



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00995

(22) Data de depozit: 20.10.2010

(41) Data publicării cererii:
30.03.2011 BOPI nr. 3/2011

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE FIZICA MATERIALELOR,
STR. ATOMIȘTILOR 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. FIZICIENILOR
NR. 13, BL. L1, AP. 8, MĂGURELE, IF, RO;
• PĂCALĂ MIRELA, STR. FIZICIENILOR
NR. 13, BL. L1, AP. 8, MĂGURELE, IF, RO

(54) METODĂ DE OBȚINERE ȘI MATERIAL SCINTILATOR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material scintilator, tip sticlă ceramică $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, cu proprietăți adecvate pentru utilizarea ca detector de radiații X, de elec-troni și în domeniul fizicii nucleare, la energii joase, sub 20 keV. Metoda conform invenției constă în amestecarea, prin mojarare în prezența acetonei, a Bi_2O_3 și a GeO_2 , într-un raport molar de 2/3, eliminarea acetonei printr-o încălzire a amestecului la o temperatură de 100°C, până la uscare, introducerea amestecului uscat într-un creuzet ceramic și încălzirea acestuia până la o temperatură cuprinsă între 700...750°C, timp de 10...24 h; pentru a se realiza reacția în fază solidă între oxizi, se omogenizează din nou amestecul și se verifică, prin difracție cu raze X, dacă reacția a fost completă, se retopește amestecul la temperatura de 1050°C, timp de 5...10 min, urmată de o suprarăcire pe o placă de grafit, la o temperatură mai mare de 250°C, după care se lasă amestecul să se răcească natural, până la temperatura camerei, iar în final se recristalizează materialul obținut, prin încălzirea acestuia la o temperatură cuprinsă între 560...800°C, pentru obținerea unei transparențe de 48...50%.

Revendicări: 2
Figuri: 4

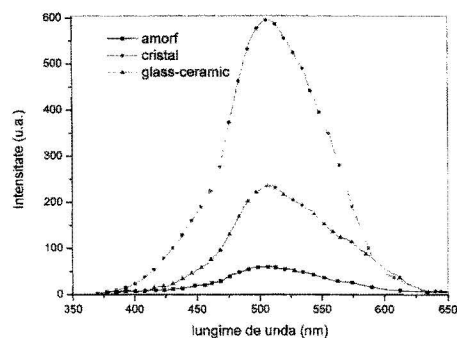
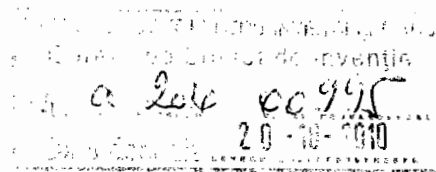


Fig. 4





METODA DE OBTINERE SI MATERIAL SCINTILATOR

Inventia se refera la un material scintilator tip sticla ceramica de tip $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), cu proprietati adecvate pentru utilizarea ca detector de radiatii X, de electroni si din domeniul fizicii nucleare la energii joase sub 20 keV.

Se cunosc si se utilizeaza in acest moment diverse tipuri de scintilatori, materiale detectoare realizate in functie de cerintele specifice aplicatiei. Metoda de obtinere a cristalelor scintilatoare este aceea de crestere a unui cristal in mediu controlat de temperatura si presiune, intr-o perioada de timp specifica fiecarui tip de cristal si proportionala cu volumul dorit. Se stie ca, datorita densitatii mari a mediului activ dar si volumului suficient de mare realizabil tehnologic, scintilatorii au eficienta ridicata in comparatie cu alte tipuri de detectori cum ar fi materialele semiconductoare de exemplu. Se cunosc detectori monocristal de diferite tipuri (NaI, CsI, BGO, etc). Scintilatorii sunt cunoscuti ca dispozitive de generare a curentului electric printr-un lant de detectie format dintr-un fotomultiplicator alimentat la o sursa de inalta tensiune, care preia semnalul de radio-lumineanta, iar prin conversie, in semnal electric. Detectia radiatiilor nucleare consta in conversia radiatiei incidente, intr-un puls electric procesabil cu ajutorul unui lant electronic potrivit tipului de detector utilizat si aplicatiei. Conversia se poate face direct, in cazul detectorilor cu gaz si semiconductorilor, sau trecand prin faza de puls optic, in cazul scintilatorilor si contorilor Cerenkov. Avantajul major al detectorilor cu corp solid consta in eficacitatea mare de detectie, eficacitate ce decurge din densitatea materialului, cristalul de BGO avand, de exemplu, densitatea de $7,13 \text{ g/cm}^3$. Rezolutia energetica pentru toate tipurile de detectori cu scintilatie este invers proportionala cu volumul deci cu luminozitatea. Nu s-au folosit materiale amorfe datorita rezolutiei energetice mici in domeniul de detectie X, gamma, electroni, alte particule nucleare. Problema tehnologica serioasa care limiteaza dezvoltarea unor detectori luminosi pentru aplicatii tipice de debit mic, de exemplu supravegherea mediului, porti pentru autovehicule si oameni, consta in timpul de crestere a unui monocristal de dimensiune mare si, implicit, pretul atins in asemenea imprejurari.

Dezavantajele metodei actuale de obtinere a cristalelor scintilatoare pentru detectia radiatiilor nucleare sunt următoarele:

1. cresterea unui monocristal este energofaga
2. timpul de crestere a unui monocristal mediu este de ordinul zilelor
3. timpul de crestere a unui monocristal este strict legat de volumul acestuia
4. nu se pot obtine straturi subtiri din monocristale
5. doparea acestor monocristale este dificila, de ordinul ppm ioni de dopant pe cm^3 , datorita coeficientilor mici de segregare, BGO, de exemplu, fiind un material foarte dens.
6. obtinerea de cristal scintilator implica prelucrari ulterioare ale monocristalelor ce constau in polisari, slefuiri si incapsulari de material.

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

1. nu au volum oricat de mare
2. nu pot fi oricat de subtiri

Metoda de obtinere conform invenției înlătură aceste dezavantaje prin aceea că, permite obtinerea unei sticle ceramice cu proprietati scintilatoare parcurgand urmatoorii pasi:

1. Se amesteca Bi_2O_3 (40 % molar) si GeO_2 (60 % molar) prin mojarare in acetona
2. Se evaporata acetona prin incalzire la $T = 100^\circ\text{C}$ pana la uscare
3. Se incalzeste amestecul in creuzet ceramic la o temperatura cuprinsa intre $T = (700..750)^\circ\text{C}$, timp de (10...24) ore pentru a se realiza reactia in faza solida.
4. Se omogenizeaza amestecul
5. Se verifica prin difractie DRX daca reactia a fost completa pe amestecul racit
6. Se topeste amestecul la 1050°C timp de (5...10) minute
7. Se supune supraracirii pe placa de grafit la $T = 250^\circ\text{C}$
8. Se lasa amestecul sa se raceasca natural
9. Se recrystalizeaza materialul la 800°C

Tehnologia de obtinere prin supraracire a topiturii are avantajul obtinerii unor structuri profilate de grosimi variabile. Doparea acestor sticle poate creste spectaculos fata de cristale de la ppm la (1...5)% ioni de dopant pe cm^3 . Straturile subtiri de ordinul

(0.5...2) mm se obtin in general partial cristalizate din conditii termodinamice legate de diferenta de temperatura dintre topitura si suprafata de turnare. Timpul de obtinere este redus substantial deoarece procedeul de supraracire presupune numai topirea materialului si o detensionare intre temperatura de turnare si temperatura camerei.

Urmarindu-se atent echilibrul dintre componenta cristalina si cea amorfa in faza de formare, se obtine un mediu scintilator cu proprietati corespunzatoare unei largi arii de aplicatii, fabricabil in volume foarte mari pentru aplicatii ce reclama luminozitate sau foarte mici pentru o buna rezolutie energetica.

In acest sens, materialele amorfe sunt initial supuse unui procedeu de analiza termica diferentiaza pentru determinarea parametrilor de inmuiere si de cristalizare. In cazul amorfilor de BGO, la o rata de incalzire de 2°C/min., temperatura de inmuiere este de 460°C, iar temperatura de cristalizare este de 558°C.

Totodata, se realizeaza masuratori de difractie de raze X pentru confirmarea starii amorfe a probelor, deoarece in cazul unor cristalizari spontane, fenomenele ulterioare de cristalizare conduc la cristalite cu dimensiuni mari, procesul fiind necontrolabil.

Materialul scintilator obtinut prin metoda conform inventiei este o sticla ceramica cu caracteristici asemanatoare cristalelor de BGO, fiind compus dintr-un amestec de oxizi Bi_2O_3 (40% molar) si GeO_3 (60% molar) care este compozitia stabila de formare a compusului $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, material cu caracteristici scintilatoare asemanatoare cristalelor de BGO. Mediul scintilator este constituit initial dintr-un mediu amorf de grosimi 1-2 mm, transparent, din care se obtine o sticla ceramica prin cristalizare controlata. Aceasta ceramizare partiala conduce la o crestere spectaculoasa a proprietatilor de scintilatie prin controlul gradului de cristalizare.

Avantajele metodei conform inventiei sunt următoarele:

1. obtinerea sticlei ceramice nu este energofaga
2. timpul de obtinere a sticlei ceramice este de ordinul orelor
3. timpul de obtinere a materialului scintilator tip sticla ceramica nu este strict corelat cu volumul acestuia
4. se pot obtine straturi subtiri de 0.5-2 mm de material scintilator

5. doparea sticlei ceramice creste la 1-5% ioni de dopant pe cm^3 desi, BGO, de exemplu, este un material foarte dens.
6. nu implica prelucrari ulterioare
7. nu necesita conditii speciale de presiune si adaosuri de material
8. se pot obtine diverse forme inca din faza de supraracire, functie de forma in care se realizeaza supraracirea

Avantajele materialului scintilator conform inventiei sunt urmatoarele:

1. au volum oricat de mare
2. pot fi oricat de subtiri

În continuare, metoda de obtinere si materialul scintilator conform invenției sunt prezentate pe larg, în legătură cu figurile care reprezintă:

FIG.1. grafic comparativ de detectie a radiatiei X a materialului sticla ceramica comparativ cu fotoluminescenta sticlei ceramice de BGO conform inventiei

FIG.2. grafic comparativ al fotoluminescentei materialului sticla ceramica comparativ cu fotoluminescenta cristalului de BGO, excitatie la 290 nm conform inventiei.

FIG.3 grafic comparativ de detectie a radiatiei de electroni (catodoluminescenta) a materialului sticla ceramica comparativ cu fotoluminescenta excitata la 290 nm a sticlei ceramice de BGO conform inventiei.

FIG.4. grafic comparativ de detectie a radiatiei X a materialului sticla ceramica comparativ cu cristalul de BGO si materialul amorf initial conform inventiei

FIG.5 tabel cu caracteristicile materialului scintilator tip sticla ceramica conform invenției la o rata de incalzire de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Cristalele scintilatoare de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) se remarca prin transparenta de pana la 80%, ceea ce permite o transmitere mai buna a luminescentei excitate prin diverse procedee catre fotodetector, densitate mare, ceea ce asigura un drum mai scurt a radiatiei incidente in proba si deci o crestere a probabilitatii de excitare, pentru ca se produc mai multe excitari, precum si o buna rezistenta mecanica.

Aceste cristale se obtin din oxizii precursori de Bi_2O_3 (40 % molar) si GeO_2 (60 % molar) sau altfel spus in raport 2:3, cu o temperatura de topire la 1050°C . Diagrama de

faza arata formarea compusului de $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ intr-o plaja de 50-75% GeO_2 si proportional a celuilalt compus de Bi_2O_3 , alta compozitie conducand la alti compusi.

De aceea, pentru mentinerea compozitiei, pentru materialele amorfe s-a folosit aceeasi compozitie molară de 40%-60%. Se realizeaza amestecul in acetona, prin mojarare, pentru a evita pierderile de material deoarece se lucreaza cu pulberi foarte fine de oxizi si pentru a asigura o uniformizare a amestecului de oxizi. Acetona se indeparteaza prin incalzire la 100°C pana la uscarea completa a amestecului.

Pentru obtinerea compusului BGO, amestecul uscat se pune in creuzete de Al_2O_3 si se realizeaza o reactie in faza solida intre oxizi, prin incalzire la $700-750^\circ\text{C}$ pentru 10-24 ore.

Dupa realizarea reactiei in faza solida, se omogenizeaza din nou amestecul si se realizeaza o difractie de raze X pentru a verifica daca reactia in faza solida a fost completa.

Amestecul obtinut se incalzeste la temperatura de topire de 1050°C . Timpul de mentinere la aceasta temperatura este scurt de 5-10 min., deoarece Bi_2O_3 se topeste la temperatura de 823°C , lungirea timpului de tratament la 1050°C conduce la o evaporare a acestuia si deci la un deficit de bismut care induce o structura non-stoichiometrica. De altfel, acest deficit apare si in cazul cristalelor de BGO, care se cresc in exces de 0.01% de Bi_2O_3 , in conditii de presiune.

Procesul de supraracire se face prin turnarea pe o placa de grafit, mentinuta la o temperatura intre $250-350^\circ\text{C}$, sub punctul de inmuire de 467°C prezentat in tabel. Sub temperatura de 250°C probele au crapat. Grafitul a fost utilizat in scopul evitarii aderarii topiturii la acest substrat.

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

Tabel cu caracteristicile materialului amorf initial

Racirea in continuare s-a facut natural pana la temperatura camerei.

Probele amorfe au o transparenta redusa intre 15-20%. De aceea, se realizeaza o recrystalizare la temperaturi peste 560°C , punctul de cristalizare a materialului amorf. Totusi am ales o temperatura mai mare (800°C) deoarece pana la 620°C , prin cristalizare

rapida, apare o faza minoritara a compusului Bi_2GeO_5 . Peste aceasta temperatura ramine doar faza de BGO.

Prin recristalizare probele au o transparenta de 48-50%.

Amorfii oxidici sunt materiale cu nivel scazut de cristalizare dar, un material partial cristalizat (glass-ceramic) ramane transparent ca un cristal. La nivel nanometric prezinta nanocristalite de dimensiuni intre 15-100 nm, functie de tratamentele termice aplicate.

Materialul scintilator obtinut dupa metoda descrisa este de tip BGO sticla ceramica si are o transparenta cuprinsa intre 48 –50%. În figura 1 se prezinta luminescenta materialului partial cristalizat prin tratamente termice la 800°C , luminescenta obtinuta prin excitare la 290 nm (fotoexcitare) si sub actiune razelor X. Se observa ca maximul de scintilatie, in cazul excitarii cu raze X este usor deplasat pentru materialul de tip sticla ceramica, mai precis de la 485 nm la 500 nm. Aceasta este un avantaj pentru scintilatori deoarece maximul de detectie a fotomultiplicatorilor este intre 500 si 550 nm. In figura 2 se prezinta fotoluminescenta comparativa, excitata la 290 nm, intre materialul scintilator conform inventiei partial cristalizat si un cristal clasic de BGO. Aceeasi deplasare a maximului de emisie, se observa si la excitarea optica in cazul materialului partial cristalizat, ca rezultat al contributiei partii amorse. In figura 3 se prezinta luminescenta obtinuta prin excitarea cu electroni a materialului scintilator de tip sticla ceramica obtinuta prin tratament termic la 800°C din sticla amorfa, in comparatie cu fotoluminescenta excitata la 290 nm. In cazul detectie de electroni, se observa un mecanism diferit de emisie, comparativ cu fotoluminescenta, aceeasi contributie a componentei amorse observandu-se si in acest caz. In figura 4 se prezinta un grafic comparativ al intensitatii semnalului de luminescenta la excitarea cu raze X intre materialul de BGO amorf, partial cristalizat si cristalul BGO. Se observa ca intensitatea semnalului de radioluminescenta depinde de cristalizarea materialului, semnalul fiind mai mic in cazul sticlei amorse decat in cazul sticlei partial cristalizare de aproximativ patru ori.

Revendicari

1. Metoda de obtinere a unei sticle ceramice cu proprietati scintilatoare care consta in urmatoorii pasi:

1. Se amesteca Bi_2O_3 (40 % molar) si GeO_2 (60 % molar) prin mojarare in acetona
2. Se evapora acetona prin incalzire la $T = 100^\circ\text{C}$ pana la uscare
3. Se incalzeste amestecul in creuzet ceramic la o temperatura cuprinsa intre $T = (700..750)^\circ\text{C}$, timp de (10...24) ore pentru a se realiza reactia in faza solida
4. Se omogenizeaza amestecul
5. Se verifica prin difractie DRX daca reactia a fost completa pe amestecul racit
6. Se topeste amestecul la 1050°C timp de (5...10) minute
7. Se supune supraracirii pe placa de grafit la $T > 250^\circ\text{C}$
8. Se lasa amestecul sa se raceasca natural
9. Se recristalizeaza materialul intre 560°C si 800°C

2. Material scintilator de tip sticla ceramica destinat detectiei radiatiilor nucleare obtinut prin metoda descrisa in revendicarea 1.

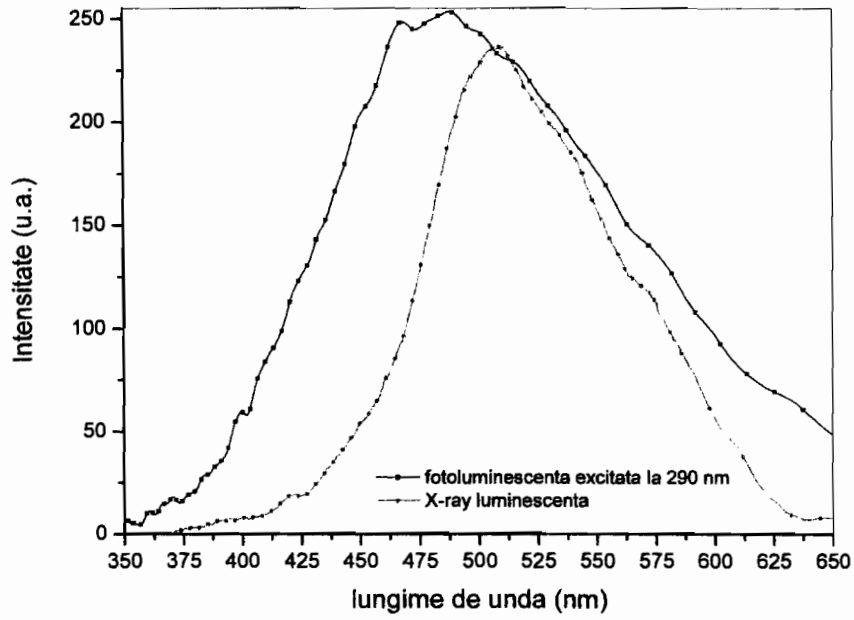


Figura 1.

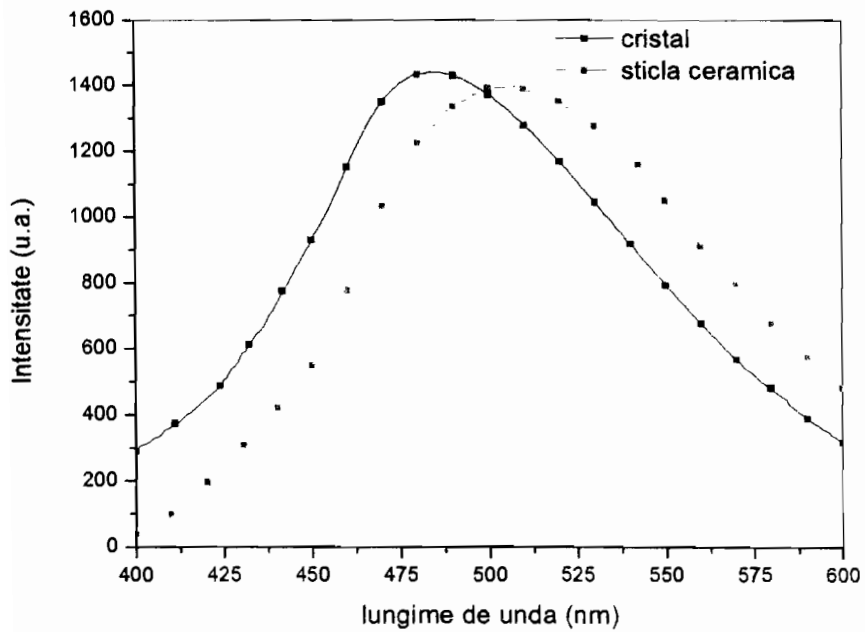


Figura 2

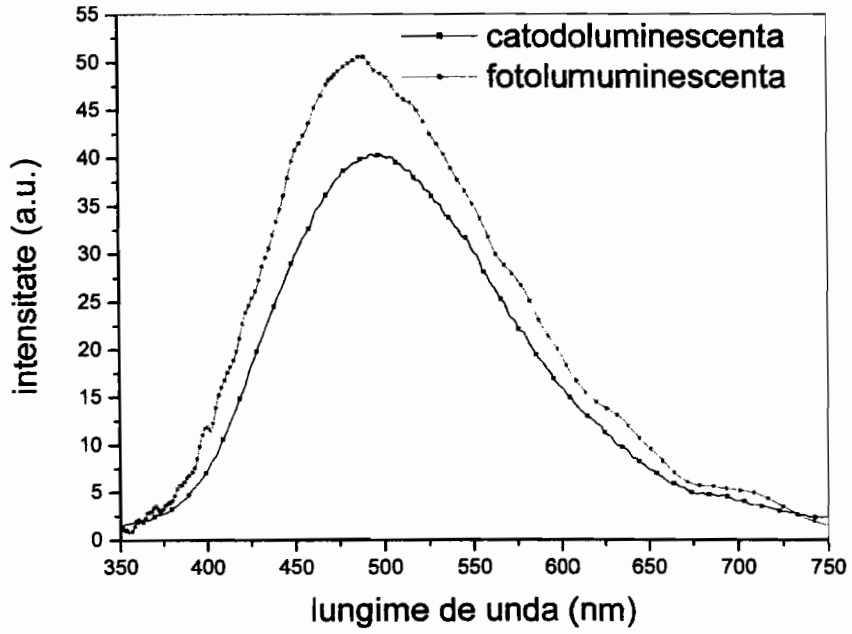


Figura 3

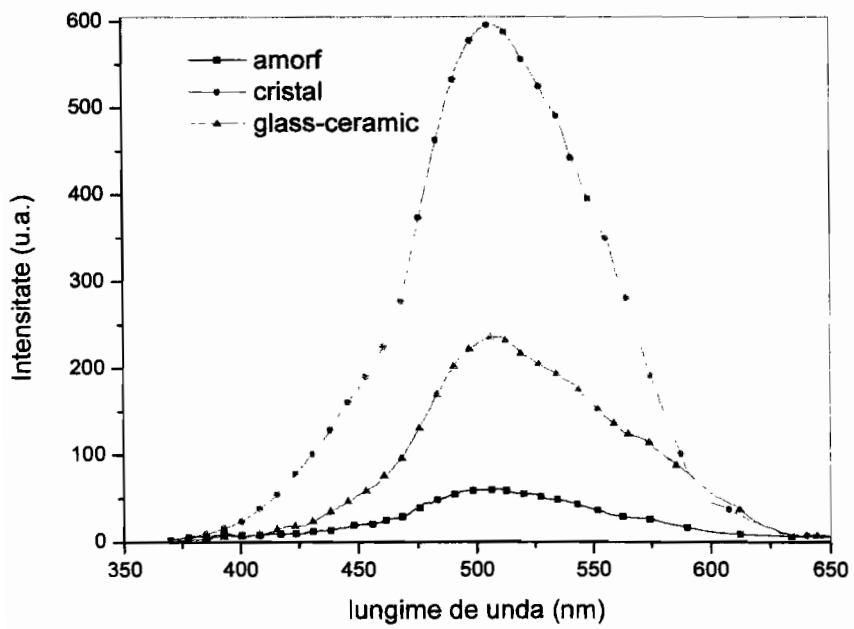


Figura 4