин сцинтилляционных параметров помещают в ампулу из оптического кварца совместно с порошком триоксида висмута квалификации "ос.ч." в количестве 4,6 г/м³. Ампулу вакуумируют до остаточного давления 10^{-3} мм рт.ст., запаивают и помещают в электропечь сопротивления. Печь нагревают в режиме 100 град/час. После достижения 970°C температуру стабилизируют и проводят выдержку при этой температуре в течение 1 часа. Охлаждают печь сначала со скоростью 75 град/час до температуры 900°C , затем со скоростью 200 град/час до комнатной температуры. При комнатной температуре ампулу вскрывают. Извлеченный сцинтиллятор подвергают оптико-механической полировке и измеряют величины сцинтилляционных параметров. Световой выход составил до термообработки 14,1% отн. $\text{NaI}(\text{Te})$, после термообработки — 17,5% отн. $\text{NaI}(\text{Te})$. Энергетическое разрешение сцинтиллятора до термообработки 14,0%, после термообработки — 12,5%.

В таблице 1 приведены условия проведения оптимальной термообработки согласно предлагаемой формуле изобретения, а также сравнительные данные сцинтилляционных параметров. Здесь же приведены примеры термообработки по способу-прототипу.

В таблице 2 представлены возможности термообработки в запредельных режимах.

Всего на день подачи заявки были проведены лабораторные испытания 30 сцинтилляторов и их заготовок. Из таблицы 1 видно, что для сцинтилляторов $25 \times 10 \times 3$ мм предлагаемый способ позволяет получать

средние значения световых выхода – 17,8% отн. NaI(Te) и энергетического разрешения – 12,9%, в то время как прототип соответственно 16,0% отн. NaI(Te) и 13,3%. Для элементов Ø 40x40 мм также наблюдается большая эффективность предлагаемого решения (световой выход 12,1% отн. NaI(Te) и энергетическое разрешение 14,3% против соответствующих 10,6% отн. NaI(Te) и 15,1% по прототипу).

Получаемые в предлагаемом техническом решении разбросы значений светового выхода – 3,3–4,5% и энергетического разрешения – 2,8–3,9% незначительны и позволяют унифицировать сцинтилляторы (уменьшить разброс сцинтилляционных параметров) независимо от различного исходного качества кристаллического материала.

В предлагаемом техническом решении световой выход улучшается на 26–75%, а энергетическое разрешение на 10–35% по сравнению с исходными величинами.

Предполагаемое техническое решение также обеспечивает повышение точности сцинтилляционных измерений (т.е. уменьшение разбросов сцинтилляционных параметров) в 1,3 и 1,2 раза по сравнению с прототипом и в 7,0 и 2,7 раза по сравнению с исходными образцами для светового выхода и энергетического разрешения соответственно.

Кроме того, в заявляемом способе в 2 раза сокращается время термообработки. Оно составляет 0,5–1 час, а в способе-прототипе 0,5–2 часа. А также исключается операция пропускания через кристаллический материал электрического тока.

Таким образом, по сравнению с прототипом заявляемый способ, несмотря на взятие дополнительных операций вакуумирования и запаивания ампул, остается технологичным и позволяет получать стабильное высокое качество сцинтиллятором BGO.

Таблица 1

Сцинтилляционные параметры сцинтилляторов BGO подвергнутых оптимальной термообработке

№ п/п	Геометрические размеры мм	Условия термообработки			Сцинтилляционные параметры			
		Количество Bi_2O_3 г/м ³	t °C	Время час	Световой выход % отн. NaI(Te)	Энергетическое разрешение %	Исх	Полученные
					Исх	Полученные		
1	25 x 10 x 3	3,3	1000	0,75	11,8	17,5	14,5	13,0
2	"	3,8	1030	0,75	12,6	17,8	15,0	12,7
3	"	4,1	970	1,00	13,3	17,9	14,2	13,0
4	"	4,6	970	1,00	14,1	17,5	14,0	12,5
5	"	5,0	1000	1,00	15,7	18,2	14,2	12,7
6	"	5,0	970	0,50	16,3	18,1	13,7	12,5
7	"	4,3	970	0,65	14,3	17,4	14,8	13,0
8	"	5,0	1020	1,00	15,0	18,0	14	12,9
9	Ø40 x 40	5,3	1030	1,00	6,6	11,0	19,7	14,6
10	"	4,5	1000	0,75	6,5	12,3	19,4	14,5
11	"	3,3	970	0,50	7,5	12,0	18,2	14,2
Средн	25 x 10 x 3				14,1	17,8	14,3	12,9
Разб	Ø40 x 40				6,9	12,1	19,1	14,3
	25 x 10 x 3				32,0	4,5	9,0	3,9

Продолжение табл. 1

№ п/п	Геометрические размеры мм	Условия термообработки			Сцинтилляционные параметры			
		Количество Bi_2O_3 г/м ³	t °C	Время час	Световой выход % отн. NaI(Te)	Энергетическое разрешение %	Исх	Полученные
					Исх	Полученные		
12	Ø40 x 40		980	2	6,5	10,6	19,8	15,1
13	25 x 10 x 3		100	2	12,0	15,5	15,3	12,7
14	"		1011/1	1	12,2	16,1	15,5	13,3
15	"		1000	0,5	13,5	16,4	14,6	13,0
Средн	25 x 10 x 3				12,9	16,0	15,1	13,0
Разб					11,9	7	5,9	4,6
брос %								

Таблица 2

Сцинтилляционные параметры сцинтилляторов ВГО, подвергнутых термообработке в запредельных режимах

№№ п/п	Геометрические размеры, мм	Условия термообработки			Сцинтилляционные параметры			
		Количество Вl ₂ O ₃ , г/м ³	t, °C	Время, час	Световыход, % отн. NaJ (Te)		Энергетическое разрешение, %	
					Исх.	Полученные	Исх.	Полученные
1.	25 x 10 x 3	3,0	1040	0,3	12,5	Сцинтиллятор подплавился	15,3	Не годен
2	— " —	2,5	1030	0,3	12,6	16,4	15,4	13,2
3.	— " —	2,8	950	0,25	13,3	16,5	15,0	13,6
4	— " —	2,8	800	3,0	14,6	16,7	15,3	13,3
5.	— " —	2,0	1000	2,0	13,7	16,7	15,4	13,3
6.	— " —	5,5	900	1,5	14,8	17,0	14,0	13,0
7.	— " —	6,0	1000	1,0	16,3	18,2	13,7	12,5
8.	— " —	7,0	1000	1,0	15,5	18,0	14,0	12,6
9.	— " —	6,0	900	4,0	16,0	18,1	14,1	12,9
10.	— " —	5,5	700	5,0	15,7	16,7	14,3	13,0
11.	Ø 40 x 40	3,0	1040	6,0	6,9	11,9	19,2	15,2
12.	— " —	2,0	900	2,0	7,4	12,4	18,5	14,9
13.	— " —	2,5	950	2,0	6,5	10,5	19,3	15,4
14	Ø 40 x 40	6,0	950	2,0	6,0	11,6	20,0	15,0
15.	— " —	5,5	800	5,0	6,6	10,8	19,2	15,4
Средн.	25 x 10 x 3				14,5	17,1	14,7	13,0
Раз- брос, %	Ø 40 x 40				6,7	11,4	19,2	15,1
	25 x 10 x 3				26,0	10,5	11,6	8,5
	Ø 40 x 40				20,9	14,0	7,8	3,3

6

9942

10

Упорядник	Техред М.Моргентал	Коректор	М. Керецман
-----------	--------------------	----------	-------------

Замовлення 4559	Тираж	Підписне
	Державне патентне відомство України, 254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8	

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101