

Спосіб виготовлення сцинтиляційних детекторів

Винахід відноситься до сцинтиляційної техніки і може бути використаний для виготовлення детекторів іонізуючих випромінювань і, в тому числі, призначених для реєстрації короткопробіжних випромінювань.

Однією з основних проблем при виготовленні рентгенівських детекторів є наявність залишкової вологи на поверхні сцинтилятора із активованого йодиду натрію (NaI:Tl), що не є інертним по відношенню до води і реагує з нею, утворюючи гідроксиди, в наслідок чого утворюється мертвий шар на поверхні кристала, що істотно погіршує сцинтиляційні та експлуатаційні характеристики. Тому вирішення проблеми видалення залишкової вологи і продуктів гідролізу з поверхні сцинтилятора є досить актуальним.

Відомий спосіб термообробки кристалів NaI:Tl [Технологічна інструкція. Технологічний процес отримання монокристалів NaI:Tl. 26.Пе246.ТИ, 1976], що включає нагрів заготовок до 580-600°C, витримку при цій температурі протягом 6 годин, охолодження зі швидкістю 15-20 град./год до 450°C, після зі швидкістю 10 град./год до 200°C, а від 200°C до кімнатної – за вимкненої печі.

В результаті відпалу у зазначених режимах знімаються залишкові пружні напруження, що захищає кристал від спонтанного розтріскування на стадіях виготовлення сцинтиляторів. З відпалених кристалів після виколують заготовки по площинах спайності, отримуючи вхідну для падаючого випромінювання поверхню у вигляді відколу. Поверхневий шар поблизу відколу не містить дефектів, привнесених механічною обробкою (тобто не має спотвореного шару). Він характеризується сталістю сцинтиляційної ефективності, як на глибині декількох мікрометрів, так і міліметрів (див. також [W.C. Kaizer, S.I. Baiker, A.J. MacKay and I.S. Sherman. Response of NaI:Tl to X-rays and Low Energy Gamma Rays. IEEE Trans. Nucl. Sci., 1962, Vol. NS-9, 3, P. 22-27]. Спосіб забезпечує гарну якість виготовлених детекторів, однак потребує використання спеціально вирощених орієнтованих кристалів із досконалою спайністю. Через сувору додаткову вимогу (заготовки повинні мати дзеркальні відколи) вихід придатної продукції виявляється низьким, а при виколування тонких зразків діаметром 40 мм і більше - надзвичайно низьким.

Слід також зазначити, що свіжий відкол зберігає високу сцинтиляційну ефективність тільки в сухій атмосфері. Навіть незначне зволоження вхідної поверхні призводить до незворотного погіршення якості сцинтилятора, а, отже, і характеристик детектора.

Відомий спосіб виготовлення сцинтиляційних детекторів [заявка Японії № 61-33386, G01T 1/20], що включає полірування робочої (вхідної для випромінювання) поверхні сцинтилятора, протирання зазначеної поверхні розчинником (абсолютним спиртом).

Спосіб підходить для заготовок з полірованими поверхнями, що виготовлені механічною обробкою, як плоских, так і криволінійних. У цьому випадку легко забезпечується точність геометричних розмірів. Однак, абсолютний спирт, що використовується, є нестійким і майже миттєво перетворюється в азеотропну суміш з водою. З цієї причини залишкову вологу не вдається прибрати повністю. Крім того, спирт є не тільки розчинником матеріалу, а й одночасно його травником, що помітно і непередбачуване збільшує шорсткість поверхні внаслідок відмінності швидкості розчинення різних кристалографічних граней і дефектних ділянок. Ця обставина призводить до часткового перетворення полірованої поверхні в матову. Зміна морфології поверхні призводить до погіршення світлового виходу і, особливо, енергетичного розділення детектора.

Відомий спосіб виготовлення рентгенівських детекторів [Кудин А.М. Влияние гидратации и дегидратации на состояние поверхности и природа мертвого слоя в кристаллах NaI:Tl // В кн.: Сцинтилляционные материалы. Получение, свойства, применение / под ред. Б.В. Гринева. - Харьков: Институт монокристаллов. -2007.-С.320-354], що включає полірування робочої поверхні сцинтилятора і обробку зазначеної поверхні рідиною, що віднімає вологу, (накшталт, за допомогою кремнійорганічного мономера – гексаметилдісілазана).

Переваги цього способу аналогічні попередньому і, крім того, зазначений гексаметилдісілазан не розчиняє основної речовини сцинтилятора і не змінює морфологію поверхні. Зазвичай світловий вихід полірованої поверхні на 20-25% нижче у порівнянні з дзеркальним відколом. Даний спосіб забезпечує величину світлового виходу на 10-12% вище, ніж у попереднього аналога, але досягти значень світлового виходу, що є характерними для дзеркального відколу, не уявляється можливим, тому що, як і в попередньому аналогу, повністю прибрати вологу не вдається. Тим не менш, цей спосіб виявився найбільш підходящим для виготовлення детекторів з альфа-репером (але не рентгенівських), в яких робочі поверхні сцинтилятора поліруються, а світловий вихід від альфа-частинок повинен бути максимальним для забезпечення високих значень так званого гамма-еквівалента.

Найбільше практичне значення набув спосіб виготовлення рентгенівських детекторів [а.с. СССР № 1154383, С 30 В 33/00 29/12], що включає полірування робочої поверхні сцинтилятора, розміщення його в контейнері, їх нагрівання до температури 80-90°C і витримку при вказаній температурі протягом 4-5 годин.

При термічному нагріванні сцинтиляторів NaI:Tl в замкнутому об'ємі (кристал є упакованим у герметичний контейнер) прискорюються хімічні реакції за участю адсорбованої води, в наслідок яких на початку відбувається гідроліз, потім на поверхні замість NaOH утворюється гідрокарбонат натрію – NaHCO₃. Сцинтиляційні властивості отриманої безводної поверхні часто не відрізняються від такої у вигляді відколу, однак, не завжди. В результаті частину упакованих сцинтиляторів доводиться заново розпаковувати, що є надзвичайно витратною операцією. Ще один недолік цього способу – необхідність в тривалому процесі термічного відпалу. Крім того, нагрівання та охолодження детекторів слід проводити ретельно контролюючи їх швидкість (2 град/хв) щоб уникнути розтріскування кристала і розм'якшення клейових з'єднань корпусу. Тривалість відпалу, очевидно, пов'язана з повільним перебігом гідролізу при вказаній температурі і низьким вмістом вуглекислого газу в сухому повітрі, що заповнює контейнер.

Відомий спосіб виготовлення сцинтиляційних детекторів [а.с. СССР № 1457605, G01T 1/202], що включає полірування робочої поверхні сцинтилятора (NaI:Tl), отримання дифузно-відбиваючого шару на поверхні сцинтилятора шляхом розчинення поверхневого шару сцинтилятора водою (переводячи його з монокристалічного стану в полікристалічний), його подальшу сушку в зневодненому боксі і упаковку отриманого сцинтилятора в герметичний контейнер.

Покриття поверхні сцинтилятора водної плівкою призводить до деструкції тонкого поверхневого шару і утворення дрібнодисперсного полікристалічного відбиваючого шару, який жорстко пов'язаний з поверхнею сцинтилятора. Однак вода не тільки розчиняє основну речовину, але і взаємодіє з нею, утворюючи гідроксиди, що різко знижують характеристики відбиваючого покриття, а, отже, і сцинтиляційні характеристики детектора.

Відомий спосіб виготовлення сцинтиляційних детекторів [пат. України № 34650А, G01T 1/202], що включає полірування робочої поверхні сцинтилятора (NaI:Tl), отримання дифузно відбиваючого шару на його поверхні, шляхом розчинення поверхневого шару сцинтилятора водою, його подальшу витримку в атмосфері вуглекислого газу, упаковку отриманого сцинтилятора в герметичний контейнер.

Вуглекислий газ в процесі сушіння сцинтилятора після отримання відбиваючого шару

навіть при кімнатній температурі і нормальному тиску взаємодіє з гідроксидами, переводячи їх в карбонати. При цьому вуглекислий газ не взаємодіє з матеріалом сцинтилятора. Карбонати основної речовини NaHCO_3 і, можливо, активатора Tl_2CO_3 , що з'являються в поверхневій плівці, мають коефіцієнт відбиття навіть більший, ніж в основного матеріалу сцинтилятора. В результаті отриманий відбивач збільшує світловий вихід і покращує сцинтиляційні характеристики детектора.

На відміну від аналогів, цей спосіб придатний для реєстрації рентгенівських квантів починаючи з енергії 60 кеВ і вище, коли глибина проникнення випромінювання багато більше товщини відбивача і не придатний для енергії 5,9 кеВ, коли більша частина квантів поглинається у відбивачі, внаслідок чого знижується ефективність реєстрації. Ще один недолік пов'язаний з повільним процесом взаємодії NaOH з CO_2 як виявилось, властивості відбивача поступово (протягом декількох днів) поліпшуються і після контейнеризації чутливого елемента завдяки наявності вуглекислого газу в корпусі. З цієї причини виготовлені детектори атестуються, як мінімум, двічі, оскільки в перші дні зберігання, а часом і при експлуатації, спектрометричні характеристики детекторів нестабільні.

В якості прототипу нами обраний останній з аналогів.

В основу цього винаходу поставлена розробка способу виготовлення сцинтиляційного детектора, який забезпечив би високий вихід придатної для використання продукції незалежно від діаметра і товщини сцинтиляційного елемента і незалежно від структурної досконалості вирощених кристалів. Пропонований спосіб повинен забезпечувати високий світловий вихід і енергетичне розділення рентгенівських детекторів, порівнянне з їх значеннями для дзеркального відколу, за рахунок повного звільнення поверхні детектора від залишків води і гідроксиду.

Вирішення цієї задачі забезпечується тим, що в способі виготовлення сцинтиляційних детекторів, що включає полірування робочої поверхні сцинтилятора, витримку сцинтиляційного елемента в атмосфері вуглекислого газу і упаковку отриманого сцинтилятора в герметичний контейнер, **згідно винаходу**, витримку в атмосфері вуглекислого газу здійснюють одночасно з обробкою робочої поверхні УФ- світлом протягом 4-6 хв.

Витримка чутливого елемента у атмосфері вуглекислого газу дозволяє повністю перетворити NaOH (але не залишкову вологу) у безпечне хімічне з'єднання NaHCO_3 . Використання УФ світла забезпечує вказане перетворення у реальному часі за декілька хвилин а також стимулює хімічну реакцію за участю залишкової вологи, яка не реагує з вуглекислим газом напряду. Реалізація винаходу дозволяє відновити мертвий шар поблизу полірованої поверхні кристалів за рахунок повного видалення залишкової вологи і продуктів гідролізу з поверхні кристалів. Відновлення мертвого шару забезпечує поліпшення сцинтиляційних характеристик детекторів з полірованою поверхнею до значень, що є характерними для поверхні у вигляді дзеркального відколу. Завдяки використанню полірованої поверхні знімаються обмеження на застосування механічної обробки заготовок і, тому, на розміри робочої поверхні чутливого елемента. З'являється можливість виготовлення рентгенівських детекторів і екранів великої площі. Істотно зростає вихід придатної продукції, оскільки вихід продукції не залежить від розмірів детекторів і структурної досконалості кристалів. Спосіб також знімає обмеження на форму робочої поверхні (плоска, сферична, циліндрична), що важливо при виготовленні детекторів нестандартної геометрії, для яких операція сколювання принципово неприйнятна.

Як показали експерименти, час впливу УФ- випромінювання є досить критичним, тому що опромінення часом менше 4 хвилин для повного перетворення залишкової вологи в продукти реакції ще не достатньо, тоді як вплив більше 6 хв. призводить до утворення в поверхневих шарах сцинтилятора центрів забарвлення, що, в свою чергу, погіршує сцинтиляційні характеристики детекторів.

У таблиці наведені сцинтиляційні характеристики детекторів, виготовлених відповідно з запропонованим способом і аналогами. Значення світлового виходу дані у відсотках щодо еталона, в якості якого був використаний або кристал з колотою поверхнею (реєстрація рентгенівського випромінювання), або робоча поверхня була оброблена гексаметилдісілозаном (альфа-детектори).

Вимірювання сцинтиляційних характеристик здійснювали відповідно до ГОСТ 17038.7-79 на стандартному спектрометрі, оснащеному 4096-канальним аналізатором СУГАН і ФЕУ R1306 фірми Hamamatsu. Сцинтиляції збуджувалися рентгенівськими квантами з енергією 5,9 кеВ від джерела ^{55}Fe . Використаний час формування сигналу становив 1,2 мкс.

Запропонований спосіб реалізують наступним чином.

Приклад 1 (рентгенівські детектори діаметром 20 мм)

З полікристалічних злитків NaI:TI, що не мають площини спайності, на токарному верстаті вирізають заготовки діаметром 20 і висотою 1,5 мм, полірують їх на суміші спиртів в сухій атмосфері при залишковій вологості менше 4%. Відполіровані чутливі елементи поміщають в контейнер, не закриваючи кришкою, і поміщають їх у відсік з вуглекислим газом. Верхню поверхню (вхідну для випромінювання) кристалів опромінюють ультрафіолетовим світлом за допомогою люмінесцентної лампи А-FT0403 8w/08 (фірми Electrum) протягом 4 хв. Потім контейнер накривають берилієвою кришкою, але не герметизують корпус. За допомогою спектрометра вимірюють світловий вихід і енергетичне розділення сцинтилятора і кришку герметично приклеюють до корпусу.

Приклад 2 (діаметр 30 мм, рентген)

З полікристалічних злитків NaI: TI, що не мають площини спайності, на токарному верстаті вирізають заготовки діаметром 30 і висотою 2 мм, полірують їх на суміші спиртів в сухій атмосфері при залишковій вологості менше 4%. Відполіровані чутливі елементи поміщають в контейнер, не закриваючи кришкою, і поміщають їх у відсік з вуглекислим газом. Верхню поверхню (вхідну для випромінювання) кристалів опромінюють ультрафіолетовим світлом за допомогою люмінесцентної лампи А-FT0403 8w/08 (фірми Electrum) протягом 5 хв. Потім контейнер накривають берилієвої кришкою, але не герметизують корпус. За допомогою спектрометра вимірюють світловий вихід і енергетичне дозвіл сцинтилятора і кришку герметично приклеюють до корпусу.

Приклад 3 (діаметр 40 мм, альфа-детектори)

З полікристалічних злитків NaI: TI, що не мають площини спайності, на токарному верстаті вирізають заготовки діаметром 40 і висотою 10 мм, полірують їх на суміші спиртів в сухій атмосфері при залишковій вологості менше 4%. Відполіровані чутливі елементи поміщають в контейнер з боковим відбивачем, не закриваючи кришкою, і поміщають їх у відсік з вуглекислим газом. Верхній торець (вхідну для випромінювання поверхню) кристалів опромінюють ультрафіолетовим світлом за допомогою люмінесцентної лампи А-FT0403 8w/08 (фірми Electrum) протягом 6 хв. Потім на верхній торець поміщають фторопластовий коліматор альфа-часток з вмонтованим в нього джерелом ^{239}Pu (енергія частинок 5,15 МеВ) і кришкою, але не герметизують корпус. За допомогою спектрометра вимірюють світловий вихід і енергетичне розділення сцинтилятора з джерелом тільки альфа-частинок, потім також одночасно ще й з джерелом гамма-квантів ^{137}Cs (енергія 662 кеВ). За отриманими даними розраховують гамма-еквівалент, тобто положення піка повного поглинання альфа частинок в енергетичній шкалі гамма-квантів. Виготовляють детектор з альфа-репером, герметизуючи корпус.

Як впливає з даних таблиці, при реалізації заявленого способу, позитивний ефект досягається для двох типів детекторів короткопробіжного випромінювання, як для детекторів м'якого рентгенівського випромінювання, так і для альфа-частинок. Виготовлені детектори відповідають прийнятним вимогам за значеннями світлового виходу і перевершують навіть еталони по головному параметру – енергетичному розділенню. Видно також, що позитивний ефект досягається тільки в межах заявленого інтервалу часу УФ- світлової обробки.

Таблиця

Спосіб виготовлення	Суть	Розмір, мм	Сцинтиляційні характеристики	
			L , % не менше 90	R , % не більше 45
Детектори рентгенівського випромінювання				
[1]	дзеркальний відкол	20×1,5	100	41-43
[3]	ГМДС	20×1,5	89	43-47
[4]	віджигання	20×1,5	100	40-43
Приклад 1	УФ-опром.	2 0×1,5		
	2 хв.		71	55
	3 хв.		88	49
	4 хв.		100	43
	5 хв.		100	38
	6 хв.		102	40
	7 хв.		91	47
Приклад 2	8 хв.		87	51
	4 хв.	30×2	103	40
6 хв.	99		38	
Детектори альфа-часток				
			Сцинтиляційні характеристики	
			Гамма-еквівалент, МеВ (найкращі відомі показники – 3,9)	R , % не більше 4,0
[3]	ГМДС	4 0×10	3,9	3,8
Приклад 3	УФ, 5 хв.	4 0×10	3,9	3,5
	УФ, 6 хв.	4 0×10	3,9	3,6

Таким чином, запропонований спосіб забезпечує відновлення мертвого шару полірованої поверхні кристалів, завдяки чому знімаються обмеження на застосування механічної обробки заготовок, розміри робочої поверхні чутливого елемента і форму поверхні (плоска, сферична, циліндрична). Істотно зростає вихід придатної для використання продукції, оскільки вихід продукції не залежить від розмірів детекторів і структурної досконалості кристалів.

Заявник

Зам. директора Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України

Ю.В. Малюкін

Шкоропатенко А.В., Кудін К.О., Зосім Д.І., Семиноженко В.П., Кудін О.М.