

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

302 687

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-651**
(22) Přihlášeno: **31.08.2010**
(40) Zveřejněno: **31.08.2011**
(Věstník č. 35/2011)
(47) Uděleno: **20.07.2011**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **31.08.2011**
(Věstník č. 35/2011)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C09K 11/08 (2006.01)
G01T 1/164 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 2003/0193040 A1; CZ 302205 B6.

M. Villanueva-Ibanez a kol.: Influence of Sr/Hf ratio and annealing treatment on structural and scintillating properties of sol-gel Ce³⁺-doped strontium hafnate powders, Optical Materials 27 (2005), str. 1541-1546; Alessandro Lauria a kol.: Structure and morphology of scintillating Ce- and Pb-doped strontium hafnate powders, Optical Materials 32 (2010), str. 1356-1359; H. Rétot a kol.: Synthesis and optical characterization of SrHfO₃:Ce and SrZrO₃:Ce nanoparticles, Optical Materials 30 (2008), str. 1109-1114.

(73) Majitel patentu:

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Praha 8, CZ

(72) Původce:

Boháček Pavel prom. fyz., Praha 11, CZ

Níkl Martin Ing. CSc., Praha 8, CZ

Trunda Bohumil Ing., Praha 4, CZ

Studnička Václav RNDr., Praha 11, CZ

(74) Zástupce:

Středisko společných činností AV ČR, v. v. i.; Patentové
a licenční služby, Národní 1009/3, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

**Anorganický scintilátor na bázi hafničitanu
strontnatého s nadbytkem hafnia nebo
zirkoničitanu strontnatého s nadbytkem
zirkonu**

(57) Anotace:

Anorganický scintilátor na bázi hafničitanu strontnatého s nadbytkem hafnia nebo zirkoničitanu strontnatého s nadbytkem zirkonu, kde jeho složení je nestechiometrické, odpovídá vzorci Sr_mXO_{2+m} přičemž molární poměr $Sr/X = m < 1$, kde $X = Hf$ nebo Zr . Způsob přípravy anorganického scintilátoru spočívá v tom, že se výchozí materiál, směs $SrCO_3$ a HfO_2 nebo ZrO_2 , žije při teplotách v rozmezí 500 až 1250 °C, přičemž se žhání materiálu provádí na podložce z keramiky ZrO_2 .

CZ 302687 B6

Anorganický scintilátor na bázi hafničitanu strontnatého s nadbytkem hafnia nebo zirkoničitanu strontnatého s nadbytkem zirkonu

5 Oblast techniky

Anorganické scintilátory na bázi hafničitanu strontnatého a zirkoničitanu strontnatého nestechiometrického složení s molárním poměrem výchozích oxidů $\text{SrO/HfO}_2 < 1$, respektive $\text{SrO/ZrO}_2 < 1$.

10

Dosavadní stav techniky

15 Anorganické scintilátory na bázi vhodně dopovaných hafničitanů a zirkoničitanů alkalických zemin, ABO_3 ($A = \text{Ba, Sr, Ca}$; $B = \text{Hf, Zr}$), jsou zajímavou skupinou materiálů pro scintilační aplikace. Mají vysokou hustotu a efektivní atomové číslo, účinně tedy zachycují vysokoenergetické záření. Vzhledem k vysokým bodům tání těchto materiálů (kolem 2500°C) je příprava jejich monokrystalů obtížná, výzkum se soustřeďuje na přípravu těchto materiálů ve formě prášků s výhledem na přípravu průhledných keramik.

20

Větší pozornost byla zatím věnována hafničitanům vzhledem k jejich vyššímu atomovému číslu i vzhledem k praktické absenci radioaktivních izotopů hafnia, což umožňuje přípravu sloučenin se zanedbatelnou radioaktivitou, tedy s nízkým pozadím, které je indukováno kromě šumu elektronické detekce především vlastní radioaktivitou scintilačního materiálu.

25

Y. M. Ji a spolupracovníci (Materials Research Bulletin 40 (2005) 1521 až 1526) uvádějí, že 30 práškové hafničitanu alkalických zemin dopované cérem, $\text{MHfO}_3:\text{Ce}$ ($M = \text{Ba, Sr, Ca}$), mají emisní účinnost srovnatelnou s monokrystaly germaničitanu bismutitého, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), které jsou široce užívány jako scintilační detektory v počítačové tomografii i v dalších aplikacích. (Při hodnocení emisní účinnosti scintilačních materiálů je srovnávána výška pásu v emisním luminiscenčním spektru daného materiálu s výškou (Intenzitou) emisního pásu monokrystalu BGO u 500 nm.)

35 E. Mihóková a spol. (IEEE Transactions on nuclear science 57 (2010) 1245 až 1250) uvádějí, že připravili hafničitan strontnatý dopovaný cérem, $\text{SrHfO}_3:\text{Ce}$ (SHO:Ce), s emisní účinností 2x vyšší než má krystal BGO. V této práci je také uvedeno, že emisní účinnost nedopovaného hafničitanu strontnatého, SrHfO_3 (SHO), je 5x nižší než u materiálu dopovaného (SHO:Ce) a dosahuje tedy asi 0,4–násobku účinnosti krystalu BGO.

40 Poznamenejme, že stechiometrickým složením, o které se v zatím citovaných pracích jednalo, je v případě nedopovaného hafničitanu nebo zirkoničitanu strontnatého míněno složení odpovídající vzorci SrXO_3 ($X = \text{Hf, Zr}$). U vzorků dopovaných je stechiometrickým složením míněno složení opět odpovídající vzorci SrXO_3 s tím, že dopantem D je nahrazena část atomů stroncia (vzorec $\text{Sr}_{1-y}\text{D}_y\text{XO}_3$), nebo část atomů X (vzorec $\text{SrX}_{1-y}\text{D}_y\text{O}_3$) případně je při přidávání dopantu zachován 45 molární poměr hlavních složek ($\text{Sr}/X = 1$), čemuž odpovídá vzorec $\text{Sr}_{1-y/2}\text{D}_y\text{X}_{1-y/2}\text{O}_3$.

M. Villanueva – Ibanez a spol. (Optical Materials 27 (2005) 1541 až 1546) připravili dopované vzorky SHO:Ce, u nichž našli účinnost blízkou BGO, jako srovnávací standard však použili 50 prášek BGO, který obvykle dosahuje emisní účinnosti asi 3x vyšší než BGO monokrystal. Připravili též řadu nestechiometrických vzorků (rovněž dopovaných Ce). Nestechiometrické složení charakterizovali molárním poměrem Sr/Hf. Označíme-li číselnou hodnotu tohoto poměru $\text{Sr}/\text{Hf} = m$, lze složení příslušného vzorku zapsat v jednoduchém tvaru $\text{Sr}_m\text{HfO}_{2+m}$. Pro hodnoty molárního poměru m v rozmezí od 0,66 do 1,63 autoři zjistili, že nejvyšší emisní účinnosti dosahují vzorky složení stechiometrického ($\text{Sr}/\text{Hf} = m = 1$).

55

V některých pracech byl společně s hafničitany studován i zirkoničitan strontnatý, SrZrO_3 (SZO). Jednalo se vesměs o studium vzorů dopovaných. H. Rétot a spol. (Optical Materials 30 (2008) 1109 až 1114) uvádějí, že emisní účinnost práškových vzorků $\text{SrZrO}_3\text{:Ce}$ je přibližně stejná jako účinnost vzorků $\text{SrHfO}_3\text{:Ce}$. H. Yamamoto a spol. (Journal of Luminiscence 100 (2002) 325 až 332) sice uvádějí, že příměs iontů praseodymických (Pr^{3+}) nezvyšuje emisní účinnost SZO (ani SHO), emisní účinnost nedopovaného SZO však neuvedli. Junli Huang a spol. (Journal of Alloys and Compounds 487 (2009) 15 až 17) studovali vzorky SZO dopované europiem. Jejich cílem bylo připravit zdroj červeného záření. Příměs Eu ani v optimální koncentraci 3 % mol však ke zvýšení emisní účinnosti nevedla.

Při přípravě studovaných práškových materiálů byly kromě klasické metody reakcí v pevné fázi užity další metody, z nichž některé vycházely i z látek organických. Společným rysem všech těchto metod bylo ve finálních krocích žíhání připravovaných materiálů při teplotách nad 900°C . Pokud jde o podložky či lodičky, na nichž byly vzorky práškových scintilátorů žíhány, byly uvedeny tyto materiály: korundová keramika (Al_2O_3) (Bai Zhaohui a spol., Journal of rare earths 47 (2007) 147 až 150), platinový plech (Frans M. M. Snijkers a spol., Scripta Materialia 51 (2004) 1129 až 1134) a křemenné sklo (SiO_2) (H. Rétot a spol., citace viz výše).

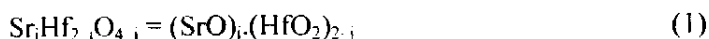
Doposud byly tedy studovány hafničitany a zirkoničitany strontnaté pouze dopované, ve složení stechiometrickém, s výjimkou citované práce Villanueva-Ibanez a spol., ve které se autoři zabývali i složeními nestechiometrickými, ale zjistili, že jejich materiál, SHO:Ce , dosahuje nejvyšší emisní účinnosti právě ve složení stechiometrickém. Emisní účinnost těchto materiálů však není významně vyšší ve srovnání s krystaly BGO standardně užívanými k detekci záření ve zdravotnictví a v průmyslu.

Podstata vynálezu

Významně vyšší emisní účinnosti a tím i vyšší detekční citlivosti ve srovnání s krystaly BGO, a tedy i s doposud studovanými dopovanými stechiometrickými hafničitany a zirkoničitany strontnatými, lze dosáhnout užitím anorganických scintilátorů na bázi hafničitanu strontnatého s nadbytkem hafnia nebo zirkoničitanu strontnatého s nadbytkem zirkonu podle předmětu vynálezu, jejichž složení je nestechiometrické s nadbytkem hafnia nebo zirkonu, tedy odpovídá vzorci $\text{Sr}_m\text{XO}_{2+m}$, kde $\text{X} = \text{Hf}$ nebo Zr , a kde pro molární poměr platí $\text{Sr}/\text{X} = m < 1$. Při jeho přípravě se žíhání materiálu provádí s výhodou na podložce z keramiky ZrO_2 .

Podle předmětu vynálezu je tak pro dosažení vysoké emisní účinnosti třeba výše zmíněný nestechiometrický hafničitan nebo zirkoničitan strontnatý chránit před negativním působením obvykle užívaných žhacích podložek (zhotovených z korundu, křemenného skla, platiny) tím, že jsou tyto materiály během přípravy žíhány na podložkách z keramiky tvořené oxidem zirkoničitým, ZrO_2 .

Při popisu závislosti emisní účinnosti pojednávaných nestechiometrických materiálů SHO a SZO na složení je vhodné vyjádřit jejich složení symetrickým vzorcem typu $\text{Sr}_{1-y}\text{X}_{1+y}\text{O}_{3+y}$, případně ve složkovém tvaru: $(\text{SrO})_{1-y}(\text{XO}_2)_{1+y}$, ($\text{X} = \text{Hf}, \text{Zr}$). Pro lepší přehlednost zavedeme parametr složení $i = 1-y$, čímž symetrické vzorce přejdou na tvar:



Hodnotě parametru $i < 1$ odpovídá nestechiometrické složení SHO s nadbytkem hafnia nebo nestechiometrické složení SZO s nadbytkem zirkonu. Hodnotě $i < 1$ odpovídá složení stechiometrické.

5 Nestechiometrické i stechiometrické práškové materiály SHO a SZO jsme připravovali standardním postupem reakcí v pevné fázi z výchozích práškových směsí složených z uhličitanu strontnatého a oxidu hafničitého, či oxidu zirkoničitého (výchozí materiály). V rámci této standardní techniky byly výchozí materiály opakovaně žháný v několika krocích při teplotách v rozmezí
10 500 až 1250 °C a mezi jednotlivými žhacími kroky vždy přemíchávány a roztírány na achátové misce. Během tohoto procesu se ze zpracovávaného výchozího materiálu odloučil oxid uhličitý a v materiálu se postupně vytvářela fáze hafničitanu či zirkoničitanu strontnatého.

Po ukončení žhání bylo u výsledného práškového materiálu provedeno měření scintilační účinnosti: Vzorky byly excitovány rentgenovým zářením, jejich scintilační účinnost byla odvozena ze srovnání výšek jejich emisních pásů (u SHO byl měřen pás u 334 nm, u SZO pás u 353 nm) s výškou maxima RL spektra standardního vzorku germaničitanu vizmutitého, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO). Výška maxima emisního pásu BGO u 500 nm, Intenzita $I(\text{BGO})$, je brána jako jednotka pro
15 číselné vyjádření Intenzity I měřené u vzorků SHO na vlnové délce 334 nm a u vzorků SZO na vlnové délce 353 nm. Vzhledem k vyšším Intenzitám luminiscence nestechiometrických vzorků SHO a SZO byl ve většině případů místo krystalu BGO užit jako srovnávací standard práškový vzorek sintrátu BGO, jehož Intenzita RL u 500 nm je 3,3–krát vyšší než Intenzita na krystalu BGO. RL spektrum práškového standardu BGO je na obrázcích značeno BGOp.

20 Při měření vzorků SHO různého složení jsme zjistili, že při složení vzorků blízkém stechiometrickému ($i = 1$) obsahuje RL spektrum dva emisní pásy: užší pás u 334 nm a širší pás u 420 nm (viz obr. 1). Se zvyšováním nadbytku oxidu strontnatého ($i > 1$) emisní pás u 334 nm mizí a zůstává jen pás u 420 nm (viz RL spektrum vzorku SHO o složení $i = 1,05$ na obr. 2). Naopak, při růstu nadbytku oxidu hafničitého ve vzorcích SHO mizí pás u 420 nm a zůstává pás u 334 nm
25 (viz RL spektrum vzorku SHO o složení $i = 0,95$ na obr. 2).

U vzorků s nadbytkem stroncia ($i < 1$) Intenzita emise u 420 nm zůstává na úrovni srovnatelné s Intenzitou emise standardu BGO u 500 nm. Naproti tomu u vzorků s nadbytkem hafnia ($i < 1$) Intenzita I emise u 334 nm výrazně vzrůstá a mnohonásobně převyšuje Intenzitu emise standardu BGO (viz závislost Intenzity I na složení i v tabulce 1 na obrázku 7; viz též graf *b* na obrázku 6).

Rentgenová difrakční analýza ukázala (viz obr. 3), že zkoumané nestechiometrické vzorky SHO obsahují fázi hafničitan strontnatý (viz spektrum *a* na obr. 3), nebo, v případě nestechiometrických vzorků SHO s nadbytkem hafnia, se ve spektru kromě hlavní fáze (SHO) objevují i píky
35 patřící fázi HfO_2 (viz spektra *b* a *c* na obr. 3).

Pokud by ve vzorcích s výchozím složením nestechiometrickým s nadbytkem hafnia ($i < 1$) bylo složení fáze SHO stechiometrické, to jest odpovídalo by vzorci SrHfO_3 , pak by na příklad vzorek SHO o složení $i = 0,80$, jemuž odpovídá na obr. 3 spektrum *c*, obsahoval 33 % mol fáze HfO_2
40 (složení vzorku by bylo možno napsat ve tvaru $\text{Sr}_{0,8}\text{Hf}_{1,2}\text{O}_{3,2} = (\text{SrHfO}_3)_{0,8} \cdot (\text{HfO}_2)_{0,4}$, což znamená, že molární podíl fáze HfO_2 by byl $0,4/(0,8 + 0,4) = 0,33$). Podle kvantitativní fázové analýzy spektra *c* z obrázku 3 však vzorek obsahuje jen 5 až 10 % mol fáze HfO_2 . Vyplývá z toho, že fáze SHO ve vzorcích s výchozím složením nestechiometrickým s nadbytkem hafnia je rovněž nestechiometrická s nadbytkem hafnia.

45 RL spektrum naměřené na práškovém vzorku čisté fáze HfO_2 dosahuje podle Havláka a spol. (Opt. Mat. 32 (2010) 1372 až 1374) nejvyšší Intenzity u 490 nm a tato Intenzita je jen 0,14–ti násobkem Intenzity krystalu BGO. Ve vzorcích SHO je obsah fáze HfO_2 ještě asi o řád nižší, její příspěvek k RL spektru vzorků SHO můžeme tedy považovat za zanedbatelný.

50 Vzorky SZO mají v RL spektru Intenzivní pás u 353 nm, jak lze nahlédnout na obrázku 4, kde jsou uvedena RL spektra dvou vzorků SZO o složení $i = 0,85$ a $i = 1,15$. Jak vyplývá z tabulky 2 na obrázku 8, pro vzorky s nadbytkem stroncia ($i < 1$) dosahuje pás u 353 nm přibližně stejné Intenzity jako u vzorků složení stechiometrického, u vzorků s nadbytkem zirkonu ($i < 1$) Intenzita

emise u 353 nm výrazně vzrůstá a mnohonásobně převyšuje Intenzitu ve vzorku stechiometrickém (viz též obrázek 6, graf *a*).

Rentgenová difrakční spektra dvou vzorků SZO o složení $i = 0,85$ a $i = 1,15$ (jejichž RL spektra jsou na obrázku 4) jsou na obrázku 5. V obou vzorcích dominuje orthorhombická fáze SZO. Drobné píky v obou spektrech pocházejí od té složky, která je v daném vzorku v nadbytku. Ve vzorku o složení $i = 1,15$ (na obrázku 5 spektrum *b*) se nadbytek oxidu strontnatého ve výchozím složení vzorku projevuje přítomností uhličitanu a hydroxidu strontnatého, SrCO_3 , respektive $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ve spektru *a* ($i = 0,85$) se projevuje přítomnost fáze ZrO_2 . Pokud by ve vzorcích s $i < 1$ bylo složení fáze SZO stechiometrické, mohli bychom výchozí složení vzorku s $i = 0,85$, $\text{Sr}_{0,85}\text{Zr}_{1,15}\text{O}_{3,15}$, přepsat na tvar $(\text{SrZrO}_3)_{0,85}(\text{ZrO}_2)_{0,30}$ (což znamená molární podíl fáze ZrO_2 : $0,30/(0,85 + 0,30) = 0,26$), vzorek by tedy obsahoval 26 % mol fáze ZrO_2 . Podle kvantitativní fázové analýzy spektra *a* na obrázku 5 však tento vzorek obsahuje jen 2,4 až 4,7 % mol fáze ZrO_2 . Odtud vyplývá, že fáze SZO ve vzorcích s výchozím složením nestechiometrickým s nadbytkem zirkonu je rovněž nestechiometrická s nadbytkem zirkonu.

Intenzita emise práškového vzorku samotné fáze ZrO_2 dosahuje maxima u vlnové délky 500 nm a blíží se tam Intenzitě emise krystalu BGO. Vzhledem k nízkému obsahu fáze ZrO_2 ve vzorcích SZP však můžeme její příspěvek k emisi těchto vzorků zanedbat.

K dosažení vysoké emisní účinnosti nestechiometrických fází SHO s nadbytkem hafnia a SZO s nadbytkem zirkonu je podle našeho zjištění třeba zabránit znečištění těchto fází materiálem podložky, ke kterému dochází při žihání. Zjistili jsme, že materiály užívané jako podložky (korundová keramika, platinový plech, křemenné sklo) výrazně snižují emisní účinnost SHO a SZO a našli jsme řešení minimalizující tyto ztráty. Toto řešení spočívá v užití podložek z keramiky ZrO_2 . Negativní účinek běžně užívaných podložek s podložkami z keramiky ZrO_2 vyplývá ze srovnání provedeného v tabulce 3 na obrázku 9 a v tabulce 4 na obrázku 10.

Z našich zjištění vyplývá, že k dosažení nejlepšího účinku je vhodná keramika ZrO_2 chemicky co nejčistší a dobře vypálená, aby byla stabilní v oboru teplot užívaných pro žihání SHO a SZO vzorků.

Anorganické scintilátory podle předmětu vynálezu, nestechiometrický hafničitan strontnatý, s nadbytkem hafnia a nestechiometrický zirkoničitan strontnatý s nadbytkem zirkonu, tak při přípravě žiháním na podložkách z keramiky ZrO_2 , dosahují asi 40x vyšší emisní účinnosti než monokrystaly BGO, a tedy nejméně 10x vyšší emisní účinnosti ve srovnání s dosud známými scintilátory na bázi stechiometrického hafničitanu či zirkoničitanu strontnatého. Při přípravě, kdy jsou materiály žihány na běžně používaných podložkách (korundová keramika, platinový plech, křemenné sklo) je účinnost materiálů podle předmětu vynálezu až 20x vyšší než emisní účinnost monokrystalu BGO.

Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1: Radioluminiscenční (RL) spektra vzorků SHO o složení $i = 0,995$ a $i = 1,005$ a RL spektrum standardu BGO (monokrystalická destička o průměru 14 mm a tloušťce 1,7 mm).

Obr. 2: RL spektra vzorků SHO o složení $i = 0,95$ a $i = 1,05$ (Intenzita emise tohoto vzorku je násobena koeficientem 10); pro srovnání je uvedeno i RL spektrum práškového standardu BGO (Intenzita jeho emise je 3,3-násobkem Intenzity na krystalu BGO).

Obr. 3: Rentgenová difrakční spektra vzorků SHO o složení $i = 1,08$ (spektrum *a*), $i = 0,95$ (*b*) a $i = 0,80$ (*c*). Spektrum *a* odpovídá orthorhombické fázi hafničitanu strontnatého popsané v práci Cuffini a spol., *Ceramica* (Sao Paulo) 43 (1997) 91. Ve spektru *b* se kromě píků této hlavní fáze začínají objevovat dva hlavní píky (označené značkou +) spektra odpovídajícího oxidu hafniči-

tému, ve spektru *c* jsou tyto označené píky mnohem výraznější, kromě nich přibýlo ve spektru *c* v rozsahu úhlů 2θ od 17° do 72° celkem 27 malých píků, všechny lze přiřadit spektru HfO_2 .

5 Obr. 4: Radioluminiscenční (RL) spektra vzorků SZO o složení $i = 0,85$ a $i = 1,15$ a RL spektrum práškového standardu BGO (jeho Intenzita je 3,3x vyšší než Intenzita naměřená na krystalu BGO).

10 Obr. 5: Rentgenová difrakční spektra dvou vzorků SZO, jejichž RL spektra jsou na obrázku 4. Spektrum *a* odpovídá složení $i = 0,85$, spektrum *b* odpovídá složení $i = 1,15$. Hlavní píky v obou spektrech odpovídají orthorhombické fázi zirkoničitanu strontnatého. Drobné píky se váží k té složce, která je v daném vzorku v nadbytku (ve spektru *a* je to oxid zirkoničitý, ve spektru *b* patří drobné píky uhličitanu nebo hydroxidu strontnatému).

15 Obr. 6: Závislost Intenzity *I* radioluminiscence nestechiometrických vzorků SZO (graf *a*) a SHO (graf *b*) na jejich složení vyjádřeném parametrem *i*. V případě vzorků SZO značí *I* Intenzitu emisního pásu u 353 nm, u vzorků SHO značí *I* Intenzitu emisního pásu u 334 nm. Jednotkou číselného vyjádření Intenzity *I* je Intenzita *I* (BGO) naměřená u monokrystalického standardu BGO na vlnové délce 500 nm.

20 Obr. 7 – Tabulka 1: Závislost Intenzity radioluminiscence *I* vzorků hafničitanu strontnatého na výchozím složení *i* vzorků. Intenzita emisního píku u 334 nm, *I*(334), a emisního pásu u 420 nm, *I*(420), jsou vyjádřeny v poměru k Intenzitě *I*(BGO) emisního pásu u 500 nm monokrystalického vzorku BGO.

25 Obr. 8 – Tabulka 2 : Závislost Intenzity radioluminiscence *I* vzorků zirkoničitanu strontnatého na výchozím složení vzorků. Intenzita emisního píku u 353 nm je číselně vyjádřena poměrem k Intenzitě *I*(BGO) emisního pásu u 500 nm monokrystalického standardu BGO.

30 Obr. 9 – Tabulka 3 : Srovnání Intenzit emisního pásu RL u 334 nm naměřených na práškových vzorcích SHO složení stechiometrického (parametr složení $i = 1$) a složení nestechiometrického s nadbytkem hafnia ($i = 0,85$).

Vzorky byly žihány na podložkách z křemenného skla (SiO_2), platinového plechu, korundu (Al_2O_3) a zirkoniové keramiky (ZrO_2).

35 Symbol *Pt** značí případ, při němž byl vzorek stejné velikosti (jako u případu s označením *Pt* – na předcházejícím řádku tabulky) žihán na větší lodičce z čistého *Pt* plechu, takže plocha kontaktu mezi vzorkem a podložkou byla v tomto případě třikrát větší.

Symboly Al_2O_3^* a $\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$ značí případy, při nichž bylo ke stechiometrickým vzorkům přimícháno 0,2 % resp. 1 % mol práškového Al_2O_3 a potom byly žihány na korundové podložce stejně, jako vzorek v řádku označeném Al_2O_3 .

40 Hodnoty Intenzity *I*(334) jsou číselně vyjádřeny poměrem k Intenzitě *I*(BGO) naměřené na krystalu BGO.

45 Obr. 10 – Tabulka 4: Srovnání Intenzit emisního pásu RL u 353 nm naměřených na práškových vzorcích SZO složení stechiometrického (parametr složení $i = 1$) a složení nestechiometrického s nadbytkem zirkonu ($i = 0,85$).

Vzorky byly žihány na podložkách z korundu (Al_2O_3) a zirkoniové keramiky (ZrO_2).

Hodnoty Intenzity *I*(353) jsou číselně vyjádřeny poměrem k Intenzitě *I*(BGO) naměřené na krystalu BGO.

50

Obr. 11 – Tabulka 5 : Složení 6 vzorků SZO a naměřené Intenzity jejich emisního pásu u 353 nm číselně vyjádřené poměrem k Intenzitě *I*(BGO) (naměřené u 500 nm v RL spektru monokrystalického vzorku BGO).

Obr. 12 – Tabulka 6 : Složení 10 vzorků SHO a naměřené Intenzity jejich emisního pásu u 334 nm číselně vyjádřené poměrem k Intenzitě $I(\text{BGO})$ (naměřené u 500 nm v RL spektru monokrystalického vzorku BGO).

5

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

10

Pro 5 vzorků SHO o hodnotách parametru složení i : 0,8; 0,95; 0,995; 1,005 a 1,05 bylo určeno složení podle vzorce (1). Směsi výchozích prášků, SrCO_3 a HfO_2 , byly žhánuty ve třech krocích podle následujících žhacích programů (3), (4) a (5):

15

Lin(1h), 500 °C(1h), Lin(6h), 1100 °C(4h), Scp (3)

Lin(2h), 1060 °C(4h), Lin(1h), 1130 °C(4h), Scp (4)

Lin(2h), 1130 °C(8h), Scp (5)

20

Lin(1h) značí postupnou změnu teploty, lineární v čase, na teplotu následujícího kroku (500 °C) za dobu 1 hodiny, Lin(6h) analogicky. Scp značí spontánní chladnutí pece – to probíhalo zpočátku rychlostí asi 5 °C za minutu, postupně se rychlost chladnutí díky setrvačnosti pece snižovala. Vzorky byly žhánuty na podložkách z keramiky ZrO_2 , mezi jednotlivými kroky žhánání byly vzorky roztírány na achátové misce.

25

Po ukončení žhánání byly práškové vzorky nanесeny na duralové podložky s fixační vrstvou kaučukového lepidla a na takto připravených vzorcích bylo provedeno měření jejich scintilační účinnosti: vzorky byly excitovány rentgenovým zářením (rentgenka s molybdenovou antikatódou, napětí 30 kV) a byla změřena jejich radioluminiscenční (RL) spektra. Naměřená spektra jsou korigována na spektrální závislost detekční části aparatury.

30

Scintilační účinnost měřených vzorků byla odvozena ze srovnání výšek jejich emisních pásů (u SHO byl měřen pás u 334nm) s výškou maxima RL spektra standardního vzorku germaničitanu vizmutitého, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO). Tímto standardem byla monokrystalická destička o průměru 14 mm a tloušťce 1,7 mm, z obou stran leštěná. Výška maxima emisního pásu BGO u 500 nm, Intenzita $I(\text{BGO})$, je brána jako jednotka pro číselné vyjádření Intenzity I měřené u vzorků SHO na vlnové délce 334 nm. Vzhledem k vyšším Intenzitám luminiscence nestechiometrických vzorků SHO byl pro vzorky $i = 0,95$ a 1,05 místo krystalu BGO užit jako srovnávací standard práškový vzorek sintrátu BGO, jehož Intenzita RL u 500 nm je 3,3–krát vyšší než Intenzita na krystalu BGO. RL spektrum práškového standardu BGO je na obrázku 2 značeno BGOp.

35

40

Výsledky měření RL spekter na připravených vzorcích jsou na obrázcích 1 a 2 a v tabulce 1 na obrázku 7, rentgenová difrakční spektra tří z těchto vzorků jsou na obrázku 3. Z měření RL spekter vyplývá, že při složení vzorků blízkém stechiometrickému ($i = 1$) obsahuje RL spektrum dva emisní pásy: užší pás u 334 nm a širší pás u 420 nm (viz obr. 1). Se zvyšováním nadbytku oxidu strontnatého ($i > 1$) emisní pás u 334 nm mizí a zůstává jen pás u 420 nm (viz RL spektrum vzorku SHO o složení $i = 1,05$ na obr. 2). Naopak, při růstu nadbytku oxidu hafničitého ve vzorcích SHO mizí pás u 420 nm a zůstává pás u 334 nm (viz RL spektrum vzorku SHO o složení $i = 0,95$ na obr. 2).

50

U vzorků s nadbytkem stroncia ($i > 1$) Intenzita emise u 420 nm zůstává na úrovni srovnatelné s Intenzitou emise standardu BGO u 500 nm. Naproti tomu u vzorků s nadbytkem hafnia ($i < 1$) Intenzita I emise u 334 nm výrazně vzrůstá a mnohonásobně převyšuje Intenzitu emise standardu BGO (viz závislost Intenzity I na složení i v tabulce 1 na obrázku 7).

55

Rentgenová difrakční analýza ukázala (viz obr. 3), že zkoumané nestechiometrické vzorky SHO obsahují fázi hafničitan strontnatý (viz spektrum *a* na obr. 3; spektra *a* a *b* jsou na obrázku vertikálně posunuta od úrovně nulové Intenzity, na které zůstalo spektrum *c*). V případě nestechiometrických vzorků SHO s nadbytkem oxidu hafničitého, se ve spektru kromě hlavní fáze (SHO) objevují i píky patřící fázi HfO_2 (viz spektra *b* a *c* na obr. 3). Rentgenová difrakční spektra byla měřena na difraktometru v uspořádání s rovinnou vlnou, s rotující anodou (Cu), zdrojem záření byl rentgenový generátor.

Příklad 2

Pro 3 vzorky SZO o hodnotách parametru složení i : 0,86; 1 a 1,15 bylo určeno složení podle vzorce (2). Směsi výchozích prášků, SrCO_3 a ZrO_2 byly žihány podle programů (3), (4) a (5) na podložkách z keramiky ZrO_2 , mezi jednotlivými kroky žihání byly vzorky roztírány na achátové misce.

Po ukončení žihání byly práškové vzorky nanесeny na duralové podložky s fixační vrstvou kaučukového lepidla a na takto připravených vzorcích bylo provedeno měření jejich scintilační účinnosti: Vzorky byly excitovány rentgenovým zářením (rentgenka s molybdenovou antikatódou, napětí 30 kV) a byla změřena jejich radioluminiscenční (RL) spektra. Naměřená spektra jsou korigována na spektrální závislost detekční části aparatury.

Scintilační účinnost měřených vzorků byla odvozena ze srovnání výšek jejich emisních pásů (u SZO pás u 353 nm) s výškou maxima RL spektra standardního vzorku germaničitanu vizmutitého, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO). Tímto standardem byla monokrystalická destička o průměru 14 mm a tloušťce 1,7 mm, z obou stran leštěná. Výška maxima emisního pásu BGO u 500 nm, Intenzita $I(\text{BGO})$, je brána jako jednotka pro číselné vyjádření Intenzity I měřené u vzorků SZO na vlnové délce 353 nm. Vzhledem k vyšším Intenzitám luminiscence nestechiometrických vzorků SZO byl pro $i = 1,15$ a 0,85 místo krystalu BGO užít jako srovnávací standard práškový vzorek sintrátu BGO, jehož Intenzita RL u 500 nm je 3,3–krát vyšší než Intenzita na krystalu BGO. RL spektrum práškového standardu BGO je na obrázku 4 značeno BGOp.

Měření ukázalo, že tvar RL spekter u všech tří vzorků je shodný, dominuje v něm emisní pás u 353 nm, naměřené Intenzity tohoto pásu u 353 nm jsou uvedeny v tabulce 2 na obrázku 8.

RL spektrum naměřené u vzorku o výchozím složení $i = 1,15$ je uvedeno na obrázku 4 a je tam srovnáno s RL spektrem vzorku o složení $i = 0,85$, u něhož bylo dosaženo Intenzity emise rovné 44–násobku Intenzity emise krystalu BGO (viz obrázek 6). Rentgenová difrakční spektra obou těchto vzorků jsou na obrázku 5 (graf *b*). Srovnání dokládají přítomnost stejné dominující orthorhombické fáze SZO v obou vzorcích i shodný tvar jejich RL spekter s dominujícím pásem u 353 nm.

Příklad 3

Sedm vzorků SHO o složení $i = 1$ a čtyři o složení $i = 0,85$ bylo žiháno podle programu (3) a potom opakovaně, ve dvou krocích podle programu (6):

Lin(2h), 1100 °C(4h), Lin(1h), 1170 °C(4h), Scp (6)

Žihání byla provedena na podložkách z křemenného skla, platiny, korundu a keramiky ZrO_2 . Měření scintilační účinnosti vzorků probíhalo stejně jako v příkladu 1.

Z výsledků uvedených v tabulce 3 na obrázku 9 vyplývá, že Intenzita emise u 334 nm je u vzorků nestechiometrických o složení $i = 0,85$ výrazně vyšší než u vzorků stechiometrických. Výsledky v tabulce 3 navíc ukazují, že materiály běžně užívaných podložek (křemenné sklo, korundová keramika, platina) vstupují při žihání do žihaného materiálu a snižují výrazně jeho emisní účinnost. Uvedený závěr je podpořen zjištěním, že rozšíření kontaktní plochy mezi vzorkem a podložkou v případě podložky platinové, či přímísení materiálu podložky (Al_2O_3) k žihanému materiálu v případě podložky korundové, vede k dalšímu snížení Intenzity emise.

Příklad 4

Dva vzorky SHO o složení $i = 1$ a dva o složení $i = 0,85$ byly žihány podle programu (3) a potom v dalších dvou krocích podle programu (7):

Lin(2h), 1100 °C(0,1h), Lin(8,8h), 1170 °C(0,1h), Scp (7)

Žihání byla provedena na podložkách z korundu a z keramiky ZrO_2 , měření scintilační účinnosti vzorků probíhalo stejně jako v příkladu 2.

Výsledky jsou v tabulce 4 na obrázku 10. Vyplývá z nich, že u vzorků nestechiometrických o složení $i = 0,85$ je Intenzita emise u 353 nm výrazně vyšší na obou typech podložek než u vzorků o výchozím složení stechiometrickém ($i = 1$). Druhým zjištěním je výrazně nižší Intenzita emise u 353 nm u vzorků žihaných na běžně užívaných podložkách korundových. Vzhledem k tomu, že materiál podložky z keramiky ZrO_2 je shodný s jednou z hlavních složek žihaného materiálu, nelze se domnívat, že by materiál této podložky nějak zvyšoval Intenzitu emise materiálu (SZO) na této podložce žihaného. Z toho vyplývá, že rozdíl mezi výsledky na obou typech podložek je způsoben tím, že materiál podložky korundové vstupuje do žihaného materiálu a snižuje jeho emisní účinnost.

Příklad 5

Šest vzorků SZO o hodnotách parametru složení i : 0,60; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95 a 1,0 bylo žiháno podle programu (3) a potom v dalších dvou krocích žihání podle programu (7). Vzorky byly žihány na podložkách z keramiky ZrO_2 měření scintilační účinnosti vzorků probíhalo stejně jako v příkladu 2.

Jak ukazují výsledky uvedené na obrázku 6 (graf a) a v tabulce 5 na obrázku 11, mezi takto připravenými vzorky bylo dosaženo nejvyšší Intenzity emise u 353 nm (44-násobku Intenzity emise krystalu BGO) u vzorku o výchozím složení $i = 0,85$. Jeho RL spektrum na obrázku 4 ukazuje dominanci emisního pásu u 353 nm. Jeho rentgenové difrakční spektrum zobrazené na obrázku 5 (graf a) svědčí o tom, že ve vzorku je přítomno malé množství fáze ZrO_2 .

Příklad 6

Deset vzorků SHO o hodnotách parametru složení i od 0,35 do 1,0 (viz tabulka 6 na obrázku 12) bylo žiháno podle programu (3), potom ve dvou krocích opakovaně podle programu (6) a nakonec, ve čtvrtém kroku, podle programu (8):

Lin(2h), 1170 °C(8h), Scp (8)

Vzorky byly žihány na podložkách z keramiky ZrO_2 , měření scintilační účinnosti vzorků probíhalo stejně jako v příkladu 1.

Výsledky, které jsou uvedeny na obrázku 6 (graf *b*) a v tabulce 6 na obrázku 12, ukazují, že při tomto způsobu žihání dosahuje emisní účinnost maxima u vzorků, jejichž výchozí složení *i* je v rozmezí 0,85 až 0,95. Intenzita emise u 334 nm se u těchto vzorků blíží hodnotě 40x převyšující Intenzitu u krystalu BGO.

5

Průmyslová využitelnost

Anorganické scintilátory na bázi nestechiometrického hafničitanu strontnatého s nadbytkem hafnia a nestechiometrického zirkoničitanu strontnatého s nadbytkem zirkonu lze využít vzhledem k jejich vysoké scintilační účinnosti k detekci záření ve vědeckém výzkumu, ve zdravotnictví i v průmyslu.

10

Výhodou zirkoničitanu strontnatého je poněkud vyšší emisní účinnost a menší závislost na podmínkách přípravy.

15

Hafničitan strontnatý, vzhledem k jeho velmi nízké vlastní radioaktivitě, je zvláště vhodný k detekci velmi nízkých úrovní radiace. Ve srovnání se zirkoničitanem má vyšší hustotu a efektivní atomové číslo a tedy účinněji pohlcuje vysokoenergetické záření.

20

PATENTOVÉ NÁROKY

25

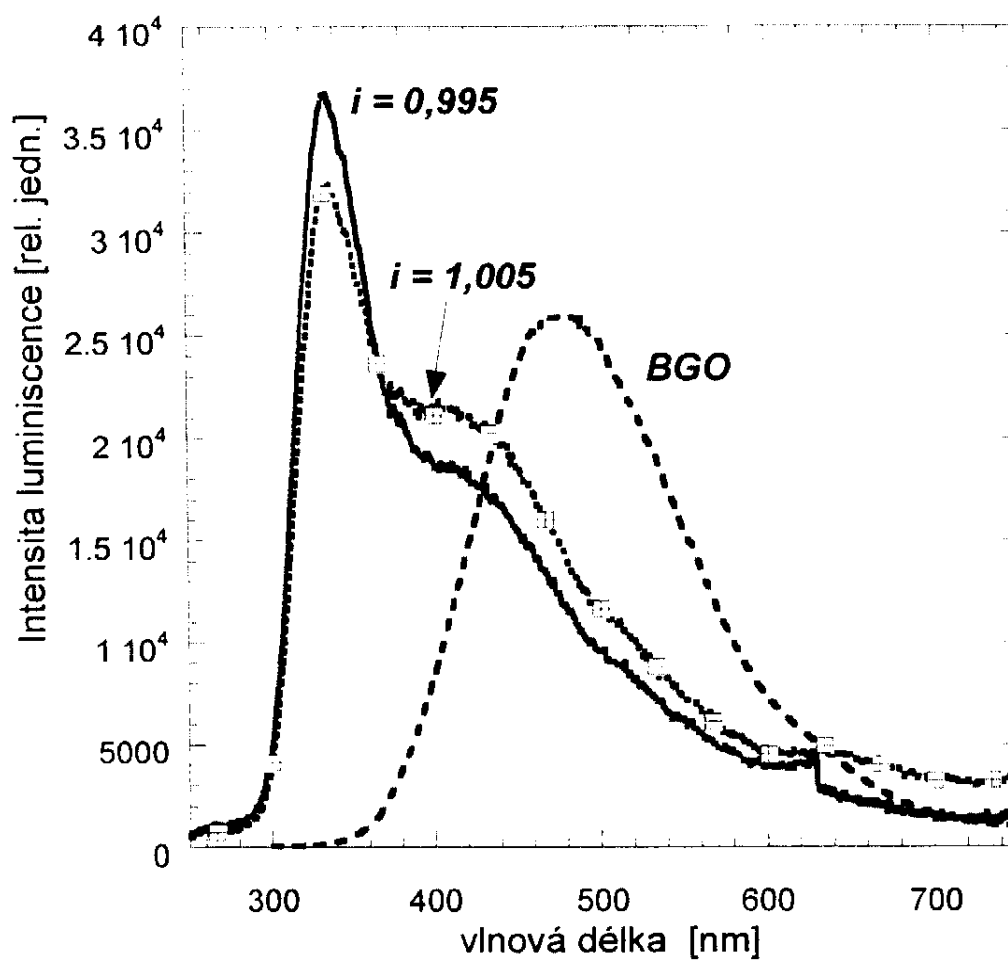
1. Anorganický scintilátor na bázi hafničitanu strontnatého s nadbytkem hafnia nebo zirkoničitanu strontnatého s nadbytkem zirkonu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jeho složení je nestechiometrické, odpovídá vzorci Sr_mXO_{2+m} , přičemž molární poměr $Sr/X = m < 1$, kde $X = Hf$ nebo Zr .

30

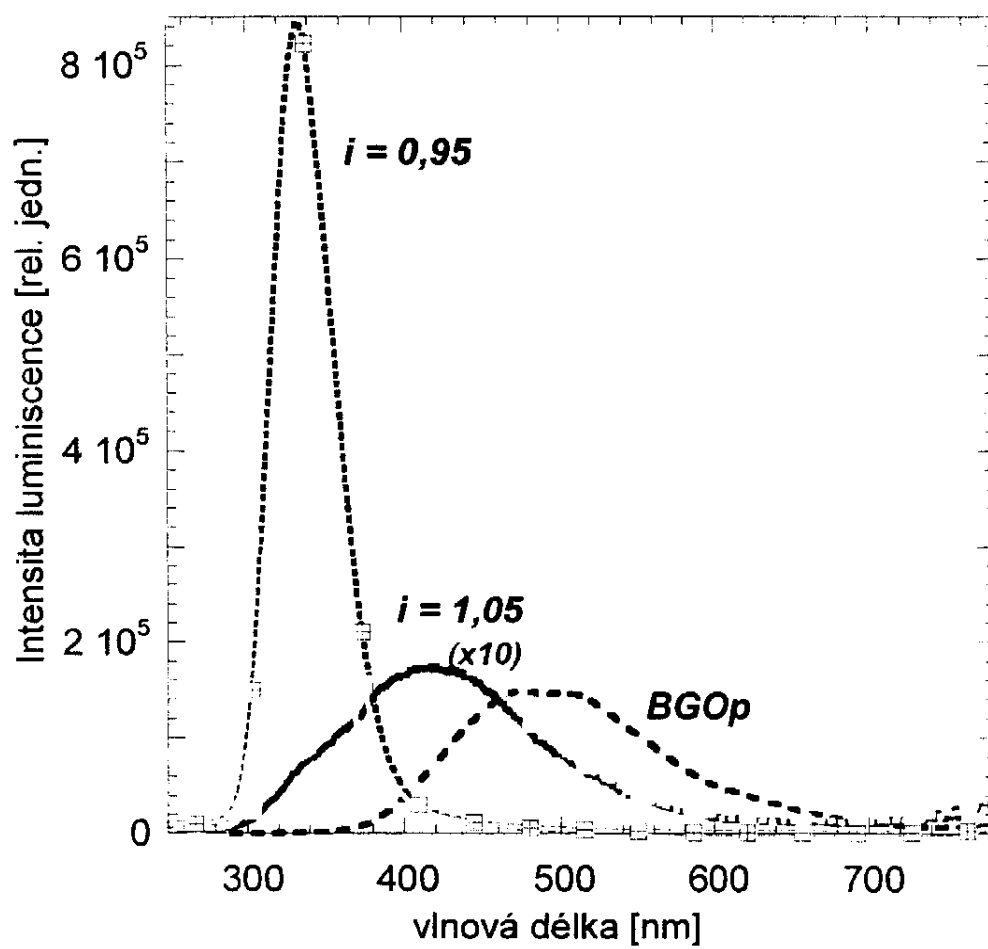
2. Způsob přípravy anorganického scintilátoru podle nároku 1 je takový, že se výchozí materiál, směs $SrCO_3$ a HfO_2 nebo ZrO_2 , žihá při teplotách v rozmezí 500 až 1250 °C, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se žihání materiálu provádí na podložce z keramiky ZrO_2 .

35

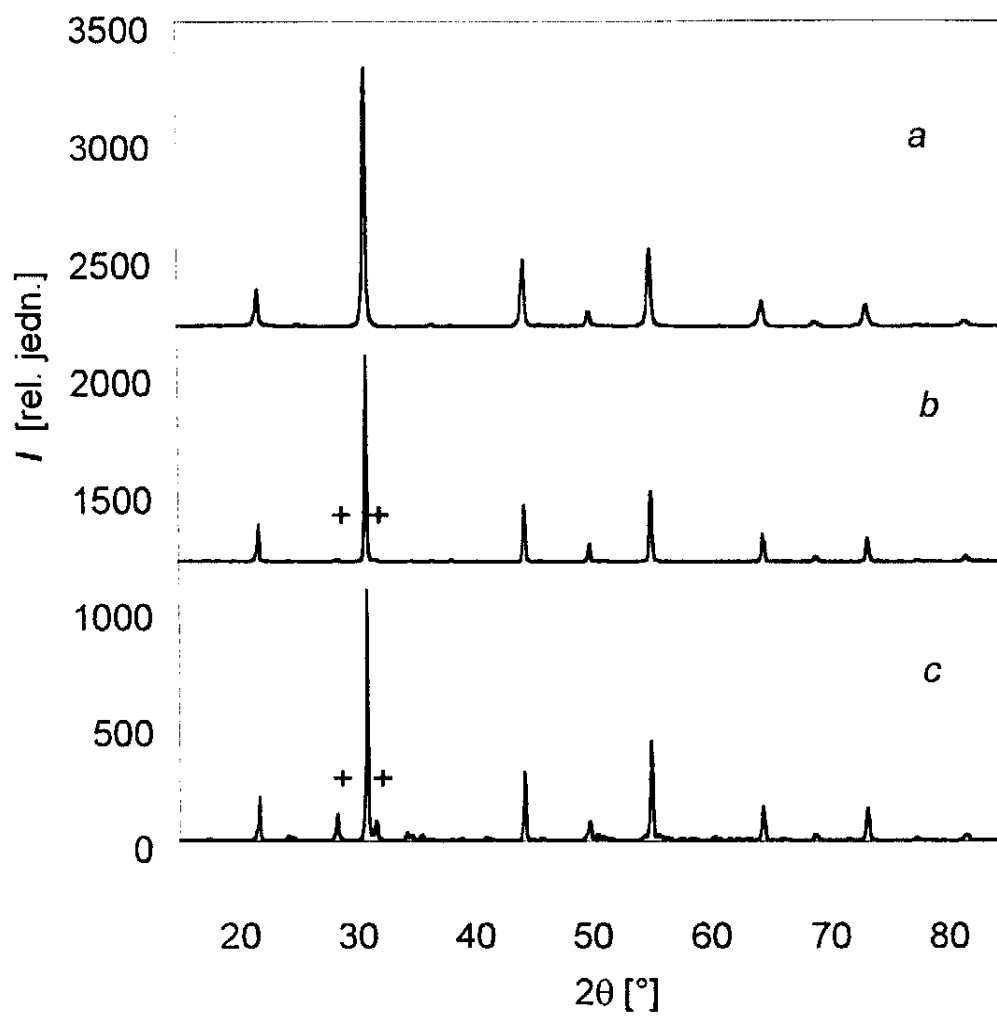
8 výkresů



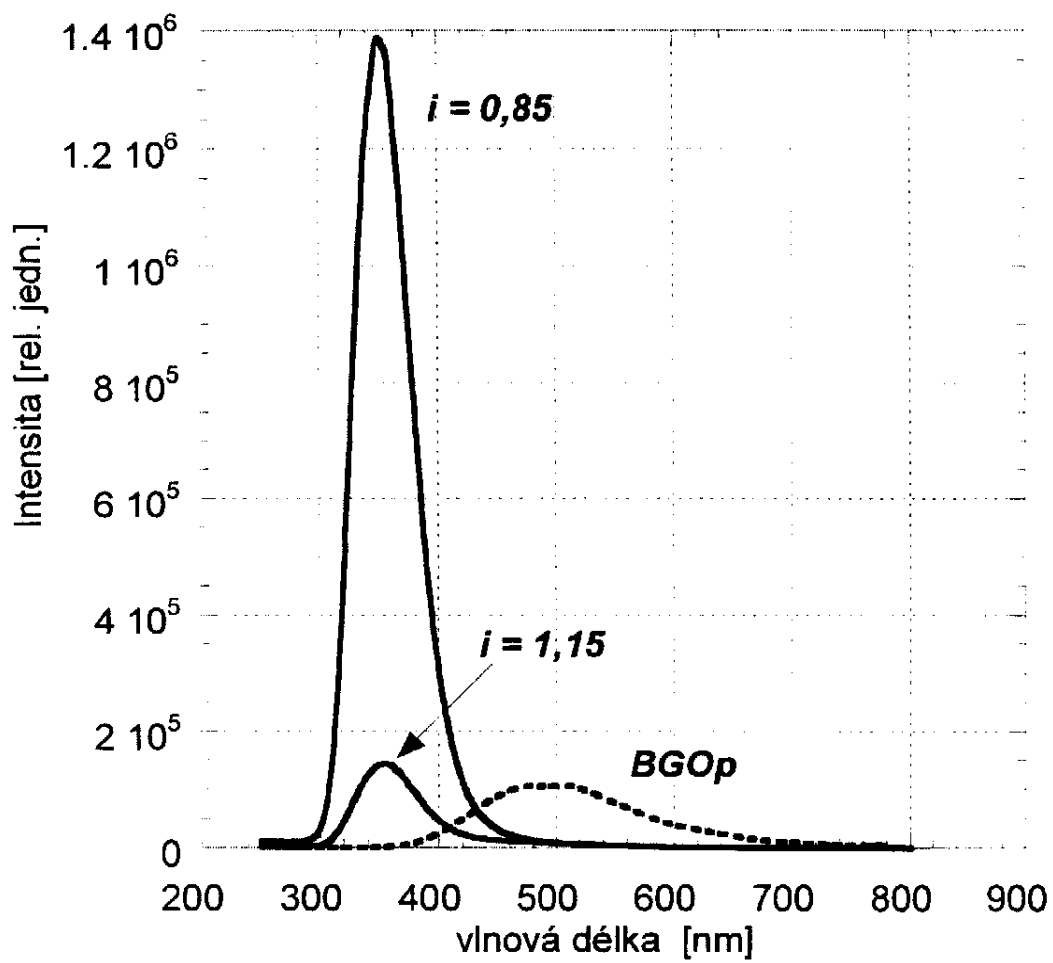
Obr. 1



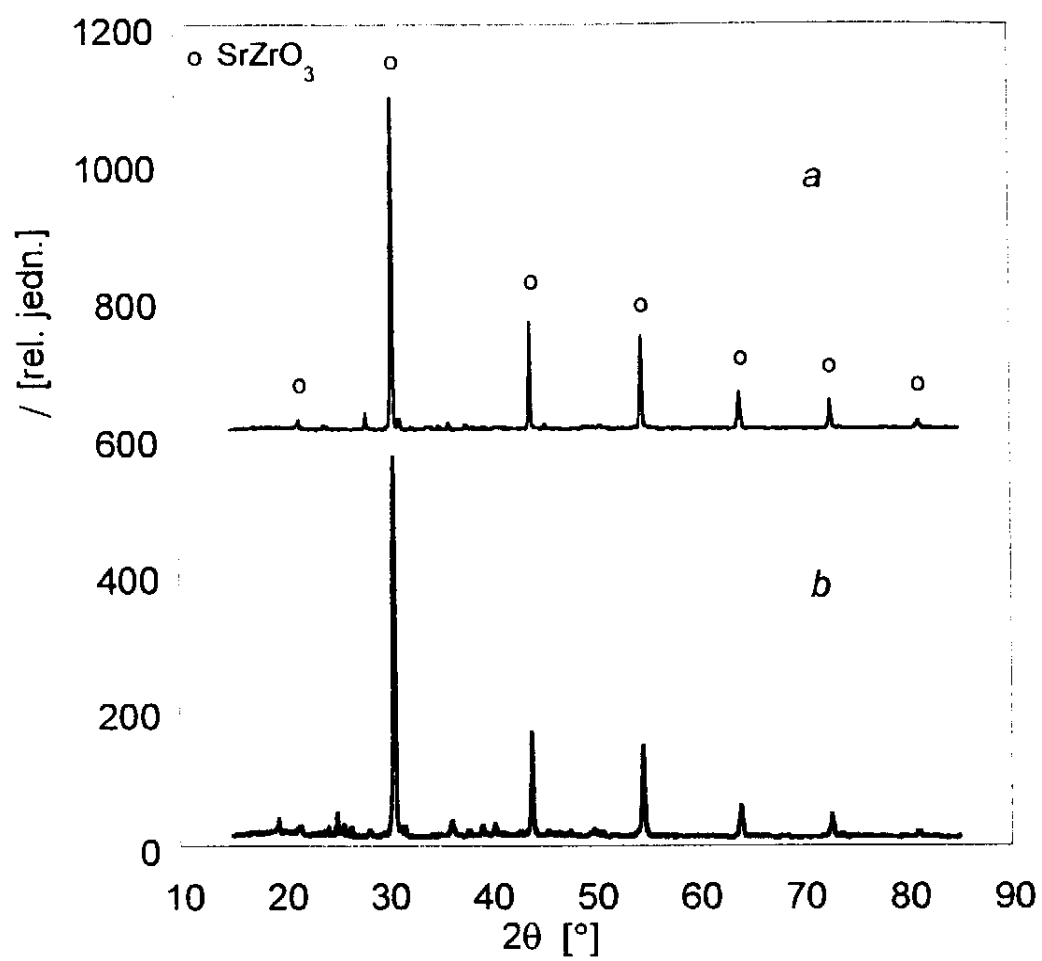
Obr. 2



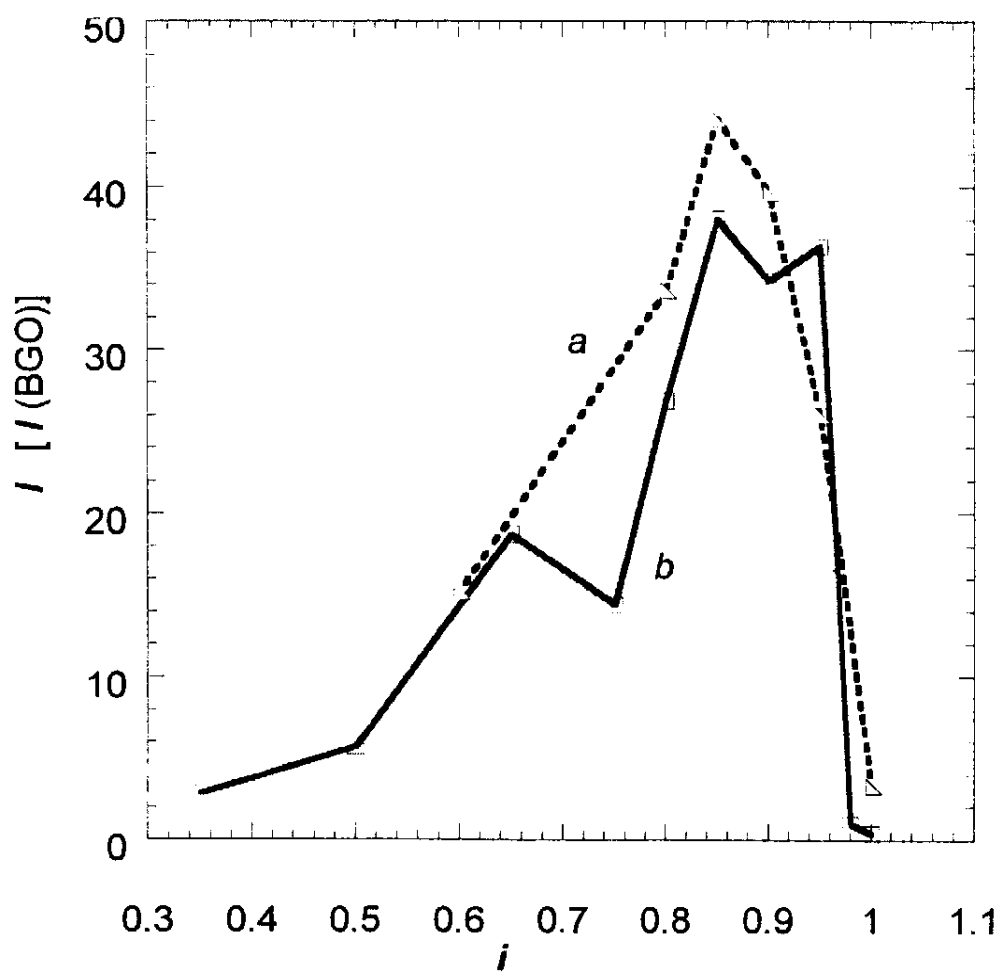
Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5



Obr.6

	<i>i</i>	<i>I</i> (334)	<i>I</i> (420)
Obr. 1	1,005	1,23	0,78
	0,995	1,40	0,66
Obr. 2	1,05	0,06	0,38
	0,95	18,72	-

Obr. 7

<i>i</i>	<i>I</i> (353)
1,15	4,42
1	4,38
0,86	26,04

Obr.8

podložka	<i>I</i> (334) [<i>I</i> (BGO)]	
	<i>i</i> = 1	<i>i</i> = 0.85
SiO ₂	0,13	8,56
Pt	0,38	6,94
<i>Pt</i> *	<i>0.14</i>	
Al ₂ O ₃	0,64	12,30
<i>Al₂O₃*</i>	<i>0.59</i>	
<i>Al₂O₃**</i>	<i>0.48</i>	
ZrO ₂	1,45	29,85

Obr. 9

podložka	$I(353) [I(\text{BGO})]$	
	$i = 1$	$i = 0.85$
Al_2O_3	3,30	21,23
ZrO_2	4,71	44,00

Obr.10

i	0,6	0,8	0,85	0,9	0,95	1
$I(353)$)	15,2	33,7	44,0	39,6	26,1	4,7

Obr. 11

i	0,35	0,5	0,65	0,75	0,8
$I(334)$)	2,9	5,7	18,7	14,4	26,9
i	0,85	0,9	0,95	0,98	1
$I(334)$)	38,1	34,2	36,4	0,98	0,36

Obr. 12

Konec dokumentu
