



(11) RO 126160 B1

(51) Int.Cl.

C09K 11/66 (2006.01),  
C30B 29/32 (2006.01),  
G01T 1/29 (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00995**

(22) Data de depozit: **20/10/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/03/2011** BOPI nr. **3/2011**

(73) Titular:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE FIZICA MATERIALELOR,  
STR. ATOMIȘTILOA NR.105 BIS,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• POLOSAN SILVIU, ALEEA CETĂȚUIA  
NR.1, BL.M21, AP.146, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• PĂCALĂ OVIDIU, STR. FIZICENILO  
NR.13, BL.L1, AP.8, MĂGURELE, IF, RO;  
• PĂCALĂ MIRELA, STR. FIZICENILO  
NR.13, BL. L1, AP.8, MĂGURELE, IF, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
JPH 02271989 (A); JPH 02252698 (A);  
JPH 06260025 (A)

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNEI STICLE CERAMICE CU  
PROPRIETATI SCINTILATOARE DIN GERMANAT DE  
BISMUT**

Examinator: ing. ARGHIRESCU MARIUS



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,  
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de inventie, în  
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de  
acordare a acesteia

RO 126160 B1

1 Inventia se referă la un material scintilator tip sticlă ceramică de tip  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO),  
3 cu proprietăți adecvate pentru utilizarea ca detector de radiații X, de electroni și din domeniul  
fizicii nucleare, la energii joase, sub 20 keV.

5 Se cunosc și se utilizează în acest moment diverse tipuri de scintilatoare, materiale  
7 detectoare realizate în funcție de cerințele specifice aplicației. Metoda de obținere a cristalilor  
9 scintilatoare este aceea de creștere a unui cristal în mediu controlat de temperatură și  
presiune, într-o perioadă de timp specifică fiecărui tip de cristal, și proporțională cu volumul  
dorit. Se știe că, datorită densității mari a mediului activ, dar și volumului suficient de mare  
realizabil tehnologic, scintilatoarele au eficiență ridicată în comparație cu alte tipuri de  
detectoare, cum ar fi, de exemplu, materialele semiconductoare.

11 Se cunosc detectoare monocristaline de diferite tipuri (Nal, CsI, BGO etc.). Scintila-  
13 toarele sunt cunoscute ca dispozitive de generare a curentului electric printr-un lanț de  
15 detectie format dintr-un fotomultiplicator alimentat la o sursă de înaltă tensiune, care preia  
17 semnalul de radioluminescentă, iar prin conversie, îl transformă în semnal electric. Detectia  
19 radiațiilor nucleare constă în conversia radiației incidente, într-un puls electric procesabil cu  
21 ajutorul unui lanț electronic, potrivit tipului de detector utilizat și aplicației. Conversia se poate  
23 face direct, în cazul detectoarelor cu gaz și semiconducțorilor, sau trecând prin fază de puls  
25 optic, în cazul scintilatoarelor și contorilor Cerenkov. Avantajul major al detectoarelor cu corp  
27 solid constă în eficacitatea mare de detectie, eficacitate ce decurge din densitatea mate-  
rialului, cristalul de BGO având, de exemplu, densitatea de  $7,13 \text{ g/cm}^3$ . Rezoluția energetică  
pentru toate tipurile de detectoare cu scintilație este invers proporțională cu volumul, deci cu  
luminozitatea. Nu s-au folosit materiale amorfă datorită rezoluției energetice mici în domeniul  
de detectie X, gamma, electroni, alte particule nucleare. Problema tehnologică serioasă, care  
limitează dezvoltarea unor detectoare luminoase pentru aplicații tipice de debit mic, de  
exemplu, supravegherea mediului, porți pentru autovehicule și oameni, constă în timpul de  
creștere a unui monocristal de dimensiune mare și, implicit, prețul atins în asemenea  
împrejurări.

29 De exemplu, documentul JPH 02252698 (A) prezintă un procedeu de fabricare a unui  
cristal scintilator din germanat de bismut, prin topirea unui amestec de pulbere de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  și  
 $\text{GeO}_2$ , tragerea unui cristal din topitură, prin răcire, și tratarea termică a cristalului obținut, la  
o temperatură cu  $750^\circ\text{C}$  mai jos față de punctul de topire.

33 Dezavantajele metodei actuale de obținere a cristalelor scintilatoare pentru detectia  
radiațiilor nucleare sunt următoarele:

- 35 - creșterea unui monocristal este energofagă;
- timpul de creștere a unui monocristal mediu este de ordinul zilelor;
- 37 - timpul de creștere a unui monocristal este strict legat de volumul acestuia;
- nu se pot obține straturi subțiri din monocristale;
- 39 - doparea acestor monocristale este dificilă, de ordinul ppm ioni de dopant pe  $\text{cm}^3$ ,  
datorită coeficientilor mici de segregare, BGO, de exemplu, fiind un material foarte dens;
- 41 - obținerea de cristal scintilator implică prelucrări ulterioare ale monocristalelor ce  
constau în polizări, şlefuirii și încapsulări de material.

43 Dezavantajele cristalelor scintilatoare pentru detectia radiațiilor nucleare folosite în  
prezent sunt următoarele:

- 45 - nu au volum oricât de mare;
- nu pot fi oricât de subțiri.

47 Prin documentul JPH 02271989 (A) este cunoscut un procedeu de producere a unui  
cristal scintilator din germanat de bismut, prin realizarea unui amestec de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  și  $\text{GeO}_2$ ,  
sinterizarea amestecului, încălzirea și topirea la  $1050\ldots 1070^\circ\text{C}$  a amestecului, și răcirea

# RO 126160 B1

topitului la o temperatură sub 50°C. De asemenea, documentul JPH 06260025 (A1) prezintă un procedeu de producere a unui material ceramic din germanat de bismut cu adaos de dioxid de siliciu, prin realizarea unui amestec umed de pulbere de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , GeO <sub>2</sub> și SiO <sub>2</sub> , uscare, sfărâmarea și apoi calcinarea amestecului în intervalul termic de 650...750°C, amestecul calcinat fiind apoi resfărâmat, amestecat cu un liant și copt la 800...900°C în atmosferă de oxigen.	1
Problema tehnică pe care o rezolvă inventia constă în stabilirea unor parametri optimi ai fazelor specifice procedeului de obținere a unei sticle ceramice cu proprietăți scintilatoare, din germanat de bismut de calitate ridicată, în mod economic, în timp cât mai scurt.	7
Procedeul conform inventiei rezolvă această problemă tehnică prin aceea că permite obținerea unei sticle ceramice cu proprietăți scintilatoare, prin următoarele faze:	9
- amestecarea de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40% molar cu GeO <sub>2</sub> 60% molar, prin mojarare în acetonă;	11
- evaporarea acetonei din amestec, prin încălzire la 100°C până la uscare;	13
- încălzirea amestecului uscat în creuzet ceramic, în intervalul termic de 700...750°C, timp de 10...24 h, pentru realizarea reacției în fază solidă și omogenizarea amestecului;	15
- verificarea prin difracție DRX dacă reacția a fost completă, pe amestecul răcit;	17
- topirea amestecului la 1050°C, timp de 5...10 min;	19
- suprarăcirea amestecului topit pe placă de grafit, la temperatură mai mare de 250°C;	21
- răcirea în aer a amestecului;	23
- recristalizarea materialului prin încălzire în intervalul de 560...800°C.	25
Avantajele inventiei sunt următoarele:	27
- obținerea sticlei ceramice nu este energofagă;	29
- timpul de obținere a sticlei ceramice este de ordinul orelor, deoarece procedeul de suprarăcire presupune numai topirea materialului și o detensionare la o temperatură sub cea de turnare, și, de asemenea, nu este strict corelat cu volumul acestuia;	31
- se pot obține straturi subțiri de 0,5...2 mm de material scintilator;	33
- doparea sticlei ceramice crește la 1...5% ioni de dopant pe cm <sup>3</sup> , deși BGO, de exemplu, este un material foarte dens;	35
- nu implică prelucrări ulterioare;	37
- nu necesită condiții speciale de presiune și adaosuri de material;	39
- se pot obține diverse forme încă din fază de suprarăcire, în funcție de forma în care se realizează suprarăcirea.	41
Avantajele materialului scintilator conform inventiei sunt următoarele:	43
- au volum oricât de mare;	45
- pot fi oricât de subțiri.	47
Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...4, ce reprezintă:	49
- fig. 1, grafic comparativ de detectie a radiației X a materialului sticlă ceramică, comparativ cu fotoluminescența sticlei ceramice de BGO conform inventiei;	51
- fig. 2, grafic comparativ al fotoluminescenței materialului sticlă ceramică, comparativ cu fotoluminescența cristalului de BGO, excitată la 290 nm, conform inventiei;	53
- fig. 3, grafic comparativ de detectie a radiației de electroni (catodoluminescență) a materialului sticlă ceramică, comparativ cu fotoluminescența excitată la 290 nm a sticlei ceramice de BGO conform inventiei;	55
- fig. 4, grafic comparativ de detectie a radiației X a materialului sticlă ceramică, comparativ cu cristalul de BGO și materialul amorf inițial, conform inventiei.	57

Conform procedeului din invenție, pentru obținerea unei sticle ceramice scintilatoare, din germanat de bismut, se realizează următoarele faze:

- se amestecă  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (40% molar) și  $\text{GeO}_2$  (60% molar) prin mojarare în acetonă;
- se evaporă acetona prin încălzire la  $T = 100^\circ\text{C}$  până la uscare;
- se încălzește amestecul în creuzet ceramic la o temperatură cuprinsă între  $T = 700\ldots 750^\circ\text{C}$ , timp de 10...24 h, pentru a se realiza reacția în fază solidă;
- se omogenizează amestecul;
- se verifică prin difracție DRX dacă reacția a fost completă pe amestecul răcit;
- se topește amestecul la  $1050^\circ\text{C}$ , timp de 5...10 min;
- se supune suprarăciri pe placa de grafit la  $T = 250^\circ\text{C}$ ;
- se lasă amestecul să se răcească natural;
- se recristalizează materialul la  $800^\circ\text{C}$ .

Urmărindu-se atent echilibrul dintre componenta cristalină și cea amorfă în fază de formare, se obține un mediu scintilator cu proprietăți corespunzătoare unei largi arii de aplicații, fabricabil în volume foarte mari, pentru aplicații ce reclamă luminozitate, sau foarte mici, pentru o bună rezoluție energetică.

În acest sens, materialele amorse sunt inițial supuse unui procedeu de analiză termică diferențială, pentru determinarea parametrilor de înmuiere și de cristalizare. În cazul amorfilor de BGO, la o rată de încălzire de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , temperatura de înmuiere este de  $460^\circ\text{C}$ , iar temperatura de cristalizare este de  $558^\circ\text{C}$ .

Totodată, se realizează măsurători de difracție de raze X, pentru confirmarea stării amorse a probelor, deoarece, în cazul unor cristalizări spontane, fenomenele ulterioare de cristalizare conduc la cristalite cu dimensiuni mari, procesul fiind necontrolabil.

Materialul scintilator obținut prin metoda conform invenției este o sticlă ceramică având caracteristici asemănătoare cristalelor de BGO, fiind compus dintr-un amestec de oxizi  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (40% molar) și  $\text{GeO}_3$  (60% molar), care este compoziția stabilă de formare a compusului  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , material cu caracteristici scintilatoare asemănătoare cristalelor de BGO. Mediul scintilator este constituit inițial dintr-un mediu amorf de grosimi 1...2 mm, transparent, din care se obține o sticlă ceramică prin cristalizare controlată. Această ceramizare parțială conduce la o creștere spectaculoasă a proprietăților de scintilație, prin controlul gradului de cristalizare.

Cristalele scintilatoare de  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) se remarcă prin transparența de până la 80%, ceea ce permite o transmitere mai bună a luminescenței excitate prin diverse procedee către fotodetector, densitate mare, ceea ce asigură un drum mai scurt al radiației incidente în probă și, deci, o creștere a probabilității de excitare, pentru că se produc mai multe excitări, precum și o bună rezistență mecanică.

Acstea cristale se obțin din oxizii precursori de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (40% molar) și  $\text{GeO}_2$  (60% molar) sau, altfel spus, în raport 2:3, cu o temperatură de topire de  $1050^\circ\text{C}$ . Diagrama de fază arată formarea compusului de  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  într-o plajă de 50...75%  $\text{GeO}_2$  și proporțional a celuilalt compus de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , altă compoziție conducând la alți compuși.

De aceea, pentru menținerea compoziției, pentru materialele amorse s-a folosit aceeași compoziție molară de 40...60%. Se realizează amestecul în acetonă, prin mojarare, pentru a evita pierderile de material, deoarece se lucrează cu pulberi foarte fine de oxizi, și pentru a asigura o uniformizare a amestecului de oxizi. Acetona se îndepărtează prin încălzire la  $100^\circ\text{C}$  până la uscare completa a amestecului.

Pentru obținerea compusului BGO, amestecul uscat se pune în creuzete de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , și se realizează o reacție în fază solidă între oxizi, prin încălzire la  $700\ldots 750^\circ\text{C}$  pentru 10...24 h.

# RO 126160 B1

După realizarea reacției în fază solidă, se omogenizează din nou amestecul, și se realizează o difracție de raze X, pentru a verifica dacă reacția în fază solidă a fost completă.

Amestecul obținut se încălzește la temperatura de topire de 1050°C. Timpul de menținere la această temperatură este scurt, de 5...10 min, deoarece Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se topește la temperatura de 823°C; lungirea timpului de tratament la 1050°C conduce la o evaporare a acestuia și, deci, la un deficit de bismut care induce o structură non-stoichiometrică. De altfel, acest deficit apare și în cazul cristalelor de BGO, care se cresc în exces de 0,01% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în condiții de presiune.

Procesul de suprarăcire se face prin turnarea pe o placă de grafit, menținută la o temperatură între 250...350°C, sub punctul de înmuiere de 467°C prezentat în tabel. Sub temperatura de 250°C probele au crăpat. Grafitul a fost utilizat în scopul evitării aderării topiturii la acest substrat.

*Tabel cu caracteristicile materialului amorf inițial*

	Temperatura de topire	Temperatura de turnare	Temperatura de înmuiere	Temperatura de cristalizare	Timp de topire
BGO amorf	1050°C	350°C	467°C	558°C	5-10 min

Răcirea în continuare s-a făcut natural, până la temperatura camerei.

Probele amorse au o transparentă redusă între 15...20%. De aceea, se realizează o recristalizare la temperaturi peste 560°C, punctul de cristalizare a materialului amorf. Totuși am ales o temperatură mai mare (800°C) deoarece până la 620°C, prin cristalizare rapidă, apare o fază minoritară a compusului Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>. Peste această temperatură rămâne doar faza de BGO.

Prin recristalizare probele au o transparentă de 48...50%. Amorfii oxidici sunt materiale cu nivel scăzut de cristalizare, dar un material parțial cristalizat (glass-ceramic) rămâne transparent ca un cristal. La nivel nanometric, prezintă nanocrystalite de dimensiuni în intervalul 15...100 nm, în funcție de tratamentele termice aplicate. Materialul scintilator obținut după metoda descrisă este de tip BGO sticlă ceramică, și are o transparentă cuprinsă în intervalul 48...50%.

În fig. 1 se prezintă luminescența materialului parțial cristalizat prin tratamente termice la 800°C, luminescență obținută prin excitare la 290 nm (fotoexcitare) și sub acțiunea razelor X. Se observă că maximul de scintilație, în cazul excitării cu raze X, este ușor deplasat pentru materialul de tip sticlă ceramică, mai precis de la 485 nm la 500 nm. Aceasta este un avantaj pentru scintilatoare deoarece maximul de detecție a fotomultiplicatorilor este între 500 și 550 nm.

În fig. 2 se prezintă fotoluminescența comparativă, excitată la 290 nm, între materialul scintilator conform inventiei, parțial cristalizat, și un cristal clasic de BGO. Aceeași deplasare a maximului de emisie se observă și la excitarea optică, în cazul materialului parțial cristalizat, ca rezultat al contribuției părții amorse.

În fig. 3 se prezintă luminescența obținută prin excitarea cu electroni a materialului scintilator de tip sticlă ceramică, obținută prin tratament termic la 800°C, din sticlă amorfă, în comparație cu fotoluminescența excitată la 290 nm. În cazul detectiei de electroni, se observă un mecanism diferit de emisie, comparativ cu fotoluminescența, aceeași contribuție a componentei amorse observându-se și în acest caz.

În fig. 4 se prezintă un grafic comparativ al intensității semnalului de luminescență la excitarea cu raze X între materialul de BGO amorf, parțial cristalizat, și cristalul BGO. Se

# RO 126160 B1

1 observă că intensitatea semnalului de radioluminescență depinde de cristalizarea mate-  
rialului, semnalul fiind mai mic, în cazul sticlei amorfă decât în cazul sticlei parțial cristalizate,  
3 de aproximativ patru ori.

5 Procedeul de obținere prin suprarăcire a topiturii, a unei sticle ceramice având  
7 proprietăți scintilatoare, permite obținerea unor structuri profilate de grosimi variabile.  
Doparea acestor sticle poate crește spectaculos față de cristale la 1...5% ioni de dopant pe  
cm<sup>3</sup>. Straturile subțiri, de ordinul 0,5...2, mm se obțin în general parțial cristalizate din condiții  
termodinamice legate de diferența de temperatură dintre topitură și suprafața de turnare.

# RO 126160 B1

## Revendicare

Procedeu de obținere a unei sticle ceramice având proprietăți scintilatoare, din germanat de bismut, realizat prin fazele de: obținere a unui amestec pulverulent de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  și  $\text{GeO}_2$ , reactarea amestecului în stare solidă la temperatură ridicată, încălzirea și topirea amestecului reactat la  $1050^\circ\text{C}$ , urmată de răcirea topiturii și apoi a materialului obținut, caracterizat prin aceea că amestecul pulverulent de reactare este obținut cu o proporție molară de 40%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  /60%  $\text{GeO}_2$ , prin mojarare în acetonă care, după amestecare, este evaporată prin încălzire la circa  $100^\circ\text{C}$ , după reactarea în fază solidă a amestecului, realizată la  $700\ldots750^\circ\text{C}$ , timp de 10...24 h; amestecul reactat și apoi omogenizat este verificat pentru analiza gradului de reactare prin difracție DRX, iar după topirea amestecului reactat timp de 5...10 min, suprarăcirea topiturii se realizează pe placă de grafit la  $T>250^\circ\text{C}$ , sticla ceramică obținută fiind răcită în aer până la temperatura camerei, și apoi recristalizată prin încălzire în intervalul termic de  $560\ldots800^\circ\text{C}$ .

# RO 126160 B1

(51) Int.Cl.  
**C09K 11/66** (2006.01);  
**C30B 29/32** (2006.01);  
**G01T 1/29** (2006.01)

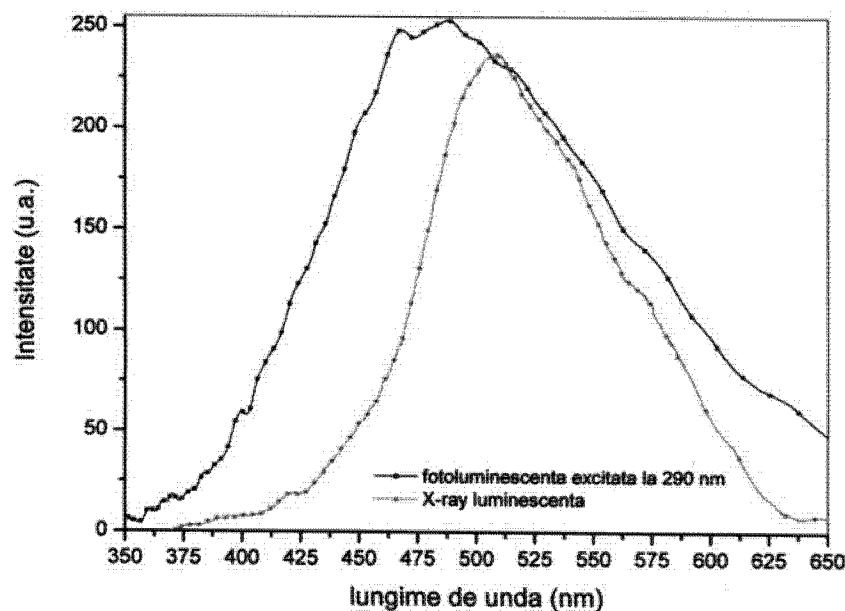


Fig. 1

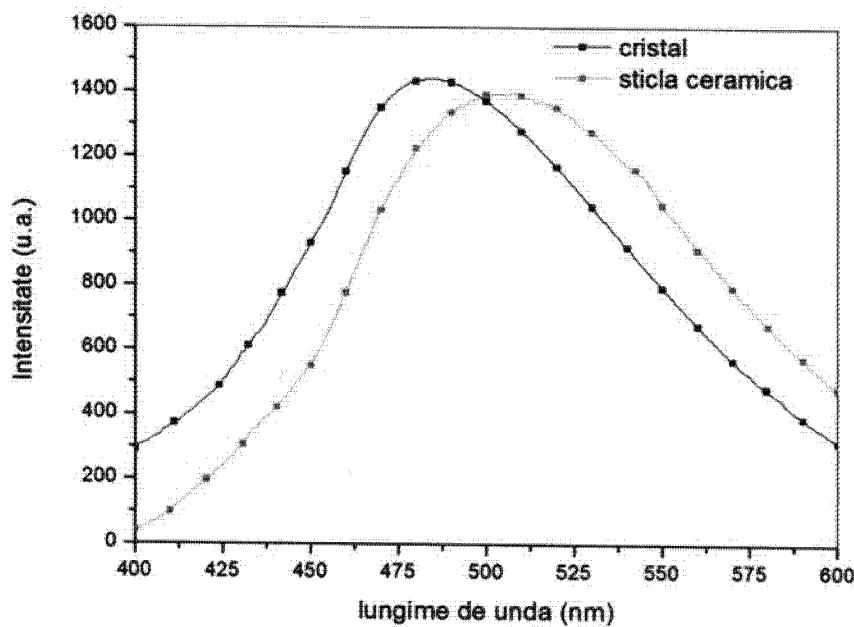


Fig. 2

# RO 126160 B1

(51) Int.Cl.

C09K 11/66 (2006.01).

C30B 29/32 (2006.01).

G01T 1/29 (2006.01)

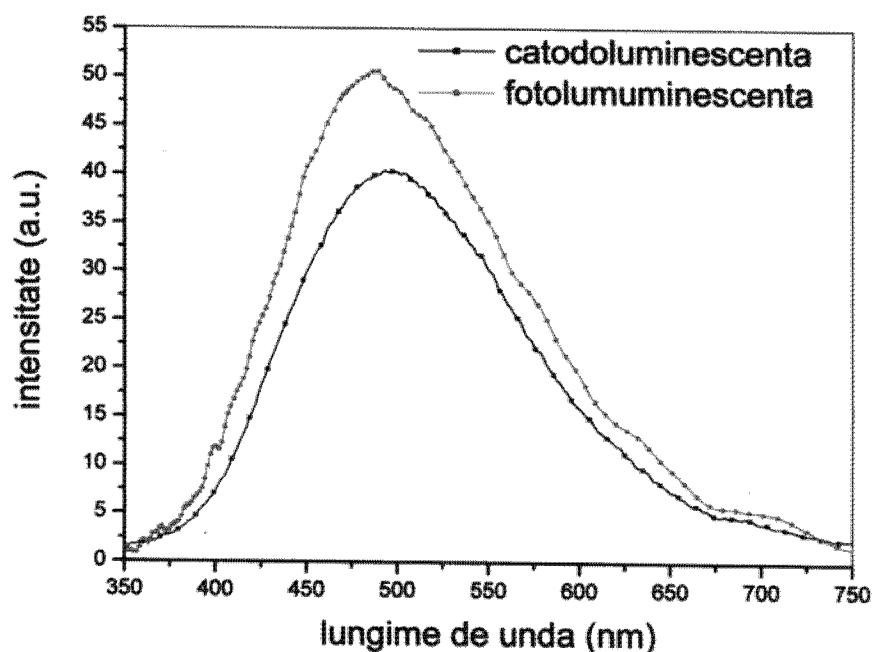


Fig. 3

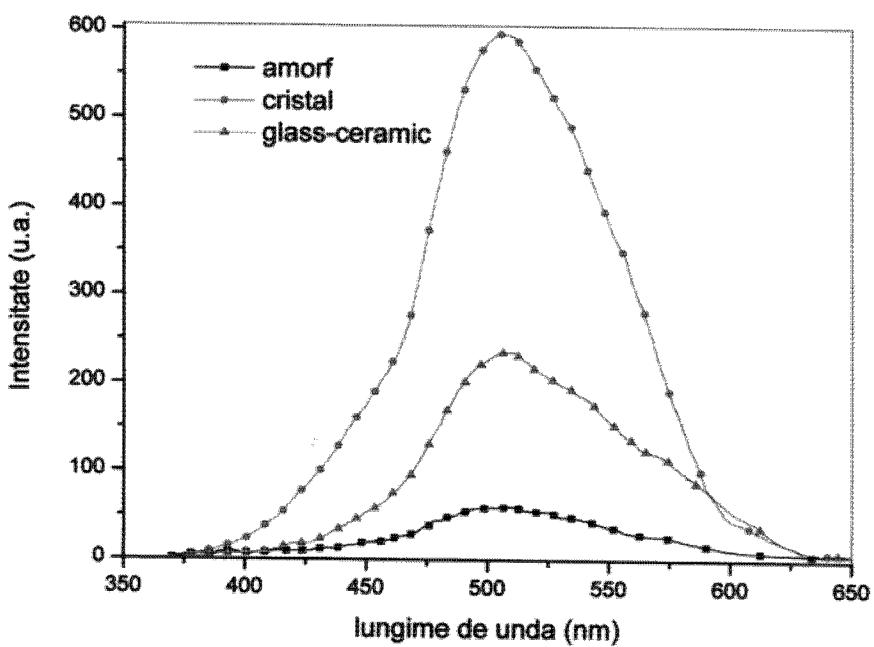


Fig. 4

