

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.08.2003**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.04.2005**
(Věstník č. 4/2005)

(21) Číslo dokumentu:

2003-2329

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. :

G 01 T 1/20

G 01 T 5/08

(71) Přihlašovatel:

FYZIKÁLNÍ ÚSTAV AV ČR, Praha, CZ

(72) Původce:

Boháček Pavel prom. fyz., Praha, CZ

Nikl Martin Ing. CSc., Praha, CZ

(74) Zástupce:

Patentové a licenční služby SSČ AV ČR, tř. Politických
vězňů 7, Praha 1, 11000

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Scintilátor na bázi wolframanu olovnatého s
posunutou stechiometrií**

(57) Anotace:

Materiálové složení scintilátoru podle řešení spočívá v tom, že molární koncentrace wolframu je vyšší než 50 %. Jeho celková scintilační účinnost je více než pětikrát vyšší v porovnání s nedotovaným materiálem stechiometrickým a může být dále zvýšena dotací molybdenem, případně molybdenem a baryem.

CZ 2003 - 2329 A3

Scintilátor na bázi wolframanu olovnatého s posunutou stechiometrií

Oblast techniky

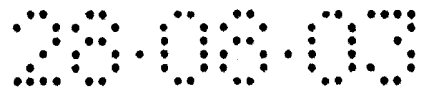
Vynález se týká scintilátoru na bázi wolframanu olovnatého s posunutou stechiometrií připraveného z nestechiometrické taveniny s nadbytkem wolframu.

Dosavadní stav techniky

Scintilační materiály užívané k detekci elektromagnetického a korpuskulárního záření přeměňují dopadající fotony a částice na fotony z ultrafialové nebo viditelné oblasti spektra, které jsou pak detekovány fotonásobičem, případně polovodičovým detektorem. Od konce minulého století byla objevena takovýchto materiálů celá řada a jsou dále vyvíjeny s ohledem na specifické nároky na jejich užití ve fyzice vysokých energií, v lékařské technice (tomografické zobrazovací metody), v průmyslu, v bezpečnostních systémech, apod.

Monokrystalický wolframan olovnatý PbWO_4 (zkráceně označovaný PWO) byl v devadesátých letech předmětem intensivního výzkumu, protože bylo zjištěno, že může být použit ve scintilačních detektorech vysokoenergetického záření (částic) v urychlovačích ve fyzice vysokých energií. Pro tyto aplikace je navržen a vyráběn materiál, který převádí energii záření na světlo v modré oblasti spektra (420 nm), které vzniká na emisních centrech typu autolokalizovaného excitonu na komplexním aniontu $(\text{WO}_4)^{2-}$. Dotace PbWO_4 vybranými trivalentními ionty (La, Y, Lu, Gd) dále výrazně zvýšila radiační odolnost a rychlost scintilační odezvy materiálu (viz přehledový článek: M. Nikl, phys. stat. sol. (a) **178**, 595 (2000)). Ve finálním uspořádání je tento materiál průmyslově vyráběn s dvojnou dotací (Y, Nb) (viz A. Annenkov, E. Auffray, S. Borisevich, M. Korzhik, P. Lecoq, V. Ligun, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **A426**, 486 (1999)).

Takto připravený materiál vykazuje extrémně rychlou scintilační odezvu, ale jeho celková scintilační účinnost je oproti klasickým scintilátorům, jakým je například germaničitan bismutitý $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), velmi nízká, takže jeho použití mimo fyziku vysokých energií je prakticky nemožné. Vzhledem k teplotně indukovanému rozkladu excitonového centra při teplotách nad cca 150 K (viz V. Murk, M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch : J. Phys. Cond. Mat. **9**, 249 (1997)) je



V. Murk, M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch : J. Phys. Cond. Mat. **9**, 249 (1997)) je teoreticky možné zachytit na jiných emisních centrech uvolněné elektrony a díry a jejich zářivou rekombinací tak zvýšit celkovou produkci světla (integrální scintilační účinnost). Nejznámějším systémem tohoto typu je molybdenem dopovaný PWO ($\text{PbWO}_4:\text{Mo}$), kde $(\text{MoO}_4)^{2-}$ anion poskytuje nové emisní centrum s maximem na vlnové délce kolem 500 nm (viz M. Kobayashi et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **A373**, 333 (1996), dále R. Y. Zhu, D. A. Ma, H. B. Newman, C. L. Woody, J. A. Kierstead, S. P. Stoll, P. W. Levy, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **A376**, 319 (1996), a též M. Bohm et al., phys. stat. sol. (a) **167**, 243 (1998)). Emise na podobné vlnové délce je přiřazována i defektní skupině WO_3 (viz J. A. Groening, G. Blasse, J. Sol. St. Chem. **32**, 9 (1980)). U takových „zeleně emitujících“ PWO se ale vždy vyskytovaly pomalé komponenty v dosvitu v časové škále mikro-milisekundy, které jsou pro rychlou scintilační konversi nežádoucí (viz M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak, E. Mihokova, I. Dafinei, E. Auffray, P. Lecoq, P. Reiche, R. Uecker: phys. stat. sol. (b) **195**, 311 (1996)). Potlačení těchto pomalých scintilačních komponent na úroveň nedopovaného PWO bylo dosaženo v dvojitě dotovaném $\text{PWO}:\text{Mo},\text{Y}$, který současně vykazuje cca 2-3x vyšší celkovou scintilační účinnost ve srovnání s nedopovaným krystalem (viz M. Nikl, P. Bohacek, A. Vedda, M. Martini, G. P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi: phys. stat. sol. (a) **182**, R3 (2000)). Ve zmíněné práci je ale současně ukázáno, že kodotace ionty Y vede ke snížení celkové scintilační účinnosti (cca 2x pro koncentraci Y 100 ppm v tavenině), pokud srovnáme $\text{PWO}:\text{Mo}$ a $\text{PWO}:\text{Mo},\text{Y}$ systémy s jinak stejnou koncentrací iontů Mo v krystalu. Celkovou scintilační účinnost systému $\text{PWO}:\text{Mo}$ se podařilo několikanásobně zvýšit (ko)dotací niobem nebo tantalumem (viz M. Nikl, P. Bohacek, E. Mihokova, N. Solovieva, A. Vedda, M. Martini, G. P. Pazzi, P. Fabeni, M. Kobayashi, M. Ishii, J. Appl. Phys. **91**(2001)5041). Toto řešení bylo předmětem přihlášky vynálezu PV 2001-2452. S pětimocnými dopanty jsou však spojena záchytná centra, která významně zpomalují scintilační odezvu krystalu.

Po odstranění této současné nevýhody mají scintilátory PWO prokazatelné výhody: vysokou měrnou hmotnost, technicky zvládnutou přípravu monokrystalů a v neposlední řadě nízkou výrobní cenu (zejména pokud je k dotaci užit molybden, který tvoří hlavní přirozenou příměs wolframu, není tedy potřeba vstupní WO_3 surovina s vysokou čistotou).

Podstata vynálezu

Uvedenou nevýhodu odstraňuje scintilátor na bázi nestechiometrického wolframanu olovnatého u kterého je molární koncentrace wolframu je vyšší než 50 %.

Bylo zjištěno, že uvedená úprava vede k zhruba sedminásobnému zvýšení celkové scintilační účinnosti nedopovaného stechiometrického krystalu. Tím je umožněno konstruovat scintilátor na bázi PWO bez užití doposud používaných pětimocných dopantů. Dalšího zvýšení celkové scintilační účinnosti je možno dosáhnout dotací molybdenem, případně ještě další kodotací baryem. Tím je možno dosáhnout hodnot celkové scintilační účinnosti blízkých BGO. Účinky případných záchytných center spojených s molybdenem je možno eliminovat yttriem, nepřítomnost významného množství zpomalujících záchytných center v nestechiometrickém krystalu dotovaném baryem byla zjištěna měřením.

O stechiometrickém složení mluvíme, když stechiometrický poměr, to jest poměr molárních koncentrací PbO a WO_3 , resp. Pb a W , je roven 1 – jako je tomu tehdy, když složení přesně odpovídá formuli $PbWO_4$. Při nadbytku wolframu je stechiometrický poměr Pb/W menší než 1, molární koncentrace W je tedy větší než 50 %. Při užití výše zmíněných dopantů se jejich koncentrace přičítají ke koncentracím základních prvků stejného mocenství, takže stechiometrický poměr je v obecném případě vyjádřen schematicky vztahem $(Pb + Ba)/(W + Mo)$. Podle našeho zjištění (viz: P. Boháček, M. Nikl, J. Novák, Z. Málková, B. Trunda, J. Rzšavý, S. Bacarro, A. Cecilia, I. Dafinei, M. Diemoz, K. Jurek, J. Electrical Engineering 50(1999)38) je v nedopovaných krystalech PWO pěstovaných Czochralskiho metodou spolehlivě dosaženo nadbytku wolframu, když je v tavenině, z níž krystal roste, molární koncentrace wolframu vyšší než 50,1 %. Nadbytek W v krystalu je však vždy nižší než v tavenině a i při koncentracích v tavenině kolem 1 % a vyšších nepřesáhne nadbytek W v krystalu několik desetin procenta. Těchto několik desetin procenta však postačuje k podstatnému zvýšení scintilační účinnosti takto připraveného krystalu.

Příklady provedení

Metodologie měření, definice pojmů:

Celková scintilační účinnost je odvozena od maxima spektra radioluminiscence (dále ozn. RL). RL je excitována rentgenovým zářením (rentgenka s molybdenovou antikatodou, napětí 35 kV) a měřena na stejně tvarovaných vzorcích (typ. destičky o tloušťce 2 mm oboustranně leštěné) v přesně stejných experimentálních podmínkách při pokojové teplotě. Spektra jsou korigována na spektrální závislost detekční části aparatury (další detaily viz M. Nikl et al, phys.stat.sol. (b) **195**, 311 (1996)).

Příklad 1

Příklady krystalů PWO pěstovaných metodou Czochralskiho z tavenin různého složení jsou uvedeny v tabulce 1. Koncentrace hlavních složek i příměsí jsou uvedeny v molárních procentech. Naměřené hodnoty veličiny RL_{max} jsou srovnávány s hodnotou stejné veličiny odpovídající krystalu BGO a vyjádřeny v procentech.

Tabulka 1: Složení tavenin před krystalizací a celkové scintilační účinnosti vzorků ze čtyř krystalů

vzorek	složení taveniny	$RL_{max}(PWO)/RL_{max}(BGO)$ (v %)
1	50,0% PbO 50,0 % WO ₃	3,5 – 5,5
2	49,0 % PbO 51,0 % WO ₃	35,9
3	49,0 % PbO 50,992 % WO ₃ + 0,008 % MoO ₃	52,1
4	49,9 % PbO + 0,1 % BaO 49,8 % WO ₃ + 0,2 % MoO ₃	77,2

Výchozí stav (nedopovaný krystal vypěstovaný ze stechiometrické taveniny) je v tabulce 1 zastoupen vzorkem 1. U vzorku 4 bylo složení taveniny na počátku růstu krystalu stechiometrické, ale vzhledem k rozdělovacím koeficientům příměsí ($k_{Ba} = 1,5$ a $k_{Mo} = 0,8$) byl v koncové části krystalu, odkud pochází náš vzorek, stechiometrický poměr $(Pb + Ba)/(W + Mo)$ menší než 1.

Průmyslová využitelnost

Scintilátor podle vynálezu lze využít kromě vědeckých aplikací ve fyzice středních a vysokých energií především v průmyslové detekci rentgenového a gama záření a ve vybraných aplikacích ve zdravotnictví .

28.08.03

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Scintilátor na bázi wolframanu olovnatého PbWO_4 vyznačující se tím, že jeho složení je nestechiometrické v tom smyslu, že molární koncentrace wolframu je vyšší než 50 %.
2. Scintilátor podle nároku 1 vyznačující se tím, že je do^třován molybdenem.
3. Scintilátor podle nároku 1 a 2 vyznačující se tím, že je do^třován baryem.