

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2001-2452
(22) Přihlášeno: 03.07.2001
(40) Zveřejněno: 12.02.2003
(Věstník č. 2/2003)
(47) Uděleno: 18.10.2005
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 14.12.2005
(Věstník č. 12/2005)

(11) Číslo dokumentu:

295 948

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

G 01 T 1/202

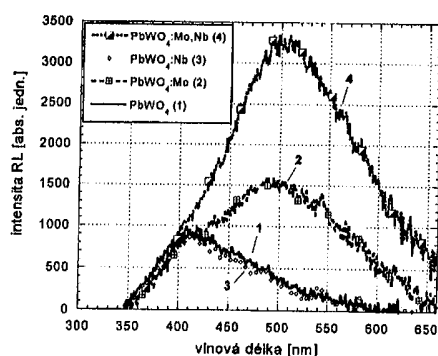
(56) Relevantní dokumenty:
JP 2000178554; US 6087665; US 5150394; US 4870667.

(73) Majitel patentu:
FYZIKÁLNÍ ÚSTAV AV ČR, Praha, CZ

(72) Původce:
Níkl Martin Ing. CSc., Praha, CZ
Boháček Pavel prom. fyz., Praha, CZ

(54) Název vynálezu:
Scintilátor na bázi wolframanu olovnatého

(57) Anotace:
Scintilátor na bázi wolframanu olovnatého, který je dotován molybdenem a kodotován pětimocnými prvky vybranými ze skupiny zahrnující vanad, niob a tantal. Jeho celková scintilační účinnost je více než desetkrát vyšší v porovnání s nedotovaným materiálem a může být ještě dále zvýšena další kodotací trojmocnými prvky vybranými ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan, gadolinium a lutecium, buď samotnými nebo v kombinaci.



CZ 295948 B6

Scintilátor na bázi wolframanu olovnatého

Oblast techniky

5

Vynález se týká scintilátoru na bázi wolframanu olovnatého dopovaného molybdenem.

Dosavadní stav techniky

10

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 (tomografie zobrazovací metody), v průmyslu, v bezpečnostních systémech, apod.

Monokrystalický wolframan olovnatý PbWO_4 (zkráceně označený PWO) byl v devadesátých letech předmětem intenzivního 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 vznikla na emisních centrech typu autolokalizovaného excitonu na komplexním anionu $(\text{WO}_4)^{2-}$. 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 na příklad germaničitan vizmutitý $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), velmi nízká, takže jeho použití mimo fyziku vysokých energií je prakticky nemožné. Vzhledem k teplotě 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 teoreticky možné zachytit na jiných emisních centrech uvolněné elektrony a díry a jejich zářivou re-kombinací tak zvýšit celkovou produkci světla (integrální scintilační účinnost). Nejznámějším systémem tohoto typu je molybdenem dotovaný PWO ($\text{PbWO}_4:\text{Mo}$), kde $(\text{MoO}_4)^{2-}$ anion poskytuje nové emisní centrum s maximem na volné 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 dostihu v časové škále mikro–milisekundy, které jsou pro rychlou scintilační konverzi 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 nedotovaného 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 nedotovaným krystalem (viz M.Nikl, P.Bohacek, A.Vedda, M.Martini, G.O.Pazzi, P.Fabeni, M. Kobayashi: phys.stat.sol. (a) **182**, R3 (2000)). Ve zmíněné práci je ale současně ukázáno, že konotace 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.

Nevýhodou současného stavu ve vývoji scintilátoru PWO je tedy jeho nízká celková scintilační účinnost. Při jejím hypotetickém zvýšení alespoň o jeden řád by přicházely v úvahu aplikace i mimo fyziku vysokých energií a PWO zde má prokazatelné výhody: vysoká měrná hmotnost,

techniky zvládnutá příprava monokrystalů a v neposlední řadě nízká výrobní cena (zejména pokud je dotaci užít molybden, který tvoří hlavní přirozenou příměs wolframu, není tedy potřeba vstupní WO_3 surovina s vysokou čistotou).

5

Podstata vynálezu

Uvedenou nevýhodu odstraňuje scintilátor na bázi wolframanu olovnatého dotovaného molybdenem, který je podle vynálezu kodotován jedním nebo více pětímocnými prvky vybranými ze skupiny vanad, niob, tantal. Celková scintilační účinnost dosahovaná u krystalů $PbWO_4$ dotovaných molybdenem a jedním nebo více pětímocnými prvky jmenovanými výše dosahuje hodnot více než desetkrát vyšších, než celková scintilační účinnost u nedotovaných krystalů $PbWO_4$ a více než čtyřikrát vyšších, než u krystalů $PbWO_4$ dotovaných pouze molybdenem. Jejího dalšího zvýšení lze podle vynálezu dosáhnout další konotací jedním nebo více trojmocnými prvky vybranými ze skupiny yttrium, lanthan, gadolinium, lutecium.

U krystalů PWO dotovaných pouze molybdenem celková scintilační účinnost s rostoucí koncentrací molybdenu nejprve vzrůstá, v oboru koncentrací 100 – 200 ppm Mo dosahuje ve srovnání s nedotovaným krystalem asi dvojnásobné hodnoty a pro koncentrace kolem 1 % (10 000 ppm) Mo dosahuje asi pětinasobku. Pro vyšší koncentrace začíná účinek molybdenu klesat, u 4 % Mo má celková scintilační účinnost opět jen asi dvojnásobek hodnoty odpovídající nedotovanému krystalu.

Podobně závisí zvýšení celkové scintilační účinnosti na koncentraci kodopantu u krystalů PWO podvojně dotovaných molybdenem a kodopantem z výše jmenovaných pětímocných prvků. Pro koncentrace kodopantů v oboru 50 – 100 ppm dosahuje celková scintilační účinnost asi dvojnásobku hodnoty odpovídající krystalu dotovanému pouze molybdenem (při stejné koncentraci molybdenu v obou krystalech). Při koncentracích molybdenu v oboru 1000 – 11 000 ppm jsou optimální koncentrace pětímocných kodopantů, při nichž celková scintilační účinnost u podvojně dotovaného krystalu dosahuje více než čtyřnásobku ve srovnání s hodnotou odpovídající krystalu dotovanému pouze molybdenem, v blízkosti hodnot 300 – 400 ppm.

Dalšího zvýšení celkové scintilační účinnosti u krystalů PWO lze dosáhnout tím, že kromě molybdenu a pětímocného kodopantu přidáme ještě druhý kodopant vybraný z výše zmíněných trojmocných prvků, o koncentraci 50 ppm.

Scintilátor podle vynálezu je srovnatelný z hlediska parametru celkové scintilační účinnosti s široce používaným scintilačním materiálem BGO, ale je výrobně výrazně levnější (nižší cena vstupních surovin a nižší bod tání).

40

Příklady konkrétního provedení

Metodologie měření, definice pojmů:

45

1) Celková scintilační účinnost je odvozena od maxima spektra radioluminiscence (dále ozn. RL). RL je excitována rentgenovým zářením (rentgenka s molybdenovou antikatódou, 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 závislosti detekční části aparatury (další detaily viz M. Nikl et al, phys.stat.sol. (b) 195, 311 (1996)).

50

2) Uvedené úrovně dotace jsou v molárních ppm (part per milion) a není-li řečeno jinak, označují skutečné koncentrace v krystalu. Např. 100 ppm Mo označuje situaci, kdy se v krystalu na každý jeden milion atomů/iontů Pb vyskytuje 100 atomů/iontů Mo, atp.

55

Příklad 1

Metodou Czochralského byly připraveny čtyři monokrystaly PbWO_4 . Výchozími materiály pro přípravu těchto krystal byly směsi práškových oxidů PbO a WO_3 o čistotách lepších než 4N (tj. 99,99 %), které byly dotovány ionty Mo a Nb přidáním práškového MoO_3 a Nb_2O_5 do výchozího materiálu v níže uvedených koncentracích:

- materiál číslo 1: bez příměsí
- materiál číslo 2: 200 ppm Mo v tavenině
- materiál číslo 3: 200 ppm Nb v tavenině
- materiál číslo 4: 200 ppm Mo + 200 ppm Nb v tavenině

Vypěstované krystaly měly tvar válce o průměru 14 mm a délce několika centimetrů. Z krystalů byly kolmo k ose válce vyříznuty destičky o tloušťce 2 mm, na nichž byla měřena spektra radio-luminiscence (RL). Pomocí chemických analýz byl určen obsah příměsí v destičkách – tab. 1.

Tab. 1. Složení vzorků a maxima RL z krystalů 1 – 4.

Krystal č.	ppm Mo	ppm Nb	RL maximum
1	–	–	900
2	192	–	1550
3	–	123	850
4	192	123	3300

Příslušná RL spektra krystalů č. 1 až 4 jsou na obrázku 1 (viz příloha) a jejich maxima jsou uvedena v tab. 1. Je patrné že RL spektrum krystalu č. 3 dotovaného jen niobem se od spektra nedotovaného krystalu č. 1 liší jen málo. Přidavek samotného molybdenu (krystal č.2) změnil barvu RL z modré (intrinsická luminiscence PbWO_4 , jmenovitě centra $(\text{WO}_4)^{2-}$) na zelenou (luminiscence centra $(\text{MoO}_4)^{2-}$), maximální intenzita vzrostl v tomto případě asi o 50 %. Dvojitá dotace krystalu molybdenem a niobem zvyšuje intenzitu RL, tj. celkovou scintilační účinnost, nejvýrazněji.

Příklad 2

Krystaly PWO č.5 až 8 s vyšším obsahem příměsí (0 nebo 2750 ppm Mo a 0 nebo 500 ppm Nb v tavenině) byly připraveny stejným způsobem jako krystaly v předcházejícím příkladu. Do výchozího materiálu pro krystaly č. 8 bylo navíc dále přidáno 50 ppm yttria. Složení destiček připravených z krystalů 5 – 8 jsou v následující tabulce 2, naměřená RL spektra jsou na obrázku 2.

Tab. 2. Složení vzorků a maxima RL z krystalů 5 – 8, srovnání s BGO scintilátorem.

Krystal č.	ppm Mo	ppm Nb	ppm Y	RL maximum
5	–	–	–	700
6	2260	–	–	1900
7-1	2755	352	–	14500
7-2	3026	475	–	10000
8	2642	305	48	15500
BGO	–	–	–	18000

Na obrázku 2 (viz příloha) se nacházejí RL spektra krystalů PWO č. 5 až 8 a krystalu BGO. Krystal č.7 nabývá nejvyšší intenzity RL při obsahu niobu kolem 350 ppm a s dále se zvyšujícím obsahem Nb intenzita RL klesá. Příměs yttria v krystalu č.8 posouvá optimální obsah Nb na asi 300 ppm a současně dále zvyšuje celkovou intenzitu RL. Pro srovnání byla změřena RL na stejné tvarované destičce BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), což je široce užívaný scintilátor pro průmyslové a vybrané lékařské aplikace. Je vidět, že krystal č. 8 přesahuje 80 % celkové scintilační účinnosti krystalu BGO.

10 Příklad 3

Krystal 9–13 byly připraveny stejně jako krystaly předcházející. Výchozí materiály obsahovaly 1 % (10 000 ppm) Mo a 200 ppm kodopantu (v, Nb, Ta) v tavenině. Je zahrnut také krystal s 5 % (50 000 ppm) Mo dotací.

15 Jak vyplývá z tabulky 3, jsou účinky vanadu a tantalu jako kodopantů srovnatelné s účinkem niobu, kterým jsou se zabývali podrobněji. Pro koncentraci Mo 5 % již RL výrazně klesá, optimální koncentrace Mo z hlediska maximální dosažitelné RL je tedy v rozmezí cca 2000 – 10 000 ppm. Koncentrační rozmezí uvedená v tabulce 3 u obsahů vanadu a tantalu odpovídají
20 menšímu počtu dosud provedených chemických analýz.

Tab. 3. Složení vzorků a maxima RL z krystalů 9 – 13.

Krystal č.	ppm Mo	ppm kodopant	RL maximum
9	8130	–	2500
10	40650		1000
11	8506	63–117V	4800
12-1	8043	70 Nb	4200
12-2	8966	100 Nb	5000
12-3	11922	245 Nb	11000
13-1	8114	53–104 Ta	3800
13-2	9898	111–170 Ta	6450

Průmyslová využitelnost

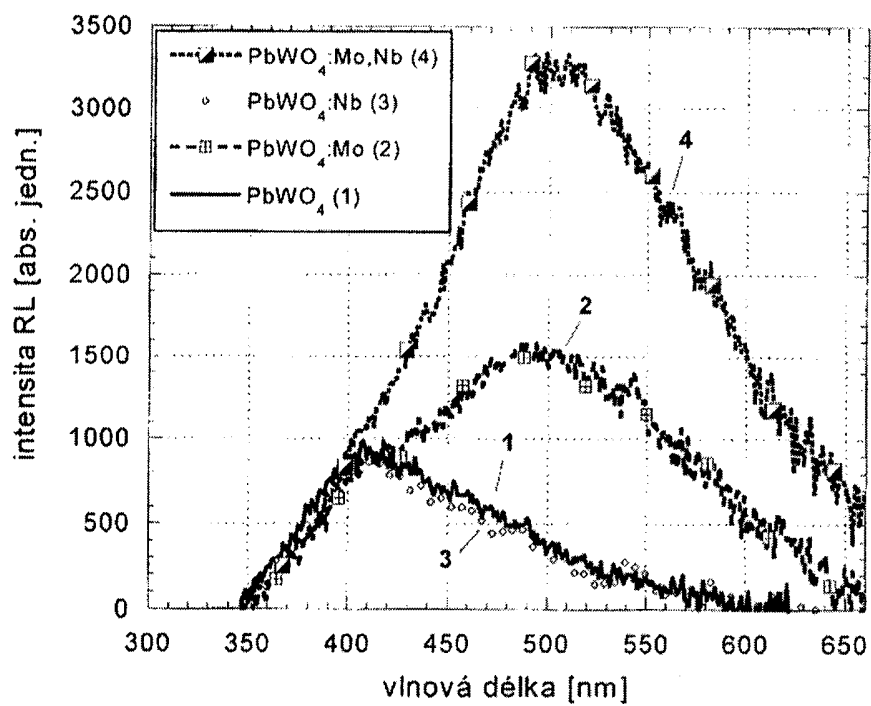
Scintilátor podle vynálezu lze využít kromě vědeckých aplikací ve fyzice středních a vysokých energií především v průmyslové detekci rentgenového a gama zařízení a ve vybraných aplikacích ve zdravotnictví.

35 PATENTOVÉ NÁROKY

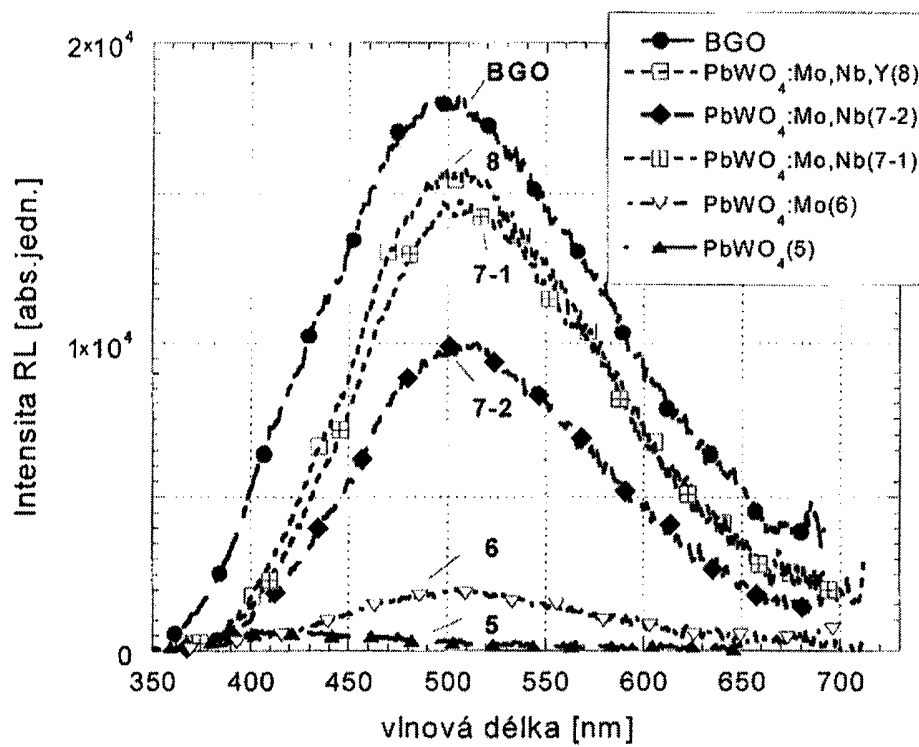
1. Scintilátor na bázi wolframanu olovnatého PbWO_4 dotovaného molybdenem, **v y z n a č u - j í c í s e t í m**, že je dále ko-dotován pětimocnými prvky vybranými ze skupiny zahrnující vanad, niob a tantal, buď samostatnými nebo v kombinaci.

2. Scintilátor podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je dále ko-dotován trojmocnými prvky vybranými ze skupiny zahrnující yttrium, lanthan, gadolinium a lutecium, buď samotnými nebo v kombinaci.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2

Konec dokumentu
