



УКРАЇНА

(19) UA (11) 12384 (13) A

(51) C 04 B 35/00; C 30 B 28/02; C 09 K 1/06

ДЕРЖАВНЕ  
ПАТЕНТНЕ  
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДБез проведення експертизи по суті  
на підставі Постанови Верховної Ради України  
№ 3769-XII від 23 XII. 1993 р.Публікується  
в редакції заявника

(54) СЦИНТИЛЯЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ФТОРИДУ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНОГО МЕТАЛУ ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

1

(21) 94107339

(22) 24.10.94

(24) 02.12.93

(46) 28.02.97. Бюл. № 1

(47) 02.12.96

(56) 1. Викторов Л.В. и др. Неорганические сцинтилляционные материалы. - Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1991, т. 27, № 10, с. 2005-2029 (прототип материала).

2. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л., Химия, 1983, с. 390 (прототип способа).

(72) Зверев Микола Данилович, Малко Юрій Борисович, Черніков Вячеслав Васильович

(73) Науково-дослідне відділення лужногалогідних кристалів з дослідним виробництвом НГК "Інститут монокристалів" НАН України (UA)

2

(57) 1. Сцинтилляционный материал на основе фторида щелочноземельного металла, содержащий активатор, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что основой служит фторид магния, а активатором - ионы хрома в количестве 0,07-0,3 мас. %.

2. Способ получения сцинтилляционного материала на основе фторида щелочноземельного металла, включающий введение активатора в основу, получение заготовки, выдержку ее до остывания и последующую механическую обработку, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что процесс осуществляют путем горячего прессования на воздухе смеси порошка фторида магния и бихромата калия с массовым отношением 1000:(2-9) до формирования светопрозрачного поликристаллического твердого тела.

Предполагаемое изобретение относится к сцинтилляторам для детектирования ионизирующих излучений в тех случаях, когда фотоприемники (преимущественно фотодиоды в медицинских томографах, индивидуальных дозиметрах и др.) имеют максимумы спектральной чувствительности в области длин волн видимого диапазона  $\lambda \geq 565$  нм. В указанных случаях сцинтилляторы должны высвечивать с максимумами интенсивности также в области длин волн видимого диапазона  $\lambda \geq 565$  нм.

Известны 14 сцинтилляционных материалов, высвечивающих с максимумами интенсивности в области длин волн видимого диапазона  $\lambda \geq 565$  нм. Первым из них был создан монокристаллический йодид цезия, легированный ионами таллия (поз. 1 табл. 1). Сцинтилляторы из этого материала используются в настоящее время в детекторах медицинских томографов. Однако этот материал обладает низкой механической прочностью и сравнительно высокой водорастворимостью, процесс его получения требует применения или кварцевых ампул

(19) UA (11) 12384 (13) A

одноразового действия, или дорогостоящих платиновых тиглей, подверженных износу по причине коррозии в расплаве иодида цезия: при проведении процесса приходится иметь дело с особо опасным для человеческого организма и окружающей среды иодидом таллия, и др.

Эти и другие недостатки монокристаллического CsJ:Ti побудили поиск других сцинтилляционных материалов, высвечивающих с максимумами интенсивности в области длин волн видимого диапазона  $\lambda \geq 565$  нм. К настоящему времени такие материалы созданы на основе семи веществ из группы сложных оксидов металлов (поз. 2-8, табл. 1), четырех веществ из группы халькогенидов металлов (поз. 9-12, табл. 1) и на основе двух веществ из группы фторидов металлов (поз. 13 и 14, табл. 1).

Получение сцинтилляционных материалов на основе указанных оксидов, халькогенидов и фторидов металлов характеризуется высокой энерго- и материалоемкостью процессов, многочасовой (до нескольких десятков суток) длительностью, высокой трудоемкостью и низкой производительностью, так как формирование этих материалов необходимо проводить в условиях изоляции от атмосферного воздуха при температурах не ниже 1300 К, а в большинстве случаев - не ниже 2000 К (табл. 1). Трудности усугубляются острым дефицитом и высокой стоимостью допирующих реагентов - солей редкоземельных элементов (поз. 3-8, 12 и 14 табл. 1) и теллура (поз. 9-11, табл. 1). Кроме того, сцинтилляционные характеристики материалов поз. 2-14 табл. 1 очень нестабильны из-за невозможности обеспечить идентичность условий формирования материала с требуемыми структурными, химическими и физико-химическими параметрами, что особенно сильно сказывается на качестве получаемых монокристаллов. Не решены вопросы полного обеспечения безопасных условий труда и охраны окружающей среды. По причине имеющихся недостатков сцинтилляционные материалы поз. 2-14 табл. 1 не нашли практического применения ни в медицинской томографии, ни в индивидуальной дозиметрии. Поэтому представляется актуальным создание новых сцинтилляционных материалов, высвечивающих с максимумами интенсивности в области длин волн видимого диапазона  $\lambda \geq 565$  нм.

Заявляемый материал наиболее близок по химической природе к материалу поз. 14 табл. 1 ( $\text{SrF}_2:\text{Sm}$ ), поэтому последний выбран в качестве прототипа.

Прототип представляет собой монокристаллический фторид стронция  $\text{SrF}_2$ , легированный ионами самария. Процесс получения данного материала включает нагревание до температуры плавления  $\sim 1750$  К исходного фторида стронция с добавкой фторида самария  $\text{SmF}_3$  в изолированном от атмосферного воздуха платиновом тигле, выдержку расплава до его гомогенизации, затем медленное охлаждение по программе, обеспечивающей формирование монокристаллической структуры материала. Длительность технологического цикла составляет здесь не менее 300 часов; полученный кристалл характеризуется высокой неоднородностью сцинтилляционных свойств из-за неравномерного распределения ионов самария, в результате чего выход материала с требуемыми параметрами не превышает 10%; быстро изнашивается ростовое оборудование, в т.ч. платиновый тигель, так как расплав фторида стронция и фторсодержащие пары обладают очень высокой реакционной способностью; по причине внутренних термонапряжений кристаллы часто оказываются с трещинами. Поэтому, несмотря на функциональную пригодность монокристаллов  $\text{SrF}_2:\text{Sm}$  для изготовления сцинтилляционных элементов детекторов ионизирующих излучений с фотодиодами в качестве фотоприемников, материал - прототип не имеет практического применения, равно как все материалы поз. 2-14 табл. 1.

Задачей заявляемого технического решения было создание на основе фторида металла такого сцинтилляционного материала, который высвечивал бы с максимумом интенсивности в диапазоне длин волн видимого диапазона 565-615 нм, был бы функционально пригоден для использования в тех детекторах, в которых фотоприемники имеют максимумы спектральной чувствительности в указанном диапазоне длин волн, а процесс его получения был бы менее энерго-, трудо- и материалоемким и более производительным.

Поставленная задача решается тем, что основой материала является фторид магния  $\text{MgF}_2$ , легированный ионами хрома с содержанием 0,07-0,3% мас, а также тем, что способ получения сцинтилляционного материала на основе фторида щелочноземельного металла, включающий введение активатора в основу, получение заготовки, выдержку ее до остывания и последующую механическую обработку, согласно изобретению, процесс осуществляют путем горячего прессования на воздухе смеси порошка фторида магния и бихромата калия с массо-

вым отношением 1000:(2-9) до формирования светопрозрачного поликристаллического твердого тела.

Для выяснения природы сцинтилляционного высвечивания заявляемого материала и механизмов его образования необходимо провести специальные эксперименты и расчеты. На данном этапе следует полагать, что в заявляемом материале возникновение сцинтилляций с максимумом интенсивности на длине волны 590 нм связано с наличием ионов хрома в кристаллической решетке фторида магния. (Как известно, легированный фторид магния не обладает сцинтилляционными свойствами, а в материале - прототипе возникновение сцинтилляций с максимумом интенсивности на длине волны 615 нм связано с наличием ионов самария в кристаллической решетке фторида стронция). Очевидно, ионы хрома оказываются в решетке  $MgF_2$  в результате того, что при заявляемых условиях получения материала происходит термическое разложение бихромата калия с одновременной термоактивируемой диффузией "высвобождающихся" ионов хрома в объем частиц фторида магния. Такая диффузия возможна прежде всего потому, что в "рыхлой" кристаллической решетке фторида магния (6) имеются межузельные позиции с размерами больше диаметра иона хрома (7). Премирование объемной диффузии априори неочевидно, поскольку возможна также диффузия ионов хрома по поверхности частиц  $MgF_2$  и локализация на поверхностных отрицательно заряженных точечных дефектах, а также химические взаимодействия (в т.ч. с кислородсодержащими компонентами воздуха) с образованием макровключений хромсодержащих фаз. Однако результаты экспериментов позволяют заключить, что при заявляемых условиях получения материала ионы хрома диффундируют в основном в объем частиц  $MgF_2$ , т.е. в его кристаллическую решетку.

Для проявления сцинтилляций, возникающих в объеме материала, условие наличия легирующих ионов в кристаллической решетке недостаточно. Требуется также, чтобы материал был прозрачен к возникающему излучению света. В случае заявляемого материала это условие обеспечивается тем, что керамика имеет плотность, близкую к плотности монокристалла  $MgF_2$ , прозрачного в оптическом диапазоне спектра, и мелкозернистую структуру, т.е. керамика содержит достаточно малое количество остаточных мелких пустот - пор, на которых рассеивается свет, и достаточно мелкие зерна, рассеяние на границах которых, соглас-

но современным представлениям, прямо пропорционально среднему размеру зерен. Во-вторых, керамика содержит достаточно малое количество продуктов разложения бихромата калия, которые обладают большим коэффициентом поглощения света. Высокая плотность и мелкозернистая структура заявляемого материала являются результатом того, что процесс получения осуществляется при одновременном воздействии повышенной температуры и внешнего давления. Оптимальные режимы процесса спекания на воздухе под давлением в пресс-форме зависят от физических и физико-химических свойств исходного порошка фторида магния и от размеров исходных образцов керамики. Соответствующие зависимости не определены, но очевидно, что температура должна быть не ниже  $\sim 875$  К, чтобы разлагался бихромат калия (7), и не выше  $\sim 935$  К, чтобы не окислялся фторид магния; давление не должно превышать предела прочности материала пресс-формы при заданной температуре; время горячего прессования должно быть тем больше, чем больше масса искомого образца материала, и др.

В примерах 1-3 приведены оптимальные значения основных режимов процесса получения заявляемого материала при использовании порошка фторида магния, соответствующего техническим условиям ТУ 6-09-01-731-89, и пресс-формы из сплава марки ХН67МВТЮ на никелевой основе (ГОСТ 5632-72), предназначенной для формирования образцов в форме дисков диаметром 31 мм и толщиной 4 мм. Если свойства порошка  $MgF_2$  таковы, что температура горячего прессования  $\sim 935$  К недостаточна для формирования светопрозрачной керамики, то процесс можно осуществить при более высокой температуре в вакууме или в атмосфере инертного газа, тогда пресс-форма должна быть или из жаропрочного сплава марки ЖС-6У на никелевой основе (ОСТ 190-126-74), или из цирконий-молибденового сплава группы ЦМ. Ясно, что при этом процесс значительно усложнится, повысится его энерго- и материалоемкость, снизится производительность по сравнению с заявляемым способом. В этой связи для получения заявляемого материала целесообразно использовать только те порошки  $MgF_2$ , которые позволяют осуществлять процесс на воздухе.

Содержание бихромата калия в исходной смеси меньше нижнего заявляемого предела обуславливает меньшее конечное содержание ионов хрома в кристаллической

решетке  $MgF_2$ , отсюда имеем меньший световыход сцинтилляций по сравнению со световыходом при заявляемом содержании. Если же исходное содержание бихромата калия больше верхнего заявляемого предела, то в керамике оказывается соответственно больше не только легирующих ионов хрома, но и продуктов разложения бихромата калия, на которых происходит дополнительное поглощение света, в результате чего световыход сцинтилляций меньше, чем у заявляемого материала.

Приведенные ниже примеры подтверждают, что заявляемый материал и способ его получения решают поставленную задачу, поскольку материал обладает сцинтилляционными свойствами с максимумом интенсивности высвечивания на длине волны 590 нм, т.е. в диапазоне длин волн 565–615 нм, со световыходом не ниже световыхода материала-прототипа, а процесс формирования заявляемого материала осуществляется без изоляции от атмосферного воздуха при температуре на  $\sim 800$  К более низкой, чем требуется для получения прототипа, и с использованием доступных и сравнительно недорогих реагентов и вспомогательных материалов – бихромат калия в качестве допирующего вещества вместо фторида самария, пресс-форма из сплава на никелевой основе вместо платинового тигля и др.

**П р и м е р 1.** Материал представляет собой светопрозрачный поликристаллический диск диаметром 31 мм и толщиной 4 мм из фторида магния, легированного ионами хрома с содержанием 0,2 мас.%. –  $MgF_2:0,2$  мас.% Cr. Для получения этого материала растворяют порцию  $\sim 6$  мг порошка бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$  в 31 г дистиллированной воды, увлажняют этим раствором порцию 100 г порошка фторида магния квалификации "ч" (технические условия ТУ 6-09-01-731-89) и высушивают полученную смесь при температуре 300 К в течение 24 ч. После этого отбирают порцию 10 г высушенной смеси  $MgF_2$  и  $K_2Cr_2O_7$ , загружают ее в пресс-форму с внутренним диаметром 31 мм из сплава марки ХН67МВТЮ на основе никеля, уплотняют давлением 30 МПа, нагревают до температуры 920 К, прикладывают давление 250 МПа и выдерживают в течение 30 мин. После этого снимают давление, извлекают полученный поликристаллический диск из пресс-формы и выдерживают до остывания (общая длительность технологического цикла 30 ч).

Остывший диск разрезают по толщине, шлифуют вырезанные заготовки до толщины  $\sim 0,5$ –2 мм и полируют до оптического

класса шероховатости плоских поверхностей.

Максимум радиационно стимулированного высвечивания образцов определен по результатам измерения спектров люминесценции при возбуждении отфильтрованным гамма-излучением с энергией 60 кэВ от источника  $^{241}Am$ . Измерения световыхода и послесвечения проведены с использованием токового метода. Источником возбуждения сцинтилляций являлось при этом рентгеновское излучение с энергией 10 кэВ, в качестве фотоприемника использован фотодиод марки ФД-142К. Относительный световыход определен путем сравнения сигналов от исследуемого образца и от эталонного образца монокристалла  $CsJ:Tl$  (см. поз. 1 табл. 1) толщиной 4 мм.

Результаты измерений сцинтилляционных и некоторых других характеристик материала по примеру 1 приведены в табл. 2 в сравнении с прототипом. Из табл. 2 и приведенных выше описаний процессов получения видно, что, наряду с максимумом интенсивности сцинтилляций на длине волны 590 нм при одинаковом с прототипом световыходе, поликристаллический  $MgF_2:0,2$  мас.% Cr обладает более высокими физико-механическими и физико-химическими характеристиками, а процесс его получения менее энерго-, трудо- и материалоемкий и в  $\sim 10$  раз более производительный. Совокупность характеристик материала по примеру 1 и технологических показателей процесса его получения указывает на практическую целесообразность использования его для сцинтилляционных элементов детекторов ионизирующих излучений (преимущественно низкоэнергетичных, до 100 кэВ, рентгеновских и гамма-лучей) в тех случаях, когда фотоприемники имеют максимумы спектральной чувствительности в диапазоне длин волн видимого диапазона 565–615 нм (в медицинских томографах, индивидуальных дозиметрах и др.).

**П р и м е р 2.** Материал представляет собой светопрозрачный поликристаллический диск диаметром 31 мм, толщиной 4 мм из фторида магния, легированного ионами хрома с содержанием 0,07 мас.%, –  $MgF_2:0,07$  мас.% Cr. Для получения этого материала растворяют порцию 2 мг порошка  $K_2Cr_2O_7$  в 31 мг дистиллированной воды, и выполняют последующие операции идентично примеру 1.

Результаты измерений сцинтилляционных и других характеристик данного материала совпадают в пределах погрешностей с найденными для материала по примеру 1 (см. табл. 2).

**Пример 3.** Материал представляет собой светопрозрачный поликристаллический диск диаметром 31 мм, толщиной 4 мм из фторида магния, легированного ионами хрома с содержанием 0,3 мас.%, —  $\text{MgF}_2:0,3$  мас. % Cr. Для получения данного материала растворяют порцию 9 мг порошка  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 31 мг дистиллированной воды, увлажняют этим раствором порцию 100 г порошка фторида магния квалификации "ч" (технические условия ТУ 6-09-01-731-89) и выполняют последующие операции идентично примеру 1 до операции нагревания. Нагревают уплотненную порцию указанной смеси до температуры 900 К, прикладывают давление 265 МПа и выполняют последующие операции идентично примеру 1.

Результаты измерений сцинтилляционных и других характеристик данного материала совпадают в пределах погрешностей с найденными для материалов по примерам 1 и 2 (см. табл. 2).

**Пример 4.** Материал представляет собой светопрозрачный поликристаллический диск диаметром 31 мм и толщиной 4 мм из фторида магния, легированного ионами хрома с содержанием 0,05 мас.%, т.е. меньше нижнего заявляемого предела.

Данный материал имеет относительный световыход почти в 1,2 раза более низкий, чем у заявляемого материала, что связано с более низким содержанием легирующих ионов.

**Пример 5.** Материал представляет собой поликристаллический диск диаметром 31 мм и толщиной 4 мм из фторида магния, легированного ионами хрома с содержанием 0,5 мас.%, т.е. с более высоким, чем верхний заявляемый предел.

Данный материал имеет световыход почти в полтора раза более низкий, чем у заявляемого материала, что связано в основном со снижением оптической прозрачности на длине волны 590 нм из-за избыточного содержания легирующих ионов.

Таким образом, доказано, что на основе фторида металла создан новый сцинтилляционный материал с максимумом интенсивности высвечивания на длине волны свыше 565 нм в видимом диапазоне поликристаллический  $\text{MgF}_2:(0,07-0,3)$  мас. % Cr (примеры 1-3 табл. 2). Способ получения заявляемого материала значительно проще, чем способы получения материала-прототипа и других известных сцинтилляционных материалов вышеуказанного назначения, а физико-механические характеристики более высокие. Кроме того, возможно применение заявляемого материала в качестве катода люминофора, что позволит снизить дозовую нагрузку по сравнению с имеющей место при использовании традиционного катодолюминофора на основе сульфида цинка — за счет более низкой энергии КХ-квантов у  $\text{MgF}_2$  (соответственно, 9,7 и 1,3 кэВ).

Таблица 1

Некоторые данные о сцинтилляционных материалах, высвечивающих с максимумами интенсивности в области длин волн видимого диапазона  $\geq 565$  нм:  $T_m$  — температура, необходимая для получения материала;  $\lambda_{\text{max}}$  — длина волны максимума интенсивности высвечивания;  $\tau$  — время высвечивания;  $\Delta G$  — послесвечение;  $S^{\text{ТОХ}}$  — световыход при измерении с помощью токового метода

№ п/п	Группа веществ	Химическая формула вещества	$T_m$ , К	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\tau$ , мкс	$\Delta G$ , % (т, мс)	$S^{\text{ТОХ}}$ , отн. ед.	Источник информации
1	Иодиды	$\text{CsI TI}$	~900	565	1	0,1 (6)	100	1
2	Сложные оксиды	$\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	~1300	568	0,1	-	4	1
3		$\text{Y}_2\text{SiO}_5 \text{ Eu}$	~2250	620	0,02	-	2	1
4		$\text{Gd}_2\text{SiO}_5 \text{ Dy}$	2070	582	0,01	-	5	1
5		$\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} \text{ Ce}$	~2150	565	0,1	-	44	1
6		$\text{Gd}_2\text{SiO}_5 \text{ Eu}$	2070	610	0,02	-	13	2
7		$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} (\text{Ce, Cr})$	>2000	730	140	0,1(3)	60	3
8		$(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3 (\text{Eu, Pr})$	2120	610	1000	3(1)	63±3	3
9	Халькогениды	$\text{CdS Te}$	~2300	730	0,1	0,05 (20)	255±77	1
10		$(\text{Zn, Cd})\text{Se Te}$	~1670	620	0,1	0,1 (20)	-	1
11		$\text{ZnSe Te}$	~1790	640, 730	0,3	0,1 (20)	322±78	1
12	Фториды	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} (\text{Pr, Ce, F})$	1870	700	3	-	60	4,5
13		$\text{BaF}_2 \text{ Pb}$	1630	620	$6 \cdot 10^{-3}$ , 0,6	-	-	1
14		$\text{SrF}_2 \text{ Sm}$	1750	615	0,28-1,4	-	16	1

Примечание: материалы поз. 7, 8 и 12 — поликристаллические (керамические); остальные — монокристаллические. Прочерки обозначают, что соответствующие данные не выявлены.

Таблица 2

## Характеристики заявляемого материала и материала-прототипа

	Прототип	Заявляемый
Химическая формула вещества	$\text{SrF}_2:\text{Sm}$	$\text{MgF}_2:(0,07-0,3)\% \text{ мас. Cr}$
Вид материала	Монокристалл	Поликристалл (керамика)
Эффективный атомный номер $Z_{\text{эф.}}$	34	11
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4,24	3,18
Предел растворимости в воде, мг/100 г	12	7,6
Микротвердость по Моосу, отн.ед.	3,5	~5,5
Предел прочности $\bar{\sigma}$ при изгибе, Н/мм <sup>2</sup>	Данные не выявлены	$\geq 76$
Длина волны максимума интенсивности высвечивания, нм	615 (темно-оранжевое)	590 (светло-оранжевое)
Время высвечивания, мкс	0,28; 1,4	< 10
Послесвечение через 5 мс, %	Данные не выявлены	0,1
Световыход, % отн.	16	16

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор О. Кравцова

Замослепін 4063

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,  
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

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