

**RU**

(11)

2 138 585

(13)

C1

(51) МПК

[C30B 29/12 \(1995.01\)](#)[C30B 11/00 \(1995.01\)](#)[C30B 15/00 \(1995.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 19.09.2011)
Пошлина: учтена за 5 год с 12.02.2001 по 11.02.2002

(21)(22) Заявка: [97102064/12](#), 11.02.1997(30) Конвенционный приоритет;
14.05.1996 UA 96051870

(45) Опубликовано: 27.09.1999

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 1362088 C1, 1994. SU 108078 A, 1957. SU 823475 A, 1981. SU 1619755 A1, 1989. DE 4443001 A1, 1995.

Адрес для переписки:

310001, Харьков, пр.Ленина 60, Институт монокристаллов, патентный отдел

(71) Заявитель(и):

СП "Амкрис-Эйч, Лтд." (UA)

(72) Автор(ы):

Виноград Эдуард Львович (UA),
Горилецкий Валентин Иванович (UA),
Ковалева Людмила Васильевна (UA),
Корсунова Софья Петровна (UA),
Кудин Александр Михайлович (UA),
Митичкин Анатолий Иванович (UA),
Иванова Александра Николаевна (UA),
Проценко Владимир Григорьевич (UA),
Шахова Клавдия Викторовна (UA),
Шпилинская Лариса Николаевна (UA)

(73) Патентообладатель(и):

СП "Амкрис-Эйч, Лтд." (UA)

(54) СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЙОДИДА ЦЕЗИЯ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Использование: производство сцинтилляторов. Получен сцинтилляционный материал на основе иодида цезия, обладающий низким послесвечением и высокой радиационной прочностью, а также разработан технологический способ его получения. Сцинтилляционный материал на основе иодида цезия, активированного таллием, в качестве дополнительной примеси содержит $Me_x(CO_3)_y$, где Me - катионная примесь, $1 < X \leq 2$, $1 \leq Y < 5$.

Указанный материал в спектре поглощения имеет полосу валентных колебаний связанного катионной примесью CO_3^{2-} - иона в области 7 мкм, при этом коэффициент поглощения

последней составляет $1,4 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Способ получения данного сцинтилляционного материала включает плавление сырья иодида цезия, добавление активирующей примеси иодида таллия и последующую кристаллизацию. Согласно способу в исходное сырье и/или расплав вводят карбонат цезия в количестве $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$ и соль натрия в количестве $3 \cdot 10^{-4} - 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$ Na. Способ позволяет выращивать кристаллы диаметром более 300 мм с высокой однородностью и радиационной прочностью. 2 с. и 1 з.п.ф.-лы, 1 табл.

Изобретение относится к области выращивания активированных монокристаллов и может быть использовано при производстве сцинтилляторов, применяемых в приборостроении для ядерных, космических, геофизических исследований, для медицинской и промышленной компьютерной томографии.

Применение сцинтилляторов в высокоэнергетических полях ионизирующего излучения и в аппаратуре с временным разрешением предъявляет повышенные требования к монокристаллу по радиационной прочности и послесвечению в миллисекундном диапазоне. Особенно это актуально для сцинтиллятора йодида цезия, активированного таллием (CsI-Tl, к которому вырос интерес в связи с широким применением фотодиодов в качестве приемников света сцинтилляций, так как CsI-Tl обладает длинноволновым излучением ($\lambda = 550 \text{ нм}$) и, следовательно, высоким коэффициентом спектрального согласования с фотодиодами.

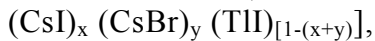
Последние годы широкое развитие получили гамма-спектрометры, электромагнитные калориметры на основе крупногабаритных сборок из детекторов-модулей в виде призм и усеченных пирамид высотой от 250 до 500 мм. Одним из основных требований, предъявляемых к ним, наряду с высокими сцинтилляционными параметрами, является однородность характеристик по высоте детектора. Для этого необходимы крупногабаритные сцинтилляционные кристаллы с однородным радиальным и осевым распределением активатора, обладающие высокой радиационной прочностью. Кроме того, крупногабаритные сцинтилляционные кристаллы с однородным распределением активатора и низким послесвечением представляют большой интерес для детектирующих систем, требующих большого числа (тысячи штук) малогабаритных сцинтилляторов, обладающих идентичными параметрами. В частности, такая задача ставится в компьютерной томографии. Известен сцинтилляционный материал (патент США N 4341654) на основе кристалла йодида щелочного металла, активированного оптимальным количеством эффективной сцинтиллирующей добавки и имеющего от 5 до 1000 ppm (к весу расплава) каждого из сложных компонентов поглотителя, состоящего из окислов бора в качестве одного компонента и нерастворимого, но активного диоксида кремния в качестве другого компонента.

Способ получения данного материала включает плавление шихты, содержащей йодид цезия, введение активирующей примеси - йодида таллия или натрия, а также дополнительное введение в нее оксида бора и диоксида кремния, каждого в количестве 5-1000 ppm по весу, перегрев расплава в течение времени, необходимого для того, чтобы провзаимодействовали оксиды со следами примесей в расплаве, с последующей кристаллизацией и охлаждением до комнатной температуры. Авторы указывают, что сцинтилляционные материалы можно получить как методом Стокбаргера, так и методом Киропулоса.

Таким способом были получены сцинтилляционные материалы: йодид натрия, активированный таллием (NaI-Tl), и йодид цезия, активированный натрием (CsI-Na), не имеющие окраски, не чувствительные к облучению лампой с $\lambda = 360 \text{ нм}$ в течение одной минуты и не обладающие заметным послесвечением. Однако данные о получении этим способом кристаллов CsI-Tl в описании способа отсутствуют.

К недостаткам указанного способа следует отнести выпадение продуктов взаимодействия поглотителя с расплавом в виде хлопьев. Особенно это опасно при выращивании крупногабаритных кристаллов, так как масса поглотителя будет значительной. Авторы утверждают, что хлопья оттесняются в периферийные участки слитка. Однако остается вероятность попадания их в объем кристалла. В частности, при выращивании кристаллов методом вытягивания из расплава на затравку (метод Киропулоса и его модификации) хлопья могут всплывать на поверхность расплава в область фронта кристаллизации и захватываться растущим кристаллом.

Известен сцинтилляционный материал (а.с. СССР N 1362088) на основе йодида цезия, активированного таллием, и дополнительно содержащий примесь в виде бромистого цезия и имеющий состав, соответствующий формуле:



где $0,947 < X < 0,948$,

$0,049 < Y < 0,050$

Способ получения данного сцинтилляционного материала включает плавление шихты, содержащей йодид цезия, добавку активирующего йодида таллия, графита в качестве раскислителя, а также дополнительное введение бромистого цезия в количестве 5 мас.% и таллия в количестве 0,6-1,0 мас.% и последующую направленную кристаллизацию при остаточном давлении в ампуле не более 5 мм рт.ст.

Действительно, кристаллы, полученные этим способом, обладают высокой прозрачностью к собственному излучению ($0,005 \text{ см}^{-1}$ для $\lambda = 560 \text{ нм}$), коротким временем затухания ($\tau = 0,45 \text{ мкс}$) и малой инерционностью, однако сцинтилляционные параметры и послесвечение кристаллов, полученных данным способом, авторами не приведены. Недостатком указанного способа является технологическая сложность и возможность применения только в методах Бриджмена-Стокбаргера, в которых графит всплывает в верхнюю часть ампулы, а кристаллизация расплава начинается в нижней - конусной части ампулы. В методах вытягивания кристалла из расплава на затравку кристаллизация осуществляется из поверхностного слоя расплава, наличие в котором каких-либо взвешенных частиц недопустимо.

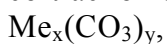
Ввиду отсутствия данных по радиационной прочности и послесвечению кристаллов, полученных данным способом, сопоставление проводили с уровнем качества кристаллов ведущих зарубежных фирм мира.

Исследование радиационного повреждения кристаллов CsI-Tl фирм "Quartz et Silice" (Франция) и "Nogiba" (Япония) показало, что кристаллы фирмы "Nogiba" обладают достаточно низкой радиационной прочностью при дозах $1 \cdot 10^3$ рад падение светового выхода ($_C/C$) для них составляет 65%. Кристаллы фирмы "Quartz et Silice" более радиационно прочные, для них $_C/C$ при дозах $1 \cdot 10^3$ рад составляет 15-18%, но при дозах $1 \cdot 10^4$ рад падение светового выхода достигает 30% для крупногабаритных изделий и менее 10% при дозах $1 \cdot 10^5$ рад для детекторов малых размеров. (D.G. Hitlin, G. Eigen "Radiation hardness studies of CsI crystals", proceedings of the "Crystal 2000" international workshop, "Heavy scintillators for scientific and industrial applications" edited by F. DC Notaristefani et al, "Frontieres", France, 1993, С. 58, p. 467-478).

Послесвечение выпускаемых ведущими фирмами кристаллов CsI-Tl составляет через 3 мс от 0,5 до 5,0% (См., например, Каталог "Radiation detectors" фирмы "Quartz et Silice", Франция, 1990 год).

В основу изобретения поставлена задача разработки сцинтилляционного материала на основе кристаллов CsI-Tl, обладающего низким послесвечением, высокой радиационной прочностью, а также технологичностью способа его получения, позволяющего выращивать крупногабаритные кристаллы как методами Бриджмена-Стокбаргера, так и путем вытягивания из расплава на затравку. Последний, в случае подпитки расплавом (шихтой) заданного состава, кроме высоких сцинтилляционных параметров обеспечивает однородное осевое и радиальное распределение активатора.

Решение поставленной задачи обеспечивается тем, что сцинтилляционный материал на основе йодида цезия, активированного таллием, и содержащий дополнительную примесь, согласно изобретению, в качестве дополнительной примеси содержит



где Me - катионная примесь,

$1 < X < 2$,

$1 < Y < 5$.

При этом сцинтилляционный материал в спектре поглощения имеет полосу валентных колебаний связанного катионной примесью CO_3^{-2} -иона в области 7 мкм и полосу деформационных колебаний около 11,4 мкм, коэффициент поглощения последней составляет от $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

Решение поставленной задачи обеспечивается также и тем, что в способе получения сцинтилляционного материала на основе йодида цезия, включающем плавление сырья йодида цезия, добавление активирующей примеси йодида таллия и последующую кристаллизацию, согласно изобретению, в исходное сырье и/или расплав вводят карбонат цезия в количестве $3 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ мас.% и соль натрия в количестве $3 \cdot 10^{-4}$ - $7,5 \cdot 10^{-3}$ мас.% Na.

Исследование причин, обуславливающих послесвечение в миллисекундном диапазоне для кристаллов CsI-Tl, показало, что оно связано с разрушением центров окраски в области температур 210-215 К, образование которых, как известно, стимулируется наличием в кристалле центров захвата носителей заряда - гетеровалентных катионных примесей и компенсирующих их заряд катионных вакансий.

Исследования показали, что наличие карбонат-ионов в расплаве способствует образованию устойчивых соединений гетеровалентных катионов с карбонат-ионами, не участвующих в захвате носителей заряда, а также перекисных соединений цезия, препятствующих образованию устойчивых центров окраски в видимой области спектра. В результате этого исчезают центры захвата в области температур 210-215 К, ответственные за послесвечение в миллисекундном диапазоне, и повышается радиационная прочность кристаллов. Избыток карбонат-ионов связывается вводимой добавкой солей натрия.

Экспериментально установлены граничные значения концентраций карбоната цезия и солей натрия, обеспечивающие миллисекундное послесвечение кристаллов CsI-Tl в пределах 0,03-0,50% через 5 мс после облучения и их радиационную прочность (см. таблицу). Изменение светового выхода детекторов $\phi 25 \cdot 20$ мм не превышало 10% после гамма-облучения дозой 10^5 рад. Недостаточное количество карбоната цезия и солей натрия приводит как к значительному увеличению послесвечения до 0.36-0.77%, так и ухудшению радиационной прочности, при этом C/C составляет от 33 до 48%. Избыточное количество как солей натрия, так и карбоната цезия приводит к появлению в кристалле мутных областей.

Выбранные значения концентраций вводимых примесей обеспечивают необходимый диапазон коэффициентов поглощения полосы в области 11.4 мкм. При значениях $5.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} < K < 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$

величина послесвечения составляет от 0.05 до 0.10%, при

$1.4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1} < K < 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$

величина послесвечения увеличивается до 0.5% при сохранении радиационной прочности.

Примеры

1. Для выращивания кристаллов диаметром 300 мм берут 250 кг йодида цезия квалификации ОСЧ, сушат при 150°C , смешивают с 5,0 г карбоната цезия ($2 \cdot 10^{-3}$ мас. %). Часть сырья (порядка 50 кг) загружают в тигель, оставшуюся часть помещают в питатель. Закрепляют затравку, печь герметизируют и вакуумируют. При непрерывной откачке повышают температуру в печи до 600°C и сушат сырье в течение 24 часов. Заполняют камеру инертным газом, после чего проводят затравливание и разрачивание кристалла до заданного диаметра. Добавляют в шихту 125 г йодида натрия ($7,7 \cdot 10^{-3}$ мас.% Na) и 1250 г йодида таллия ($5 \cdot 10^{-1}$ мас. %) и проводят автоматизированное выращивание кристалла до необходимой высоты с подпиткой расплавом (шихтой) заданного состава.

2. Для выращивания кристалла диаметром 100 мм берут 5 кг йодида цезия, сушат при 150°C , смешивают с 40 мг карбоната цезия ($8 \cdot 10^{-4}$ мас.%), засыпают в кварцевую ампулу с коническим дном. Ампулу помещают в ростовую печь типа Стокбаргера и вакуумируют. При непрерывной откачке повышают температуру в верхней камере печи до 550°C , сушат сырье в течение 12 часов, затем повышают температуру до 650°C . После расплавления сырья откачку расплава прекращают, не нарушая вакуума, в расплав вводят 0,3 г бромида натрия ($1,3 \cdot 10^{-3}$ мас.% Na) и 15 г йодида таллия ($3 \cdot 10^{-1}$ мас.%), ампулу герметизируют. Выдерживают расплав в течение 6 часов для полной гомогенизации и включают механизм вертикального перемещения ампулы через градиентную зону в нижнюю камеру со скоростью 2 мм/час до полной кристаллизации слитка.

3. Для выращивания кристалла берут 5 кг йодида цезия, сушат при 150°C , смешивают с 50 мг карбоната цезия ($1 \cdot 10^{-3}$ мас.%) и 205 мг йодида натрия ($6,2 \cdot 10^{-4}$ мас.% Na), засыпают в кварцевую ампулу, помещают в ростовую печь и вакуумируют. Далее см. пример 2.

Таковыми же способами при заявляемых значениях технических параметров получены радиационно прочные кристаллы йодида цезия, активированные таллием, с послесвечением от 0,03 до 0,5% через 5 мс после воздействия рентгеновского импульса длительностью 10 мс (см. таблицу).

Для более детального исследования полученных кристаллов осуществляли контроль сцинтилляционных параметров и спектрального состава радиolumинесценции образцов, вырезанных из различных частей монокристалла. Световой выход, собственное разрешение детекторов $\phi 25 \cdot 20$ мм в стандартной упаковке и спектральный состав радиolumинесценции образцов $\phi 30 \cdot 5$ мм измеряли по стандартной методике.

Интенсивность послесвечения контролировали через 5 мс после воздействия рентгеновского импульса длительностью 10 мс. Мерой оценки радиационной прочности служило изменение светового выхода С/С после воздействия гамма-излучения от кобальтовой пушки дозой 10^5 рад для детекторов $\phi 25 \cdot 20$ мм.

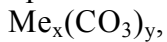
Как видно из таблицы, полученные кристаллы обладают низкой интенсивностью послесвечения (0,03 - 0,5%) и высокой радиационной прочностью. Кроме того, спектральный состав полученных монокристаллов при выбранных концентрациях примесей не изменился.

Для кристаллов диаметром 300 мм, полученных методом вытягивания на затравку, проведен анализ радиального и осевого распределения активатора - таллия и установлено, что разброс концентраций не превышал 10%, что особенно важно при изготовлении длинномерных призм и пирамид (H = 300 мм), применяемых в современных калориметрах.

Таким образом предложенный способ позволяет выращивать сцинтилляционные кристаллы диаметром более 300 мм, обладающие радиационной прочностью, а также низким послесвечением в миллисекундном диапазоне. При этом указанные монокристаллы обладают не только высокими сцинтилляционными параметрами, но и однородностью свойств по кристаллу не хуже 10%.

Формула изобретения

1. Сцинтилляционный материал на основе йодида цезия, активированного таллием, и содержащий дополнительную примесь, отличающийся тем, что в качестве дополнительной примеси он содержит



где Me - катионная примесь,

$$1 < X \leq 2,$$

$$1 \leq Y < 5.$$

2. Сцинтилляционный материал на основе йодида цезия по п.1, отличающийся тем, что в спектре поглощения он имеет полосу валентных колебаний связанного катионной примесью CO_3^{2-} -иона в области 7 мкм и полосу деформационных колебаний около 11,4 мкм, при этом коэффициент поглощения последней составляет $1,4 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$.

3. Способ получения сцинтилляционного материала на основе йодида цезия, включающий плавление сырья йодида цезия, добавление активирующей примеси йодида таллия и последующую кристаллизацию, отличающийся тем, что в исходное сырье и/или расплав вводят карбонат цезия в количестве $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$ и соль натрия в количестве $3 \cdot 10^{-4} - 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ мас.}\%$ Na.