

УДК [539.1.074.3:546.221]+615.849

№ держреєстрації 0113U001832

Національна академія наук України
Інститут сцинтиляційних матеріалів
61001, Харків, пр. Леніна 60, тел. (057) 341 01 61

ЗАТВЕРДЖУЮ
В.о. директора
Інституту сцинтиляційних
матеріалів НАН України
_____ А.Ю.Бояринцев
« ___ » _____ 2015 р.

З В І Т

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**«Створення оксидних та халькогенідних композитних сцинтиляторів
для високочутливих двохенергетичних детекторів багатозрізової
комп'ютерної томографії»
шифр «Томограф-2»**

(заключний)

Науковий керівник НДР

К.т.н., с.н.с.

_____ С.М.Галкін

2015

Результати роботи розглянуто Вченою Радою Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України, протокол №16 від 17.12.2015 р.

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР Зав. лаб., к.т.н., с.н.с.	_____	С.М. Галкін (весь звіт)
Старший науковий співробітник, к.т.н.	_____	І.А. Рибалка (розд. 2-5)
Старший науковий співробітник, к.т.н.	_____	І.А. Тупіцина (розд. 2-5)
Старший науковий співробітник, к.т.н., с.н.с.	_____	Є.Ф. Воронкін (розд. 2, 3)
Науковий співробітник	_____	Г.Г. Якубовська (розд. 1)
Заст. зав. відділом	_____	О.Д. Ополонін (розд. 5)
Провідний інженер	_____	О.А.Шевченко (розд. 3, 4)
Провідний інженер	_____	О.М. Дубовик (розд. 3, 4)
Провідний інженер	_____	В.С.Зверева (розд. 2-5)
Молодший науковий співробітник	_____	О.І. Лалаянц (розд. 2, 3)
Інженер 2 категорії	_____	О.Г. Трубаєва (розд. 2, 3)
Інженер-технолог	_____	І.А.Левченко (розд. 3)
В.о. відділу метрології	_____	В.Р.Любинський (Весь звіт)
Провідний інженер	_____	А.В.Зінов'єва (Весь звіт)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 181 с., 74 рис., 15 табл., 3 додатки, 55 джерел.

Об'єкти дослідження: технології отримання халькогенідних та оксидних сцинтиляційних кристалів, технології отримання композитних сцинтиляторів двоенергетичних детекторів багатозрізової комп'ютерної томографії, композитні сцинтилятори, сцинтиляційні елементи, детектори рентгенівського випромінювання.

Мета роботи: - розробка композитних сцинтиляторів великої площини для КТ на основі оксидних та халькогенідних сполук, створення двоенергетичних детекторів для КТ з параметрами, що відповідають кращим закордонним зразкам

Методи дослідження та апаратура: патентний пошук, теоретичні розрахунки, експериментальні дослідження й випробування, ростові установки з вирощування халькогенідних сцинтиляційних кристалів методом Бриджмена, та установки з вирощування кристалів вольфрамату цинку методом Чохральського, спектрофотометри видимого та ІЧ діапазонів, рентгенівські випромінювачі, установка вимірювання кінетичних та спектральних характеристик сцинтиляторів.

Результати та їх новизна.

Оптимізовано умови отримання оксидних (CdWO_4 , ZnWO_4) та халькогенідних (ZnSe , ZnS) кристалів з покращеними сцинтиляційними характеристиками;

Отримано новий сцинтилятор – допований вісмутом кристал ZnSe з часом висвітлення (0,55 мкс) та параметрами світлового виходу і післясвітіння на рівні комерційного кристалу ZnSe(Al) ;

Розроблено спосіб одержання твердих розчинів ZnS-ZnSe , виготовлено та досліджено їх люмінесцентні характеристики, показано, що зразки $\text{ZnS}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$ мають світловий вихід 110 % відносно ZnSe(Te) та більш низький відносно нього рівень післясвітіння ($\leq 0,002\%$).

Визначено оптимальні умови одержання сцинтиляційного монокристалу $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{WO}_4$, світловий вихід якого в 1,5 рази вищий, ніж у вольфрамату цинку. Показано перспективність його застосування в детекторах КТ. За рахунок високої

щільності, яскравості свічення та кінетичних характеристик він є гідним конкурентом токсичного CWO;

Основні конструктивні, технологічні й технікоексплуатаційні характеристики та показники:

Показано, що пошарове розташування гранул сцинтилятора, від більшого розміру – з боку фотоприймача, до меншого – з протилежної сторони, забезпечує збільшення світлового виходу елементу на 10 – 15 % у порівнянні з ізотропним розташуванням гранул та поліпшення локальної однорідності люмінесценції на 5 – 10 %.

Одержано швидкодіючі композитні сцинтилятори на основі кераміки галій-гадолінієвого гранату, легованого церієм зі світловим виходом на рівні комерційного кристалу селеніду цинку.

Оптимізовано умови отримання дрібнокристалічних сцинтиляторів для композитних панелей на основі ZnSe, ZnWO₄ та ін.

При виконанні роботи опубліковано 16 статей в реферованих журналах, 6 тез доповідей. Подано 2 заявки на патент. За результатами робіт захищено 2 кандидатські дисертації.

Ступінь впровадження: розроблено нові склади сцинтиляційних кристалів з удосконаленими параметрами. Розроблено способи виготовлення композитних сцинтиляторів для двохенергетичних томографічних детекторів на основі подрібнених оксидних та халькогенідних кристалів, або керамічних сцинтиляційних порошків. Технологія виготовлення сцинтиляторів захищена патентом України.

Взаємозв'язок з іншими роботами: НДР «Створення і характеристика властивостей нанокompозитних сцинтиляційних матеріалів», шифр «Композит» (2012 р., номер держреєстрації 0112U004620); «Складно-леговані кристали сцинтиляторів сполук A²B⁶, механізми випромінень та застосування в медицині», шифр «Томограф» (2010–2012 рр., номер держреєстрації 0110U001616)

Рекомендації щодо використання результатів роботи: Результатами опублікованих праць можуть бути використані фахівцями з сцинтиляційного приладобудування, розробниками рентгенівських сканерів.

Запропоновано нові склади рентгенівських сцинтиляторів для КТ та методи виготовлення композитних сцинтиляторів для позиційно-чутливих детекторів, захищені патентами України. Дослідні зразки композитних сцинтиляторів пройшли випробування і отримали позитивні оцінки у закордонних замовників: «Beijing DT Electronic Technology Co.,Ltd» Пекин, Китай и «Sens-Tech Limited», Ленглі, Великобританія. Зважаючи на вищевказане логічним є впровадження результатів роботи у виробництво.

КОМПОЗИТНИЙ СЦИНТИЛЯТОР, СЕЛЕНІД ЦИНКУ, ВОЛЬФРАМАТ
УИНКУ, ДЕТЕКТОР, КОМП'ЮТЕРНА ТОМОГРАФІЯ.

Зміст

СПИСОК АВТОРІВ	2
РЕФЕРАТ	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ	8
ВСТУП	9
1 ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДОПОВАНИХ КРИСТАЛІВ ZnSe З ПОЛІПШЕНИМИ СЦИНТИЛЯЦІЙНИМИ ПАРАМЕТРАМИ	13
1.1. Вивчення впливу допантів різної валентності на сцинтиляційні характеристики кристалів ZnSe	13
1.2 Сцинтиляційні параметри кристалів ZnSe, допованих 2-о та 3-и валентними елементами	24
2 ВИВЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОТРИМАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ЗМІШАНИХ КРИСТАЛІВ ZnS-ZnSe	27
2.1 Отримання дослідних зразків сцинтиляторів на основі ZnSe та ZnS	28
2.2 Методи тестування оптико люмінесцентних параметрів сцинтиляторів на основі ZnSe та ZnS	29
2.3 Результати вимірювань спектрів оптичного пропускання	30
2.4 Світловий вихід та післясвічення змішаних кристалів ZnS - ZnSe	33
2.5 Рентгенолюмінесценція змішаних кристалів ZnS - ZnSe	34
3 ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІВ CdWO ₄ З КЕРОВАНИМИ СЦИНТИЛЯЦІЙНИМИ ПАРАМЕТРАМИ	40
3.1 Можливі механізми дефектоутворення в кристалах CdWO ₄	40
3.2 Вплив домішкових дефектів на оптичне пропускання монокристалів CdWO ₄	42
3.3 Фотолюмінесценція монокристалів CdWO ₄ з різною дефектною структурою	44
3.4 Рентгенолюмінесценція кристалів вольфрамату кадмію	49
3.5 Катодолюмінесценція кристалів вольфрамату кадмію	53
3.6 ТСЛ і ТСП кристалів CdWO ₄ з різною дефектною структурою	57
3.7 Повільні компоненти рентгенолюмінесценції кристалів CdWO ₄ із домішкам Мо і Fe	65
3.8 Післясвітіння і світловий вихід кристалів CdWO ₄ різної дефектності	67
3.9 Розробка способу отримання малоінерційного сцинтиляційного монокристала CdWO ₄ для томографії	74

4. СЦИНТИЛЯЦІЙНІ МОНОКРИСТАЛИ $ZnWO_4$ ДЛЯ ТОМОГРАФІЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ	79
4.1 Особливості вирощування монокристалів $ZnWO_4$ та їх твердих розчинів	79
4.2 Сцинтиляційні параметри легованих кристалів $ZnWO_4$	83
4.3 Змішані кристали $Zn_xMg_{1-x}WO_4$	87
4.3.1 Сцинтиляційні та люмінесцентні властивості змішаних кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$	89
4.3.2 Дослідження структурної досконалості змішаних кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$	98
5. ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ОТРИМАННЯ ТА ВИГОТОВЛЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ КОМПОЗИТНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ $ZnSe$, $CdWO_4$, $ZnWO_4$ ТА ІНШИХ	107
5.1 Отримання дослідних зразків халькогенідних та оксидних композитних сцинтиляторів	108
5.2 Визначення можливості синтезу оксидного керамічного сцинтилятора, близького за параметрами до оксисульфїду гадолінію	110
5.3 Тестування композитних сцинтиляторів за параметрами енергетичного діапазону дії, рентгеночутливості, швидкодії та температурної стабільності	113
5.3.1 Енергетичний діапазон дії композитних сцинтиляторів різного складу	113
5.3.2 Визначення однорідності сцинтиляційних параметрів панелей на основі $ZnSe$, $ZnWO_4$, $CdWO_4$, $LGSO(Ce)$, $GSO(Ce)$	121
5.3.3 Температурна залежність сигналу композитних сцинтиляторів різного складу	124
5.4 Тестування дослідних зразків детекторів на стенді з відтворенням двохенергетичного режиму реєстрації	125
5.4.1 Виготовлення двохенергетичних СД	125
5.4.2 Тестування дослідних зразків композитних детекторів з відтворенням двохенергетичного режиму реєстрації	127
ВИСНОВКИ	130
Перелік посилань	131
Публікації за даною темою	136
ДОДАТОК А Лабораторна методика № 94:2015 одержання шихти вольфрамата кадмія	139
ДОДАТОК Б Лабораторна методика № 95:2015 одержання шихти вольфрамата цинку	152
ДОДАТОК В Звіт про патентний пошук	165

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ

CWO – вольфрамат кадмію $CdWO_4$;

ZWO – вольфрамат цинку $ZnWO_4$;

GAGG(Ce) –галій гадолінієвий гранат, легований церієм $Gd_3Al_xGa_{(1-x)}O_{12}: Ce$;

GSO – ортосилікат гадолінію Gd_2SiO_5 ;

GSO(Ce) – ортосилікат гадолінію активований церієм $Gd_2SiO_5(Ce)$;

LGSO(Ce) – ортосилікат лютецію-гадолінію активований церієм $LuGdSiO_5(Ce)$;

ІКЛ – імпульсна катодолюмінісценція;

ТСП – термостимульована провідність;

ТСЛ – термостимульована люмінесценція;

ДРВ – джерело рентгенівського випромінювання;

ПЕ – імпульс потоку електронів;

ІВ – іонізуюче випромінювання;

КТ – комп'ютерна томографія;

ЛД – лінійка детекторів;

ВЕД – високоенергетичний детектор;

НЕД – низькоенергетичний детектор;

НПД – напівпровідниковий детектор;

ПДТ – приймально-детектуючий тракт;

ПЗ – програмне забезпечення;

ПЗЗ – прилад з зарядовим зв'язком;

ПСН – перетворювач струм-напруга;

СД – сцинтиелектронний детектор;

СЦ – сцинтилятор;

СЦ-ФД – сцинтилятор-фотодіод.

ВСТУП

Перехід з XX в XXI століття ознаменувався ренесансом комп'ютерної томографії - створенням багатозрізової методики сканування (БЗКТ). З появою 2, 4, 16, 64-зрізової томографії відкрилися раніше недосяжні горизонти діагностики, які принципово змінили діагностичні підходи до багатьох захворювань – БЗКТ–ангіографія, перфузійна БЗКТ, віртуальна колоноскопія, 3-мірні реконструкції тінювих рентгенівських зображень. Паралельно з розвитком техніки з початку 80-х років XX століття постійно зростала кількість томографічних обстежень, досягши рівня в 1,5 млн. діагностичних процедур, виконуваних в усьому світі щодня. У багатьох європейських клініках виконується до 200 тис. томографічних досліджень на рік (близько 4 – 8 тисяч обстежень на 1 томограф), що становлять близько 70% всієї діагностичної інформації про пацієнтів. Основними напрямками удосконалення комп'ютерних томографів у 2-ій декаді XXI століття є поліпшення контрастної чутливості м'яких тканин пацієнта, зменшення його дози опромінення та здешевлення виробництва КТ.

Рішення зазначених напрямків пов'язано з удосконаленням детекторів і, зокрема, рентгенівських сцинтиляторів.

Для застосувань у КТ необхідно надійно реєструвати різницю в щільності матеріалів у межах $\pm 5\%$. Це може забезпечити система сканування об'єктів із застосуванням енергоселективних детекторів. Тому візуалізація внутрішньої структури об'єктів за допомогою енергоселективних сцинтиляційних детекторів є ефективним інструментом для візуалізації внутрішньої структури біологічних об'єктів, а параметри детекторів в значній мірі визначають якість одержуваних зображень.

У детекторах скануючих систем найчастіше застосовують сцинтиляційні кристали, композитні сцинтилятори або кераміку. Інтенсивність їх люмінесценції залежить від квантового виходу сцинтилятора, товщини поглинаючого шару і прозорості сцинтилятора до власного випромінювання. Для підвищення їх світлового виходу необхідно використовувати товщину шару сцинтиляційних частинок оптимальну з точки зору ефективності поглинання рентгенівських

квантів і виходу світлового сигналу на фотоприймальний пристрій. Для забезпечення високого просторового розділення сцинтилятор повинен мати високий контраст тіньового зображення, а фотоприймальний пристрій – необхідне просторове розділення й максимальну чутливість в області максимуму люмінесценції сцинтилятора. Високий динамічний діапазон чутливості детектору можливий лише при малому рівні післясвітіння сцинтилятора.

У таблиці 1 наведено основні параметри сцинтиляторів, що застосовувались або застосовуються у КТ.

Таблиця 1 – Порівняльні параметри сцинтиляторів для КТ

Сцинтилятор	Положення максимуму люмінесценції, λ , нм	Світловий вихід відносно CsI(Tl) (%)	Час висвічення, μ s	Післясвітіння через 10мс, %	Щільність, г/см
CsI(Tl)	540	100	1	> 1	4.51
CdWO ₄	490	30	5	< 0.01	7.9
Gd ₂ O ₂ S(Tb,Ce)	545	90	10	0.3	7.3
Gd ₂ O ₂ S(Pr,Ce, F) (UFC)	510	80	3	< 0.01	7.3
Gd _{2,7} Al _{2,5} Ga _{2,5} O ₁₂ : Ce	520	95	0.13-0.5	< 0.01	5.5
ZnSe, slow	640	120 – 140	40-50	< 0.01	5.27
ZnSe, fast	605	80 – 90	3-5	< 0.01	5.27

Кристали CsI(Tl) використовували у перших моделях КТ, однак, через високий рівень післясвітіння, вони не застосовуються в детекторах сучасних комп'ютерних томографів. Вольфрамат кадмію має високу густину та задовільні кінетичні параметри, а саме час висвічення та рівень післясвітіння. Основним недоліком цього сцинтилятора є наявність токсичного кадмію. Через це в країнах Євросоюзу він заборонений до використання.

Сцинтиляційні кераміки Gd₂O₂S(Tb) (GOS (Tb)) мають високий світловий вихід, проте також володіють тривалим післясвітінням. Нові сцинтиляційні матеріали на основі Gd₂O₂S(Pr,Ce,F) (торгова назва “UFS Ceramic”) мають хороші характеристики післясвітіння і світлового виходу, проте їх

застосування обмежується високою вартістю вихідних матеріалів і складністю технологічного процесу одержання даних матеріалів.

За найбільш важливими параметрами, такими як світловий вихід і рівень післясвітіння матеріали ZnSe (Te) і ZnSe (Al) мають істотні переваги відносно CsI(Tl) і Gd₂O₂S(Tb) (див. табл. 1). Також до переваг селеніду цинку можна віднести високий коефіцієнт спектрального узгодження його максимуму спектру випромінювання з максимумом

спектра чутливості кремнієвого фотодіода (Si-ФД) [1 - 7].

Коефіцієнт оптичного поглинання власного випромінювання в ZnSe (Te) і ZnSe (Al) менший, ніж у кераміки (0,3 – 0,5 см⁻¹) [1, 8]. Таким чином, матеріали ZnSe (Te) і ZnSe (Al) є більш ефективними сцинтиляторами для детекторів рентгенівської інтроскопії та медичної комп'ютерної томографії.

Однак, можливість отримання сцинтиляційних кристалів, як селеніду цинку, так і оксидних сцинтиляторів, великої площі завжди технологічно обмежена. Причому зі збільшенням площини кристалу однорідність сцинтиляційних параметрів погіршується внаслідок ряду факторів. До них відносяться: неоднорідна сегрегація легуючих добавок в кристалах при їх вирощуванні, спотворення температурного поля при кристалізації великогабаритних кристалів і т. д. [9]. У багатьох областях сучасного радіаційного приладобудування (медична і технічна томографія) необхідно застосування сцинтиляторів великої площі з високою однорідністю сцинтиляційних параметрів. Дану задачу можна вирішити шляхом отримання композиційних сцинтиляторів на основі подрібнених кристалів. Перші роботи по застосуванню селеніду цинку в якості композиційного мелкокристаллічного матеріалу продемонстрували перспективність його застосування при детектуванні рентгенівського і β-випромінювань [10, 11]. Однак, для розкриття всього потенціалу даного підходу в інженерії сцинтиляційних матеріалів, необхідно було провести більш ретельні дослідження, що й було зроблено в даній роботі. Композиційні сцинтиляційні

матеріали мають ряд істотних переваг в порівнянні з кристалічними матеріалами за такими показниками:

- Відсутність обмежень лінійних розмірів;
- Висока однорідність сцинтиляційних параметрів завдяки високого ступеня гомогенізації гранул подрібнених кристалів у процесі виготовлення сцинтиляційних панелей;
- Можливість створення нових функціональних матеріалів з варійованими в широких межах оптичними і сцинтиляційними характеристиками шляхом виготовлення багатокомпонентних композиційних систем (на основі 2-х і більше сцинтиляційних матеріалів);
- Поліпшені механічні та конструкційні властивості, в порівнянні з кристалічними аналогами.

Для отримання зображення об'єкта в сучасних КТ застосовують багатоелементні фотодетектори з апертурою менше 1 мм. Сцинтиляційні елементи на основі монокристалів або кераміки для даних фотодетекторів необхідно виготовляти розділеними на окремі елементи (пікселі), що за розмірами відповідають апертурі фотодетекторів. При використанні композиційних сцинтиляторів можливо локалізувати сцинтиляційні спалахи у малому об'ємі, через що зникає необхідність поділу сцинтиляційних панелей на окремі пікселі. У деяких випадках, при зменшенні розміру пікселя фотодетектора, використання композитних панелей є єдиним варіантом досягнення високого просторового розрізнення, оскільки виготовлення мало розмірних пікселів з монокристалічних елементів технологічно обмежена. Таким чином, отримання композиційних сцинтиляторів може вирішити проблеми виготовлення детекторів для КТ з високим просторовим розрізненням, високою контрастною чутливістю, забезпечити можливість виготовлення мультиенергетичних детекторів без підвищення їх собівартості у порівнянні з традиційними детекторами.

1 ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ДОПОВАНИХ КРИСТАЛІВ ZnSe З ПОЛІПШЕНИМИ СЦИНТИЛЯЦІЙНИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Сьогодні до сцинтиляторів сучасних комп'ютерних томографів, висуваються усе більш жорсткі вимоги - особливо важливими параметрами є кінетичні характеристики люмінесценції і температурна стабільність сцинтиляційних властивостей.

Відомо декілька способів управління структурою точкових дефектів, і всім комплексом оптико-люмінесцентних параметрів напівпровідникового сцинтилятора. Одним з таких потужних інструментів є – контрольоване допування ізовалентними і полівалентними домішками. Такий спосіб легко реалізувати при вирощуванні кристалів з розплаву. Експериментальні зразки кристалів селеніду цинку, доповані контрольованими домішками, вирощували методом Бриджмена з концентрацією допанта близько 0,05 %.

1.1 Вивчення впливу допантів різної валентності на сцинтиляційні характеристики кристалів ZnSe

Підходячи до вибору допантов, розглянемо умови для ізоморфного катіонного або аніонного заміщення в кристалах ZnSe. Використовуючи цей критерій вибору допуючих домішок, можливо мінімізувати спотворення кристалічної решітки і генерацію точкових дефектів, що створюють додаткові локальні рівні в забороненій зоні, а також мінімізувати концентрацію пасток заряду, які можуть негативно впливати на післясвічення люмінесценції.

Як показано на мал. 1.1(a) для катіонної підґратки найбільш близькі до іона Zn^{2+} за розміром іонного радіусу і величиною електронегативності хімічні елементи - групи Fe, Cr, а також групи Al (Ga, In). Також близькими є Cu, Sb, Ge, Bi. Значну відмінність по цьому параметру мають іони 2-х валентних елементів - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Вибрані нами допанты ми умовно розділили на дві групи - близькі

за значенням електронегативності до атома цинку (Al, Ga, In, Bi) і що різко відрізняються (Ca, Sr, Ba), що робить їх цікавими для подальших досліджень.

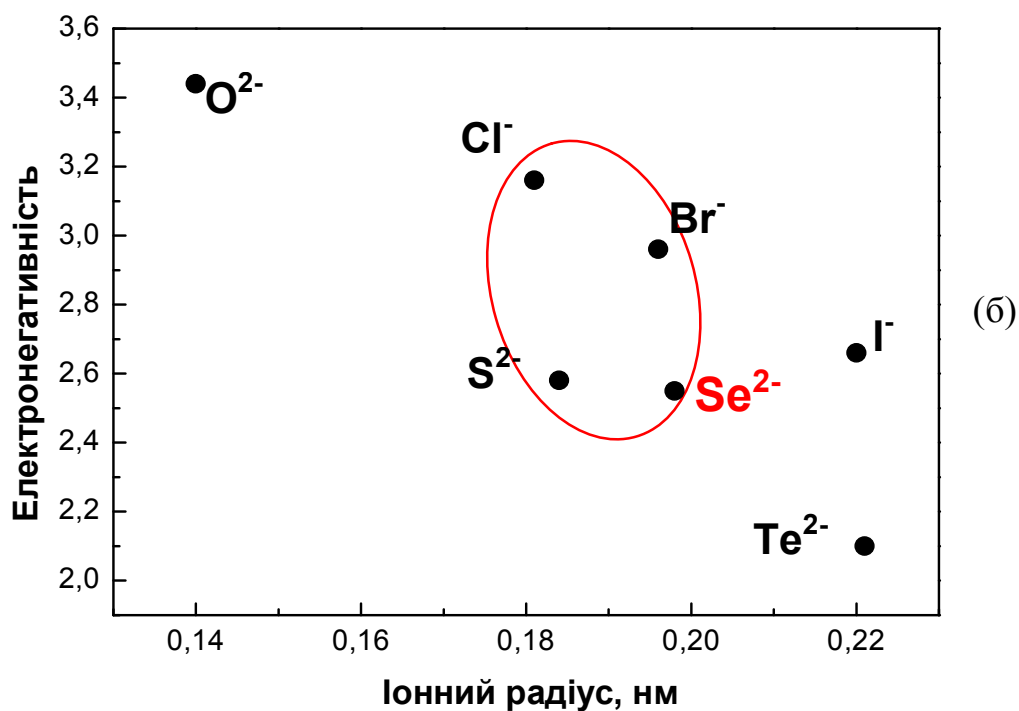
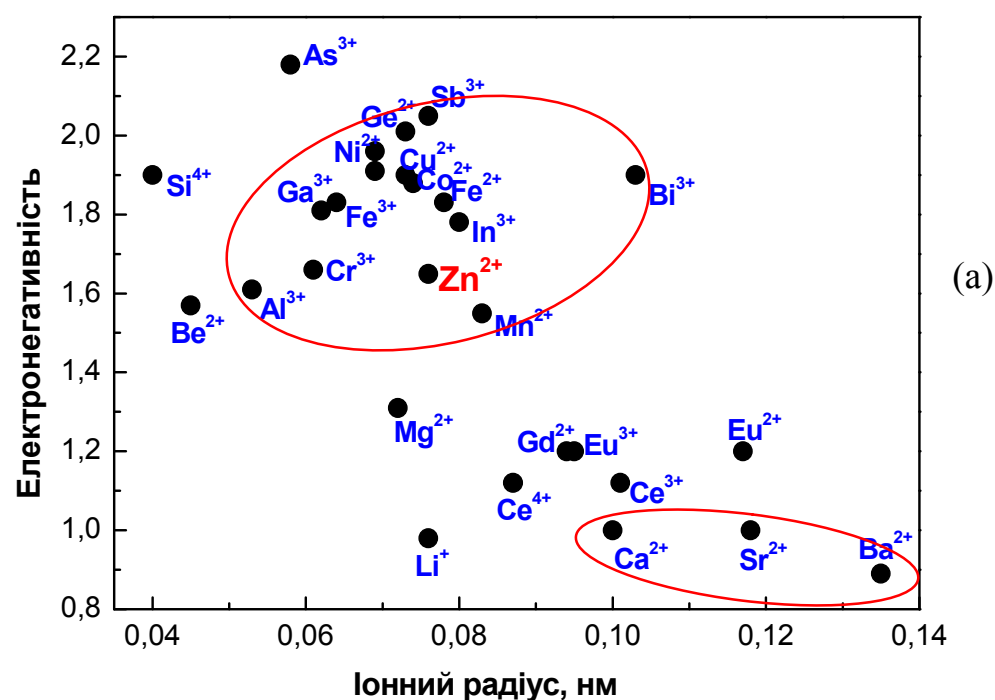


Рисунок 1.1 – Порівняльні значення електронегативності та величини іонного радіусу ряду катіонів (а) і аніонів (б).

Для аніонної підґратки, як видно з рис. 1.1(б), до іона Se^{2-} найбільш близькі за цим критерієм іони S^{2-} , Cl^- , Br^- . Ці аніони, так само як і іони елементів III групи, можуть виступати як донорні елементи, на яких можуть локалізуватися збуджені стани екситонів, а також формуватися мілкі рівні в забороненій зоні ZnSe.

Донорні допанти змінюють структуру власних і домішкових точкових дефектів кристала, що, відповідно, впливає на функціональні параметри матеріалу. Як видно із спектрів поглинання (мал. 1.2), ізовалентні домішки – Ca, Sr, Ba – чинять слабкий вплив на край фундаментального поглинання ZnSe.

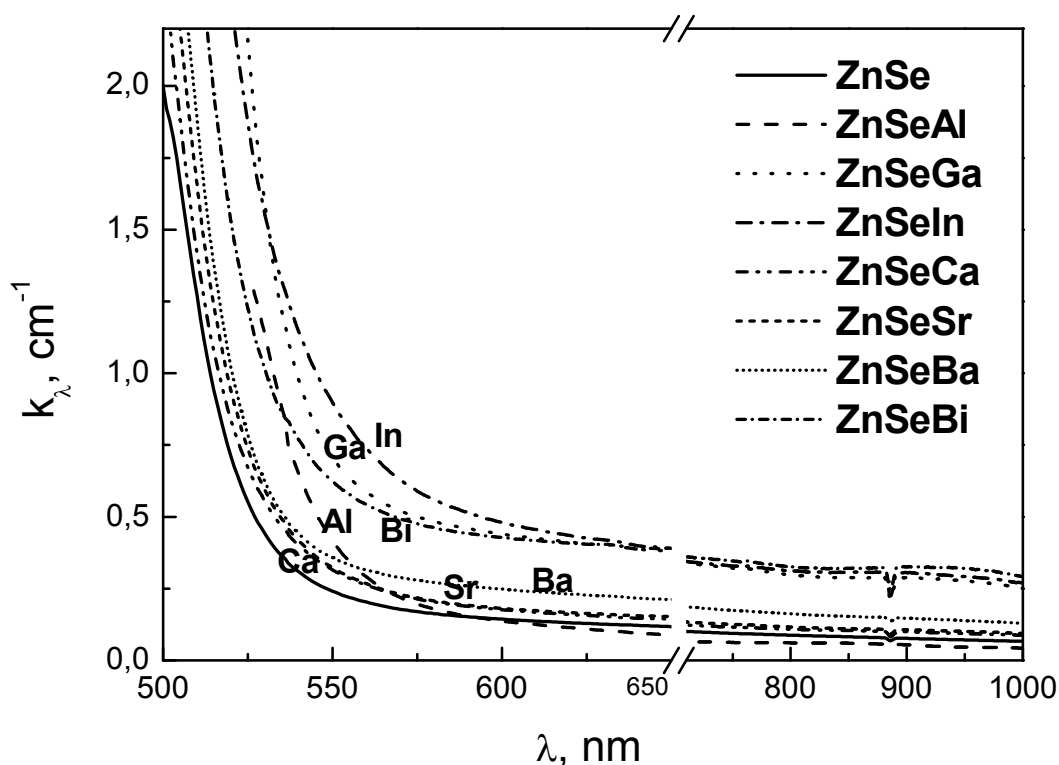


Рисунок 1.2 – Спектри поглинання кристалів ZnSe, легованих різними допантами ($C_{\text{dop}} \leq 0,05$ ат.%).

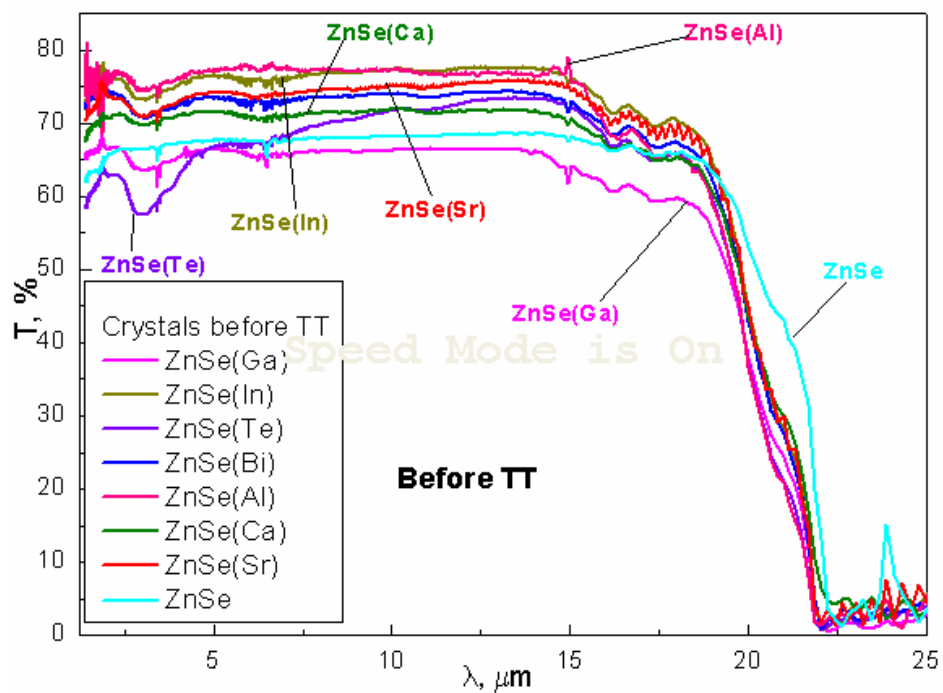
Донорні елементи Ga, In і Bi підвищують рівень поглинання (k зростає до $0,5 \text{ cm}^{-1}$), край смуги поглинання зміщений в довгохвильову область у порівнянні з

чистим ZnSe, що свідчить про високу концентрацію як дрібних, так і глибоких енергетичних рівнів у забороненій зоні і генерацію вакансій, які впливають на структуру смуг у спектрах люмінесценції. Проте, через відсутність додаткових смуг поглинання у видимому діапазоні спектру досліджувані допанти не погіршують сцинтиляційні параметри за рахунок реабсорбції.

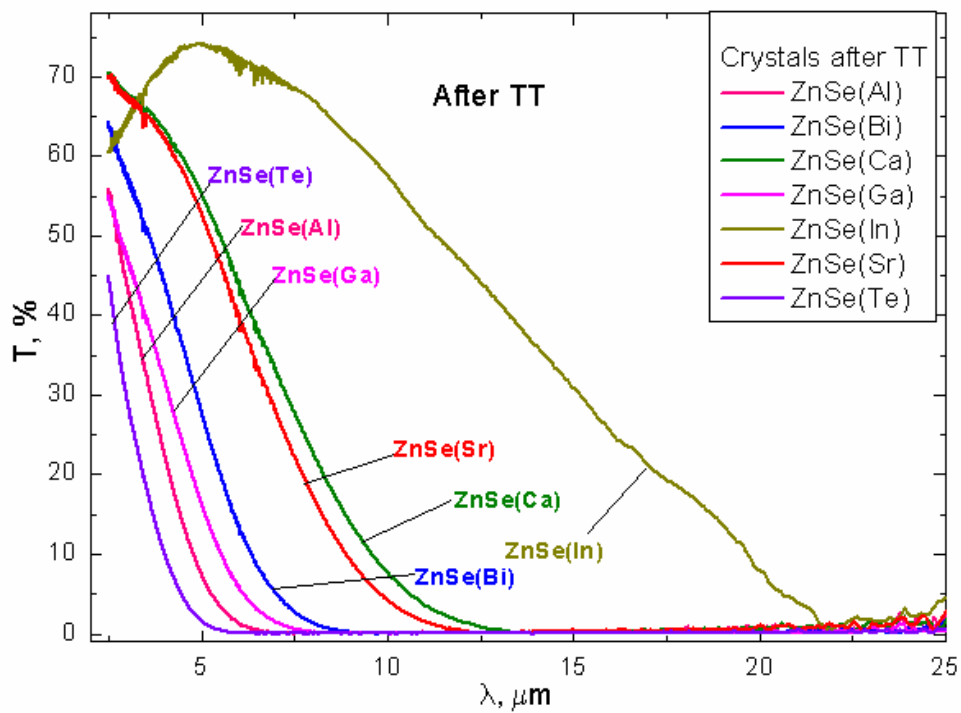
Вивчення оптичних характеристик досліджуваних зразків в ІЧ області спектру показала наявність в усіх зразках смуги поглинання неконтрольованої домішки Fe в районі 3 мкм (рис. 1.3(a)). Це пов'язано із забрудненням кристала конструкційними матеріалами при вирощуванні з розплаву. Після температурної обробки (ТО) зразків в парах цинку відбувається різкий спад пропускання (рис. 1.3(б)), що свідчить про появу вільних носіїв заряду в зоні провідності. Відомо, що із збільшенням концентрації носіїв скорочується час висвічення люмінесценції сцинтилятора. Отже, відпал зразків в парах цинку повинен покращити кінетичні параметри кристалів.

Дослідження рентгенолюмінесценції отриманих зразків показало, що кристали, доповані 3-и валентними елементами – Al, Bi, Ga – проявляють високу інтенсивність свічення без термічного відпалу з максимумом люмінесценції при 600 нм (мал. 1.4(a)), тобто вже на стадії вирощування в кристалі формується структура комплексів точкових дефектів, що є центрами висвічення в цій області спектру. Положення максимуму спектрів люмінесценції усіх досліджуваних зразків до ТО в парах цинку знаходиться в районі 600 нм.

Після відпалу інтенсивність свічення кристалів зростає, а максимум люмінесценції ряду зразків зміщується в довгохвильову область (рис. 1.4(б)). Це зміщення максимуму свідчить про те, що смуги рентгенолюмінесценції цих зразків не елементарні, а є суперпозицією декількох смуг.

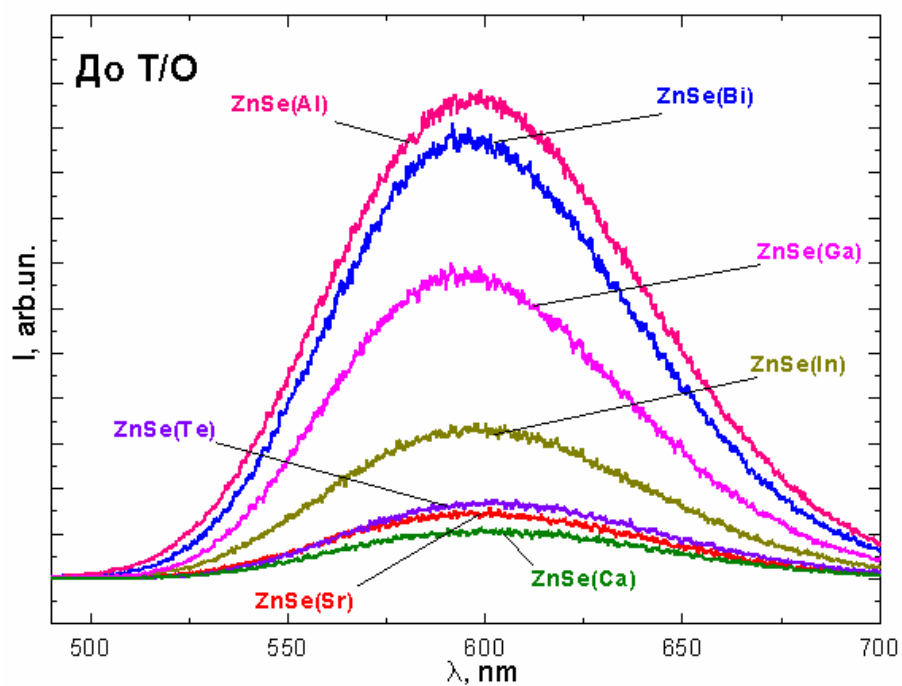


(a)

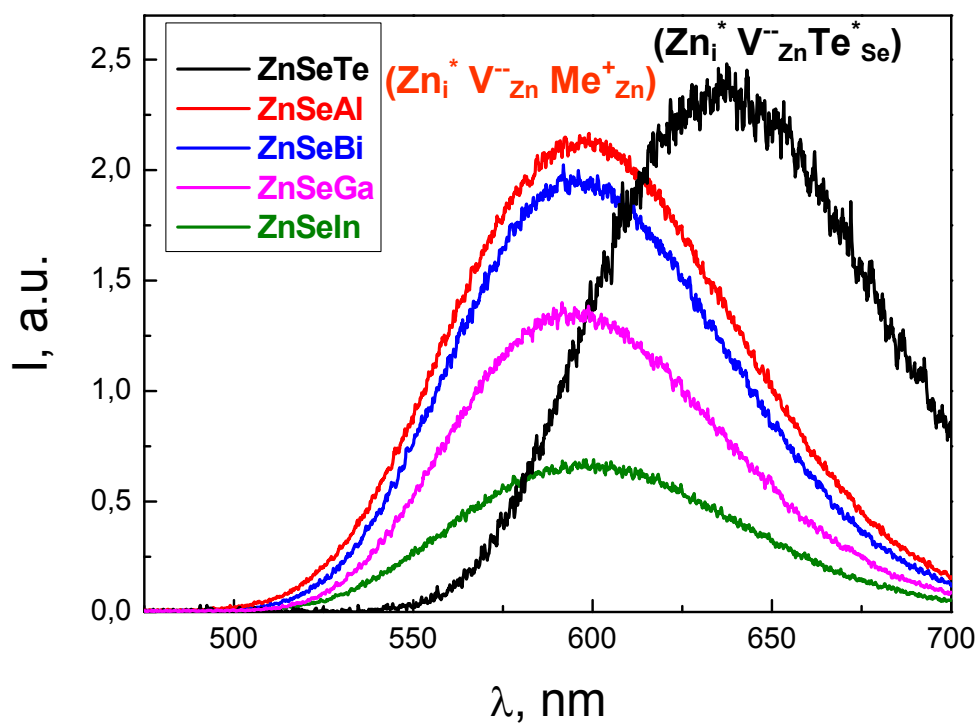


(б)

Рисунок 1.3 – Спектри пропускання кристалів ZnSe, легованих різними допантами, : а) - до ТО, б) - після ТО.



(a)



(б)

Рисунок 1.4 – Спектри рентгенолюмінесценції кристалів ZnSe, легованих різними допантами, : а) - до ТО, б) - після ТО.

Основний вклад у дефектну люмінесценцію дає смуга з $\lambda_{\max} = 600$ нм, тому відносно зразків ZnSe(Te) λ_{\max} зміщується. Таким чином, можна судити про однакову структуру дефектних центрів люмінесценції, з утворенням вакансій V_{Zn} по Шотки, які компенсують заряд 3-и валентних елементів при допурованні ZnSe.

Також було показано збільшення більше, ніж в 10 разів електропровідності досліджуваних кристалів відносно ZnSe (таблиця. 1.1), що підтверджує утворення вакансій V_{Zn} і підвищення концентрації носіїв заряду.

Таблиця 1.1– Електричні і кінетичні параметри кристалів ZnSe, допованих донорними домішками

Кристал	Концентрація допанта N	Питомий електричний опір, Ом·м	Час висвічення, мкс	Рівень післясвітіння через 3 мс, %
ZnSe(Te)	$3 \cdot 10^{20}$	1000	60	0,09
ZnSe(Al)	$5 \cdot 10^{19}$	100	2	0,05
ZnSe(Ga)	$4 \cdot 10^{19}$	150	6	0,06

Структура спектрів люмінесценції тонше проявляється при низьких температурах. Нами були отримані спектри низькотемпературної фотолюмінесценції чистого ZnSe, а також допированного по катіонній і аніонній підгратці – ZnSe(Al) і ZnSe(рис. 1.5).

На рисунку 1.5 відображено тонку структуру піків люмінесценції, серед яких можна виділити 3 зони:

- область люмінесценції (440 нм) екситона - вузькі смуги, що знаходяться поблизу краю забороненої зони,
- область крайової люмінесценції (460 нм) - смуги власної люмінесценції переважно за участю V_{Zn} (рекомбінація на власних дефектах - перехід електрону на Д-А рівень комплексу $[V_{Zn}^- - V_{Se}^+]$ - 2,7 eВ),

- область донорно-акцепторної люмінесценції (550 – 640 нм) – смуги донорно-акцепторної рекомбінації, яка відбувається за участю дрібних рівнів поблизу зони провідності, що сформувалися при легуванні і наступній термічній обробці кристалів.

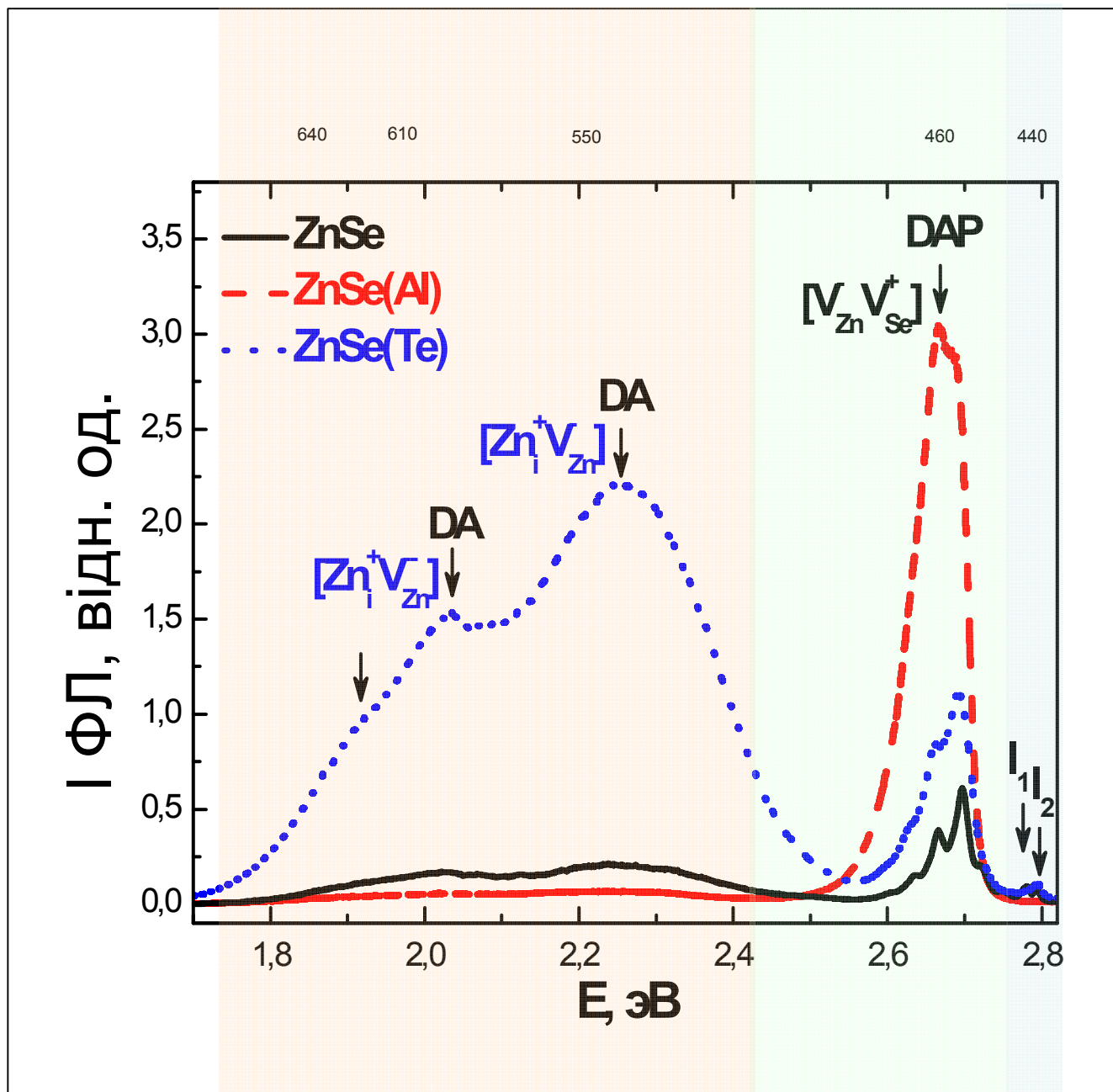


Рисунок 1.5 – Спектри низькотемпературної фотолюмінесценції ZnSe, ZnSe(Al) і ZnSe(Te). ($I_{365}=325$ нм, $T = 5$ К).

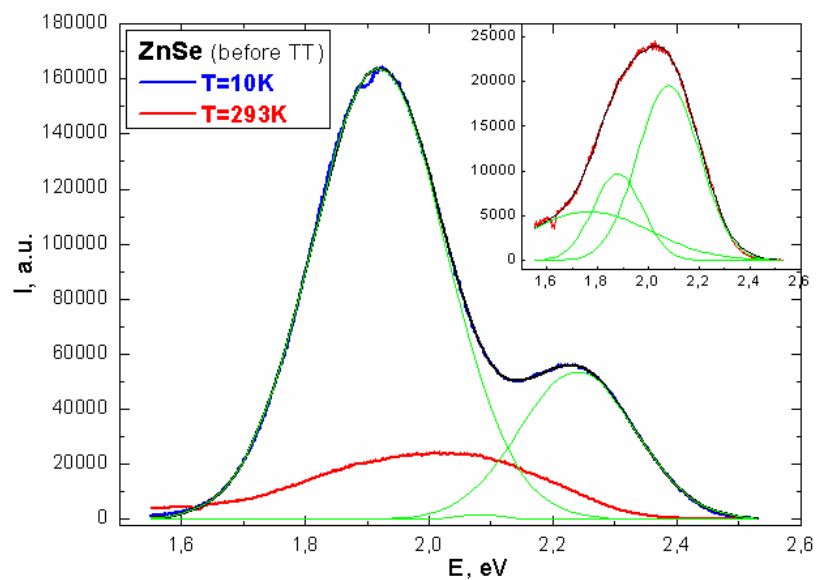
Нами було показано, що для кристалів ZnSe(Al) і ZnSe(Te) відбувається істотна трансформація спектрів крайової і дефектної люмінесценції. А саме, при допурованні алюмінієм структура точкових дефектів змінюється таким чином, що відбувається гасіння дефектної люмінесценції і передача енергії на рівень крайової люмінесценції. При допурованні ZnSe телуром співвідношення інтенсивностей смуг крайової і дефектної люмінесценції змінюється на користь дефектної.

Вивчення кінетики висвічення досліджуваних зразків показало, що інтенсивність крайової люмінесценції ZnSe(460 нм) починає затухати через 100 нс, тоді як дефектні смуги спостерігаються при часах затримки – 10 мкс.

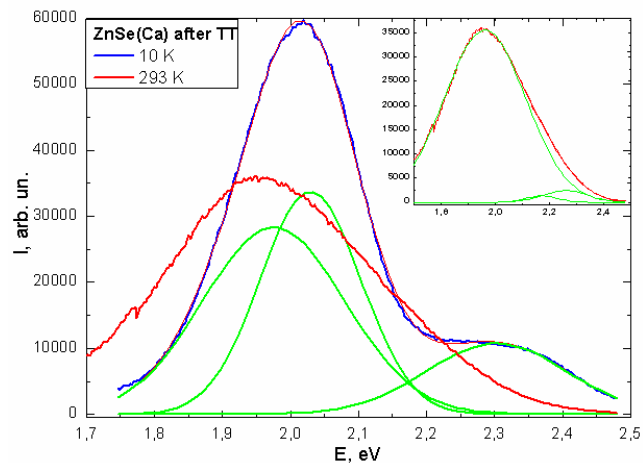
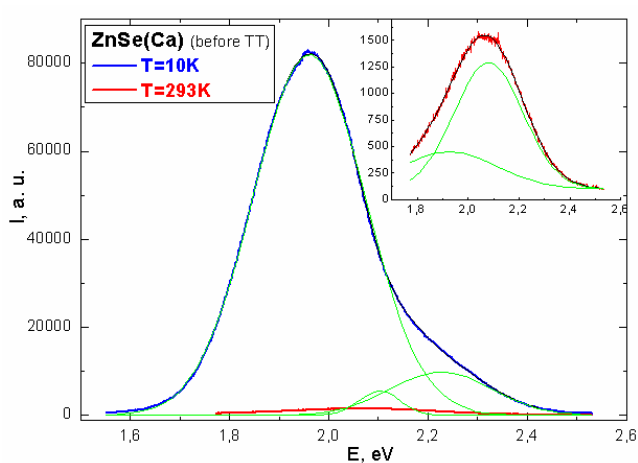
Таким чином, управляючи структурою точкових дефектів кристалів ZnSe, ми можемо міняти вклад кожної смуги люмінесценції (екситоном, крайовою, дефектною).

Вивчаючи склад смуг дефектної люмінесценції, ми досліджували зразки ZnSe, допованих 2-о валентними елементами (Ca, Sr). За даними низькотемпературних вимірів спектрів рентгенолюмінесценції було встановлено (рис. 1.6), що, як для чистого ZnSe, так і для ZnSe(Ca), ZnSe(Sr), вклад в основну люмінесценцію дають 3 смуги з максимумами – 550, 600 і 640 нм. Для цих смуг характерний донорно-акцепторний (Д-А) механізм люмінесценції. Слід зазначити, що при низькій температурі спостерігається високоінтенсивна люмінесценція недопурованих кристалів ZnSe, що свідчить про можливість застосування цього матеріалу у якості низькотемпературних сцинтиляторів для болометричних експериментів.

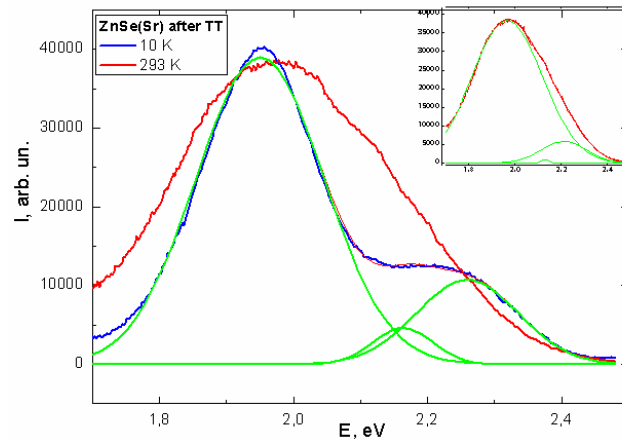
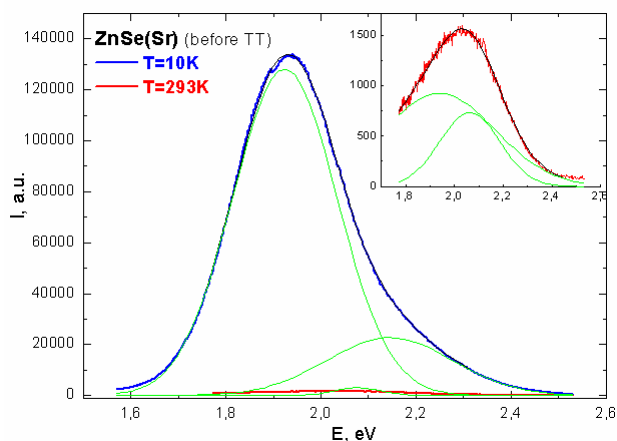
Дослідження температурної залежності рентгенолюмінесценції кристалів ZnSe(Ca) показало, що при низьких температурах люмінесценція екситона в цих кристалах не спостерігається, а інтенсивність крайової люмінесценції при $T < 50\text{K}$ стає вищою, ніж у чистого ZnSe (рис. 1.7). Для з'ясування причин цього потрібні додаткові дослідження.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 1.6 – Спектри рентгенолюмінесценції при температурах 10 К і 293К:
 (а) - ZnSe, (б) - ZnSe(Ca) до і після ТО, (в) - ZnSe(Sr) до і після ТО.

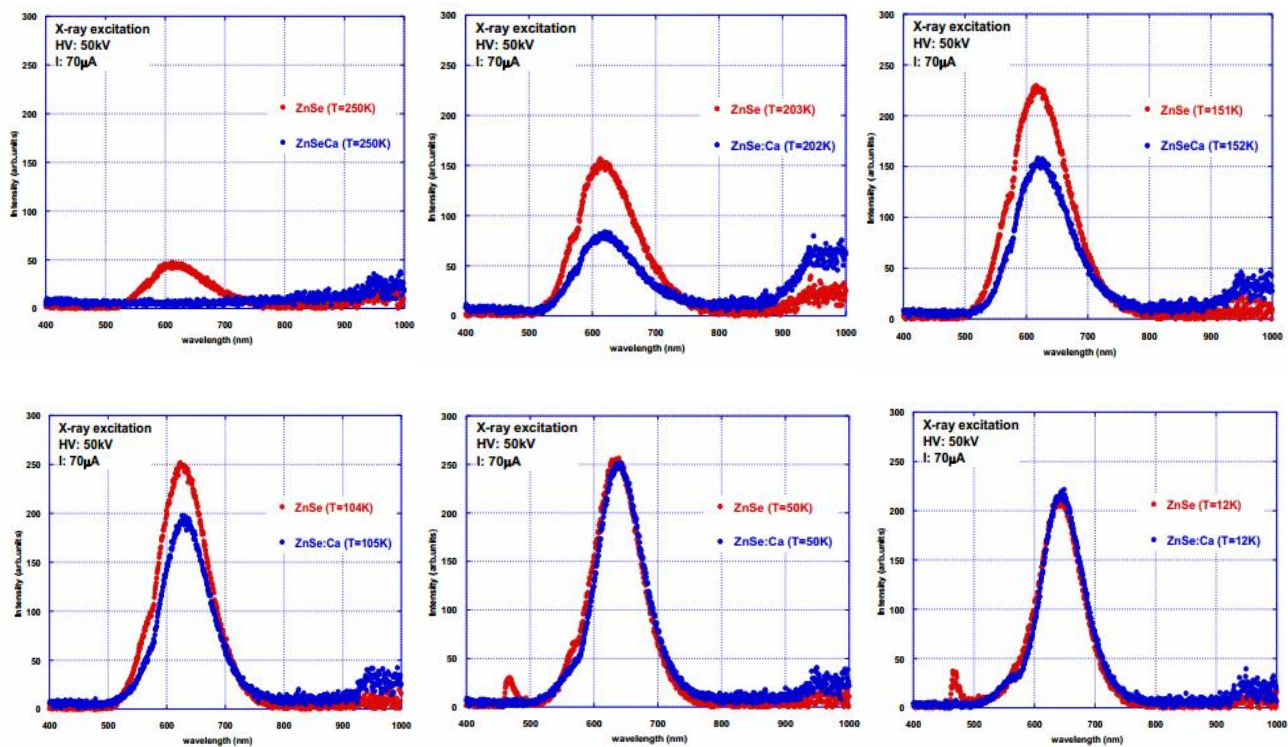


Рисунок 1.7 – Температурна залежність спектрів рентгенолюмінесценції ZnSe(Ca)

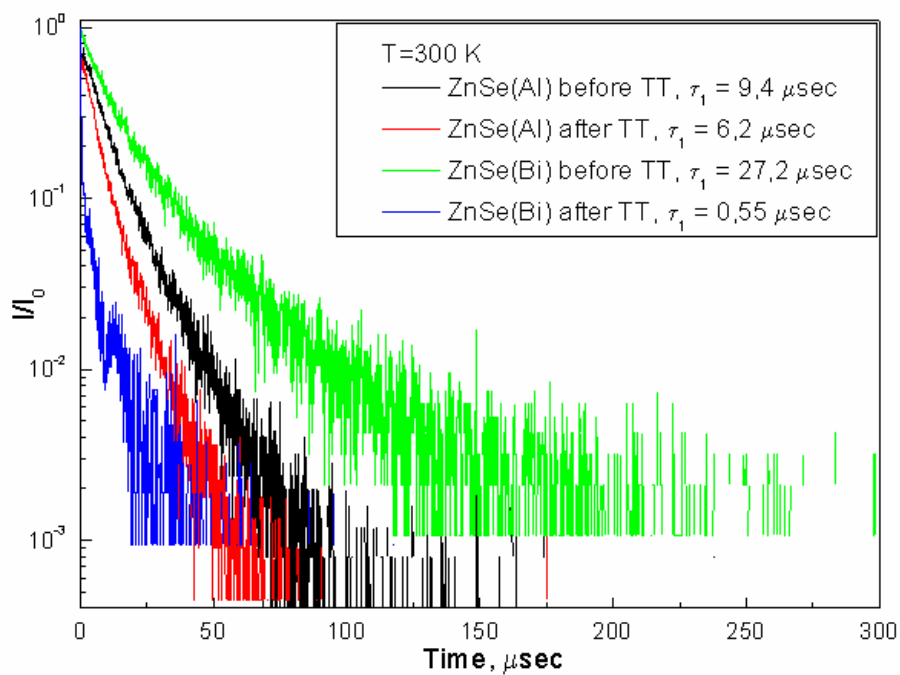


Рисунок 1.8 – Криві загасання люмінесценції кристалів ZnSe(Al) і ZnSe(Bi) до і після ТО

1.2 Сцинтиляційні параметри кристалів ZnSe, допованих 2-о та 3-и валентними елементами

З метою визначення можливості отримання сцинтиляторів для КТ з поліпшеними параметрами нами проведено комплекс досліджень сцинтиляційних характеристик кристалів ZnSe, допованих 2-х і 3-х валентними елементами.

Дослідження кінетики люмінесценції допованих кристалів ZnSe показало (рис. 1.8), що найнижчим часом висвічення для сцинтиляторів на основі селеніду цинку володіє ZnSe(Bi) з $\tau = 0,55$ мкс, що на порядок нижче, ніж у ZnSe(Al) з $\tau = 6,2$ мкс і на 2 порядки нижче, ніж у ZnSe(Ti) з $\tau = 50$ мкс.

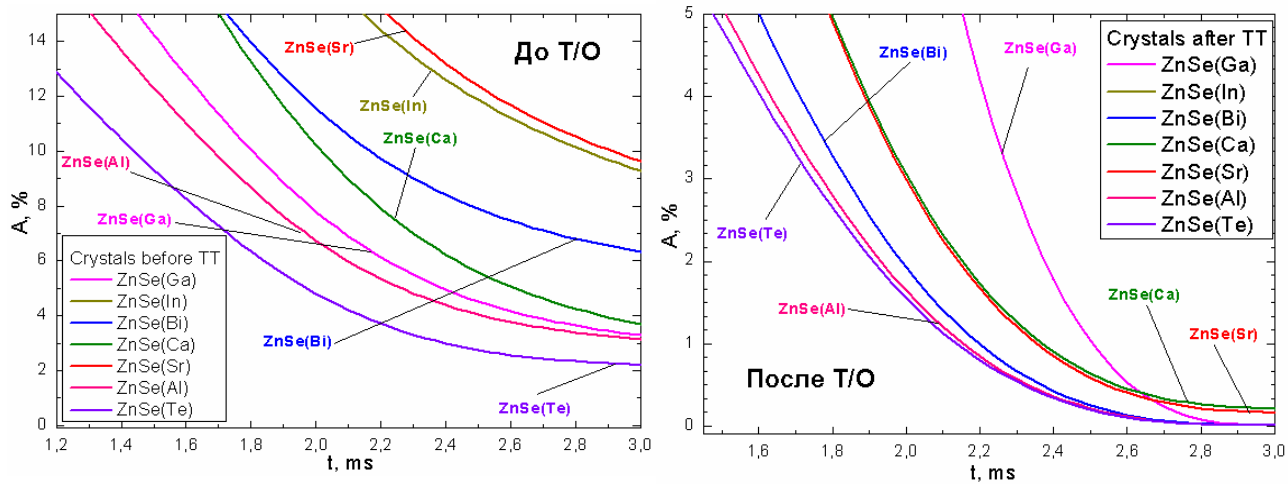
Дослідження рівня післясвітіння показало, що для усіх зразків безпосередньо після вирощування спостерігається значне післясвітіння - не менше, ніж 0,2 % через 20 мс і більше, ніж 2 % через 3 мс після припинення дії рентгенівського імпульсу (рис. 1.9). Після ТО в парах цинку рівень післясвітіння помітно знизився для усіх зразків. Слід зазначити, що для зразка ZnSe(Bi) рівень післясвітіння близький до комерційного зразку ZnSe(Al) і складає 0,017 % через 3 мс. А кристали, доповані 2-о валентними елементами, мають досить високе післясвітіння - до 0,4 % через 3 мс.

Зважаючи на вимоги до сцинтиляторів для рентгенівської КТ, основна увага була звернена на наступні параметри: час висвічення, рівень післясвітіння, температурний коефіцієнт світлового виходу.

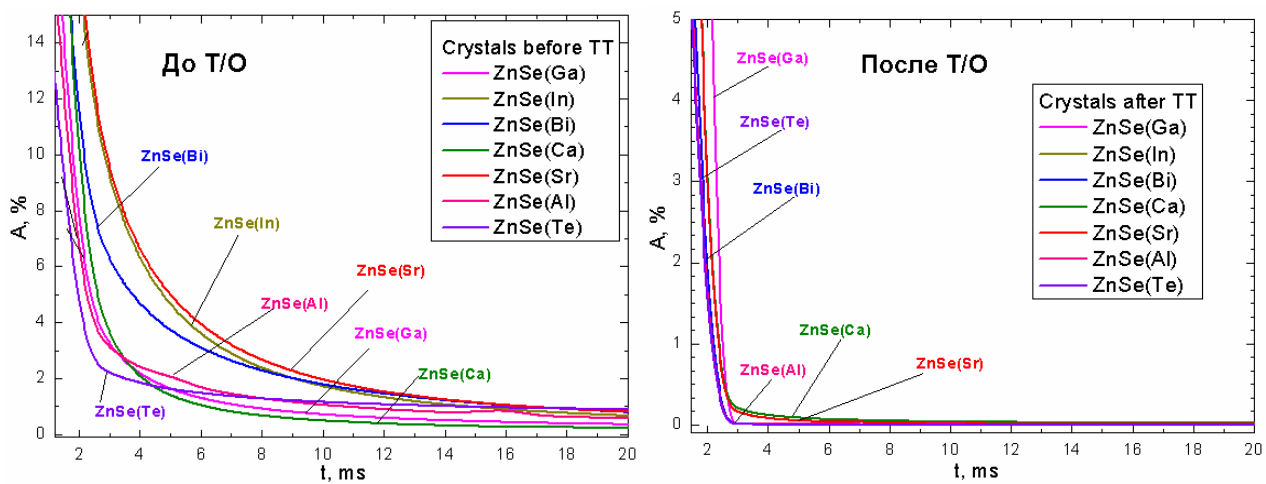
Нами було показано, що допування 2-о валентними елементами (Ca, Sr, Ba) забезпечує задовільну температурну стабільність світлового виходу, проте, і надміру високий рівень післясвітіння сцинтилятора. Допування 3-и валентними елементами (Al, Ga) забезпечує незадовільний температурний коефіцієнт світлового виходу. ZnSe(In) має дуже високе післясвітіння.

Нами було встановлено, що ZnSe(Bi) має сцинтиляційні параметри не гірше, ніж у ZnSe(Al), а рекордно низьке значення часу висвічення цього халькогенідного сцинтилятора (0,55 мкс), дає основу вважати, що цей

сцинтилятор перспективний для подальших досліджень і випробувань у детекторах рентгенівської комп'ютерної томографії.



(a)



(б)

Рисунок 1.9 – Рівень післясвітіння допованих кристалів ZnSe до і після Т/О: (а) через 3 мс і (б) через 20 мс.

За результатами проведеного комплексу досліджень були отримані сцинтиляційні матеріали з поліпшеними параметрами. Результати їх тестувань представлені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Сцинтиляційні параметри кристалів ZnSe, допованих 2-о і 3-и валентними елементами

Зразок	λ_{max} , нм	Світловий вихід, %	Час висвічення, мкс	Рівень післясвітіння через 3 мс, %
ZnSe(Te)	640	100	50-70	0,005
ZnSe(Al)	600	85	5	0,013
ZnSe(Ca)	600	85	-	0,208
ZnSe(Sr)	600	94	-	0,167
ZnSe(Ba)	600	85	-	0,114
ZnSe(Ga)	600	48	6	0,016
ZnSe(Bi)	600	87	0,55	0,017
ZnSe(In)	600	53	-	21,5

2 ВИВЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОТРИМАННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ ЗМІШАНИХ КРИСТАЛІВ ZnS-ZnSe

Люмінофори на основі сульфїду цинку застосовуються з самого початку використання рентгенівських випромінювачів. Їх використовують у приладах візуалізації рентгенівських тїньових зображень, в електронно-променевих трубках, детекторах теплових нейтронів та ін. Цї люмінофори мають високий квантовий вихід люмінесценції, однак, також великий час загасання люмінесценції. Ми вирішили поєднати в одному сцинтиляторі високий квантовий вихід сульфїду цинку та задовільні кінетичні параметри селенїду цинку.

Одним з практичних застосувань твердих розчинів на основі A_2B_6 можуть бути детектори інтроскопічних систем мультиенергетичної комп'ютерної томографії, зокрема, у вигляді додаткового каналу низькоенергетичний підсистеми, що пов'язано з низьким значенням ефективного атомного номера ZnS ($Z_{\text{ef}} = 26$) [12]. З іншого боку, варіюючи складом такого твердого розчину, можна знижувати температуру розплаву, щодо Трозпл. чистого ZnS, що може істотно спростити технологічний процес отримання кристалічного об'ємного матеріалу.. У той же час, дослідження цих матеріалів становить інтерес, з точки зору використання їх в сцинтиляційному матеріалознавстві, оскільки змінюючи склад компонентів в тій чи іншій системі твердих розчинів з'являється можливість варіювати їх властивості, у тому числі і сцинтиляційні. Серед набору різних твердих розчинів сполук A_2B_6 , особливий інтерес може представляти отримання та дослідження твердих розчинів ZnS-ZnSe. По перше, це пов'язано з тим, що така система має необмежену взаємну розчинність, тобто існує можливість створювати матеріал з будь-яким вмістом компонентів. По друге, варіюючи концентрацією можна міняти Z_{ef} від 26 (чистий ZnS) до 33 (чистий ZnSe), що дозволяє застосовувати такі сцинтилятори в мультиенергетичних інтроскопічних системах у якості додаткового низькоенергетичного каналу. Використання сцинтиляційного матеріалу з малим значенням Z_{ef} дуже важливо в медичному приладобудуванні, так як це дозволяє зменшити енергію

рентгенівського сигналу і, відповідно, дозові радіаційні навантаження як на об'єкт, так і на обслуговуючий персонал.

2.1 Отримання дослідних зразків сцинтиляторів на основі ZnSe та ZnS

Зразки для досліджень були отримані двома способами: твердофазним синтезом і вирощуванням кристала з розплаву (метод Бриджмена).

Твердофазний синтез проводили шляхом спікання суміші порошків ZnS і ZnSe з різним масовим вмістом компонентів. Умови проведення синтезу ($T = 1000$ °C, час спікання 8 годин у водневій атмосфері). Склад вихідної шихти (у мас.% ZnSe): 5; 25; 50; 75; 95. Синтез проводили в безградієнтній зоні горизонтальної печі в кварцовому реакторі.

Отримання об'ємних кристалів твердих розчинів ZnSe-ZnS здійснювали в печі високого тиску методом Бріджмена-Стокбаргера в графітових тиглях при тиску інертного газу аргону $2 \cdot 10^6$ Па. Температуру нагрівача варіювали в межах 1850-1900 К, яка вибиралася з урахуванням складу вирощуваного кристала. Швидкість переміщення тигля через зону максимального градієнта становила 3 мм/год. Після вирощування проводили хіміко-спектральний аналіз на вміст катіонних домішок, а також визначали реальний склад твердого розчину. Для досліджень використовували набір зразків кристалів твердих розчинів ZnS-ZnSe, вирощених з наступним атомним співвідношенням халькогенів: $ZnSe_{0,95}S_{0,05}$; $ZnSe_{0,75}S_{0,25}$; $ZnSe_{0,7}S_{0,3}$; $ZnSe_{0,6}S_{0,4}$. Для порівняння були отримані зразки кристалів ZnS і ZnSe. Для дослідження формування випромінюючих центрів зразк відпалювали в парах цинку ($T = 1300$ К, $P = 5 \cdot 10^7$ Па, час відпалу – 48 год).

2.2 Методи тестування оптико люмінесцентних параметрів сцинтиляторів на основі ZnSe та ZnS

Вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції здійснювали на спектрофотометричному комплексі КСВУ-23. У якості джерела рентгенівського випромінювання використовували рентгенівський апарат РЕІС-І (Cu, $U = 10-45$ кВ).

Спектри випромінювання і збудження люмінесценції вимірювали з використанням спектрофлуориметра Lumina виробництва фірми ThermoScientific, США. Криві загасання люмінесценції вимірювали з використанням методики підрахунку кількості фотонів в залежності від часу. Збудження здійснювали на другий і третій гармоніках лазеру NL-202 PS6100 на основі YAG:Nd виробництва Ekspla, Литва. Виділення необхідної довжини хвилі здійснювали за допомогою решітковим монохроматором МДР-23. Аналіз кривих загасання проводився за допомогою програмного забезпечення FluoFit, PicoQuant, Німеччина.

Вимірювання відносного світлового виходу проводили з використанням рентгенівської трубки з W- анодом і кремнієвого фотодіода ФД-24 за допомогою приладу «Smiths Heimann AMS-1», з подальшою автоматичною математичною обробкою отриманих даних.

Оптичну прозорість реєстрували за допомогою однопроменевого спектрофотометра Shimadzu UVmini-1 240. Дані в цифровому виді перераховували на одиницю товщини кристалічного зразка.

Вимірювання рівня післясвітіння через заданий час та відносного світлового виходу проводили за допомогою вимірювально-обчислювального комплексу з дослідження кінетичних характеристик. Комплекс складався з імпульсного рентгенівського випромінювача типу RAPAN-200 ($U_a = 100 - 160$ кеВ), фотодіода S8594, перетворювача струм – напруга (IUC), мультиплексора (MUX), контролера, аналого-цифрового перетворювача (ADC), персонального комп'ютера, осцилографа С1-102, блоку управління рентгенівського випромінювача.

2.3 Результати вимірювань спектрів оптичного пропускання

Були виміряні спектри пропускання змішаних кристалів ZnS - ZnSe в діапазоні концентрацій сірки від 5 % (АТ) до 30 % (АТ). Як видно з графіків шайби біля основи кристала, з великим вмістом сірки мають велику прозорість. Із збільшенням змісту сірки край смуги поглинання зрушується в короткохвильову область, оскільки із збільшенням концентрації сірки збільшується оптична ширина забороненої зони. У змішаних кристалах $ZnS_{0,05}Se_{0,95}$, $ZnS_{0,1}Se_{0,9}$ з малою концентрацією сірки в області 600-800 нм з'являється перегин, пов'язаний із збільшенням кількості комплексів $S_{Se}V_{Zn}Zn_i$ і підвищенням долі донорно-акцепторної люмінесценції. У кристалах, що мають велику концентрацію сірки: $ZnS_{0,15}Se_{0,85}$, $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$, $ZnS_{0,25}Se_{0,75}$, $ZnS_{0,3}Se_{0,7}$. цей перегин відсутній (рис. 2.1 – 2.6).

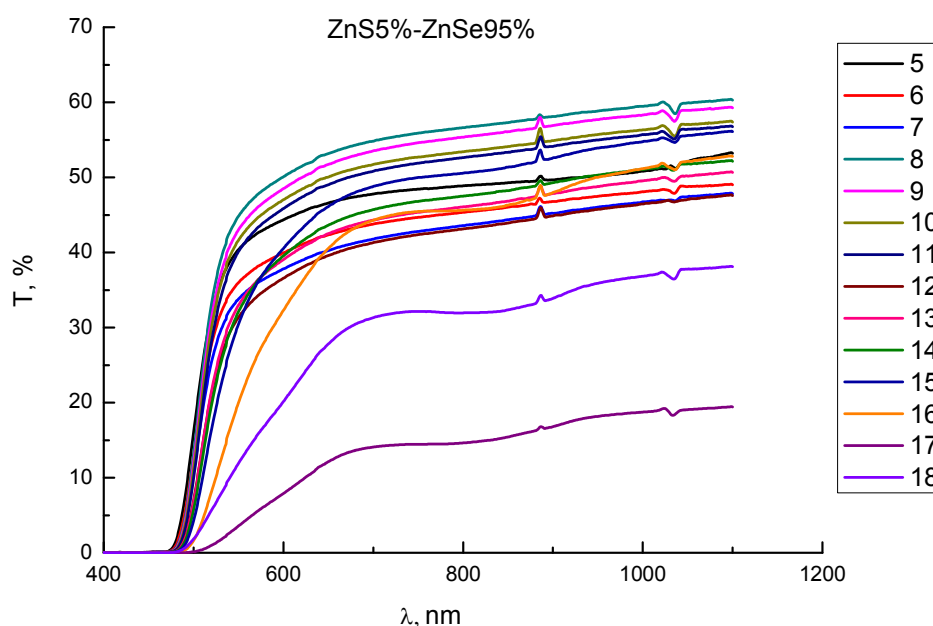


Рисунок 2.1 – Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для змішаного кристала $ZnS_{0,05}Se_{0,95}$. Праворуч наведено номери шайб. (Нумерація шайб від носової частини кристалу до хвостової).

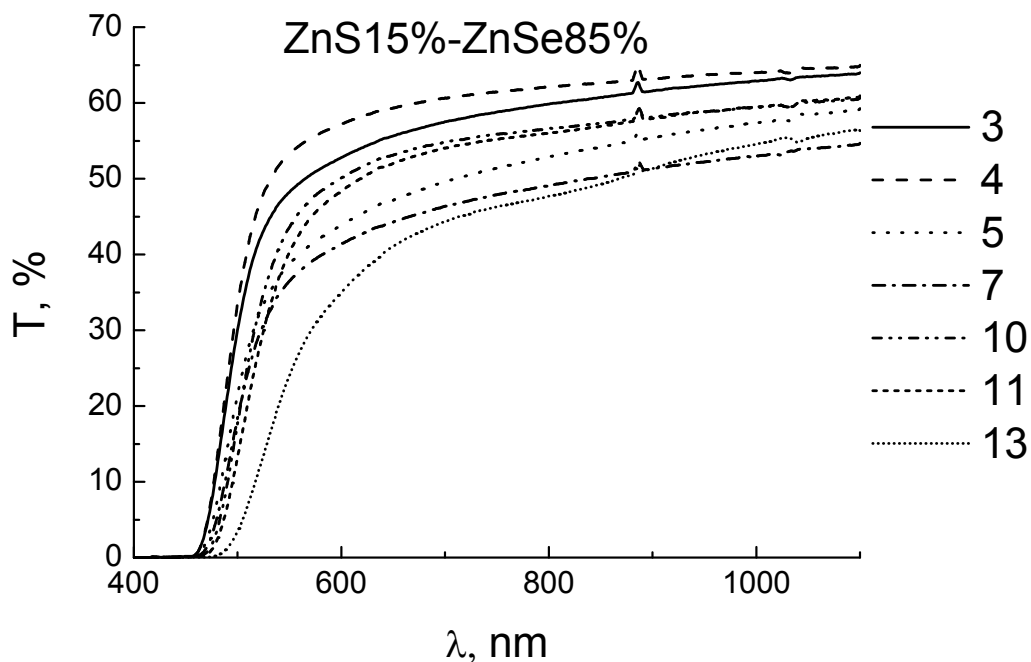


Рисунок 2.2 – Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для змішаного кристала $ZnS_{0,1}Se_{0,9}$. Справа приведені номери шайб. (Нумерація від носової частини до хвостової).

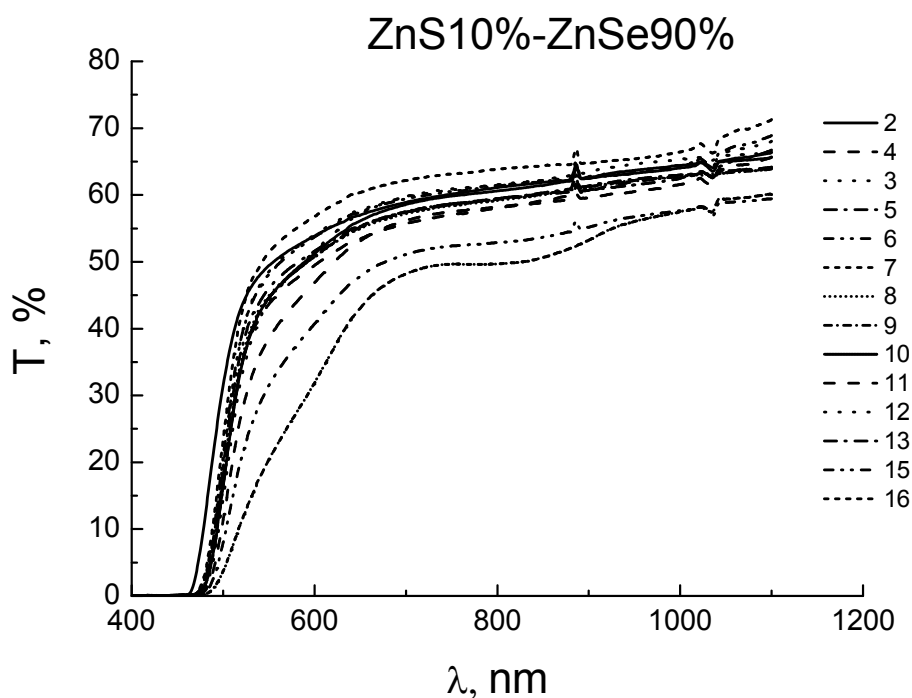


Рисунок 2.3 – Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для змішаного кристала $ZnS_{0,15}Se_{0,85}$. Справа приведені номери шайб. (Нумерація від носової частини до хвостової).

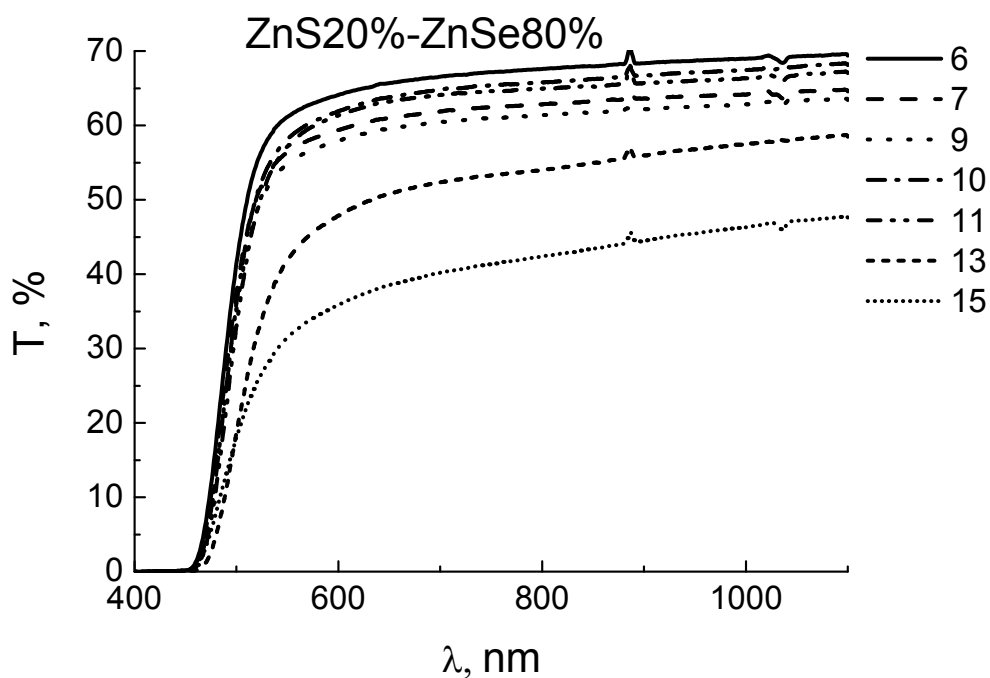


Рисунок 2.4 – Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для змішаного кристала $\text{ZnS ZnS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$. Праворуч наведено номери шайб. (Нумерація від носової частини до хвостової).

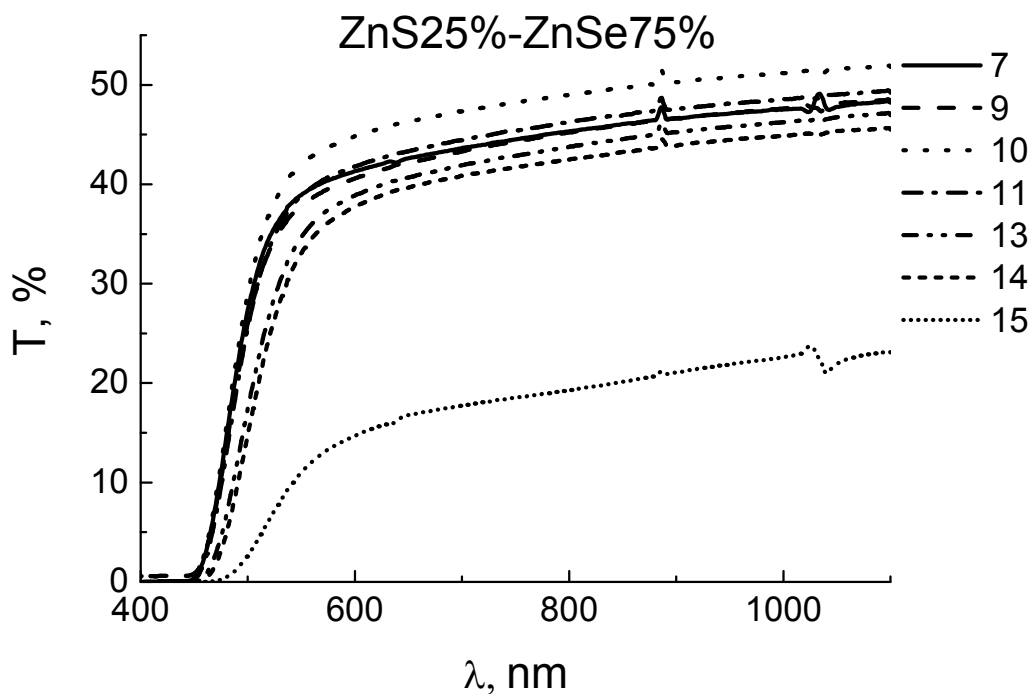


Рисунок 2.5 – Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для змішаного кристала $\text{ZnS}_{0,25}\text{Se}_{0,75}$. Справа приведені номери шайб (Нумерація від носової частини до хвостової).

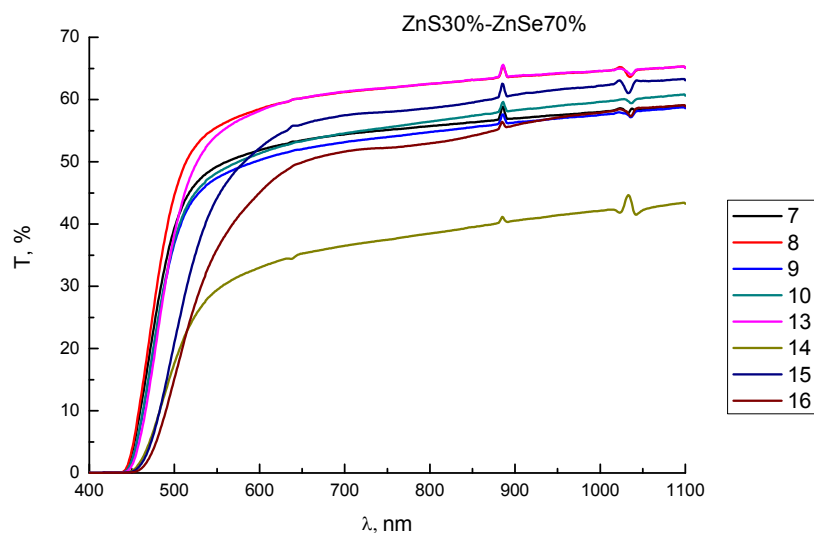


Рисунок 2.6 – Залежність коефіцієнта пропускання від довжини хвилі для змішаного кристала $ZnS_{0,3}Se_{0,7}$. Справа приведені номери шайб (Нумерація від носової частини до хвостової).

2.4 Світловий вихід та післясвічення змішаних кристалів ZnS - ZnSe

Дослідження світлового виходу і післясвічення (табл. 2.1) зразків змішаних кристалів ZnS - ZnSe показало, що кристали із вмістом ZnS до 25 % (Ат) мають низький рівень післясвічення і невисокий світловий вихід. З підвищенням вмісту ZnS збільшується світловихід кристалів і підвищується рівень післясвічення. Збільшення світлового виходу, пов'язано із збільшенням в кристалах кількості потрійних комплексів $V_{Zn}Zn_iS_{Se}$, що задіяні у донорно-акцепторній люмінесценції. Тривале післясвічення пов'язано з тим, що із збільшенням концентрації сірки, утворюються акцепторні рівні близько зони провідності, що можуть захоплювати електрони. У змішаних кристалах ZnS - ZnSe з малою концентрацією сірки акцепторних рівнів в зоні провідності значно менше, що обумовлює малий час висвічення та низький рівень післясвітіння.

Таблиця 2.1– Світловий вихід і післясвічення зразків змішаних кристалів ZnS - ZnSe

Склад зразка	Світловий вихід од, V	Післясвічення, мс					
		3	5	10	15	20	25
ZnSe(Al) т/о	1,467	4,52	0,24	0	0	0	0
ZnS _{0,5} Se _{0,95}	0,136	3,94	1,63	0	0	0	0
ZnS _{0,1} Se _{0,90}	0,115	2,65	0	0	0	0	0
ZnS _{0,15} Se _{0,85}	0,294	4,29	2,25	1,06	0	0	0
ZnS _{0,2} Se _{0,8}	0,442	3,08	1,42	0,80	0,39	0,32	0,65
ZnS _{0,25} Se _{0,75}	0,300	3,93	1,79	2,18	0,75	0,10	2,14
ZnS _{0,3} Se _{0,7}	0,483	5,83	2,25	2,37	1,96	1,29	1,20

2.5 Рентгенолюмінесценція змішаних кристалів ZnS - ZnSe

Досліджено спектри рентгенолюмінесценції змішаних кристалів ZnS - ZnSe (рис. 2.7 – 2.10). У якості еталонного зразку використовували комерційний кристал ZnSe(Al) що був відпалений в Zn за стандартною методикою. Спектральний склад випромінювання практично не змінюється в усьому дослідженому інтервалі концентрацій і характеризується широкою неелементарною смугою з максимумом 590 – 600 нм. Сірка не змінює положення спектру. Із збільшенням концентрації сірки в змішаних кристалах ZnS - ZnSe інтенсивність рентгенолюмінесценції підвищується і досягає максимального значення для кристала ZnS 30 % – ZnSe70 %. Підвищення інтенсивності рентгенолюмінесценції, пов'язано із збільшенням концентрації точкових дефектів $V_{Zn}Zn_i$ і утворенням додаткових центрів свічення.

Відпал зразків кристалів у цинку за стандартною методикою призводить до суттєвого поліпшення світлового виходу і кінетичних параметрів кристалів у всьому діапазоні досліджених складів кристалів (рис.2.7), табл. 2.7.

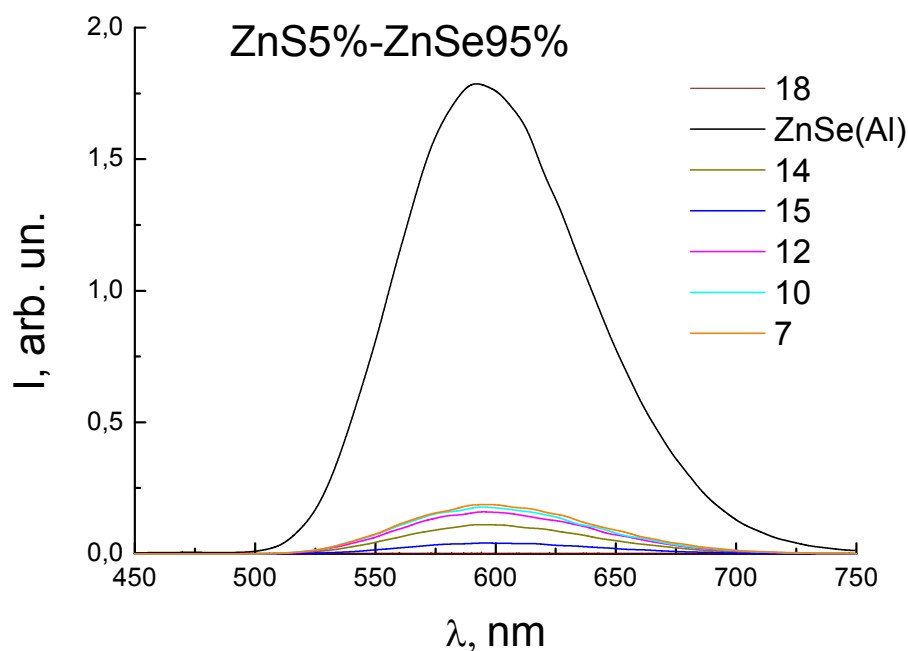


Рисунок 2.7 – Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини хвилі змішаного кристала $\text{ZnS}_{0,05}\text{Se}_{0,95}$. Праворуч наведено номери шайб (Нумерація від носової частини до хвостової).

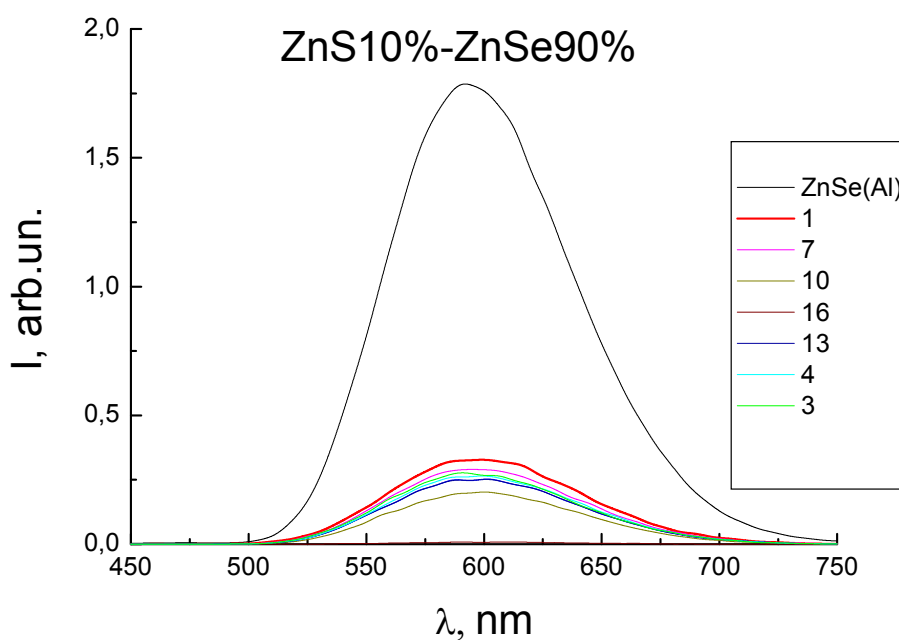


Рисунок 2.8 – Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини хвилі змішаного кристала $\text{ZnS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$. Праворуч наведено номери шайб.

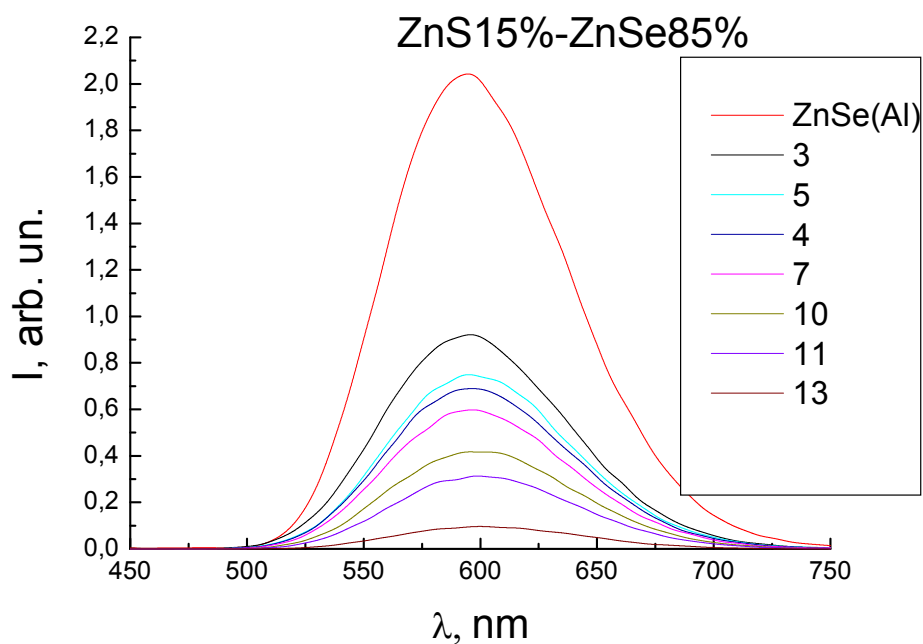


Рисунок 2.9 – Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини хвилі змішаного кристала $ZnS_{0,15}Se_{0,85}$. Праворуч наведено номери шайб.

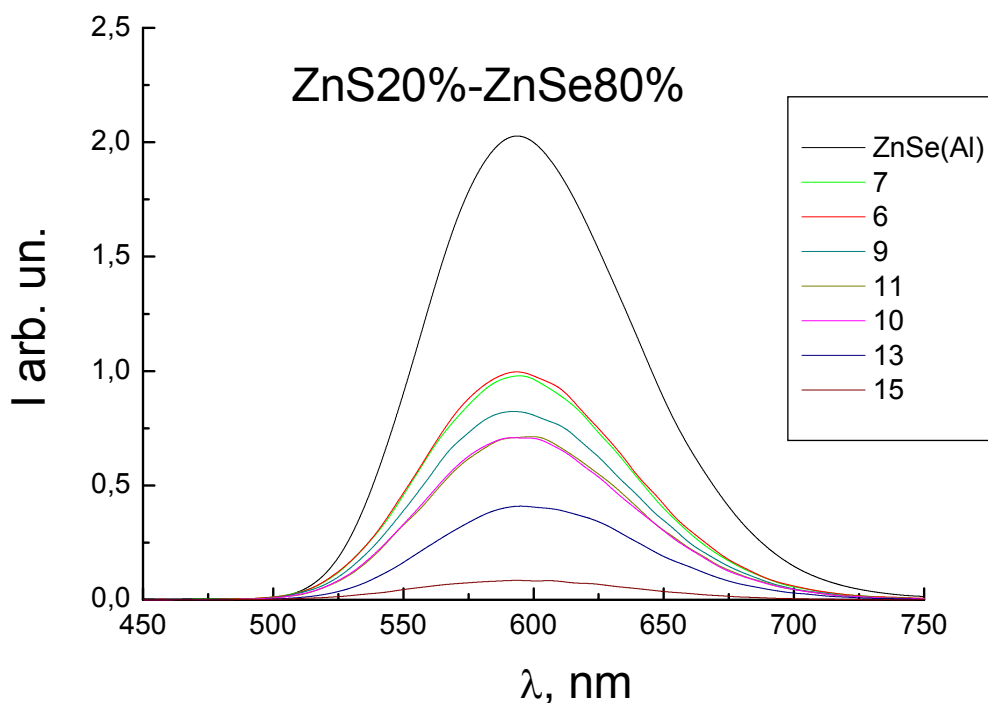


Рисунок 2.10 – Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини хвилі змішаного кристала $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$. Праворуч наведено номери шайб.

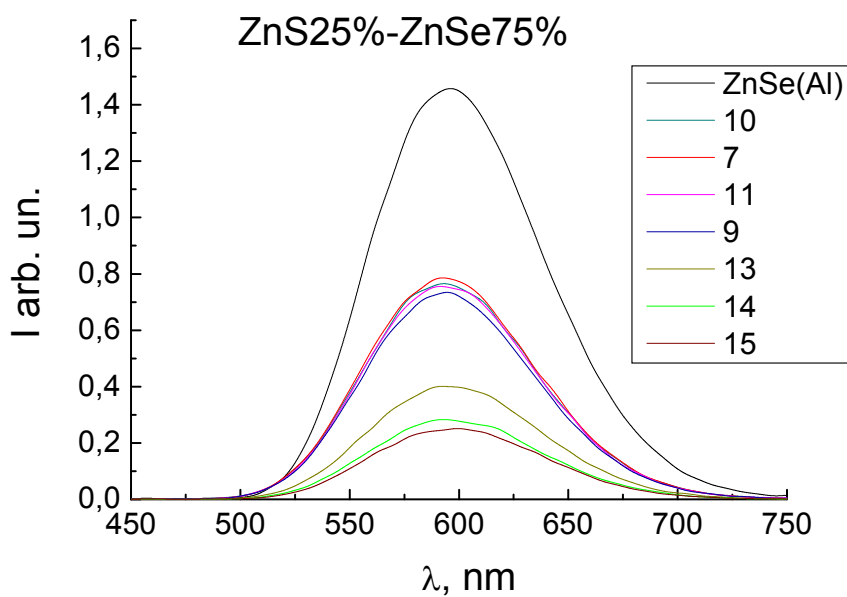


Рисунок 2.11 – Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини хвилі змішаного кристала $ZnS_{0,25}Se_{0,75}$. Праворуч наведено номери шайб.

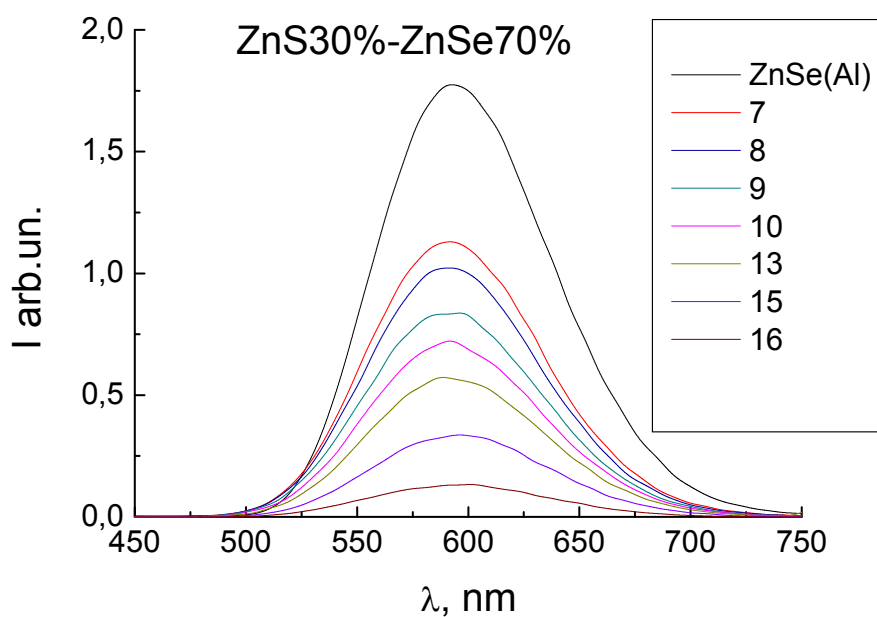


Рисунок 2.12 – Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини хвилі змішаного кристала $ZnS_{0,3}Se_{0,7}$. Праворуч наведено номери шайб.

Після стандартного відпалу змішаних кристалів $ZnS_xSe_{(1-x)}$ у цинку спостерігається значне підвищення амплітуди сцинтиляційного сигналу (Рис.

2.11). Оптимальними, за параметром світлового виходу виявилися склади $\text{ZnS}_{0,1}\text{Se}_{0,9}$ та $\text{ZnS}_{0,15}\text{Se}_{0,85}$.

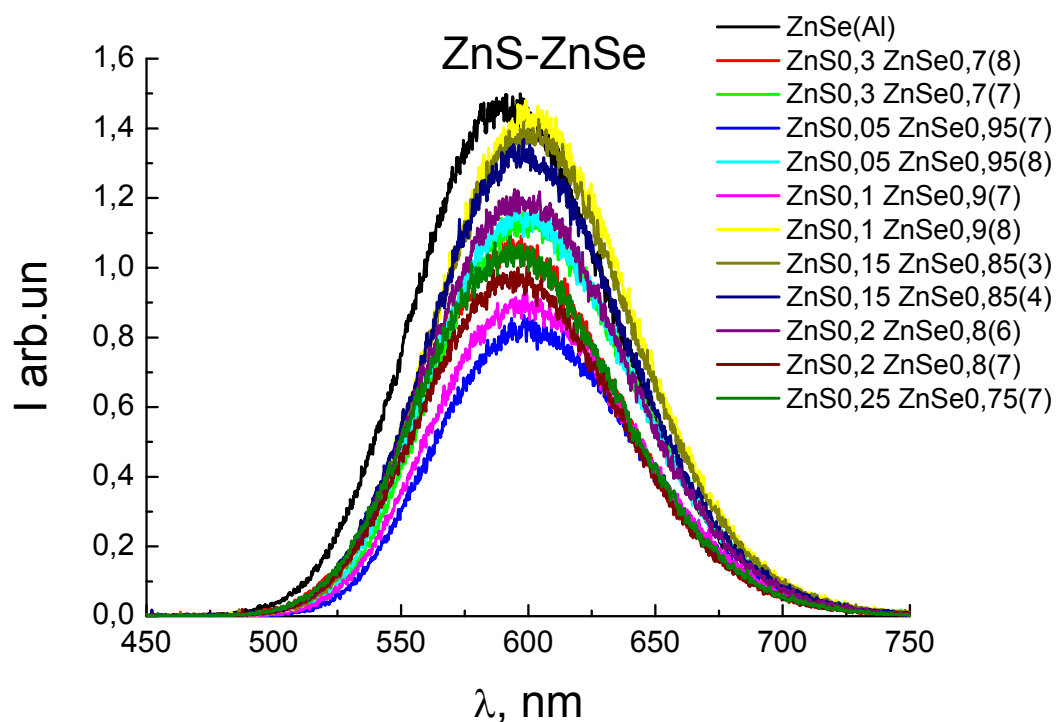


Рисунок 2.13 – Залежність інтенсивності рентгенолюмінесценції від довжини хвилі змішаних кристалів $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$, що були відпалені у цинку. Праворуч наведено склади кристалів.

З таблиці 2.2 видно, що параметри змішаних кристалів $\text{ZnS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ мають перевагу порівняно з ZnSe(Al) за часом висвічення та рівнем післясвітіння. Це дає підґрунтя для подальшого розвитку технології отримання даного матеріалу та використання у детекторах КТ.

Таблиця 2.2 – Сцинтиляційні параметри змішаних кристалів $ZnS_xSe_{(1-x)}$ порівняно з класичними халькогенідними кристалами

Склад зразка	Світловий вихід, відн. ZnSe(Al)		Час висвічення, τ , мкс		Післясвітіння, % через 20мс	
	до	після т/о Zn	до	після т/о Zn	до	після т/о Zn
ZnSe(Te)	0.1	1.0		45	2	0.05
ZnSe(Al)	0.3	0.85	-	10	0.5	0.01
$ZnS_{0,05}Se_{0,95}$	0,45	0,52-0,57	2.6	8	28,2	0,08
$ZnS_{0,25}Se_{0,75}$	0,55	0,86	1	1	3,8	0,002
$ZnS_{0,3}Se_{0,7}$	0,65	0,75-0,79	1	1	6,1	0,002
$ZnS_{0,4}Se_{0,6}$	0,55-0,6	0,76-0,81	-	-	5,6	0,004
ZnS	0,53-0,56	0,47	0,096 (470нм) 0,033(530нм)		50	48

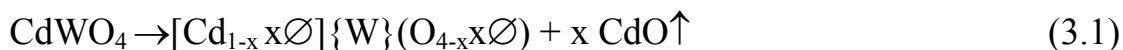
3 ОТРИМАННЯ КРИСТАЛІВ CdWO_4 З КЕРОВАНИМИ СЦИНТИЛЯЦІЙНИМИ ПАРАМЕТРАМИ

Проблема отримання великогабаритних якісних монокристалів CdWO_4 пов'язана з подоланням ряду технологічних складнощів, обумовлених фізико-хімічними особливостями вихідних сполук (висока летючість CdO), і значним впливом дефектів (домішкових і власних) на функціональні характеристики сцинтиляційного матеріалу. Виходячи з цього, визначення природи дефектів, причин їх утворення та впливу технологічних факторів на оптичні та сцинтиляційні характеристики кристалів на стадії отримання сировини, вирощування та термообробки кристалів вольфрамату кадмію, а також умов взаємодії власних дефектів з різними домішками є актуальним завданням з точки зору можливості цілеспрямованого управління параметрами кристалів CdWO_4 як ефективного сцинтиляційного матеріалу. Це обумовлює необхідність вдосконалення як самого матеріалу, так і технологічного процесу одержання кристалів.

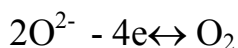
3.1 Можливі механізми дефектоутворення в кристалах CdWO_4

Найбільш ймовірні стехіометричні дефекти кристалів CdWO_4 , вирощених за методом Чохральського, обумовлені надлишком вольфраму в кристалічній ґратці внаслідок випаровування оксиду кадмію, а також видалення кисню з розплаву. Це обумовлено тим, що тиск насичених парів оксиду кадмію майже на два порядки перевищує цю величину для оксиду вольфраму. Внаслідок цього в процесі росту спостерігається зміна стехіометричного складу розплаву в сторону дефіциту кадмію. Концентрація вакансій кисню в кристалі залежить від концентрації кисню в газовому середовищі при вирощуванні та відпалі. Проте виникнення вакансій в кристалі також обумовлено необхідністю зарядової компенсації дефектів в кристалічній ґратці. Навіть при вирощуванні кристала вольфрамату кадмію в атмосфері кисню або на повітрі без цілеспрямовано введених домішок,

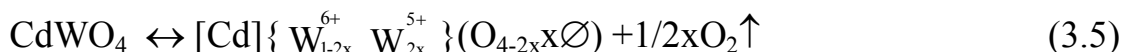
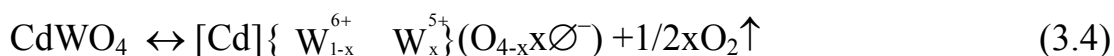
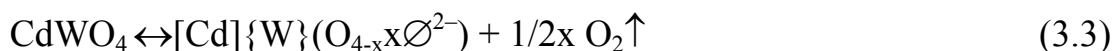
вакансії в катіонній підґратці компенсуються відповідною кількістю вакансій кисню. Дефекти пов'язані між собою і утворюють стабільні нейтральні пари.



Вирощування або відпал у атмосфері з дефіцитом кисню призводить до втрати кисню

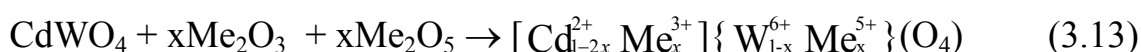
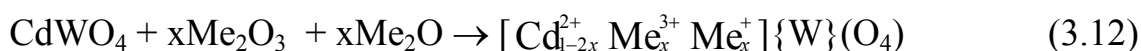
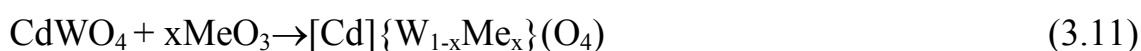


Локалізація електронів може здійснюватися по-різному:



такі процеси призводять до утворення локальних рівнів у забороненій зоні, які можуть бути як центрами забарвлення або захоплення, так і центрами світіння.

Введення домішок в кристал призводить до спотворення кристалічної ґратки, зумовленого різницею іонних радіусів заміщеного катіона і домішки у разі ізовалентного ізоморфізму, а також утворенню вакансій для забезпечення електронейтральності у разі гетеровалентного ізоморфізму. У разі одночасного входження в ґратку гетеровалентних домішок з надмірним і недостатнім зарядом можлива електронейтральність без створення вакансій.



Різноманітність механізмів зарядокompенсації власних і домішкових

дефектів призводить до різноманіття оптично активних дефектних центрів у монокристалах CdWO_4 .

3.2 Вплив домішкових дефектів на оптичне пропускання монокристалів CdWO_4

Вплив катіонних домішок на оптичні характеристики кристалів CdWO_4 проявляється в спектрах оптичного пропускання. Домішки вводилися в шихту у вигляді оксидів або карбонатів. Домішки призводять до зниження прозорості із зростанням їх концентрації по всьому спектру (рис.3.1), особливо для кристалів, легуваних Zr, Ca, Na, Pb, Hf. Крім того, в кристалах, легуваних Na, Li Pb, Ca, Fe, Zn, Ta, Ag, Sr, Ba, Bi, спостерігається посилення поглинання у смугі, яка характерна для номінально чистого CdWO_4 (350 – 440 нм). У зразках з Ag з'являється смуга поглинання 400 – 620 нм, зразки забарвлені в рожевий колір, з Cr-смуга поглинання 355 – 700 нм і зразки мають вишневий колір, з Se - смуга поглинання 355 – 620 нм, а зразки – коричневого кольору. У кристалах, легуваних Mn і Mo, край поглинання значно зсувається у довгохвильову область до 380 нм. Введення Mg, Bi, Hf призводить до появи сильних смуг поглинання з максимумами 340, 350, 360 нм і напівшириною 20 нм. Спектр поглинання зразків з Sm має яскраво виражену характерну структуру з смугами поглинання 365, 380, 392, 408, 420, 455, 465, 472 нм. Зразки з Ni поглинають 480, 520 нм. Присутність домішки No в спектрах оптичного пропускання проявляється у вигляді вузьких ліній поглинання в областях 362 нм, 450 – 465 нм, 540 – 550 нм.

У спектрах пропускання більшості легуваних кристалів присутні смуги поглинання, що характерні для відповідного іона, який утворює локальні енергетичні рівні в забороненій зоні CdWO_4 . Положення й інтенсивність цих смуг не змінюються після відпалу кристалів у різних середовищах.

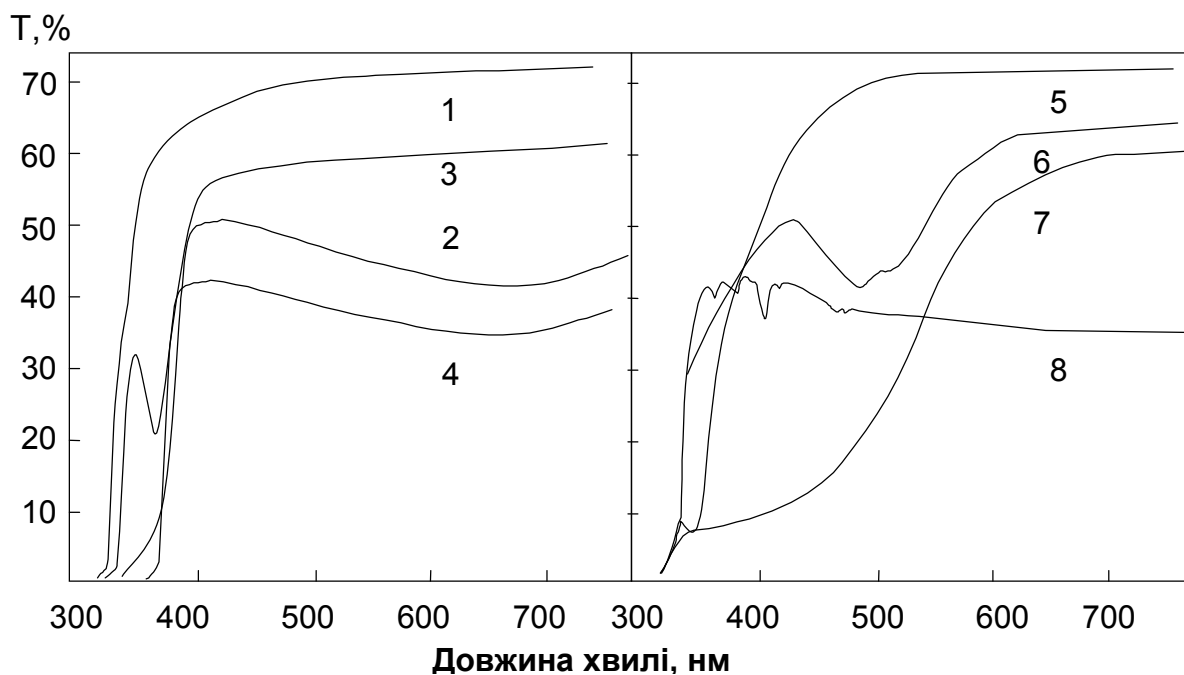


Рисунок 3.1 – Спектри пропускання кристалів CdWO_4 : 1 – номінально чистих, 2 – легованих Bi (10^{-2} мас.%), 3 – легованих $\text{Bi}/3\text{Li}$ ($5 \cdot 10^{-3}$ мас.%), 4 – легованих Gd (10^{-3} мас.%), 5 – легованих Mg ($5 \cdot 10^{-2}$ мас.%), 6 – легованих Ni ($5 \cdot 10^{-3}$ мас.%), 7 – легованих Ce ($5 \cdot 10^{-2}$ мас.%) , 8 – легованих Sm (10^{-1} мас.%).

У спектрах поглинання зразків CdWO_4 з тривалентними домішками Y , Bi , Sm Ho , Eu , Gd спостерігається широка інтенсивна смуга в області 360 – 800 нм (рис. 3.1), яка характерна для кристалів, отриманих в атмосфері з дефіцитом кисню. Легування кристалів CdWO_4 тривалентними іонами призводить до синьо-сірого забарвлення, що характерне для оксиду вольфраму зі ступенем окислення нижче $+6$. Це може свідчити на користь того, що поряд з центрами поглинання, зумовленими з наявністю тієї чи іншої домішки в кристалі, домішки тривалентних металів призводять до утворення власних дефектів CdWO_4 . Надлишковий позитивний заряд домішки може компенсуватися електронними центрами W^{5+} (формула 3.8). Відновлення вольфраму призводить до часткового розкладання сполуки CdWO_4 на вихідні оксиди, що веде до кластеризації і

утворенню розсіювальних включень в кристалі. Широка смуга в спектрі пропускання може бути пов'язана із розсіюванням на кластерах, до складу яких входить WO_{3-x} [13, 14]. Відпал в кисневмісній атмосфері таких кристалів, або подвійне легування, введення одновалентного компенсатора заряду (формула 3.12), підвищують пропускання у видимій області спектра (рис 3.1. кр. 2 і 3).

Отримані результати дозволили виробити рекомендації, спрямовані на підвищення прозорості кристалів $CdWO_4$. Так, наприклад, відпал в кисневій атмосфері або введення одновалентних домішок (наприклад, Li) призводять до зменшення концентрації центрів забарвлення, що обумовлені завжди присутніми у вихідній шихті неконтрольованими домішками Me^{3+} і до підвищення оптичного поглинання кристалів.

3.3 Фотолюмінесценція монокристалів $CdWO_4$ з різною дефектною структурою

Перетворювачі гамма- та рентгенівського випромінювання на основі $CdWO_4$ широко застосовуються в промисловій та медичній томографії. Проте до теперішнього часу залишаються до кінця неясними природа дефектності та механізм її впливу на "власну" люмінесценцію кристалічної ґратки $CdWO_4$ в областях $E \approx 2,5 - 2,6$ eV (475 – 500 нм) і $E \approx 1,9 - 2,0$ eV (600 – 650 нм) [15].

Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) були отримані на лазерно-спектральному комплексі, що включає набір лазерних випромінювачів, монохроматор ДФС-12, монохроматор ДМР-4, що фільтрує збудливе випромінювання ксенонової лампи ДК сЕл-1000. Ширина спектральної області, що виділяється монохроматором збудження, у граничних випадках не перевищувала 6 нм. Для досліджень при низьких температурах зразки поміщалися в регульований азотний кріостат.

При кімнатній температурі в спектрах фотолюмінесценції номінально чистого зразка кристала $CdWO_4$ спостерігається несиметрична смуга з максимумом 500 нм, на якій можна виділити плече (450 – 460 нм), і для довгохвильової частини спектру характерна сильна асиметрія, яка

перетворюється в додаткову смугу при збільшенні концентрації домішок (рис. 3.2). Зі збільшенням довжини хвилі збудження в межах 280 – 335 нм смуга випромінювання трохи зміщується в довгохвильову область ($\lambda_{\text{люм.}} = 499$ нм і $\lambda_{\text{люм.}} = 506$ нм при $\lambda_{\text{зб.}} = 290$ нм і $\lambda_{\text{зб.}} = 331$ нм, відповідно), форма при цьому змінюється незначно. При $\lambda_{\text{зб.}} = 350$ нм інтенсивність люмінесценції різко падає. Зі зниженням температури до 77 К спектр люмінесценції ускладнюється. При збудженні світлом з довжиною хвилі 260 – 315 нм спостерігається основна смуга люмінесценції з максимумом 490 – 505 нм, а при 315 – 345 нм відбувається різке зменшення інтенсивності основної смуги емісії, при цьому формується «червоний» компонент 670 – 700 нм з плечем 575 – 630 нм, обумовлений домішковими дефектами.

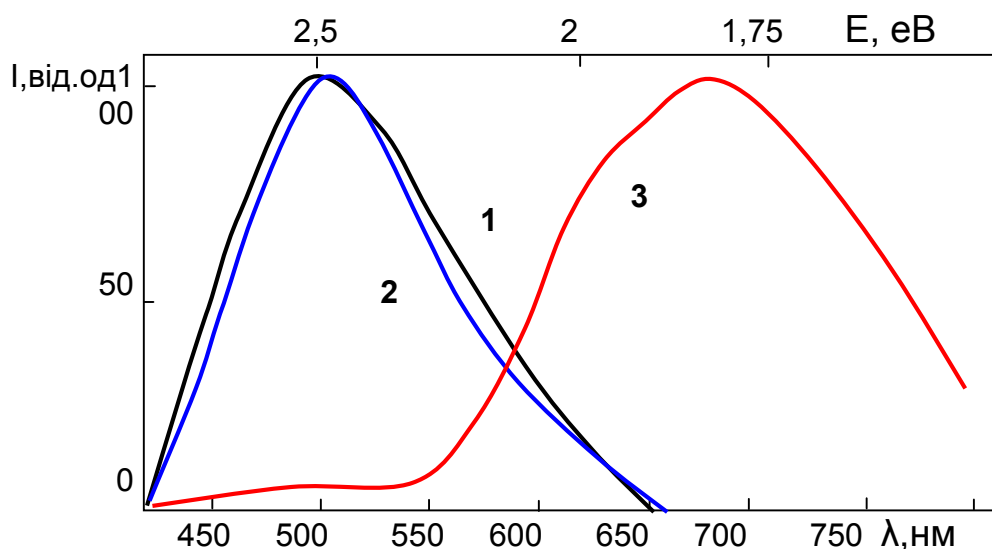


Рисунок 3.2 – Спектри люмінесценції нелегованого кристала CdWO_4 :

1) – $\lambda_{\text{воз.}} = 280$ нм, $T=290$ К; 2) – $\lambda_{\text{воз.}} = 280$ нм, $T=77$ К; 3) – $\lambda_{\text{воз.}} = 331$ нм, $T=77$ К

У спектрах люмінесценції кристалів, які додатково леговані одновалентними (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+) або двовалентними (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) домішками, основна смуга люмінесценції незначно зсувається в довгохвильову область в межах 5 – 10 нм в залежності від типу і концентрації домішки, при цьому спостерігається посилення довгохвильової асиметрії.

При зниженні температури до 77 К в спектрі люмінесценції кристалів з

домішками також спостерігається зменшення інтенсивності основної «синьо-зеленої» (500 нм) люмінесценції і поява «червоного» компонента 670 – 700 нм при збільшенні довжини хвилі збуджуючого світла (рис. 3.3).

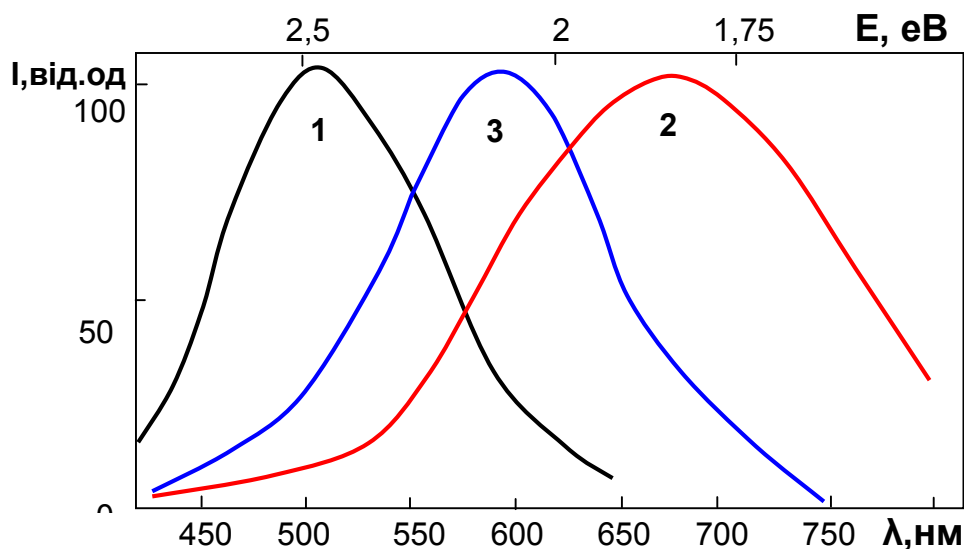


Рисунок 3.3 – Спектри люмінесценції кристала $\text{CdWO}_4 : \text{Mg}$ ($5 \cdot 10^{-2}$ мас. %), при $T=77$ К: 1) – $\lambda_{36} = 280$ нм; 2) – $\lambda_{36} = 331$ нм; 3) – $\lambda_{36} = 354$ нм

Однак, на відміну від нелегованих кристалів, в кристалах з домішками при $\lambda_{36} > 345$ нм з'являється «помаранчеве» світіння, а вклад «червоної» смуги при цьому зменшується.

Положення максимуму «помаранчевої» люмінесценції для зразків з різними домішками помітно відрізняються, наприклад, 641 нм і 652 нм для кристалів $\text{CdWO}_4 : \text{Ag}$ і $\text{CdWO}_4 : \text{Mg}$, відповідно.

Детальне дослідження спектрів випромінювання в температурному діапазоні 4,2 – 450 К показали, що зі зростанням температури «помаранчева» смуга зсувається в короткохвильову область і при кімнатній температурі переходить у довгохвильове плече основного «синьо-зеленого» світіння. Інтенсивність «червоної» смуги з підвищенням температури падає паралельно зі зростанням «синьо-зеленої». Положення цих смуг від температури не залежить.

Характер таких температурних змін інтенсивностей смуг свічення виразно видно на рис. 3.4 для кристала $\text{CdWO}_4:\text{Na}$.

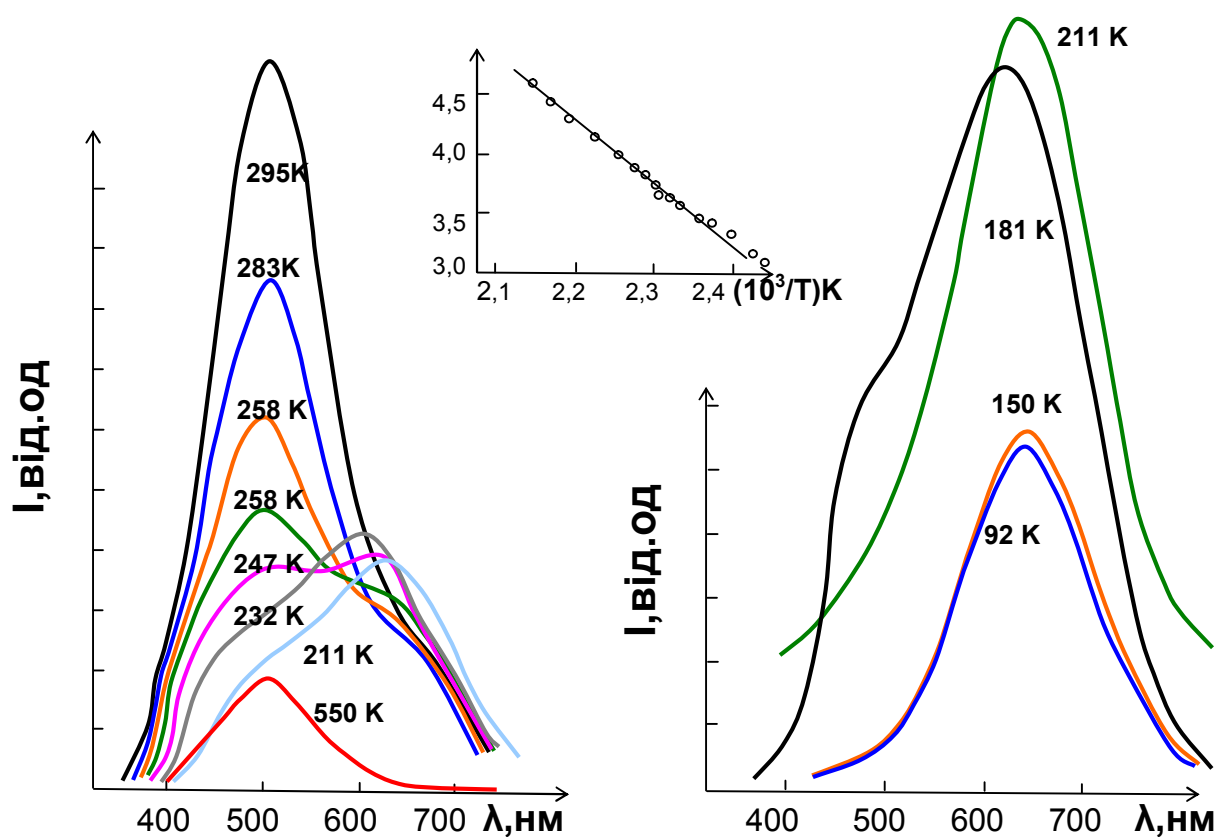


Рисунок 3.4 – Спектри люмінесценції кристала $\text{CdWO}_4:\text{Na}$ ($5 \cdot 10^{-3}$ мас. %) при різних температурах; $\lambda_{\text{зб.}} = 337,1$ нм; на вставці – залежність інтенсивності смуги люмінесценції $\lambda_{\text{люм.}} = 500$ нм від температури в координатах $\ln(I_0/I-1)$ от $1/T$

Слід вказати на немонотонну залежність інтенсивності «червоної» смуги люмінесценції в температурному інтервалі 77 – 290 К: дійсно, при підвищенні температури від 77 до 232 К інтенсивність цієї смуги зростає, а подальше підвищення температури до 290 К супроводжується падінням інтенсивності. При температурах вище 400 К інтенсивність «синьо-зеленої» смуги емісії також зменшується, причому залежність інтенсивності світіння від температури в координатах $\ln(I_0/I-1)$ від $1/T$ в області температур 400 – 500 К є практично лінійною (рис.3.4). На вставці дана залежність $\ln(I_0/I-1)$ від $1/T$ по нахилу

прямої визначена енергія активації безвипромінювальних переходів для цієї смуги: $Q = 0,43$ еВ.

Вимірювання спектрів люмінесценції кристалів, легованих різними домішками в однакових умовах при $T = 290$ К і 77 К і збуджені лазерним джерелом ЛГИ-21 $\lambda_{зб.} = 337,1$ нм, що дозволяє одночасно збуджувати всі зазначені смуги люмінесценції, показали наступне рис. 3.5. Існує група зразків з домішками, спектри фотолюмінесценції яких подібні до спектрів випромінювання номінально чистих кристалів. До неї відносяться зразки з домішками катіонів I-ї і

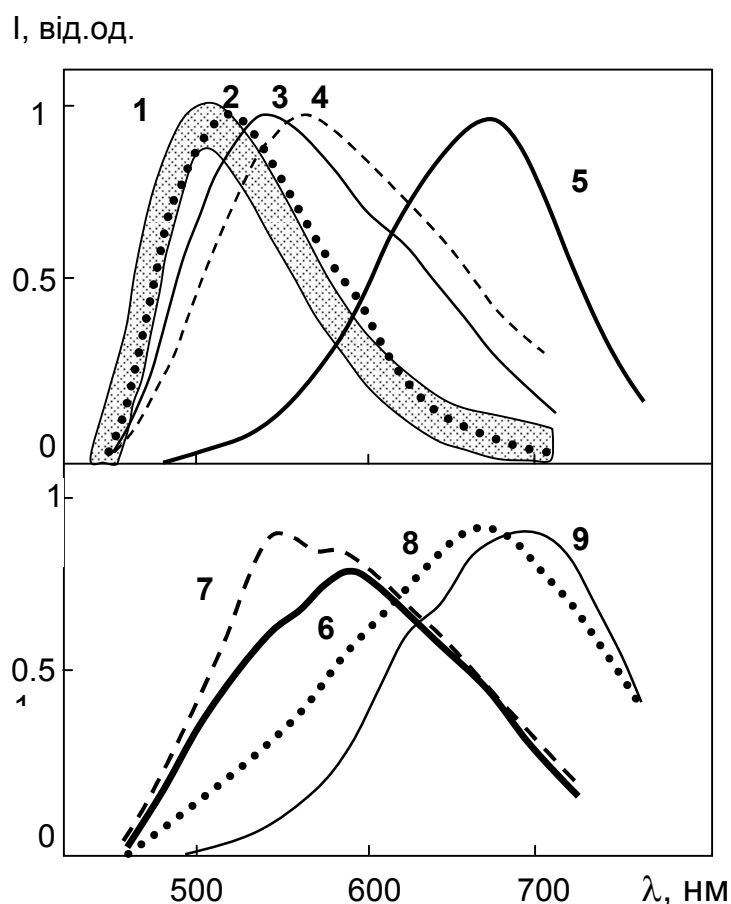


Рисунок 3.5 – Спектри ФЛ ($\lambda_{зб.} = 337,1$ нм) кристалів $CdWO_4$ – при $T = 290$ К з домішками металів I- і II-ї групи (заштрихована область) 1) – Се $0,05$ мас. %; 2) – Ві ($5 \cdot 10^{-3}$ мас. % – $2,5 \cdot 10^{-2}$ мас. %); 3) – Ві ($2,5 \cdot 10^{-1}$ мас. %); 4) – Мо ($5 \cdot 10^{-1}$ мас. %); 5) – при $T = 70$ К з домішкою Ві/Li = $1/6$ (Ві – $2,5 \cdot 10^{-1}$ – $5 \cdot 10^{-3}$ мас. %; 6) – з домішкою Ві/Li = $1/1,5$ (Ві – $2,5 \cdot 10^{-1}$ мас. %); 7) – с Мо – $5 \cdot 10^{-1}$ мас. %; 8) – з Мо – $5 \cdot 10^{-1}$ мас. %; 8) – Домішки в зазначених концентраціях вводилися в шихту.

II-групи періодичної системи Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.) (рис.3.5, кр. 1). Це пояснюється тим, що ізовалентне заміщення II-валентними металами іонів Cd^{2+} незначно деформує кристалічну ґратку кристала CdWO_4 і положення максимумів люмінесценції та збудження таких кристалів слабо відрізняється між собою і номінально чистими кристалами. Слабо впливають на спектри і однозарядні катіони лужних металів, мабуть, виконуючи роль компенсатора заряду неконтрольованих домішок. Однак у випадку III-валентних домішок має відбуватися істотне порушення аніонів і катіонів підґраток кристала CdWO_4 , що призводить до значної деформації спектрів люмінесценції при фотозбудженні вольфраматних центрів світіння, причому ступінь такої деформації спектрів повинна залежати від способу здійснення зарядовим компенсації (рис 3.5, кр. 6 і 7). У кристалах CdWO_4 з домішкою катіонів Me^{3+} утворюються центри світіння, які відсутні в групі кристалів з домішками Me^+ и Me^{2+} . У разі легування кристалів Mo^{6+} відбувається заміщення іонів W^{6+} з утворенням спотворених, у порівнянні з наявними в кристалах молібдату кадмію, молібдатних груп, люмінесценція яких і проявляється у «червоній» області спектра, що узгоджується з результатами роботи [16].

3.4 Рентгенолюмінесценція кристалів вольфрамату кадмію

Вимірювання спектрів рентгенолюмінесценції (РЛ) сцинтиляторів виконувалися на установці, яка виготовлена на базі спектрофотометричного обчислювального комплексу КСВУ-23, до якого входять монохроматор МДР-23, фотоприймач ФЕП-100, підсилювач, аналогово-цифровий перетворювач сигналу і комп'ютер. У якості випромінювача використовувався рентгенівський апарат типу РЕІС-І (напруга на трубці 40 кВ, анодний струм 0,1 мА). Для досліджень при низьких температурах зразки поміщали в азотний кріостат.

Спектр рентгенолюмінесценції зразків CdWO_4 при кімнатній температурі практично не залежить від дефектності і являє собою широку асиметричну смугу з максимумом в області $\lambda = 2,5$ еВ (495 нм) (рис.3.6 кр.1). Присутність домішок Na,

Fe, Pb, Al та ін., а також стехіометричних дефектів призводить до невеликих змін в низькоенергетичній області спектра, що проявляється у збільшенні внеску смуги $\lambda = 2,17$ eV (570 нм).

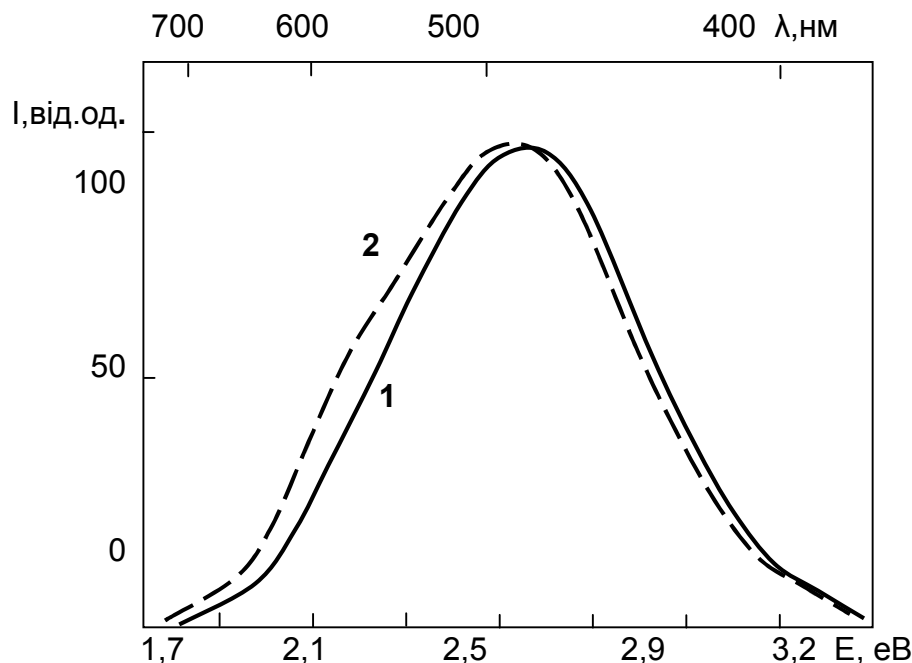


Рисунок 3.6 – Спектри РЛ ($T = 300$ К) кристалів CdWO_4 з вмістом заліза: 1) – $2 \cdot 10^{-4}$ мас. %; 2) – $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Зниження температури від 300 К до 80 К призводить до незначного зміщення положення максимумів смуг рентгенолюмінесценції в довгохвильову сторону, такий зсув становить 8 – 12 нм, а інтенсивність смуг при цьому дещо зростає. Для даних кристалів смуги рентгенолюмінесценції ідентичні короткохвильовим ($\lambda_{\text{люм.}} \sim 500$ нм) смугам фотолюмінесценції. З підвищенням температури спектри слабо деформуються, однак при температурах понад 300 К істотно падає інтенсивність світіння.

На рис. 3.7 представлена температурна залежність інтегральної інтенсивності рентгенолюмінесценції для зразків, які леговані натрієм і сріблом, а також кристала з надлишком вольфраму. У температурній області 80 – 300 К інтегральна інтенсивність рентгенолюмінесценції всіх зразків слабо змінюється. Сильне гасіння спостерігається при температурах вище 300 К.

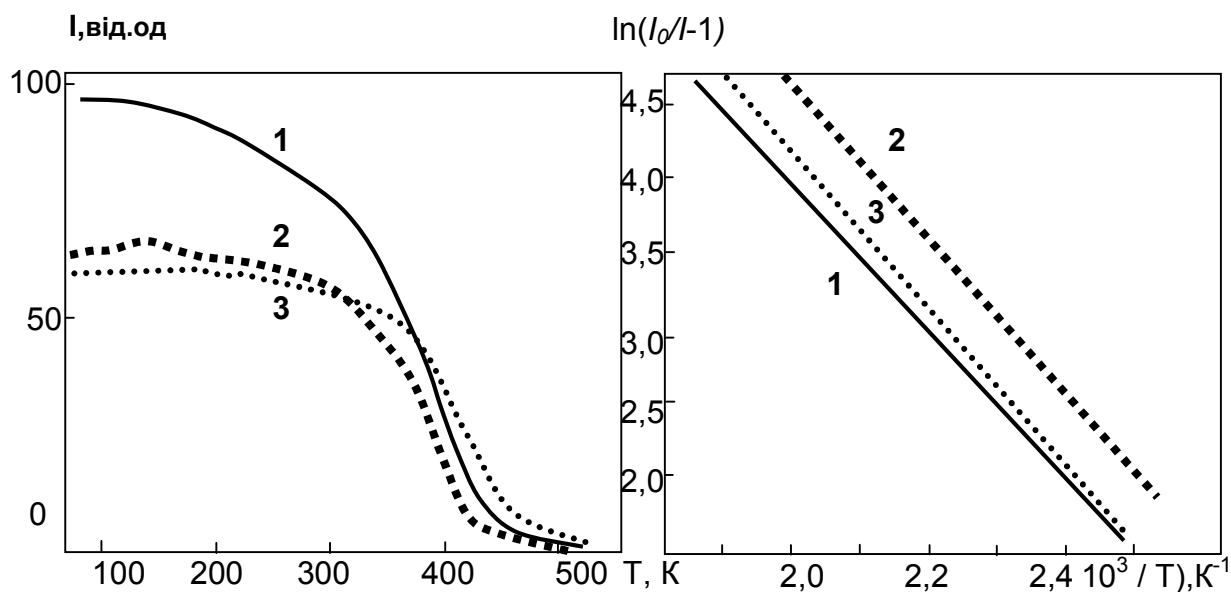


Рисунок 3.7 – Температурна залежність інтегральної інтенсивності рентгенолюмінесценції кристалів CdWO_4 : 1) – легований Na (10^{-3} мас. %), 2) – із надлишком WO_3 , 3) – легований Ag (10^{-3} мас. %)

Падіння інтегральної інтенсивності в температурному інтервалі 400 – 520 К в координатах $\ln(I_0/I-1)$ від $1/T$ описується лінійним законом з енергією активації безвипромінювальних переходів: $E_a = 0,422$ еВ для $\text{CdWO}_4:\text{Na}$ (10^{-3} мас. %); $E_a = 0,439$ еВ для $\text{CdWO}_4:\text{WO}_3$; $E_a = 0,456$ еВ для кристала $\text{CdWO}_4:\text{Ag}$ (10^{-3} мас. %), що близько до значень, які отримані зі спектрів фотолюмінесценції.

Інтегральна інтенсивність рентгенолюмінесценції кристала $\text{CdWO}_4:\text{Na}$ в 1,5 рази перевищує таку для кристала $\text{CdWO}_4:\text{WO}_3$, і в 5,5 рази більше, ніж для кристала $\text{CdWO}_4:\text{Ag}$

У спектрі РЛ зразків легованих рідкоземельними елементами (Eu, Sm) (рис.3.8), поряд зі світінням CdWO_4 , спостерігається ряд вузьких ліній, які

обумовлені відповідною домішкою [17]. Інтенсивність цих ліній (що нормована до інтенсивності власної смуги люмінесценції CdWO_4 – 495 нм) в спектрі РЛ на два порядки вище, ніж в спектрі фотолюмінесценції.

Температурні залежності РЛ істотно розрізняються для власного світіння CdWO_4 в областях $E \approx 2,5 - 2,6$ еВ (495 – 475 нм) і $E \approx 1,9 - 2,0$ еВ (650 – 620 нм) (С- і К- області відповідно) (рис.3.9). Для зразка з Sm енергія активації гасіння С-смуги і смуг випромінювання Sm становить 0,6 і 0,3 еВ, відповідно. Для бездомішкових зразків енергію гасіння власної К-смуги не вдалося визначити через сильний перекриття С- і К-смуг.

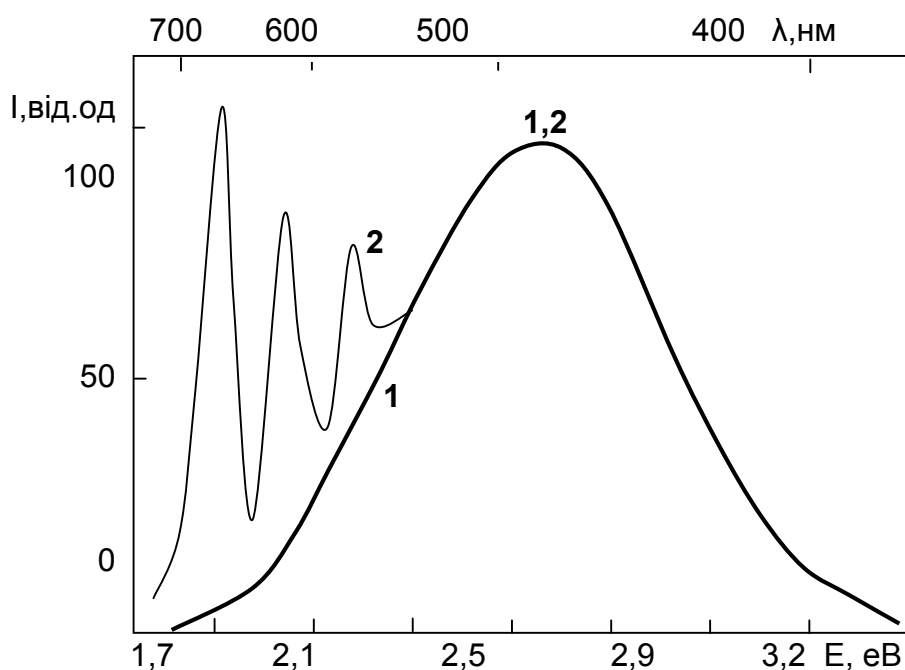


Рисунок 3.8 – Спектри РЛ ($T= 300$ К) (1,2) кристалів CdWO_4 :

1) – нелегований; 2) – зразок, легований Sm (0,1 мас. %).

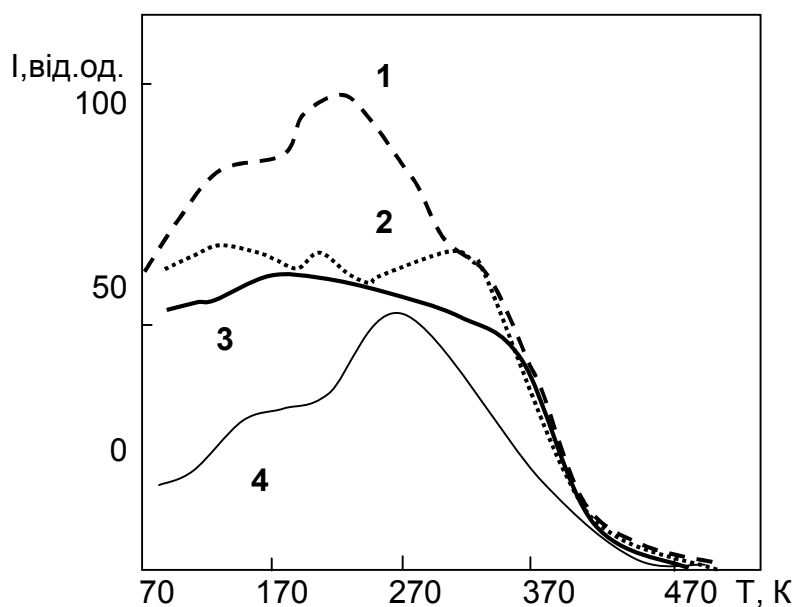


Рисунок 3.9 – Температурна залежність РЛ кристалів CdWO_4 в К-області (1,3) і С-області (2,4): 1), 2) – нелегований зразок; 3), 4) зразок, що легований Sm (0,1 мас. %).

3.5 Катодолюмінесценція кристалів вольфраму кадмію

Імпульсна катодолюмінесценція (ІКЛ) збуджувалася в кристалах імпульсом потоку електронів (ІПЕ) з характеристиками: тривалість – 10 нс, середня енергія електронів – 250 кеВ, щільність енергії імпульсу збудження становила 15 мДж/см². Досліджувалася ІКЛ кристалів у спектральному діапазоні 2,0 – 3,5 еВ (350 – 620 нм), в діапазоні температур 80 – 300 К, в часовому інтервалі 10⁻⁸ – 10⁻⁴ с після закінчення дії ІПЕ. Для реєстрації люмінесценції використовувалися ФЕП-106, ФЕП-84-6, цифровий осцилограф Gwinstek GDS-2204 (смуга пропускання 200 МГц), Tektronix TDS-2014 (100 МГц), монохроматори МДР-206, МДР-3. При побудові спектрів враховувалася спектральна чутливість вимірювального тракту.

Досліджували номінально «чисті» і леговані Li^+ і Bi^{3+} кристали CdWO_4 . Літій вводили шляхом додавання в шихту Li_2CO_3 в концентрації 0,25 мас. % (Далі $\text{CdWO}_4:\text{Li}$). Вісмут вводили шляхом додавання Bi_2O_3 в концентрації 0,025 мас. % одночасно з літієм ($\text{CdWO}_4:\text{Li} + \text{Bi}$). Зразки представляли собою плоскопаралельні

пластини товщиною 0,5 – 2 мм, виколоті по площині спайності кристалів (010)

Результати дослідження спектрів ІКЛ кристалів представлені на рис. 3.10. У спектрах ІКЛ кристалів CdWO_4 , чистих і легованих, виміряних через 10 нс після початку збудження при 300 К спостерігається вузька смуга з максимумом 380 нм (3,25 еВ) і широкий безструктурний спектр в більш довгохвильовій області аж до 620 нм (2 еВ). Довгохвильова частина спектру для чистих і легованих кристалів розрізняється, але детальне зіставлення спектрів утруднено через накладення більш повільних компонентів. Різницеві спектри люмінесценції, які отримані шляхом вирахування виміряних через 10 і 200 нс спектрів, наведено на рис. 3.10 а) і б) і демонструють вид спектрів швидкої люмінесценції.

Після релаксації швидкої складової спектру, до 100 нс після впливу імпульсу збудження, вид спектрів помітно змінюється. У цьому діапазоні часу в спектрах ІКЛ кристалів CdWO_4 , що леговані Li^+ і виміряні при 300 К, спостерігається смуга, що має неелементарну форму з максимумом близько 480 нм (2,6 еВ). Напівширина смуги люмінесценції дорівнює 0,63 еВ. Спад інтенсивності світіння відбувається рівномірно по спектру, помітних змін у формі смуги не спостерігається аж до 100 мкс. Зі зниженням температури до 80 К, при якій проводиться збудження і вимір, має місце незначне звуження смуги. Напівширина смуги при низькій температурі становить $\sim 0,61$ еВ. Спектри люмінесценції «чистого» і легованих кристалів CdWO_4 , якісно подібні.

Спектри ІКЛ кристалів $\text{CdWO}_4:\text{Li}+\text{Bi}$ також представлені широкою смугою з максимумом на 2,6 еВ (рис.3.10.б). Смуга світіння уширена на краю довгохвильовій області. Напівширина смуги при 300 К становить близько 0,63 еВ.

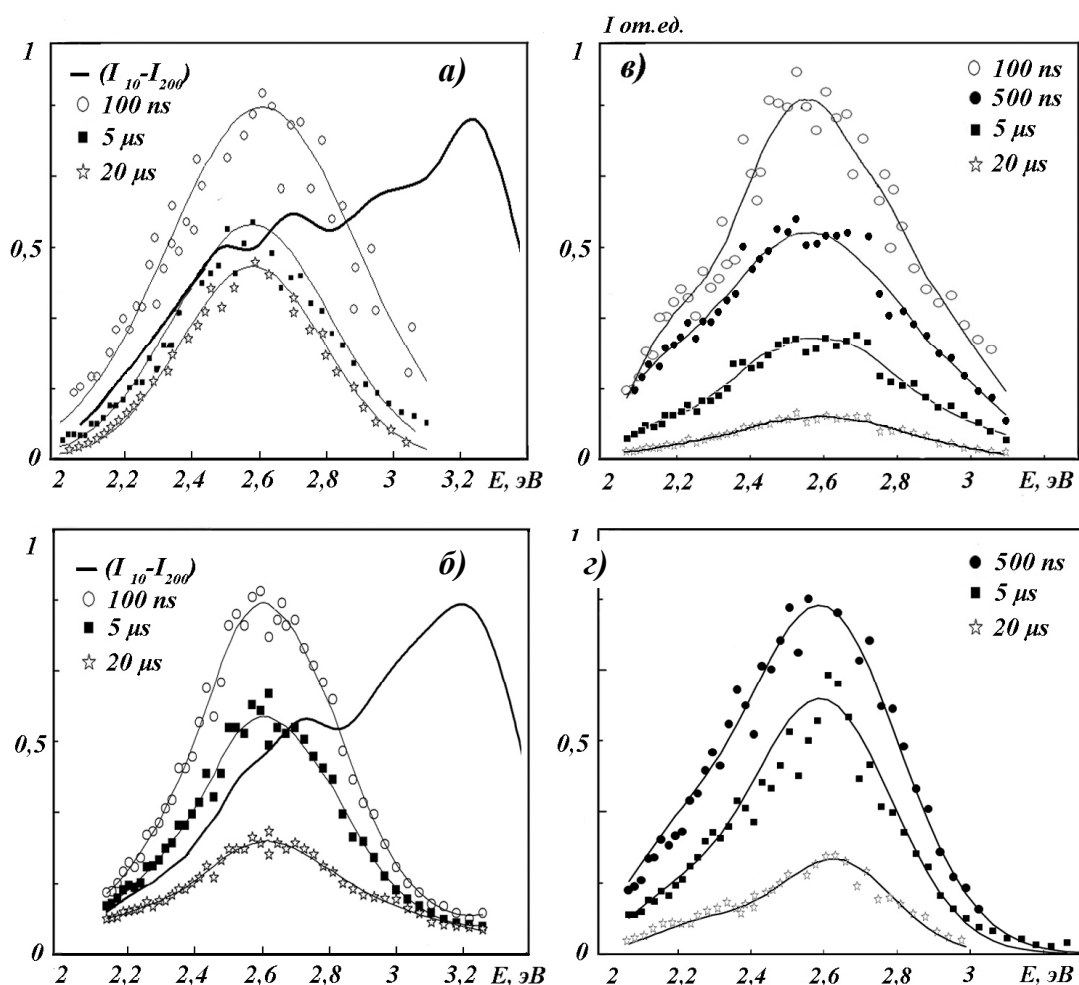


Рисунок 3.10– Спектри ІКЛ кристалів CdWO_4 , легованих Li (а, в) і Li + Вi (б, г) при 300 К (а, б) і 80 К (в, г), виміряні через 100 нс, 500 нс, 5 мкс, 20 мкс після закінчення збудження імпульсом потоку електронів, і спектр швидкого компонента, який отриманий як різниця інтенсивностей, виміряних через 10 і 200 нс ($I_{10\text{нс}} - I_{200\text{нс}}$).

Вид кінетичних кривих загасання ІКЛ в максимумі смуги 480 нм (2,6 еВ) в «чистих» кристалах вольфрамату кадмію і легованих Li і Li+Вi наведено на рис. 3.11 в декількох спектральних областях. Для всіх досліджених кристалів криві загасання подібні і досить добре описуються експоненціальним законом з постійною часу $\tau \approx 13$ мкс. Дослідження кінетики люмінесценції в наносекундному часовому діапазоні показали наявність швидкої стадії загасання з часом, що порівнюється з тривалістю збудливого імпульсу (~ 10 нс на напіввисоті).

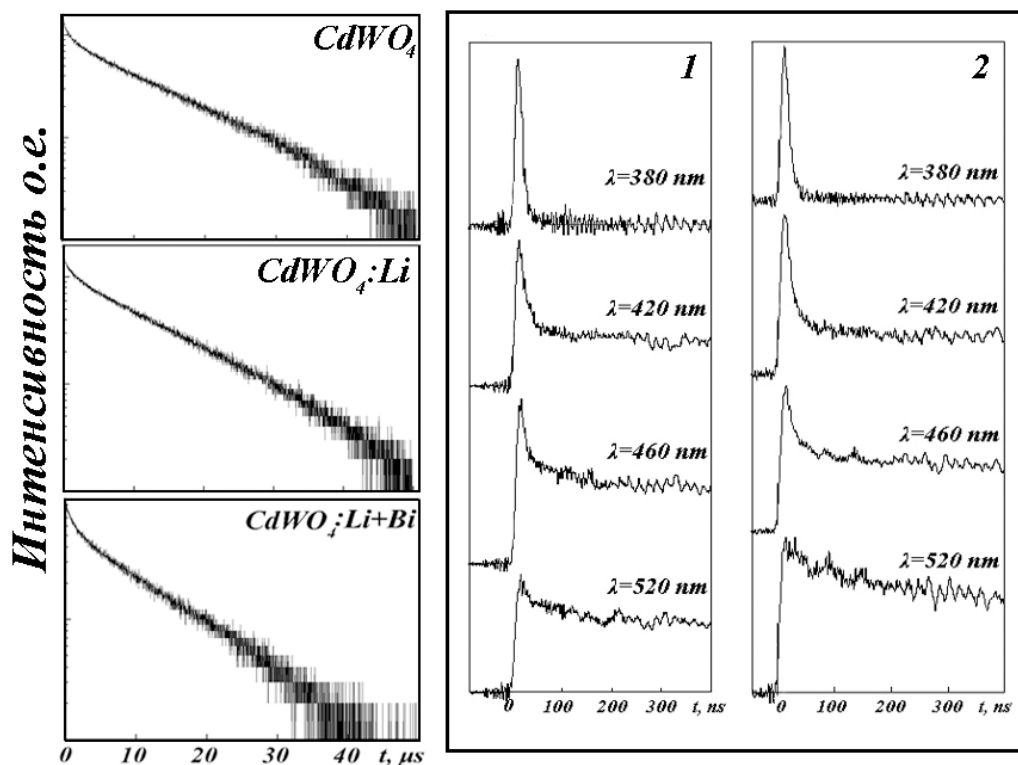


Рисунок 3.11 – Криві загасання ІКЛ в смузі на 2,6 еВ кристалів CdWO₄, CdWO₄:Li, CdWO₄:Li+Bi при 300 К. Праворуч - кінетика загасання люмінесценції в наносекундному часовому діапазоні для кристала CdWO₄:Li (1) та CdWO₄:Li+Bi (2).

Для нелегованих і легованих кристалів вольфрамату кадмію криві загасання в наносекундному діапазоні подібні. Не виявлено залежності характеристик наносекундного компонента від легуючої домішки. Внесок швидкого компонента (до 50 нс) в люмінесценцію кристалів домінує в спектральній області 380 нм (3,2 – 2,7 еВ), в довгохвильовій області його внесок зменшується. У спектральній області ~ 500 нм (2,5 еВ) в люмінесценції присутній тільки повільна складова свічення з $\tau \approx 13$ мкс.

Зі зниженням температури кристала до 80 К характеристичний час повільного компонента загасання збільшується до ~ 17 мкс, як показано на рис. 3.12. Експонентний характер загасання зберігається. Температурні закономірності люмінесценції також подібні для кристалів CdWO₄, CdWO₄:Li і CdWO₄:Li+Bi.

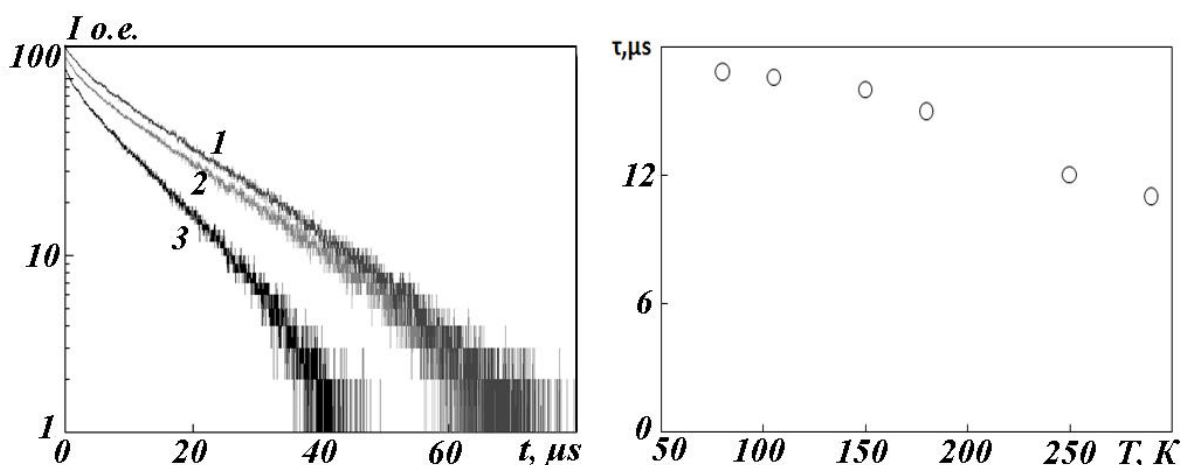


Рисунок 3.12 – Криві загасання в смузі на 2,6 еВ, які виміряні при температурах 80 К (1), 150 К (2), 290 К (3) і температурна залежність часу загасання для кристала $\text{CdWO}_4 : \text{Li}$

3.6 ТСЛ і ТСП кристалів CdWO_4 з різною дефектною структурою

При вимірюванні термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) і термостимульованої провідності (ТСП) зразок поміщався в криостат і охолоджувався рідким азотом до температури 80 К. Опромінення зразка вироблялося джерелом рентгенівського випромінювання РУП-200 ($E = 100 - 200$ кВ, $I = 1 - 4$ мА, Мо антикатод, потужність дози 2 Р/с, час опромінення 1 – 10 хв). Після припинення опромінення зразок нагрівався з постійною швидкістю 1,5 – 5 град/хв. Сталість швидкості нагріву ($\pm 0,5$ %) забезпечувалося за допомогою електронного терморегулятора типу УТЛ-01. Випромінювання зразка, пройшовши монохроматор типу МДР-3, потрапляло на фотопомножувач типу ФЕП-106. У разі слабого сигналу ТСЛ монохроматор не використовувався. Випромінювання реєструвалося безпосередньо двома фотопомножувачами, які були забезпечені системою змінних фільтрів. ТСП вимірювалася за схемою з охоронним електродом за допомогою електрометричного підсилювача з чутливістю по струму 10^{-14} А. Електродами служили напилені у вакуумі срібні плівки. Випромінюючою поверхнею служила вільна від плівки частина зразка, що розділяє охоронний і вимірювальний електроди. Установка дозволила

досліджувати спектри ТСЛ і ТСП в діапазоні температур 80 – 600 К, а термовисвічування як інтегрально по спектру в діапазоні 200 – 800 нм, так і окремо в будь якій смузі люмінесценції.

На відміну від РЛ, ФЛ і оптичного поглинання, термостимульовані процеси в CdWO_4 виявляються надзвичайно чутливими до дефектності кристалів. У спектрах бездомішкових зразків у дослідженій області температур спостерігаються шість-сім піків ТСП і п'ять-шість піків ТСЛ в К- і С-смугах (в областях 2 еВ (620 Нм) і 2,5 еВ (495 нм), відповідно), положення та інтенсивності яких сильно залежать від стехіометричного складу (рис. 3.13). При $T < 160$ К переважають за інтенсивністю С-піки, при 160-230 К - К-піки ТСЛ. У спектрах бездомішкових зразків з надлишком W частіше проявляються С-піки ТСЛ з максимумами в області 85-90 К, а також піки ТСП і С-піки ТСЛ при 120 – 130 К. Крім того, в спектрах таких зразків спостерігається характерний негативний пік ТСП при 95 К, подібний описаному в [18] (рис.3.13, а). При надлишку Cd в кристалі збільшуються піки ТСП і С-піки ТСЛ при 150 К, а піки ТСЛ при 80 – 90 К і ТСП при 270 К зменшуються. У спектрах всіх нелегованих зразків.

Легування монокристалів CdWO_4 іонами Bi^{3+} (0,1 мас. %) або Sm^{3+} (0,1 мас. %) призводить до збільшення інтенсивності ТСЛ і ТСП на два-три порядки. Практично вся світлосума запасастся у двох характерних широких піках ТСЛ при 180, 290 К ($\text{CdWO}_4:\text{Bi}$) і 140 – 150, 255 К ($\text{CdWO}_4 : \text{Sm}$) (рис. 3.14). спостерігаються піки ТСП при 240 – 250, 270 К і К-піки ТСЛ при 195 – 200 К, 225 – 230 К.

Вузькі піки ТСП і ТСЛ, які характерні для бездомішкових зразків, у спектрах легуваних зразків не виявляються (рис. 3.14). Максимум спектра ТСЛ зразка з домішкою Bi зміщений в область $E = 2,3$ еВ (540 нм). У спектрі ТСЛ зразка з домішкою Sm в К-області спостерігаються, крім того, характерні лінії випромінювання Sm (рис. 3.15).

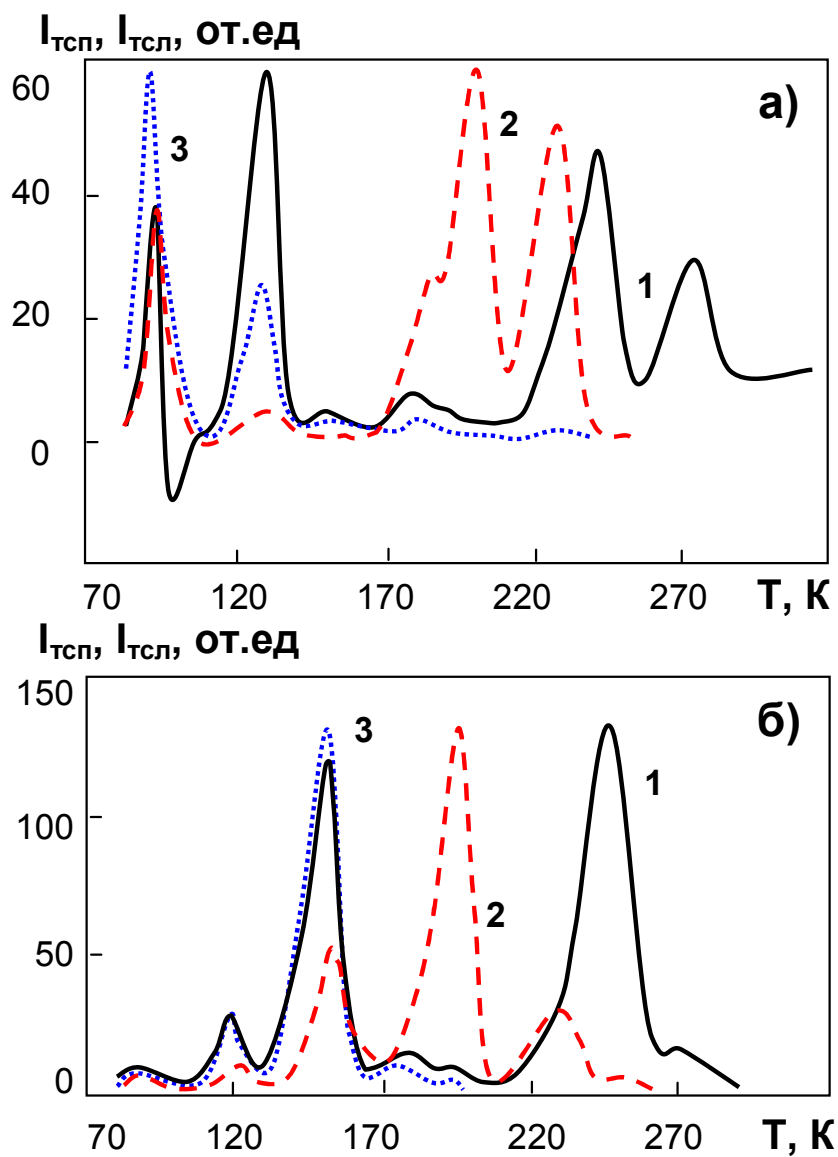


Рисунок 3.13 – Криві ТСП (1) і ТСЛ в К- і С-областях (2 і 3, відповідно) нелегірованих зразків $CdWO_4$ з надлишком WO_3 (а) і CdO в шихті (б).

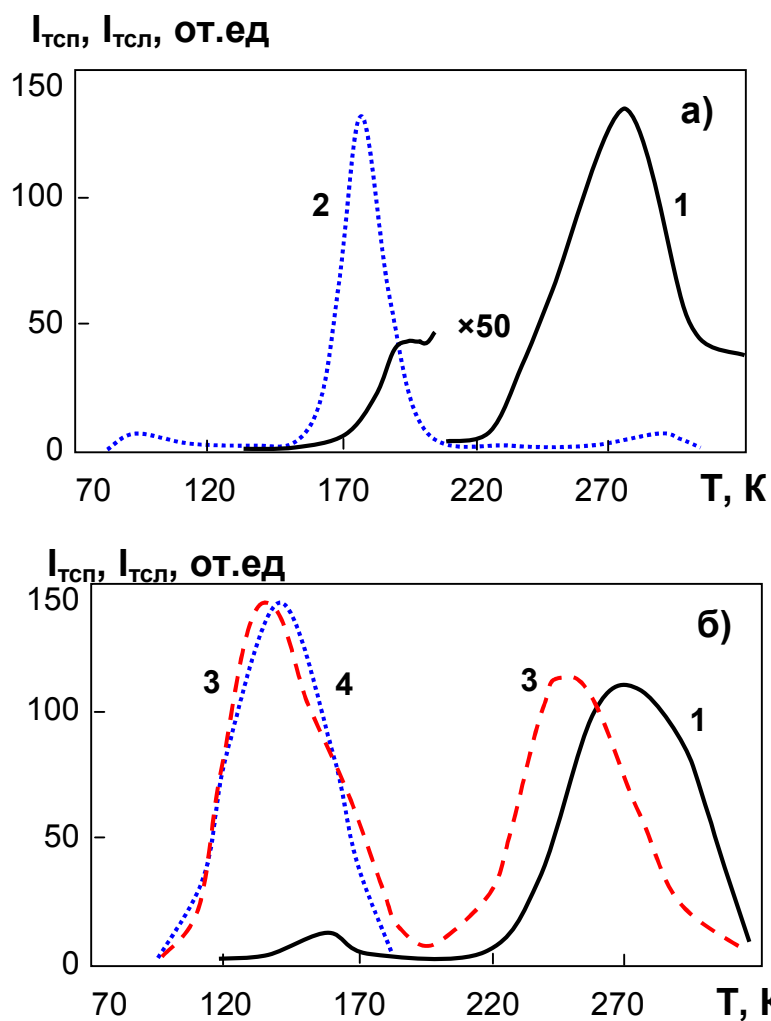


Рисунок 3.14 – Криві ТСП (1) і ТСЛ в області 540 нм ($E = 2,3$ еВ) (2), К-області (3) і С-області (4) зразків CdWO_4 легованих Bi (а) і Sm (б).

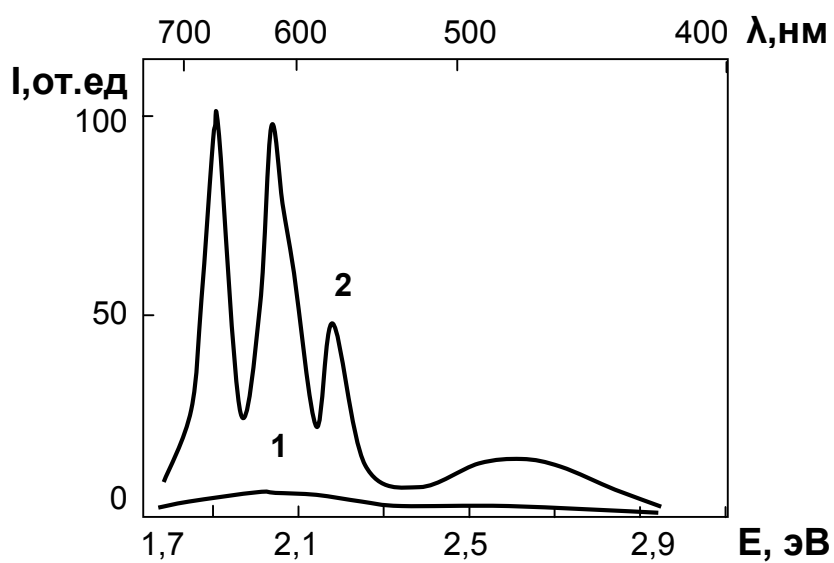


Рисунок 3.15 – Спектри ТСЛ кристалів CdWO_4 в максимумі низькотемпературного піка: 1-нелегований кристал, 2-легований Sm кристал.

Легування зразків CdWO_4 іонами Sm^{3+} або Bi^{3+} призводить до перетворення структури дрібних пасток і центрів світіння і зміни характеру рекомбінаційних процесів, що проявляються в ТСП. Про це свідчить зазначене вище значне (на два-три порядки) підвищення інтенсивності ТСП і ТСЛ, висвічування в піках ТСЛ одночасно К- і С-смуг (що, як правило, не спостерігається в спектрах номінально чистих зразків), зосередження світлосуми лише в двох температурних областях, відсутність чіткої кореляції з ТСП.

Згідно рис. 3.9, на температурній залежності в К-області (у бездомішкових зразках) і в лініях Sm^{3+} (зразки з Sm) спостерігаються характерні злами в області висвічування найбільш інтенсивних піків ТСЛ. Це дозволяє припустити, що механізм збудження К-піків ТСЛ в бездомішкових зразках схожий з механізмом ТСЛ в легованих Sm^{3+} кристалах. Зокрема, наведену на рис. 3.9 залежність $I_{\text{РЛ}}(T)$ можна пояснити перерозподілом рекомбінаційного потоку з дрібних пасток (при втраті ними термічної стабільності в процесі ТСЛ) на центри РЛ в К-області (бездомішкові зразки) або домішку Sm (леговані зразки). Наведені дані свідчать на користь моделі РЛ, в якій за люмінесценцію CdWO_4 в К- і С-областях відповідальні центри різних структур. Це узгоджується з висновками роботи [19].

Криві ТСЛ в К-області при $T > 180 \text{ K}$ для бездомішкових зразків слабо корелюють з кривими ТСП. Енергії активації піків ТСП і ТСЛ в К-області при цих температурах істотно відрізняються (табл. 3.1). Можна припустити, що ТСЛ в К-області в цьому випадку обумовлена випромінювальним захопленням делокалізованих дірок, рухливість яких значно нижче рухливості вільних електронів. Внаслідок цього інтенсивність відповідних діркових піків ТСП виявляється малою в порівнянні з електронними піками, які розташовані близько по осі температур. Цей висновок не узгоджується з даними роботи [19], в якій, навпаки, ТСЛ в області 210-240 K пояснювалася рекомбінацією електронів.

Таблиця 3.1 – Характеристики піків ТСП і ТСЛ кристалів

Надстехіометричний компонент або домішка	T, К	E _a , eВ	T, К	E _a , eВ	T, К	E _a , eВ
	ТСП		С- область		К-область	
	ТСП		ТСЛ			
W	92	0,29	89	—	92	0,29
	98	—	—	—	—	—
	129	0,33	129	0,28	130	0,28
	153	—	—	—	—	—
	178	—	—	—	185	0,46
	242	0,39	—	—	200	—
	275	0,46	—	—	227	0,56
Cd	87	—	85	—	94	—
	120	0,44	120	0,44	124	0,34
	150	0,26	150	0,26	152	0,35
	179	0,24	175	0,24	—	—
	200	—	—	—	196	0,49
	245	0,58	—	—	230	0,9
	270	—	—	—	250	—
Bi	—	—	94	—	94	—
	195	—	182	0,45	182	0,45
	276	0,52	290	0,52	290	0,52
	310	—	—	—	—	—
Sm	160	0,13	144	0,21	136	0,21
	272	0,48	—	—	155	—
	295	—	—	—	252	0,34

Примітка. E_a визначалася методом вихідного підйому піків. Прочерки означають відсутність піку або неможливість даним методом розрахувати E_a з достатньою точністю

При T < 180 К піки ТСЛ в С-області збігаються по температури з піками ТСП, що свідчить про їх рекомбінаційний характер. Можна припустити, що центри ТСЛ в С-області відрізняються за структурою від центрів, що беруть участь в РЛ в цій області. На користь цього припущення свідчить істотна відмінність по температурі гасіння РЛ і ТСЛ в С-області, а також слабкий вплив на температурну залежність РЛ процесів висвічування ТСЛ в С-області (рис. 3.4).

Можливо, в ТСЛ в С-області беруть участь "дефектні" центри РЛ або центри, розташовані в безпосередній близькості від дефектів.

На відміну від спектрів інших зразків, у спектрі ТСЛ зразка з домішкою Ві переважає смуга 540 нм (2,3 еВ). У той же час для цих зразків відсутня кореляція між ТСП і ТСЛ. На якісному рівні це можна пояснити при допущенні, що в легованих Ві кристалах CdWO_4 утворюються донорно-акцепторні пари, до складу яких входить центр світіння з $E \approx 2,3$ еВ і дрібна пастка з енергією активації $E = 0,45$ еВ. Крім того, з'являються ізольовані пастки двох-трьох типів, що розрізняються енергіями активації та відповідальні за піки ТСП при 200, 280, 330 К (рис. 3.14-а, таблиця 3.1). Згідно з цим пік ТСЛ при 180 К в спектрі зразка з Ві обумовлений внутріцентричним переходом.

На підставі даних рис. 3.14-б можна припустити, що введення в CdWO_4 домішки Sm призводить до утворення як ізольованих дрібних пасток, так і центрів світіння, в результаті чого ТСЛ має рекомбінаційний характер. Спостережуваний зсув ТСЛ відносно до ТСП пов'язаний, мабуть, з виснаженням відповідних центрів світіння.

Дослідження впливу відпалів на ТСЛ зразків з домішкою Ho^{3+} показали, що в цих зразках присутні два піка термолюмінесценції з різним спектральним складом: $T_{\text{max}} = 130 - 140$ К (510 – 515 нм) і $T_{\text{max}} = 230$ К (540 нм) (рис. 3.16), як і в деяких інших кристалах CdWO_4 , що леговані тривалентними металами. Після

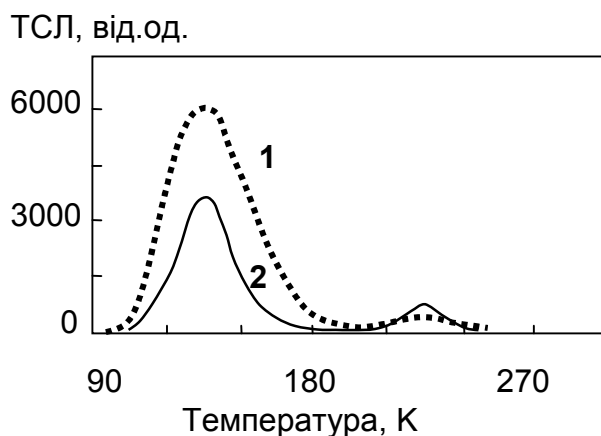


Рисунок 3.16 – ТСЛ монокристалів CdWO_4 з домішкою Ho ($5 \cdot 10^{-2}$ мас.%):
1) – до відпалу, 2) – після відпалу на повітрі.

відпалу зразка в кисневмісному середовищі інтенсивність низькотемпературного піка ТСЛ зменшується.

Інтенсивність ТСЛ кристалів вольфрамату кадмію, що леговані літієм, набагато нижче номінально чистого кристала, який вирощений з шихти чистотою 4N. Піки ТСЛ кристала з літієм лежать в області температур нижче 160 К (рис. 3.17). Ці результати узгоджуються з даними роботи [20]. Іон літію в ґратці кристала CdWO_4 модифікує дефектну структуру, що відповідає за створення пасток носіїв заряду.

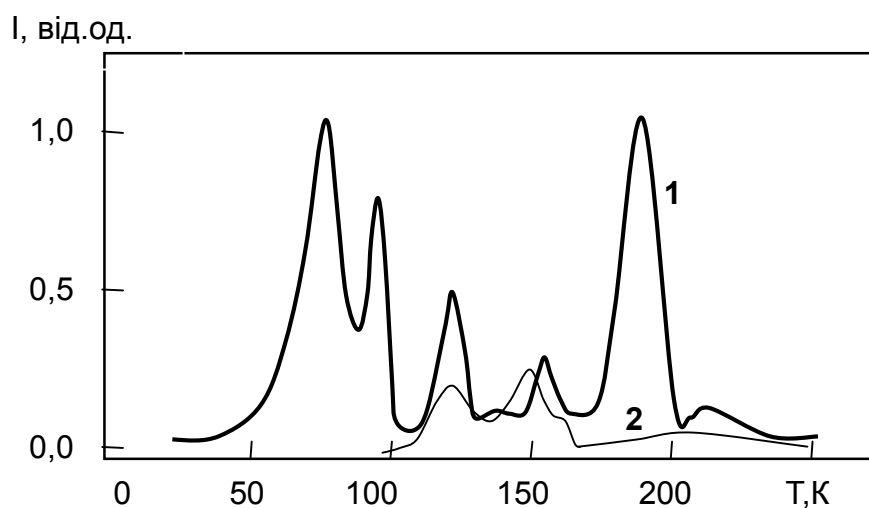


Рисунок 3.17– ТСЛ монокристалів CdWO_4 : 1) – номінально чистого, вирощеного з шихти чистотою 4N; 2) – з домішкою Li ($5 \cdot 10^{-2}$ мас. %)

Таким чином, шляхом термічного відпалу на повітрі або легування сполуками літію можна модифікувати дефектну структуру кристалів вольфрамату кадмію і глибокі пастки носіїв заряду, що обумовлюють післясвітіння кристала CdWO_4 .

3.7 Повільні компоненти рентгенолюмінесценції кристалів CdWO_4 із домішками Мо і Fe

Вивченню впливу домішок молібдену та заліза на оптичні та сцинтиляційні характеристики кристалів CdWO_4 присвячено багато робіт [21 - 23]. Це пояснюється тим, що Мо – супутня домішка W, а коефіцієнт входження Fe – $k_{\text{Fe}} \sim 1$, і ця домішка є гасником люмінесценції кристалів вольфрамату кадмію [24].

Дослідження кристалів CdWO_4 , легованих молібденом, показали, що в таких зразках проявляється повільний компонент рентгенолюмінесценції із часом загасання інтенсивності $T_{1/2} = 400$ мкс (час спаду інтенсивності в 2 рази) при $T < 150$ К з максимумом 650 – 700 нм, який відсутній в номінально чистих зразках. Температурні залежності інтенсивності цієї смуги зразків з різною концентрацією Мо (рис.3.18-а), які суттєво відрізняються від характеристик власного світіння, підтверджують, що це світіння пов'язане з центром, до складу якого входить іон молібдену. Можна припустити, що при концентраціях Мо менше 0,1 мас. % в CdWO_4 формуються ізольовані групи MoO_4 (а не фаза CdMoO_4), які і є центрами повільної «червоної» люмінесценції.

Спектр ТСЛ зразків з домішкою Мо включає дві смуги з максимумами 500 нм і 600 – 700 нм, внесок яких відрізняється для різних піків. Положення максимумів ТСЛ ($T = 90-100, 220, 270, 320$ К) є характерним для кристалів CdWO_4 з домішкою молібдену [24].

У зразках CdWO_4 , легованих Fe, також присутній "червоний" компонент ($\lambda > 600$ нм) рентгенолюмінесценції, проте її гасіння починається при більш високих температурах, ніж у $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ (рис.3.18-б). З ростом вмісту домішки Fe інтенсивність стаціонарної рентгенолюмінесценції падає, спектр рентгенолюмінесценції уширюється, максимум його зміщується в короткохвильову область внаслідок зниження вкладу "червоної" смуги люмінесценції. Одночасно знижується інтенсивність ТСЛ зі спектром в області 600 – 700 нм (рис. 3.19).

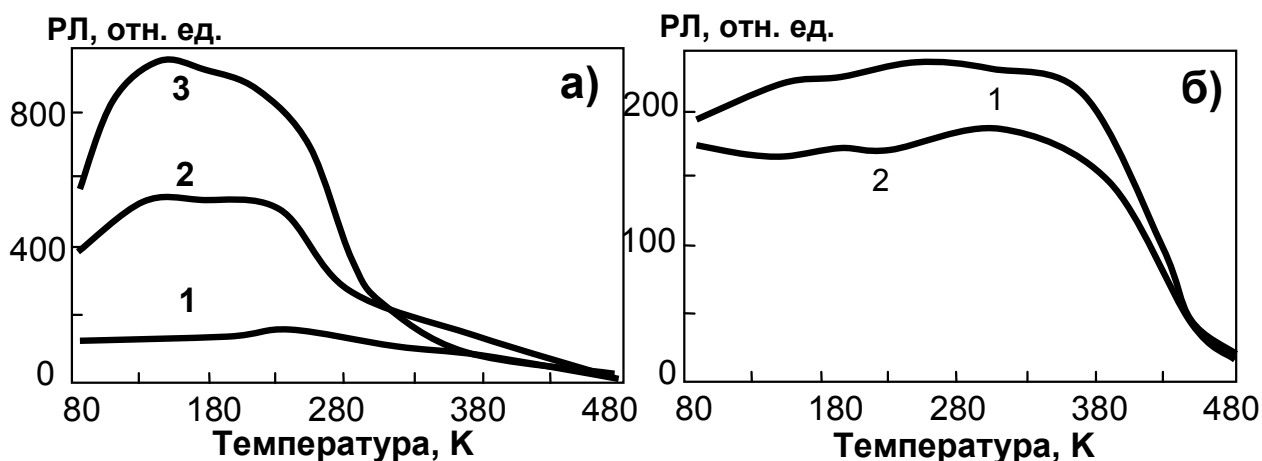


Рисунок 3.18 – Температурна залежність інтенсивності РЛ ($\lambda > 600$ нм): а) кристалів CdWO_4 , які леговані Мо а): 1) – 10^{-4} мас. %, 2) – 10^{-2} мас. %, 3) – 10^{-1} мас. %; б) кристалів CdWO_4 , які легировані: Fe 1) – 10^{-4} мас. % , 2) – 10^{-3} мас. %).

При концентрації Fe більше 10^{-3} мас. % ТСЛ падає до рівня шумів. Подібне явище нетипово для інших досліджених домішок, для яких спостерігалось збільшення інтенсивності піків із зростанням концентрації. Таким чином, збільшення тривалості відгуку в кристалах $\text{CdWO}_4:\text{Fe}$ не можна пов'язувати з запасанням світлосуми. Відомо, що залізо може утворювати в кристалах центри світіння з малою ймовірністю випромінювальних переходів, енергія, яка перехоплюється цими центрами, лише незначною мірою перетворюється на енергію випромінювання [25]. Центри цього типу можуть мати кілька збуджених електронних станів, потенційні криві яких перетинаються. У цьому випадку відбувається каскадний безвипромінювальний перехід в найнижчий збуджений електронний стан з наступним випусканням довгохвильового світла, часто - в інфрачервоному діапазоні.

У досліджених зразках з домішками типу Me^{3+} центри повільної «червоної» рентгенолюмінесценції (подібні розглянутим вище для кристалів з домішкою Мо і Fe) не проявляються.

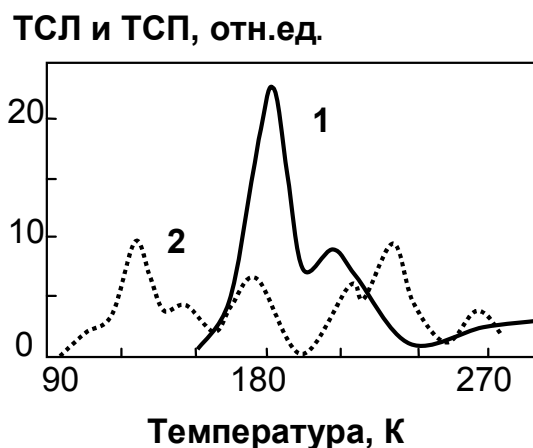


Рисунок 3.19 – Спектри ТСП (2) и ТСЛ (1) ($\lambda > 600$ нм) кристала CdWO_4 , легованого Fe ($5 \cdot 10^{-4}$ мас. %).

Таким чином, можна зробити висновок, що домішки Mo і Fe в кристалах вольфрамату кадмію утворюють специфічні «повільні» компоненти світіння в "червоному" діапазоні спектра. У досліджених зразках кристалів CdWO_4 з домішками типу Me^{3+} додаткові повільні компоненти рентгенолюмінесценції можуть бути обумовлені висвічуванням запасеної світлосуми.

3.8 Післясвітіння і світловий вихід кристалів CdWO_4 різної дефектності

Виміри рівня післясвітіння сцинтиляторів через заданий час здійснювалися за допомогою вимірювально-обчислювальної системи (ВОС), блок схема якої зображена на рис. 3.20. Ця система призначена для вимірювання рівня післясвітіння сцинтиляторів за допомогою перетворення оптичного випромінювання спочатку в електричні сигнали, потім у цифровий код і його наступну передачу в персональний комп'ютер (ПК) для математичної обробки, візуалізації, збереження і виведення на друк отриманої інформації.

ВОС складається з: рентгенівського апарату (РА) (RAPAN 200/100, $U_a = 130$ -

180 кВ), блоку керування РА (X-RAY CONTROL); блоку детектування і перетворення оптичного випромінювання (що включає кремінний фотоприймач S5106; модуля зарядочутливого підсилювача – 20-ти розрядного АЦП (CSA/ADC); модулів синхронізації і управління; модуля самотестування (синхронізація); інтерфейса ПЕОМ (RS-232), допоміжних систем (ATEST, BUF)), блоку живлення (PS), систем комунікації та пересилання даних; датчика рентгенівського випромінювання).

Значення рівня післясвітіння в довільний момент часу $\eta(t)$ визначається як

$$\eta(t) [\%] = [I(t) - A_2] / (I_0 - A_1) \cdot 100 \%, \quad (3.14),$$

де I_0 - усереднена амплітуда сигналу за 256 відліків АЦП від зразка, під опроміненням;

$I(t)$ - сигнал післясвітіння СЦ;

A_1 A_2 , - середнє значення сигналу на виході АЦП до і після опромінення зразка відповідно.

Експериментальні масиви даних (T) є функцією відліків з довільною шкалою t_n , де $n = 1, 2, \dots, N$ і апроксимуються експоненціально затухаючої функцією, виду

$$f(t) = x_1 e^{-y_1 t} + x_2 e^{-y_2 t} + \dots + x_n e^{-y_n t}; y > 0. \quad (3.15)$$

Параметри апроксимації x_i , y_i визначаються за методом найменших квадратів, тобто шляхом мінімізації функціоналу

$$\Phi = \sum_{n=1}^N [f(t_n) - g_n]^2 \quad (3.15)$$

де g_n – експериментальний масив даних.

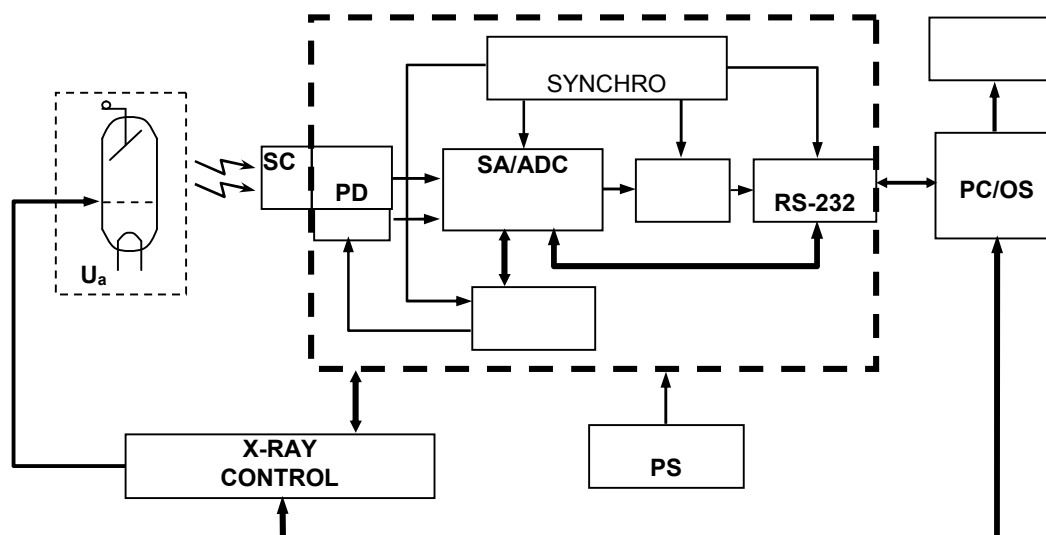


Рисунок 3.20 – Блок-схема ВОС для визначення параметрів післясвітіння люмінесценції сцинтиляторів.

Методика вимірювання рівня післясвітіння:

Зразок встановлюють на посадочне місце фіксатора зразків на входному вікні ФД; вимикають світло в приміщенні з джерелом рентгенівського випромінювання і закривають двері, щоб виключити потрапляння світла на зразок; за допомогою програми запускається процес виміру (t), попередньо виставляють необхідні параметри; результати вимірювань (t) в табличній формі відображаються на дисплеї, записуються у файл і при необхідності виводять на принтер.

У таблиці 3.2 представлені дані вимірювань світлового виходу і післясвітіння кристалів CdWO_4 з різними домішками. Аналіз представлених даних дозволяє зробити висновок, що введення одно- і двовалентних домішок у більшості випадків практично не змінює світловий вихід в порівнянні з номінально чистими кристалами. Найбільш сильний вплив робить легування тривалентними домішками (Gd, Ho, Sm, Bi та ін.). Після легування іонами Me^{3+} в кристалах CdWO_4 утворюються, по всій видимості, складні комплекси, які є центрами захоплення і забарвлення, до складу яких входять іони домішки і відновлений вольфрам (W^{5+}) (формула 3.8), що дозволяє розрахувати погіршення світлового виходу і післясвітіння. При спільному легуванні кристалу з Me^{3+} домішкою Me^+

(формула 3.12) необхідність у власних дефектах для компенсації надлишкового заряду зникає. Сцинтиляційні параметри таких кристалів поліпшуються (табл. 3.2, №8, 12, 13). При відпалі в кисневмісній атмосфері параметри кристалів, легованих домішками Me^{3+} також поліпшуються (табл 3.2, № 14 і 15).

Таблиця 3.2 – Світловий вихід і післясвітіння кристалів $CdWO_4$

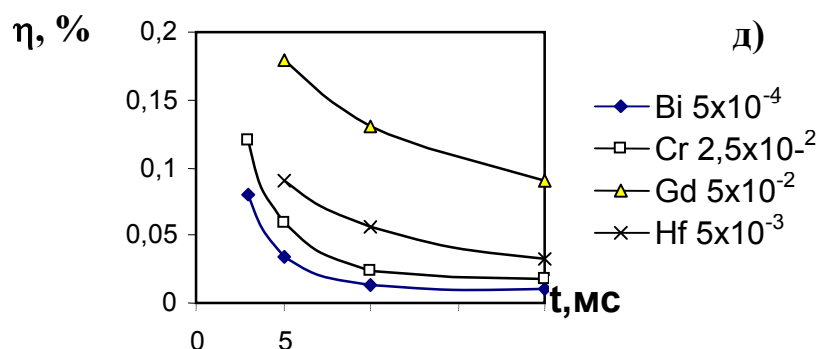
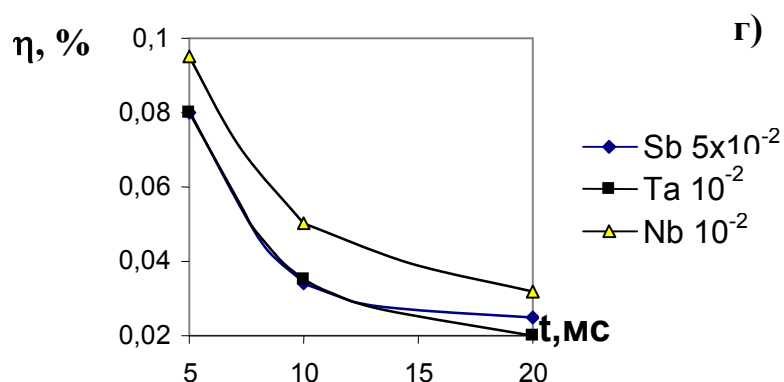
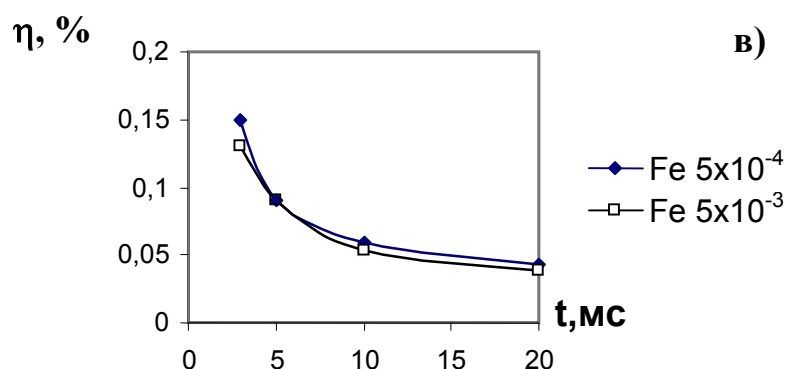
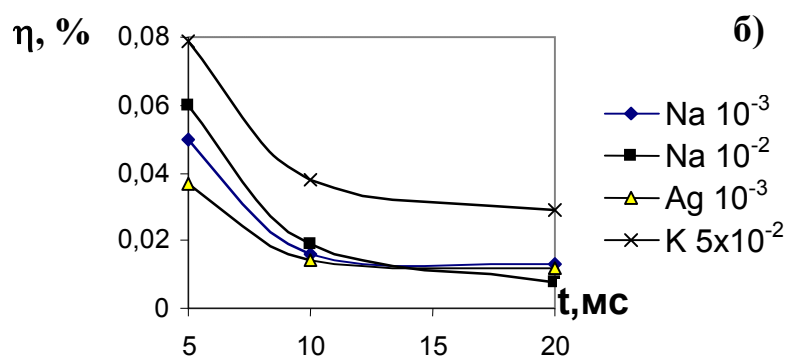
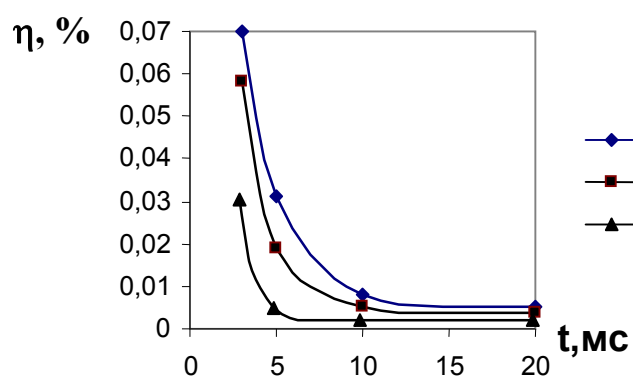
№	Домішка	Концентрація, мас.%	Світловихід, %	Післясвітіння через 20 мс, %
1.	нелегований	-	100	0,014
2.	Cd	0,25	98	0,013
3.	Li	0,1	107	0,001
4.	Na	0,01	99	0,008
5.	Zn	0,1	90	0,026
6.	Pb	0,1	64	0,03
7.	Bi	0,025	50	1,5
8.	Bi/6Li	0,025	95	0,2
9.	Cr	0,025	20	0,018
10.	Fe	0,005	41	0,03
11.	Fe	0,0005	98	0,03
12.	Fe/5Li	0,0005	99	0,03
13.	Fe/5Li	0,005	41	-
14.	Ho	0,0025	45	0,6
15.	Ho (після відпалу)	0,0025	50	0,2
16.	Gd	0,05	49	0,09
17.	Hf	0,005	47	0,033
18.	Zr	0,003	98	0,019
19.	Nb	0,01	8	0,035
20.	Ta	0,03	74	0,02
21.	Mo	0,05	38	0,05
22.	Mo	0,5	35	0,1

Дослідження післясвітіння кристалів вольфрамату кадмію показали, що цей параметр, як і ТСЛ, дуже чутливий до дефектності. Так, наприклад, відхилення від стехіометрії кристала в процесі росту і утворення вакансій кадмію і кисню призводить до збільшення вкладу повільного компонента висвічування кристала. На рис. 3.21-а представлені криві загасання люмінесценції в мілісекундному діапазоні зразків, які вирізані з верхньої та нижньої частини номінально чистого кристала CdWO_4 . Зразок, що вирізаний з нижньої частини кристала, має більш тривалі характеристики загасання в порівнянні з верхньою частиною. Ще більш істотний вплив на післясвітіння кристала надає наявність домішок. Як видно з рисунка, найбільший вплив роблять тривалентні іони, введення яких призводить до значного запасання світла і тривалого післясвітіння.

Вже при концентрації домішки тривалентного металу $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ мас.% спостерігається погіршення світлового виходу і післясвітіння кристалів вольфрамату кадмію. При концентрації тривалентних металів $5 \cdot 10^{-3}$ мас. % і вище в сировині для вирощування кристалів вольфрамату кадмію спостерігається неприпустиме погіршення параметрів.

Потрібно відзначити, що при введенні в кристал CdWO_4 однозарядних катіонів лужних металів в більшості випадків спостерігається збільшення світлового виходу і зменшення післясвітіння, що може бути пов'язано, як зазначалося вище, з компенсацією заряду неконтрольованих домішок. При цьому глибокі пастки, які утворені тривалентними домішками, частково перетворюються в більш дрібні, зменшуючи внесок мілісекундного компонента світіння. Подібний ефект характерний і для відпалу в кисневмісній атмосфері кристалів з деякими домішками.

Найбільший вплив на люмінесцентні та сцинтиляційні характеристики кристалів вольфрамату кадмію надають домішки тривалентних металів вже при концентраціях, що перевищують $5 \cdot 10^{-4}$ мас.%. Вони утворюють центри забарвлення і глибокі пастки носіїв заряду, що призводить до поглинання власного світіння, запасання світлосуми і появі повільного компонента висвічування.



Встановлено поріг концентрації тривалентних металів у сировині для вирощування кристалів вольфрамату кадмію ($5 \cdot 10^{-3}$ мас.%), вище якого спостерігається неприпустиме погіршення сцинтиляційних параметрів. Одновалентні домішки лужних металів і, в деяких випадках, відпал в кисневмісній атмосфері перетворюють дефектні комплекси, які утворені Me^{3+} , і поліпшують функціональні параметри кристалів $CdWO_4$.

Результати спектрально – кінетичних досліджень імпульсної катодолюмінесценції нелегованих кристалів $CdWO_4$ і легованих Li і Bi показали, що домішки не роблять істотного впливу на власну люмінесценцію вольфрамату кадмію. Зареєстрований швидкий компонент світіння, його внесок істотний в спектральній області 380 – 460 нм і не залежить від легуючої добавки.

У бездомішкових кристалів з надлишком WO_3 частіше проявляються піки ТСЛ ($\lambda \sim 500$ нм) з максимумами в області 85 – 90 К і при 120 – 130 К. При надлишку CdO в кристалі збільшуються піки ТСЛ ($\lambda \sim 500$ нм) при 150 К і зменшуються піки ТСЛ ($\lambda \sim 600$ нм) при 80 – 90 К. Негативна ТСП частіше проявляється в нелегованих зразках з надлишком WO_3 . Інтегральна інтенсивність ТСЛ нелегованих зразків невелика в порівнянні з кристалами, що леговані тривалентними домішками, у яких інтенсивність ТСЛ на 2 порядки вище. У спектрі ТСЛ цих зразків спостерігається тільки 2 піка, що обумовлені однаковими власними дефектами, які модифіковані присутністю домішок тривалентних іонів.

Шляхом термічного відпалу на повітрі або легуванням сполуками літію кристалів вольфрамату кадмію можна модифікувати дефектну структуру і глибокі пастки носіїв заряду, які відповідальні за післясвічення кристалу $CdWO_4$.

Домішки Mo і Fe утворюють в кристалах $CdWO_4$ специфічні «червоні» компоненти світіння з часами висвічування кілька сотень і більше мілісекунд.

3.9 Розробка способу отримання малоінерційного сцинтиляційного монокристала CdWO_4 для томографії

Використання в сучасних томографічних і інтроскопічних пристроях і системах радіаційного контролю сцинтиляційних монокристалів висуває жорсткі вимоги до їх сцинтиляційних характеристик, рівню післясвітіння, стабільності сцинтиляційних параметрів при радіаційному впливі, а також однорідності характеристик.

Легування кристалів вольфрамату кадмію домішками, а також відпал в різних газових середовищах дозволяє модифікувати дефектну структуру кристалів, направлено впливаючи на механізми передачі енергії від матриці до центрів світіння, управляти процесами наростання і загасання світіння і отримувати матеріали з необхідними функціональними параметрами.

Результати досліджень впливу власних і домішкових дефектів на властивості монокристалів вольфрамату кадмію, описані в попередніх пунктах, дозволили сформулювати рекомендації для розробки технологічних прийомів отримання сцинтиляційного матеріалу з поліпшеними параметрами.

У томографічних і інтроскопічних пристроях нового покоління одним з основних параметрів сцинтиляційного матеріалу, поряд зі світловим виходом, є величина післясвітіння, яка для нелегованих монокристалів становить величину 0,015-0,02% (через 20 мс після опромінення) [26].

Для поліпшення функціональних параметрів сцинтиляційних кристалів вольфрамату кадмію може використовуватися метод легування. Так в патенті [27] запропонований засіб вирощування CdWO_4 , де в еквімолярну суміш вихідних оксидів кадмію і вольфраму чистотою 99,999 % у якості легуючої добавки вводять Si або SiO_2 в кількості $10^{-6} - 10^{-3}$ мол. %, розплавляють в платиновому тиглі і вирощують методом Чохральського. Введення кремнію, як стверджують автори, покращує світловий вихід монокристала вольфрамату кадмію, величина якого при цьому становить 130 % (табл. 5.1, приклад 2) по відношенню до їх номінально чистого монокристалу (приклад 1). Однак, як показали наші

дослідження, на величину післясвітіння введення кремнію не впливає або навіть призводить до його незначного збільшення в порівнянні з номінально чистими монокристалом, при цьому неоднорідність параметра післясвітіння по всій довжині кристалічної були складає $> 20\%$.

У способі отримання, запропонованому в [26], кристали вольфрамату кадмію вирощували традиційним методом Чохральського, але в розплав стехіометричного складу у якості легуючої добавки додатково вводили кобальт в кількості $1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$ мас. %. Основна ідея цього технічного рішення полягає в тому, що смуга поглинання кобальту в області 540 – 700 нм поглинає «червоне» інерційне світіння вольфрамату кадмію, що і призводить до зменшення післясвітіння в 5 разів і більше, однак при цьому зменшується світловий вихід до величини 90 % щодо номінально чистого монокристалу. Так автори показують, що світловий вихід і післясвітіння номінально чистого монокристалу становило 100 % і 0,0155 %, відповідно (приклад 4). Після введення в вихідний розплав $2,5 \cdot 10^{-3}$ мол. % кобальту, вирощений з нього монокристал мав світловий вихід 96 % щодо номінально чистого монокристалу і післясвітіння – 0,0032 – 0,0055 %. Неоднорідність післясвітіння монокристала з кобальтом складала 42 %.

Нами була вирішена задача отримання сцинтиляційних монокристалів вольфрамату кадмію з низьким рівнем післясвітіння, без зниження світлового виходу і підвищеної однорідністю післясвітіння по довжині монокристалічної були. Отримані результати досліджень лягли в основу розробленого нами способу вирощування сцинтиляційних монокристалів легovanого вольфрамату кадмію, де у якості легуючої добавки в шихту або розплав вводять сполуки літію (Li_2CO_3 и/или Li_2WO_4). Величина післясвітіння для зразків кристалів з різною концентрацією легуючої домішки $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-1}$ мас% склала 0,001 – 0,008 % при вимірюванні через 20 мс після припинення опромінення, у той час як для номінально чистого монокристалу при аналогічних умовах ця величина складає 0,018 – 0,022 % (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3 – Порівняльні характеристики легованих кристалів CdWO_4 , які отримані різними способами

Спосіб вирощування	Приклад №	Легуюча домішка	Концентрація в розплаві, мас. %	Світловий вихід	Середня величина післясвітіння через 20 мс після опромінення, %	Неоднорідність післясвітіння вздовж кристалу, %
[27]	1.	Нелегований		100%	0,02*	18*
	2.	Si	$1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	130 %	0,03*	24*
[26]	3.	Нелегований		100%	0,0155	-
	4.	Co	$2,5 \times 10^{-3}$	96%	0,0032-0,0055 %	42*
апропанований нами	5.	Нелегований		100%	0,02	18
	6.	Li_2CO_3	5×10^{-5}	99%	0,014	13
	7.	Li_2CO_3	5×10^{-4}	101%	0,008	10
	8.	Li_2CO_3	5×10^{-3}	105%	0,005	8
	9.	Li_2CO_3	5×10^{-2}	110%	0,002	10
	10.	Li_2CO_3	1×10^{-1}	100%	0,001	10
	11.	Li_2CO_3	5×10^{-1}	95%	0,002	18
	12.	Li_2WO_4	5×10^{-2}	112%	0,0019	10

*) Результати наших вимірювань монокристалів, які отримані нами за вказаним способом

Величина світлового виходу збільшувалася на 5 – 10 % в порівнянні з номінально чистим кристалом. При цьому елементи, які виготовлені з легованого кристала, відрізнялися високою однорідністю величини післясвітіння по усій висоті монокристалічної булі (неоднорідність $\leq 10\%$).

При введенні сполуки літію в концентраціях менше 5×10^{-4} мас. % у монокристала спостерігається післясвітіння більше 0,01 % (приклад 6). Підвищення концентрації домішки більше 10^{-1} мас. % призводить до зниження

прозорості та збільшенню світлорозсіяння монокристала, а, отже, до зниження світового виходу (приклад 11).

Таким чином, розроблений нами спосіб забезпечує:

- зменшення величини післясвітіння більш, ніж на порядок в порівнянні з нелегованими кристалами;
- при цьому зберігається високий світловий вихід (до 110 %) щодо номінально чистого кристала;
- зменшення неоднорідності післясвітіння кристала (< 10%).

Розроблені оптимальні технологічні режими вирощування дозволили отримувати великогабаритні якісні кристали CdWO_4 діаметром 60 мм і висотою 130 – 150 мм з досить високим технологічним виходом. Кристали, що отримані цим способом, характеризуються низьким рівнем післясвітіння (< 0,02 / \leq 0,002% через 3 мс і 20 мс, відповідно), світловим виходом 20000 фотонів / MeV і високою однорідністю сцинтиляційних параметрів по всьому об'єму кристала (розкид в межах 10 %). Енергетична роздільна здатність детектора на основі сцинтиляційного кристала CdWO_4 розміром $\text{Ø}30 \times 30 \text{ мм}^3$ по гамма-лінії ^{137}Cs ($E_\gamma = 662 \text{ кеВ}$) склало 7,7% (рис. 3.22).

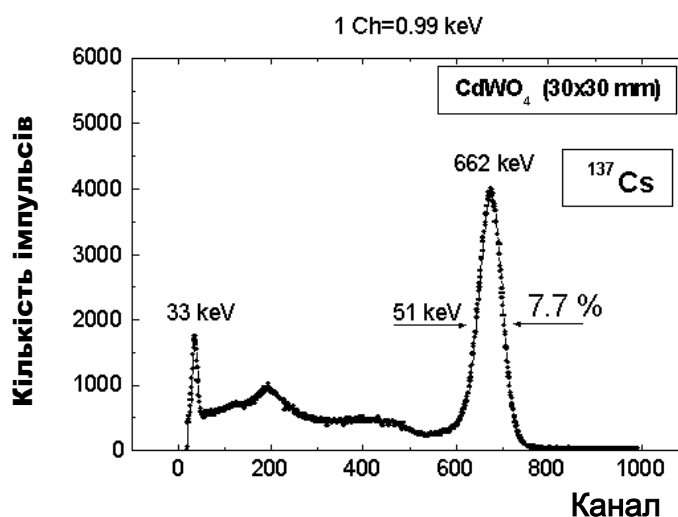


Рисунок 3.22 – Енергетичний спектр ^{137}Cs ($E_\gamma = 662 \text{ кеВ}$), який виміряний за допомогою кристалу CdWO_4 розміром $\text{Ø} 30 \times 30 \text{ мм}^3$.

В результаті досліджень можливості отримання кристалів CdWO_4 з керованими сцинтиляційними параметрами було:

1. Визначено вплив домішок металів I – VI груп на оптичні та сцинтиляційні характеристики кристалів CdWO_4 . Встановлено, що домішки іонів тривалентних металів в концентраціях більш, ніж 5×10^{-4} мас. % сприяють утворенню глибоких пасток носіїв заряду і центрів забарвлення. Це погіршує прозорість кристалів в області власної люмінесценції і призводить до появи повільних компонент люмінесценції, що погіршує їх сцинтиляційні параметри.

2. Показано, що при легуванні кристалів CdWO_4 , що містять домішки іонів тривалентних металів, домішками лужних металів (Li, Na) і при відпалі в кисневмісній газовому середовищі, поліпшуються сцинтиляційні параметри кристалів: підвищується світловий вихід і знижується рівень післясвітіння.

3. Отримано новий малоінерційний сцинтилятор з поліпшеними параметрами на основі монокристала вольфрамату кадмію, легованого сполуками літію в діапазоні концентрацій $5 \times 10^{-4} - 10^{-1}$ мас. %, котрий характеризується низьким рівнем післясвітіння в мілісекундному діапазоні ($< 0,02 / \leq 0,002$ % через 3 мс і 20 мс, відповідно), світловим виходом 20000 фотонів/MeV і високою однорідністю сцинтиляційних параметрів по всьому об'єму кристала (розкид в межах 10 %).

У додатку А приведена лабораторна методика № 94:2015 одержання шихти вольфрамата кадмія.

4. СЦИНТИЛЯЦІЙНІ МОНОКРИСТАЛИ $ZnWO_4$ ДЛЯ ТОМОГРАФІЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Монокристал вольфрамату цинку дуже перспективний матеріал з погляду його використання в томографічних і інтроскопічних пристроях завдяки його високій щільності, сцинтиляційної якості і низькому рівню післясвічення в мілісекундному діапазоні. Цей кристал може замінити токсичний сцинтиляційний кристал вольфрамату кадмію, який добре себе зарекомендував для зазначених цілей. Однак його сцинтиляційні параметри нижче ніж у $CdWO_4$. З метою одержання монокристалічного сцинтилятора на основі вольфрамату цинку з покращеними властивостями в роботі досліджувався вплив легування на функціональні параметри $ZnWO_4$, а також були одержані змішані кристали $Zn_xMg_{1-x}WO_4$.

4.1 Особливості вирощування монокристалів $ZnWO_4$ та їх твердих розчинів

Необхідність вирощувати великорозмірні монокристали вольфрамату цинку в умовах відсутності підживлення розплаву вимагала створення такого кристалізаційного вузла, в якому можна було б забезпечити стабільні теплові умови в початковий період росту й динамічно змінювати їх у процесі вирощування, зберігаючи автономність режиму в камері охолодження. Особливо це стосується багатокомпонентних сполук з переважним випаровуванням одного з компонентів. У випадку $ZnWO_4$ – це WO_3 . Цей факт може привести до відхилення від стехіометрії, що неприпустимо, так як ця сполука відноситься до класу дальтонидів в кристалі буде спостерігатися випадіння фази ZnO . Для забезпечення можливості одержання кристалів зі складом найбільш близьким до стехіометричного, необхідно створити умови які мінімізують зміну співвідношення вихідних оксидів у розплаві за рахунок випарювання, або початкове застосувати сировину з певним відхиленням від стехіометрії. Крім

того, зважаючи на технологічно-економічну доцільність, вирощування монокристалів $ZnWO_4$ здійснювали у повітряному середовищі вздовж напрямку $[010]$, який є більш технологічним напрямком, перпендикулярним площині спайності.

Враховуючи анізотропність $ZnWO_4$, при вирощуванні крупних однорідних монокристалів використовувався кристалізаційний вузол, який забезпечував радіальну симетрію теплового поля в зонах кристалізації і охолодження кристалу.

Експерименти показали, що найбільш доцільними умовами вирощування монокристалів $ZnWO_4$ діаметром близько 55 мм і масою до 2,5 кг були: градієнт $\Delta T_z \leq 40$ град/см, швидкість витягування $v = 1,2 - 2,0$ мм/год, приріст маси $dm/dt = 40-60$ г/год, довжина верхнього конусу $l = 25 - 35$ мм, відношення діаметру кристалу d_k до діаметру тиглю dt $d_k/dt = 0.50 - 0.60$, як граничні величини, при яких залежність відношення v_i/v від відношення d_k/dt зростала повільно. У цих умовах фронт кристалізації був плоский або трохи опуклий в бік розплаву, а вирощений монокристал мав форму близьку до циліндричної.

Крім того в роботі ставилась задача одержати кристали твердих розчинів вольфраматів цинку та магнію. Що стосується змішаних кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, то вони були одержані за умовами : градієнт $\Delta T_z \leq 10 - 20$ град/см, швидкість витягування $v = 1,2 \div 1,4$ мм/год, швидкість обертання $\omega = 10 \div 15$ мін⁻¹, приріст маси $dm/dt = 2,0 \div 2,5$ г/год, відношення $d_k/dt = 0.5 \div 0.65$

Термообробку кристалів проводили у два етапи. На першому етапі при завершенні процесу вирощування кристал після відриву охолоджувався в ростовій камері протягом 1 – 5 годин зі швидкістю 30 – 50 град/год до кімнатної температури. Швидкість обертання при цьому зменшувалася до 10 – 12 об/хв. На другому етапі кристал піддавався додатковій термообробці в кисневому або повітряному середовищі для зняття залишкових напружень та забарвлення при температурі $(850 \pm 20)^{\circ}C$.

Розробленим способом були одержані монокристали високої оптичної якості розміром в діаметрі до 55 мм та довжиною циліндричної частини не менш

ніж 100 мм (рис. 4.1). Розміри кристалу були обмежені розміром платиного тиглю ($\varnothing 110 \times 100$ мм), який застосовувався.

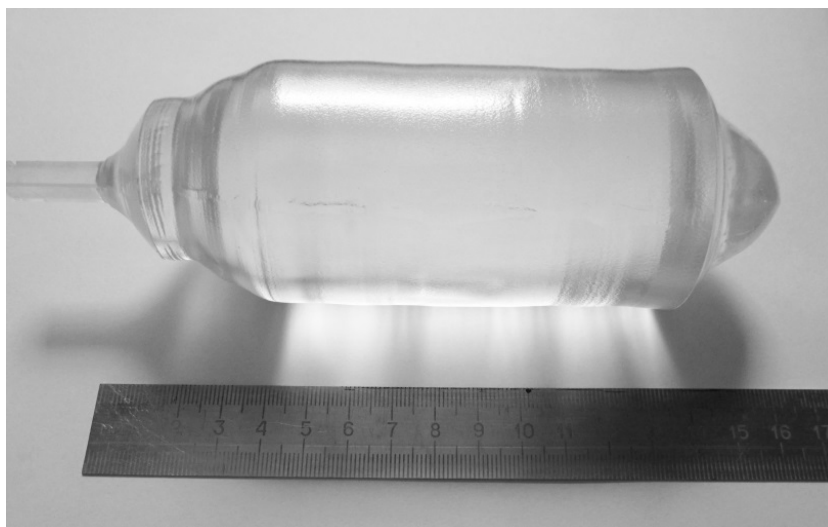


Рисунок 4.1 – Монокристал ZnWO_4 .

Для отримання шихти для монокристалів ZnWO_4 та $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ був використаний твердофазний метод синтезу. Використовувалися вихідні оксиди ZnO (99,995 %), MgO (99,95 %) і WO_3 (99,995 %). У результаті був вирощений ряд монокристалів $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ з $x = 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$. Фазовий склад контролювали за допомогою рентгенофазового аналізу, і була виявлена одна фаза вольфрамиту у всіх вирощених кристалах. Співвідношення між Zn , Mg і W в кристалах оцінювали за допомогою скануючої електронної мікроскопії з можливістю елементного аналізу. Монокристал MgWO_4 був вирощений з розчин-розплаву витягуванням на затравку яка обертається в платиновому тиглі [28]. Дані про домішки, виявлених у досліджуваних зразках, представлені в Табл. 4.1.

Фото кристалу $\text{Zn}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{WO}_4$ наведено на рис.4.2.

Таблиця 4.1 – Вміст домішок у зразках кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

X	Концентрація домішок, мас. ppm							
	Fe	Si	Cr	Sn	Ni	Mo	Pb	Al
1	2	5	2	2	1	10	1	2
0,9	2	5	2.5	2	1	5	10	2
0,8	2	5	2	2	1	10	1	4
0,7	1.5	10	2	2	1	130	10	5
0,6	0.8	5	2	2	1	5	1	2
0,5	1	5	2.5	2	1	5	1	2
0,4	1	10	2	2	2	2	0.9	2
0,3	1	10	2	2	2	2	0.8	1
0	10	10	2	2	2	2	0.6	1

Рисунок 4.2 – Монокристал $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$

4.2 Сцинтиляційні параметри легованих кристалів $ZnWO_4$

Крім оптимізації процесу одержання кристалів $ZnWO_4$, були проведені дослідження щодо впливу на сцинтиляційні параметри відхилення від стехіометрії і легування. З сировини різної кваліфікації чистоти були вирощені кристали різного стехіометричного складу та з домішками одно-, двох- або трьохвалентних металів, а також сполук фтору. З кристалічних буль виготовлені зразки розміром $10 \times 10 \times 10$ мм для вимірювання оптичного пропускання та сцинтиляційних параметрів. Післясвітіння вимірювалося на зразках $10 \times 10 \times 2$ мм. Результати вимірювань наведені в таблиці 4.2.

Кристали стехіометричного складу (№ 3-14 в Таблиці 4.2) були отримані з використанням сировини з необхідним додатковим вмістом WO_3 , що компенсувало надлишок випарювання цього компонента в процесі росту кристалу. Зразки цих кристалів показали більш кращі характеристики, ніж кристали, що були вирощена із сировини із стехіометричного складу (№ 2 в Таблиці 4.2). Але кристали мали легку забарвленість. Легування одновалентними катіонами, наприклад Li^+ , призводить до знебарвлення кристалів і поліпшує їх сцинтиляційні параметри.

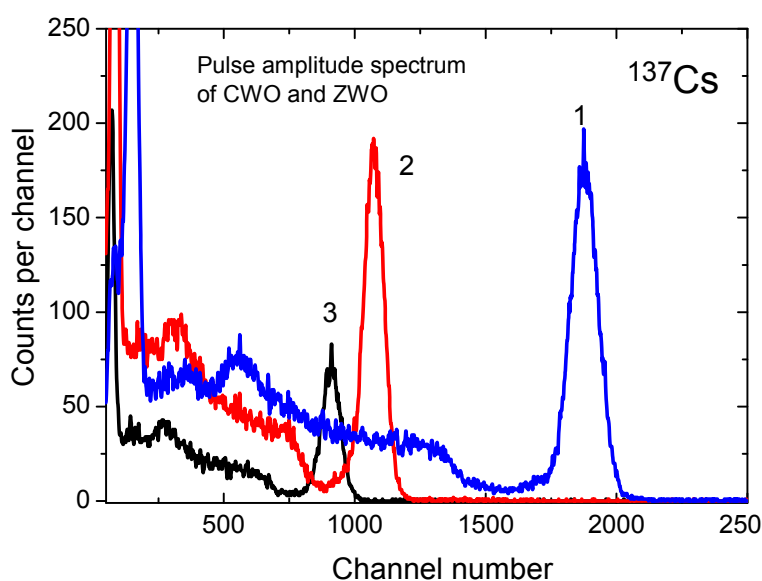


Рисунок 4.3 – Амплітудні спектри кристалів $1 \times 1 \times 1$ см³: 1– $CdWO_4$ (еталон), 2 – $ZnWO_4$ (№1 табл. 4.2), 3 – $ZnWO_4$ (№6 табл. 4.2)

Легування одновалентними металами у поєднанні з фторидом цинку дозволяють ще поліпшити прозорість і сцинтиляційні властивості $ZnWO_4$. Кращий світловий вихід (50 % по відношенню до сцинтилятора $CdWO_4$) і енергетичне розділення 8,5 % були отримані при використанні зразків, вирізаних з кристала № 6 (табл. 4.2), одержаний із сировини кваліфікації 4N. Варто підкреслити, що оптимізація процесу вирощування дозволило помітно скоротити (більше ніж на два порядки) післясвітіння кристала $ZnWO_4$. Застосування сировини високої чистоти (5 N) дозволили виростити кристали, які мають ще більш високі сцинтиляційні параметри – світловий вихід більше 60 % відносно кристалу $CdWO_4$ енергетичне розділення по Cs-137 (662keV) – 8 % (рис. 4.3).

Таблиця 4.2 - Вплив дефектів на сцинтиляційні параметри кристалу $ZnWO_4$

#	Сировина	Домішка	Світловихід, % $CdWO_4$	Ен. розділення, ^{137}Cs (662 keV)	Післясвітіння, % через 20 мс	Примітки
1.	5N	$WO_3 - 0,05\%$ $Li_2CO_3 - 0,2\%$	63	8	0,002	безбарвний
2.	4N	H \backslash ч	11	23	0,79	забарвлений
3.	4N	$WO_3 - 0,05\%$	30	15.3	0.031	злегка рожевий
4.	4N	$WO_3 - 0,05\%$ $LiF - 0,05\%$	32	11	0,104	Злегка забарвлений
5.	4N	$WO_3 - 0,05\%$ $Li_2CO_3 - 0,2\%$	46	9,8		безбарвний
6.	4N	$Li_2CO_3 - 0,06\%$ $ZnF_2 - 0,6\%$ $WO_3 - 0,05\%$	50	8,95	0,002	безбарвний
7.	4N	$LiF - 1\%$ $WO_3 - 0,03\%$	42	10	-	безбарвний
8.	4N	$WO_3 - 0,05\%$ $CaCO_3 - 0,37\%$	24	13.6	0.026	злегка коричневий
9.	4N	$CaF_2 - 0,28\%$ $Li_2CO_3 - 0,15\%$ $WO_3 - 0,05\%$	25,91	12,6	-	безбарвний
10.	4N	$BaF_2 - 0,72\%$ $Li_2CO_3 - 0,15\%$ $WO_3 - 0,05\%$	36,1	10	-	безбарвний
11.	4N	$RbF - 0,44\%$ $Li_2CO_3 - 0,15\%$ $WO_3 - 0,05\%$	41,55	9,8	-	злегка рожевий
12.	4N	$KaF - 0,24\%$ $Li_2CO_3 - 0,15\%$ $WO_3 - 0,05\%$	25,33	13,4	-	безбарвний
13.	3N	$WO_3 - 0,05\%$ $Li_2CO_3 - 0,15\%$	18.43	17.55	0,54	безбарвний
14.	3N	$WO_3 - 0,05\%$ $Eu_2O_3 - 1,5\%$ $Li_2CO_3 - 2\%$	33	12.05	0.12	безбарвний

У роботі була зроблена спроба досягти максимально можливих сцинтиляційних параметрів у кристалів, вирощених з сировини більш низької чистоти (3 N) зі вмістом супутньої вольфраму домішкою молібдену близько 10^{-2} мас. %.

Власна люмінесценція кристала вольфрамату цинку має максимум при 2,45 – 2,55 eV з часом висвічування $\tau \sim 10^{-5}$ сек при $T = 300$ K. Смуга люмінесценції пов'язана з радіаційними переходами електронів з 5d W на 2p O, які традиційно описуються як рекомбінація автолокалізованих екситонів (АЛЕ) на WO_6^{6-} комплексах [29 - 32]. Додаткові низькоенергетичні смуги люмінесценції, які, як правило, спостерігаються у $ZnWO_4$, раніше зв'язувалися з присутністю домішок Mo [32,33], Fe [34], а також структурними дефектами, такими як вакансії кисню [35]. Присутність зовнішніх каналів випромінювальної релаксації електронних збуджень призводить до придушення ефективності створення АЛЕ. Отже, воно може привести до зниження інтенсивності сцинтиляційного світла, так як час загасання випромінювання, пов'язаного з дефектами і домішками найчастіше більше АЛЕ і виходить за часові межі реєстрації сцинтиляційних відгуків. Крім того, модифікація спектрального складу сцинтиляційних відгуків також негативно впливає на світловий вихід, оскільки чутливості ФЕУ, як правило, оптимізована для спектральної області основної смуги випромінювання сцинтилятора. Це ми спостерігали для кристалів, вирощених з сировини забрудненою молібденом. Такі зразки мали світловий вихід більше ніж в два рази нижчий ніж кристали більш чисті по молібдену. В Таблиці 4.2 це зразки 13 і 5. Легування європієм призводить до збільшення світлового виходу майже до рівня кристалів чистотою 4N, та зменшення післясвітіння через 20 мс після опромінення рентгеном в 5 разів. Криві ТСЛ цих зразків показали, що для нелегованого кристала з неконтролюємою домішкою Mo спостерігається інтенсивний пик при $T = 170$ K (рис.4.4), це підтверджує той факт, що домішка Mo генерує в кристалах $ZnWO_4$ пастки електронів, які частково перешкоджають передачі енергії до власних центрів люмінесценції, та призводять до появи інерційного свічення, що проявляється в збільшенні показнику післясвітіння та

погіршенню світлового виходу. Легування кристалу домішкою Eu^{3+} призводить до перерозподілу світлосуми на користь низькотемпературного піка (130 К), який відповідає за більш короткі часи висвічування. Це і пояснює поліпшення характеристик легованого кристала.

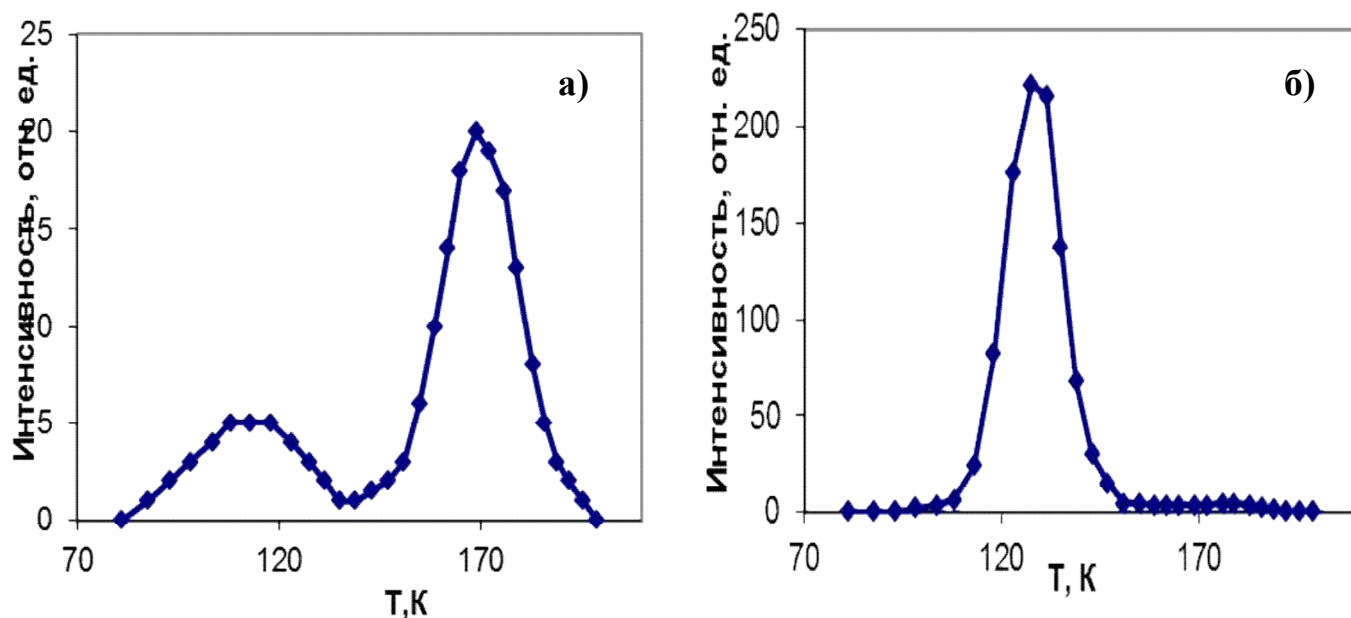


Рисунок 4.4 – Криві ТСЛ кристалів ZnWO_4 з неконтрольованою домішкою Мо: а) нелегований, б) легований Eu^{3+}

Наші припущення, що пік ТСЛ 130 К пов'язаний з власними дефектами підтвердились в дослідженнях кристалів легованих іншими 3-валентними РЗЕ. В таблиці 4.3 наведені сцинтиляційні характеристики серії кристалів, нелегованих та легованих низькою домішок різною концентрацією. Показано, що легування ZnWO_4 La_2O_3 , або Sm_2O_3 концентрацією 0,05 мас. % у шихті призводить до збільшення світлового виходу майже в 1,5 раза.

Одержані результати показують шляхи одержання сцинтиляторів на основі ZnWO_4 , легованого Me^{3+} , з високими сцинтиляційними параметрами із менш дорогої, але більш забрудненої сировини.

Таблиця 4.3 – Сцинтиляційні параметри кристалів $ZnWO_4$, легованих РЗЕ

Сцинтилятор	Розмір, мм	Додаток, мас. %	Світловий вихід $E_\gamma = 662$ кВ			Ампл. розр. $E_\gamma = 662$ кВ
			V_{max} канал	$C_{отн\ CWO}$, %	$C_{отн\ ZNWO_4}$, %	R, %
CWO	$\varnothing 10 \times 11$		2210	100,0	298,2	7,5
$ZnWO_4$	$7 \times 7 \times 7$	Н/ч	741	33,5	100,0	15,6
$ZnWO_4$	$7 \times 7 \times 7$	$Eu_2O_3 - 0,2\%$	919	41,6	124,0	13,1
$ZnWO_4$	$7 \times 7 \times 7$	$Eu_2O_3 - 0,5\%$	872	39,5	117,7	14,7
$ZnWO_4$	$7 \times 7 \times 7$	$Eu_2O_3 - 0,8\%$	647	29,3	87,3	15,6
$ZnWO_4$	$7 \times 7 \times 7$	$La_2O_3 - 0,1\%$	707	32,0	95,4	11,3
$ZnWO_4$	$7 \times 7 \times 7$	$La_2O_3 - 0,05\%$	909	41,1	122,7	11,2
$ZnWO_4$	$7 \times 7 \times 7$	$Sm_2O_3 - 0,05\%$	1054	47,7	142,2	10,0

4.3 Змішані кристали $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Підвищення сцинтиляційного світлового виходу може бути досягнуто шляхом переходу від чистих сполук до твердих розчинів неорганічних діелектриків. Цей ефект був недавно продемонстрований на декількох сполуках: $(Lu_xY_{1-x})AlO_3:Ce$ [36], $Y_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}:Ce$ [37], $(Lu_xGd_{1-x})_2SiO_5:Ce$ [38], $(Lu_xSc_{1-x})BO_3:Ce$ [39], $(Lu_xGd_{1-x})_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}:Ce$ [40], $BaBr_{2-x}I_x:Eu$ [41], $(Lu_xY_{1-x})BO_3:Eu$ [42], $CsBrI$ [43], $Lu_3Al_{5-x}Sc_xO_{12}$ [44]. Тверді розчини $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ цікаві для потенційного застосування, так як $ZnWO_4$ і $MgWO_4$ вважаються перспективними сцинтиляторами [45, 46].

Одним з можливих пояснень спостережуваного ефекту є зменшення довжини термалізації гарячих носіїв заряду на стадії релаксації енергії після поглинання збуджуючих квантів [42]. Зменшення довжини термалізації повинно відбуватися внаслідок нерівномірного розподілу заміщених іонів з утворенням кластерів, побудованих з одного компонента, або внаслідок модуляції електронних станів випадковим чином розподілених заміщених іонів дна зони провідності і вершини валентної зони [36]. В обох випадках може бути досягнуто підвищення ефективності рекомбінації і переносу енергії до центрів світіння.

Більшість розчинів, згаданих вище, були леговані рідкісноземельними іонами. Рідкоземельні іони часто вибирають для досягнення високого світового виходу і швидкого відгуку. Однак тверді розчини з висвічуванням активуючої домішки не є оптимальними для вивчення впливу модифікації довжини термалізації. Ефект може бути замаскований наступними факторами, які також впливають на процес висвічування домішки в твердих розчинах:

(I) Розташування енергетичних рівнів домішки в забороненій зоні залежить від концентрації одного компонента x . Наприклад, в $Gd_3(Al_xGa_{1-x})_5O_{12}:Ce$ нижчий $5d$ рівень Ce^{3+} знаходиться в безпосередній близькості від дна зони провідності або навіть в зоні провідності, коли значення x прагне до 0 [47, 48]. У цьому випадку висвічування іонів Ce^{3+} гаситься внаслідок термічної іонізації центру висвічування.

(II) Активатор іноді неоднорідне входить в тверді розчини в зв'язку з відмінністю іонних радіусів домішки і заміщених катіонів. Наприклад, у випадку $(Lu_xY_{1-x})VO_3:Ce$ іони церію (іонний радіус $Ce^{3+} = 1,143 \text{ \AA}$) заміщають переважно Y^{3+} (іонний радіус $= 1,02 \text{ \AA}$), а не Lu^{3+} (іонний радіус $= 0,98 \text{ \AA}$).

(III) Фазовий склад може змінюватися в залежності від співвідношення компонентів у твердому розчині. Наприклад, у $(Lu_xY_{1-x})VO_3:Eu$ друга фаза утворюється при $x > 0,5$ і її присутність значно змінює процеси переносу енергії [43].

З метою вивчення модифікації процесів переносу енергії в твердих розчинах виключно як функції довжини термалізації носіїв заряду необхідно уникнути впливу всіх згаданих ефектів і вибрати тверді розчини з наступними властивостями: (I) Центри свічення повинні бути власного походження, наприклад, висвічування автолокалізаційних екситонів (АЛЕ). У разі висвічування АЛЕ процес передачі енергії до центрів висвічування має на увазі ефективність створення екситонів з розділених електронів і дірок. (II) На процес утворення станів, відповідальних за власне випромінювання, не повинно впливати зміна складу твердого розчину. (III) Повинен бути вибраний монофазний твердий розчин.

Тверді розчини $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ задовольняють всім цим вимогам. Кристали $ZnWO_4$ і $MgWO_4$ мають кристалічну структуру типу вольфрамиту (просторова група C_{2h}) і характеризуються інтенсивною люмінесценцією у зв'язку з висвічуванням автолокалізованих екситонів на WO_6 комплексах. Сучасні розрахунки зонної структури показали незначний внесок s-електронна станів катіонів Mg та Zn у формування нижньої частини зони провідності [49].

У цій роботі ми досліджували залежність ефективності створення екситона в $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ від відносної концентрації катіонів, обумовленою величиною x . Моделювання створення екситонів при збудженні ВУФ виконувалися для того, щоб продемонструвати, що спостережувана залежність спектрів збудження люмінесценції від x визначається модифікацією довжини термалізації. Було вивчено також вплив ефективності створення екситона на світловий вихід при збудженні рентгенівськими променями.

4.3.1 Сцинтиляційні та люмінесцентні властивості змішаних кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Спектри люмінесценції $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ при збудженні рентгенівським випромінюванням представлені на рис. 4.5. Смуга з максимумом 495 нм пов'язана з висвічуванням автолокалізованого екситона (АЛЕ) [53]. Максимум і ширина смуги висвічування практично не залежать від величини x . Характерні часи загасання становлять кілька десятків мкс. Ці значення при збудженні в області власного світіння АЛЕ ($E_{ex} = 4,1 - 4,4$ еВ) монотонно зростають із зменшенням x від 28 мкс для $ZnWO_4$ ($x = 1$) до 35 мкс для $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$ ($x = 0,5$) і до 39 мкс для $MgWO_4$ ($x = 0$). Таким чином, характеристики висвічування АЛЕ схожі для всіх досліджених кристалів, що вказує на незначний вплив електронних станів заміщених катіонів на АЛЕ у збудженому стані і після релаксації збудження. Це також підтверджує незначний внесок електронних станів катіонів у формування енергетичних рівнів в області забороненої зони, що було передбачене розрахунками структури зони [49].

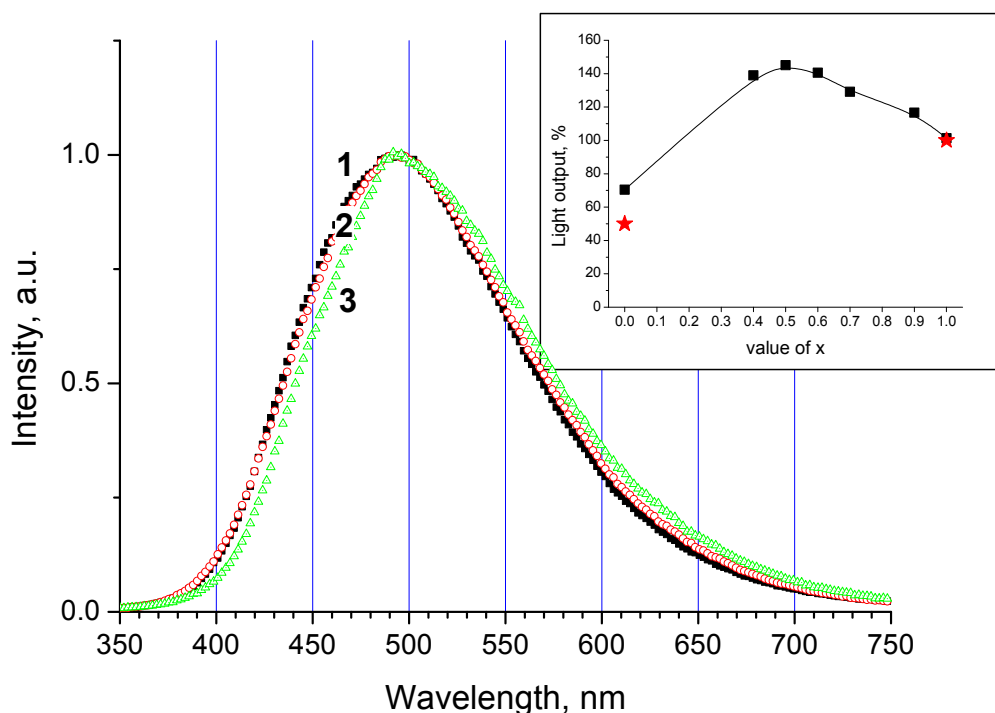


Рисунок 4.5 – Спектри рентгенолюмінесценції монокристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ при 1) – $x=1$, 2) – $0,5$ і 3) – 0 . На вставці: світловий вихід при рентгенівському збудженні. Дані про відносний світловий вихід $MgWO_4$ і $ZnWO_4$ при збудженні α -частинками з [50] відзначені зірочками.

Відносний світловий вихід зразків товщиною 2 мм вимірювали при рентгенівському опроміненні (анодна напруга 200 кВ, струм 1 мА). Залежність світлового виходу від величини x при збудженні рентгенівським випромінюванням представлена на вставці рис. 4.5. Спостерігається зростання світлового виходу для твердих розчинів з максимумом при $x = 0,5$. Величина світлового виходу для кристала з $x = 0,5$ в $\sim 1,5$ рази перевищує таку для $ZnWO_4$ і в $\sim 2,1$ рази для $MgWO_4$. Дані роботи [50] про відносний світловий вихід при опроміненні α -частинками для $MgWO_4$ і $ZnWO_4$ також представлені на малюнку, і вони знаходяться в добрій відповідності зі значеннями, отриманими нами. Враховуючи, що абсолютне значення світлового виходу $ZnWO_4$ при кімнатній

температурі ~ 21500 фот / МеВ [51], можна оцінити світловий вихід для $Zn_{0.5}Mg_{0.5}WO_4 \sim 32000$ фот / МеВ.

Отримані результати показують, що збільшення світлового виходу в твердих розчинах є характерним не тільки для активованих рідкоземельними елементами сполук, але і для сполук з світінням власного АЛЕ. Збільшення світлового виходу, яке було виявлено раніше для активованих систем, пояснювали зменшенням відстані між термалізованими електронами і дірками. Цю гіпотезу можна перевірити за допомогою чисельного моделювання, в якому в якості параметра використана довжина термалізації. Імовірність гемінальної рекомбінації e-h пари $p(\hbar\omega)$ можна розрахувати з використанням моделі Онзагера [50, 51]:

$$p(\hbar\omega) = \int_0^{\infty} f(r, l_{eh}(\hbar\omega)) (1 - e^{-R_{Ons}/r}) dr$$

$$= 1 - \frac{3}{8\pi} \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{R_{Ons}^3}{l_{eh}^3(\hbar\omega)} G_{0.3}^{3.0} \left(\frac{3R_{Ons}^2}{8l_{eh}^2(\hbar\omega)} \left| -\frac{3}{2}, -1, 0 \right. \right), \quad (4.1)$$

где $G_{pq}^{mn} \left(z \left| \begin{matrix} a_1, \dots, a_p \\ b_1, \dots, b_q \end{matrix} \right. \right)$ – это G-функція Мейера;

$R_{Ons} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{st}k_B T}$ – радіус Онзагера;

$l_{eh}(\hbar\omega) = \sqrt{l_e^2(E_e) + l_h^2(E_h)}$ – це середня відстань між електроном і діркою після термалізації;

$f(r, l_{eh}(\hbar\omega)) = \frac{3\sqrt{6}r^2}{\sqrt{\pi}l_{eh}^3(\hbar\omega)} \exp\left(-\frac{3r^2}{2l_{eh}^2(\hbar\omega)}\right)$ є розподіл Гауса відстаней r після термалізації.

Довжина термалізації для електрона $l_e(E_e)$ (і дірки $l_h(E_h)$) може бути оцінена для параболічного закону дисперсії енергії електрона і одиночного LO фонона як:

$$l_e^2(E_e) \approx \frac{8}{9} a_B^2 \left(\frac{\tilde{\epsilon}}{m_e^*/m_0} \right)^2 \tanh\left(\frac{\hbar\Omega_{LO}}{2k_B T}\right) \left(\frac{E_e}{\hbar\Omega_{LO}} \right)^3 / \ln\left(\frac{4E_e}{\hbar\Omega_{LO}}\right), \quad (4.2)$$

де a_B – радіус Бора;

m_0 – маса вільного електрона;

m_e^* – ефективна маса електронів;

$\tilde{\epsilon} = (n^{-2} - \epsilon_{st}^{-1})^{-1}$ – ґраткова частина ефективної діелектричної проникності (ϵ_{st} - статична діелектрична проникність, n - показник заломлення);

$\hbar\Omega_{LO}$ – енергія оптичних фононів.

Функції $p(\hbar\omega)$ для $ZnWO_4$ і $MgWO_4$ були розраховані з використанням необхідних параметрів, які представлені в табл. 4.4. Розподіл надлишкової енергії фотонів ($\hbar\omega - E_g$) між кінетичними енергіями електрона і дірки обернено пропорційно їх ефективним масам.

Таблиця 4.4 – Властивості $ZnWO_4$ і $MgWO_4$, використовувані для математичного моделювання.

Розрахункові параметри	$ZnWO_4$	$MgWO_4$
m_e^*/m_0 [36]	1.59	2.84
m_h^*/m_0 [36]	2.54	6.25
ϵ_{st} [37]	16.1	18.0
n [33,38]	2.1	2.03
$\hbar\Omega_{LO}$, eV [39]	0.1	0.1

Результати розрахунку представлені на рис. 4.6а. $MgWO_4$ характеризується більш високою ймовірністю рекомбінації гемінальних e-h в порівнянні з $ZnWO_4$. Різниця пов'язана зі зменшенням довжини термалізації в $MgWO_4$ внаслідок більших значень ефективних мас електронів і дірок.

Як було показано в разі $ZnWO_4$, спектри збудження світіння АЛЕ несуть інформацію про ймовірність екситонного створення гемінальних e-h пар, яку можна порівняти з розрахованою величиною $p(\hbar\omega)$ [49]. Стохастична рекомбінація електронно - діркових пар має малу ймовірність, бо e-h пари, які перебувають за межами сфери Онзагера, можуть бути захоплені домішками,

наявними в кожному з досліджуваних зразків (табл. 1). Ці домішки виступають як випромінювальні (наприклад, домішка Mo) або безвипромінювальні канали релаксації, які конкурують з АЛЕ. Тому ми припускаємо, що в досліджуваних зразках спектри збудження висвічування АЛЕ в основному визначаються рекомбінацією гемінальних e-h пар і можуть бути змодельовані в області енергій від енергії забороненої зони E_g і до енергії порога множення електронних збуджень (11 – 12 eV). Спектри збудження висвічування АЛЕ представлені на рис.4.7 для $ZnWO_4$, $MgWO_4$ і для твердого розчину $Zn_{0.8}Mg_{0.2}WO_4$. Спектри нормовані на інтенсивність першого піку збудження, який пов'язаний безпосередньо з утворенням АЛЕ. В області 4 – 11 eV інтенсивність в спектрі збудження вище для $MgWO_4$ в порівнянні з $ZnWO_4$ (див. рис. 4.7, вставка). Цей результат відповідає змодельованій величиною $p_{(h\nu)}$ (рис. 4.6) для даних кристалів, демонструючи застосовність моделювання для аналізу спектрів збудження. Ефективність передачі енергії центрам висвічування в цьому випадку в основному визначається імовірністю утворення екситонів з гемінальної e-h пари.

Більш високий світловий вихід $ZnWO_4$ в порівнянні з $MgWO_4$ при збудженні рентгенівським випромінюванням вимагає додаткового пояснення. Експериментальні дані (рис. 4.7) і чисельне моделювання (рис. 4.6a) демонструють більш високу ймовірність рекомбінації гемінальних електронно - діркових пар для $MgWO_4$. Тому більш високий світловий вихід можна очікувати для $MgWO_4$ при збудженні високими енергіями. Одне з можливих пояснень цього протиріччя може бути пов'язано з відмінностями в зонній структурі між $ZnWO_4$ і $MgWO_4$. Енергія забороненої зони E_g для $MgWO_4$ вище, ніж у $ZnWO_4$ на 0,4 eV [48]. Різниця ширини заборонених зон проявляється в спектрах збудження як зміщення низькоенергетичного порога до ~ 4 eV і порогу множення електронних збуджень 11 – 12 eV, до більш високих енергій із заміною катіона Zn катіоном Mg (рис. 4.7). Це означає, що середня енергія створення однієї електронно-діркової пари вище для $MgWO_4$ в порівнянні з $ZnWO_4$. Ще однією особливістю структури енергетичних зон є наявність 3d-станів Zn в нижній частині валентної зони $ZnWO_4$ [48, 49], в результаті чого відбувається збільшення щільності станів на дні валентної зони.

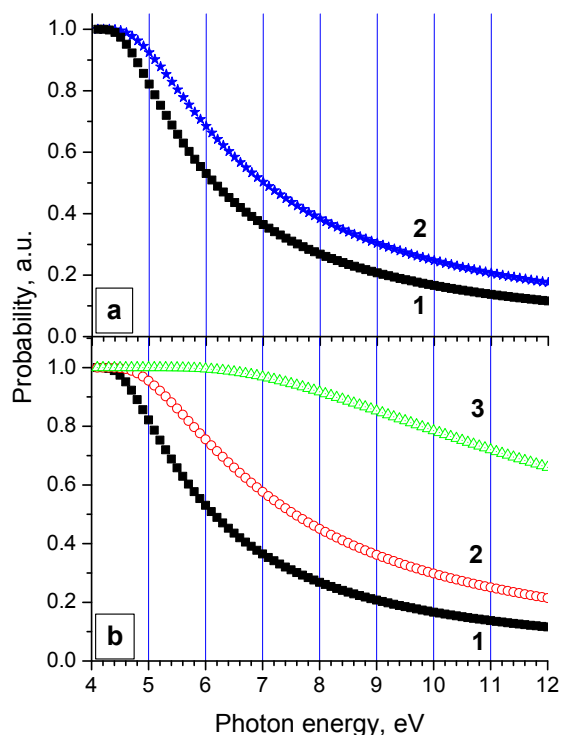


Рисунок 4.6 – а) вірогідність створення екситонів з гемінальної пари, розраховано для ZnWO_4 (крива 1) і MgWO_4 (крива 2); б) вірогідність створення екситонів, розраховане по довжині термалізації для ZnWO_4 (крива 1) і для довжини термалізації зменшеною в 2 рази (крива 2) і в 10 разів (крива 3).

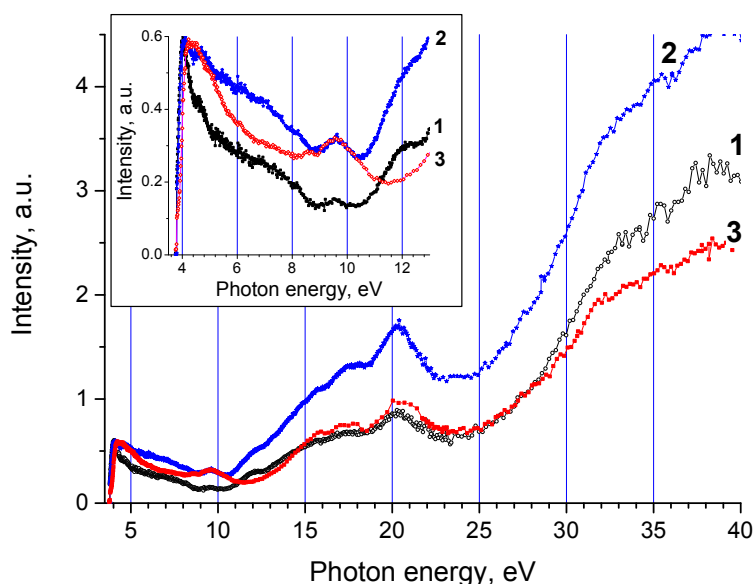


Рисунок 4.7 – Спектри збудження люмінесценції кристалів $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{WO}_4$ для $x = 1$ (крива 1), 0,8 (2) і 0 (3) виміряні за допомогою синхротронного випромінювання в смузі $\lambda_{\text{em}} = 500$ нм. На вставці - область енергій від краю фундаментального поглинання і до області фотонного множення.

Навпаки, стани катіона Mg не беруть участь у формування валентної зони MgWO_4 . Наявність 3d-станів Zn в нижній частині валентної зони змінить розподіл енергії вторинних електронів і дірок в межах енергетичних зон після непружного розсіяння електронів високої енергії. Це перерозподілить кінетичну енергію вторинних електронів і дірок з утворенням електронів з меншою кінетичною енергією і дірок з більшою кінетичною енергією в ZnWO_4 в порівнянні з MgWO_4 . Враховуючи високу рухливість електронів в порівнянні з дірками, ми очікуємо зниження середньої відстані між термалізованими електронами і дірками в ZnWO_4 при збудженні високими енергіями. Експериментальні дані для високих енергій збудження ВУФ ($E_{\text{ex}} > 27\text{eV}$) також роблять очевидними це припущення. Спектр збудження MgWO_4 має меншу інтенсивність порівняно з ZnWO_4 (рис.4. 7) у цій області енергій. Це припущення може пояснити низький світловий вихід MgWO_4 при рентгенівському збудженні (рис. 4.5, вставка).

Рис. 4.7 показує, що інтенсивність в спектрі збудження $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{WO}_4$ вище, ніж у ZnWO_4 і MgWO_4 . Цей результат передбачає більш високу ефективність створення екситона з гемінальної електронно-діркової пари в твердому розчині в порівнянні з вихідними сполуками. Згідно представленої моделі така поведінка може бути викликана зменшенням довжини термалізації в твердих розчинах. Ми змоделювали модифікацію $p(\hbar\omega)$ для випадку зменшення довжини термалізації. Криві $p(\hbar\omega)$, розраховані для випадку довжини термалізації l_{eh} для ZnWO_4 , а також для $l_{eh}/2$ і $l_{eh}/102$, представлені на рис. 4.6б. Це моделювання показує, що зменшення довжини термалізації призводить до зростання ймовірності рекомбінації. Ми спостерігаємо це поведінка для розчинів з $x = 0,8$. Це означає, що для розчинів з $0 < x < 1$ довжина термалізації коротше, ніж для обох ZnWO_4 і MgWO_4 . В області вище порога множення електронних збуджень розсіювання гарячих електронів і дірок призводить до утворення додаткової низькоенергетичної електронно-діркової пари, довжина термалізації якої буде також менше в твердих розчинах. Це зменшення довжини термалізації в $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{WO}_4$ призводить до підвищення інтенсивності в його спектрі збудження в порівнянні з вихідними матеріалами в високоенергетичної ВУФ області і,

нарешті, призводить до підвищення світлового виходу для рентгенівського випромінювання.

Були виміряні спектри збудження в УФ-області для повного набору досліджуваних зразків (рис. 4.8). Поступове збільшення ймовірності рекомбінації екситонів проявляється в спектрах збудження зі зменшенням x від 1 до 0,5 (рис. 4.8 а). Протилежна тенденція спостерігається, коли x зменшується від 0,5 до 0 (на рис. 4.8 б). Представлені дані також показують модифікацію довжини термалізації в $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ з найменшим значенням при $x = 0,5$. Цей результат корелює з максимальним значенням світлового виходу, яке спостерігається для зразка з $x = 0,5$. Причини зниження довжини термалізації в твердих розчинах вимагають додаткового вивчення. Точний розрахунок $p(\hbar\omega)$ для твердих розчинів неможливий, оскільки не всі параметри відомі. Можна припустити, що цей ефект обумовлений більш високими значеннями ефективних мас електронів і дірок у твердих розчинах в порівнянні з $ZnWO_4$ і $MgWO_4$.

Нажаль, розрахунки зонної структури для цих твердих розчинів недоступні на даний час. Також, ще однією причиною зниження середньої відстані між термалізованими електронами і дірками може бути нерівномірний розподіл компонентів твердого розчину, що призводить до просторової флуктуації в нижній частині зони провідності і верхньої частини валентної зони (різниця ширини заборонених зон в $ZnWO_4$ і $MgWO_4$ становить близько 0,4 еВ). Локальні провали з'являються на дні зони провідності і у верхній частині валентної зони. Ці просторові флуктуації зон не є суттєвими для носіїв заряду з кінетичних енергій вище, ніж 0,4 еВ, а для більш низьких енергій флуктуації будуть обмежувати дифузю термалізованих електронів і дірок. Амплітуда таких коливань повинна бути найвищою для рівної концентрації Zn і Mg в твердому розчині ($x = 0,5$). Це призведе до зменшення відстані між гемінальними електронами і дірками і, таким чином, ймовірність утворення екситонів зросте. Ці попередні міркування повинні бути підтвержені подальшим розвитком моделі рекомбінації гемінальних пар з урахуванням просторових флуктуацій розподілу компонентів.

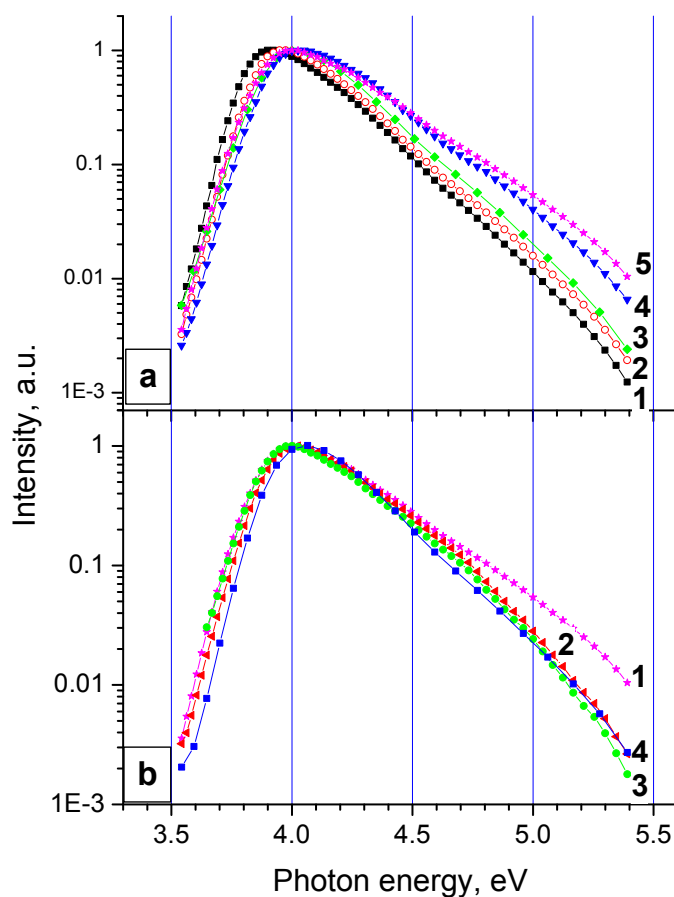


Рисунок 4.8 –а) Спектри збудження люмінесценції $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ для $x = 1$ (крива 1), 0,8 (2), 0,7 (3), 0,6 (4) 0,5 (5), в смузї $\lambda_{em} = 500$ нм; б) спектри збудження люмінесценції $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ для $x = 0,5$ (крива 1), 0,4 (2), 0,3 (3), 0 (4), $\lambda_{em} = 500$ нм.

Залежність світлового виходу твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ від складу має максимум при $x = 0,5$. Показано, що відстань між термалізованими електронами і дірками має мінімум при тому ж значенні x . Це підвищує ймовірність рекомбінації гемінальних електронно-діркових пар і проявляється в спостережуваному підвищенні світлового виходу. Представлені результати дозволяють розглядати $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ як новий і перспективний сцинтиляційний матеріал.

4.3.2 Дослідження структурної досконалості змішаних кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Рентгенофазовий аналіз (РФА) шихти та монокристалів проводився на дифрактометрі типу ДРОН – 3М в наступному режимі: випромінювання – $Cu K_{\alpha}$, висока напруга – 35 еВ, анодний струм – 20 мА, щілини – $2 \times 8 \times 12 \times 0,25$ мм, Ni – фільтр діапазон 1×10 л/с, постійна часу 2,5 с, швидкість руху детектора 1 град/сек, швидкість діаграмної стрічки 300 мм/година.

Ідентифікація порошкових рентгенограм проводилася на базі картотеки Міжнародного центру Дифракційних даних (JCPDS-ICDD).

Дослідження показали, що введення Mg^{2+} в кристалічну комірку $ZnWO_4$ (в межах від 0,05 мол. % до 0,95 мол. %) не призводить до зміни її типу і спостерігається безперервний ряд твердих розчинів заміщення. Також, отриманий монокристал $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, при $0,05 < x < 0,95$ має кристалічну структуру типу «вольфраміту» (рис. 4.9).

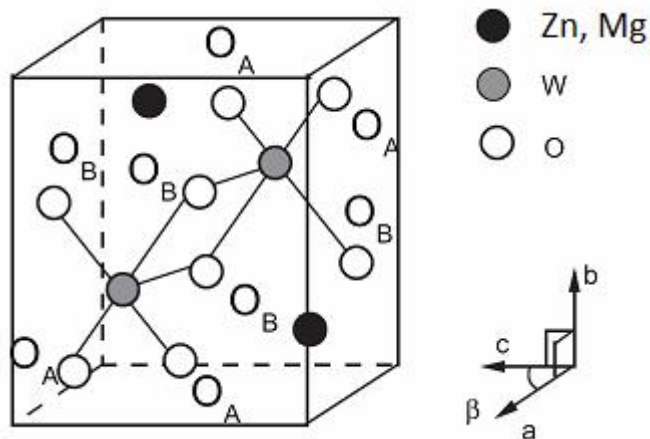


Рисунок 4.9 – Кристалічна структура кристалу $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Дослідження рентгенівських порошкових дифрактограм проводилося з використанням дифрактометра Брегга-Брентано Siemens D500. Параметри елементарної комірки уточнювали за допомогою методу Рітвельда (FullProf програми [49]). Параметри кристалічної ґратки $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ приведені в таблиці 4.5. Об'єм елементарної комірки лінійно зростає від $MgWO_4$ до $ZnWO_4$, що

опосередковано підтверджує існування безперервного ряду твердих розчинів заміщення.

Таблиця 4.5 – Параметри кристалічної ґратки $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

X	a	b	c	beta	V
ZWO	4.69264(16)	5.71546(15)	4.92691(19)	90.627(3)	132.135(8)
ZMWO x=0,95	4.69131(16)	5.71311(15)	4.92480(18)	90.614(2)	131.987(7)
ZMWO x=0,9	4.69059(15)	5.70975(15)	4.92490(17)	90.621(2)	131.891(7)
ZMWO x=0,8	4.69078(15)	5.70694(15)	4.92606(17)	90.622(2)	131.863(7)
ZMWO x=0,7	4.69128(14)	5.70116(13)	4.92698(15)	90.643(2)	131.767(6)
ZMWO x=0,6	4.68942(13)	5.69338(12)	4.92630(13)	90.643(2)	131.518(6)
ZMWO x=0,5	4.68998(9)	5.69213(9)	4.92767(9)	90.6441(12)	131.541(4)
MWO	4.69002(9)	5.67405(7)	4.92930(10)	90.7104(14)	131.165(4)

Щільність дислокацій досліджувалась методом хімічного травлення. Було досліджено кристали ряду твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$, і кристали $ZnWO_4$. Для виявлення дислокацій на поверхні кристалів $ZnWO_4$ в площині (010) попередньо проводили хімічну поліровку поверхні наступним чином: витримували зразок у розчині $HCl:H_3PO_4$ (1:2) протягом 10 хвилин. При дослідженні щільності дислокацій кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ травленню підлягали свіжі сколи кристалів без будь-якої попередньої підготовки.

Після поліровки зразки $ZnWO_4$ піддавали дії селективного травителя 4 М розчина КОН на протязі 20 хвилин при температурі 70 °С. При утворенні на протравленій поверхні тонкої білої плівки її обробляли струменем крижаної оцтової кислоти. Результат спостерігали в оптичний мікроскоп з наближенням 7 х 10 (рис. 4.10).

Для кристалів твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ розчин КОН проявив себе слабо – знадобилось багато часу для досягнення результату, тому травлення поверхні проводилося 4М розчином NaOH. На відміну від КОН, в якому зразки кип'ятилися протягом 40 хвилин, киплячий розчин NaOH надав потрібний результат за 25 хвилин. Після травлення зразки твердих розчинів промивали струменем дистильованої води.

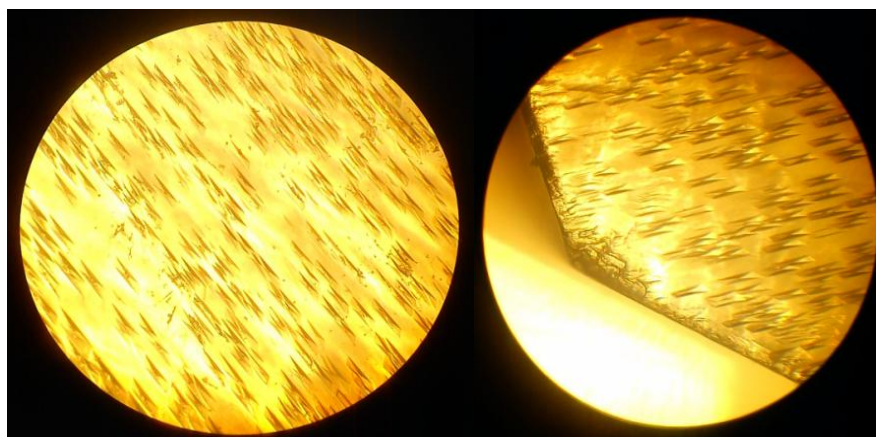


Рисунок 4.10 – Ямки хімічного травлення кристалу $ZnWO_4$ після 20-хвилинної дії КОН. 70-кратне наближення

Окрім тетраедричних ямок дислокацій на протравленій поверхні кристалів $ZnWO_4$ спостерігались також поява дендритів та сліди площин ковзання.

При витримці кристалу $ZnWO_4$ в КОН більше 20 – 25 хвилин спостерігали розвиток дендритів із ямок травлення (рис. 4.11). Подібні ефекти спостерігались авторами у роботі [50 – 53], які стверджували, що подібні дендрити розвивалися із мікрозародків, які утворювалися при переохолодженні розплаву.

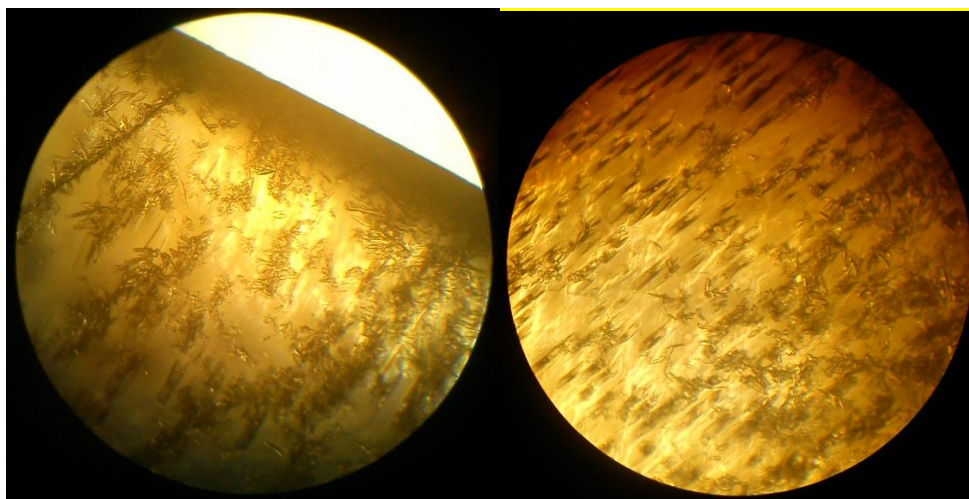


Рисунок 4.11 – Дендрити у перетравленому $ZnWO_4$ у площині (010).

Слід зазначити, що у кристалах ряду твердих розчинів, які травилися при аналогічних умовах, появи дендритів не спостерігається.

Площі ковзання розповсюджуються паралельно напрямку росту кристалу [010] та перерізаються досліджувану поверхню (010) у напрямку, паралельному [001]. Сліди площин ковзання спостерігалися як в кристалах $ZnWO_4$ так і в кристалах $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ й показані на рис. 4.12.

Дослідження динаміки травлення, при фіксуванні стану поверхні кожні 5 хвилин, показало, що для кристалів $ZnWO_4$ ямки травлення з кожним разом набували все більшого розміру, як показано на рис. 4.13. Для кристалів ряду твердих розчинів кінетика травлення подібна до кінетики $ZnWO_4$, але більш інерційна – ямки починають проявлятися в середньому на 10 хвилин пізніше.

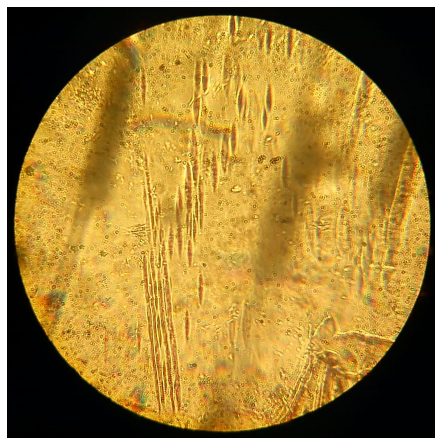
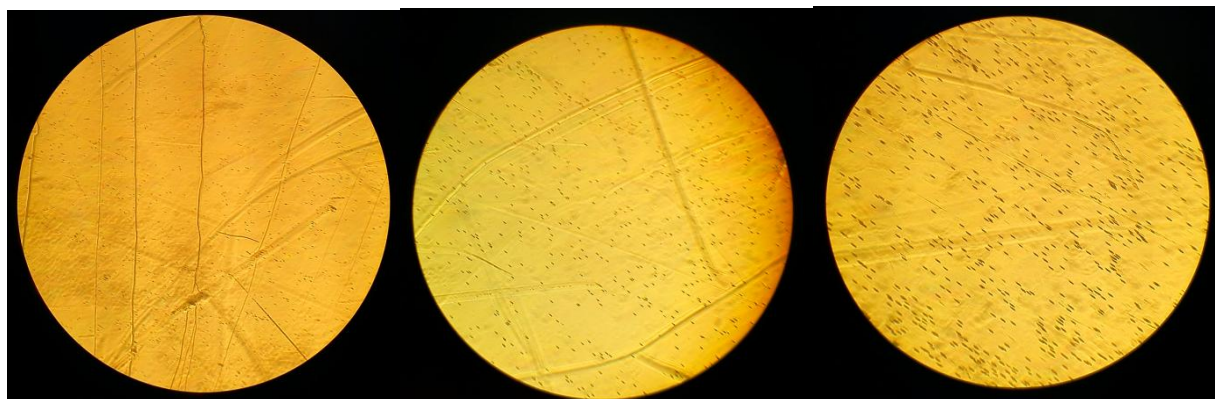


Рисунок 4.12 – Лінії ковзання на протравленій поверхні (010) кристалу





а)

б)

в)

Рисунок 4.13 – Площина (010) після травлення в киплячій КОН. а) – 10 хвилин, б) – 15 хвилин, в) – 20 хвилин. Зближення $\times 200$

Щільність дислокацій у кристалі ZnWO_4 на площині (001) має значення $\sim 2 \times 10^4$ ямок/ cm^2 (рис. 4.14). Ямки травлення в цій площині відносяться до класу симетрії, відмінного від просторової групи ямок на площині (010).

Ямки травлення в площині (010) кристалів ZnWO_4 мають симетрію другого порядку, що відповідає просторовій групі $P2/c$. Щільність дислокацій складала $10^3 - 10^4$ та зростала у напрямку від центра до периферії площини сколу, як показано на рис. 4.15.

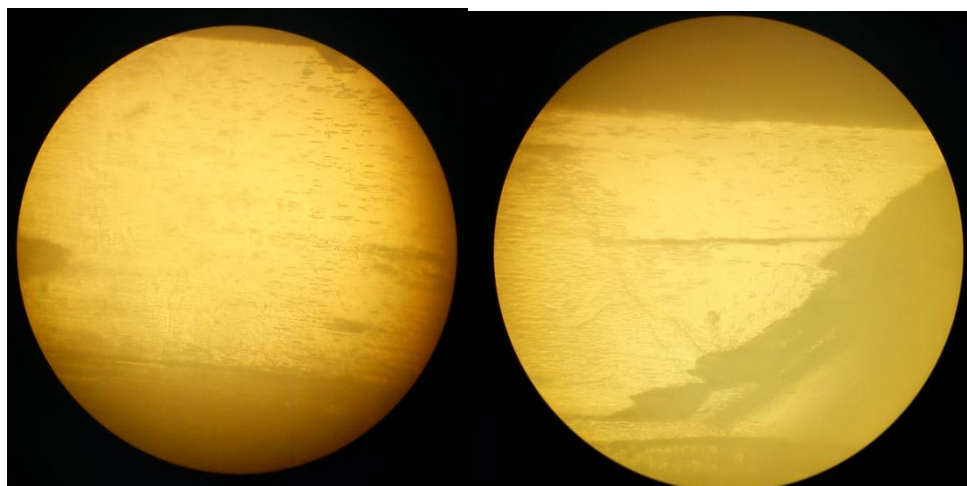


Рис. 4.14 – Площина (001) кристалу ZnWO_4 протравлена протягом 25 хв. у киплячому розчині КОН. Збільшення $\times 200$

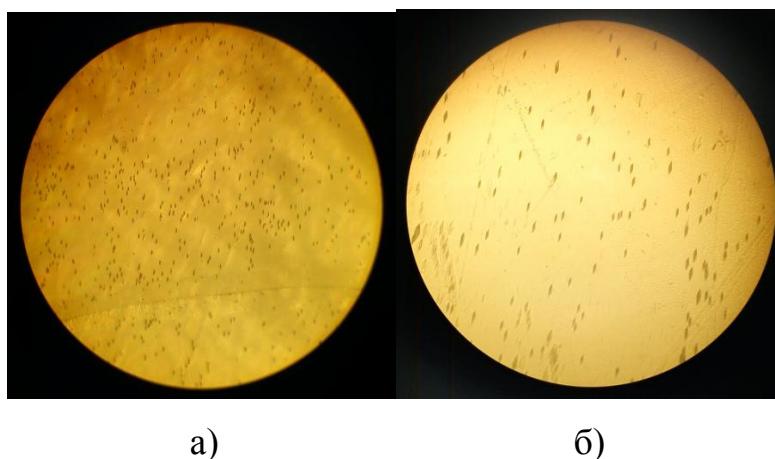


Рисунок 4.15 – Площина (010) кристалу $ZnWO_4$ після 25 хв. обробки в киплячому розчині KOH . Зближення $\times 200$.

Травлення поверхні сколу кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ по площині (010) показало наступні результати: було отримано ямки травлення нерівномірно розташовані по поверхні відколу, щільність яких зростала ближче до центру кристала, наприклад рис. 4.16, і склала $7 \times 10^3 - 2 \times 10^5$ ямок / cm^2 .

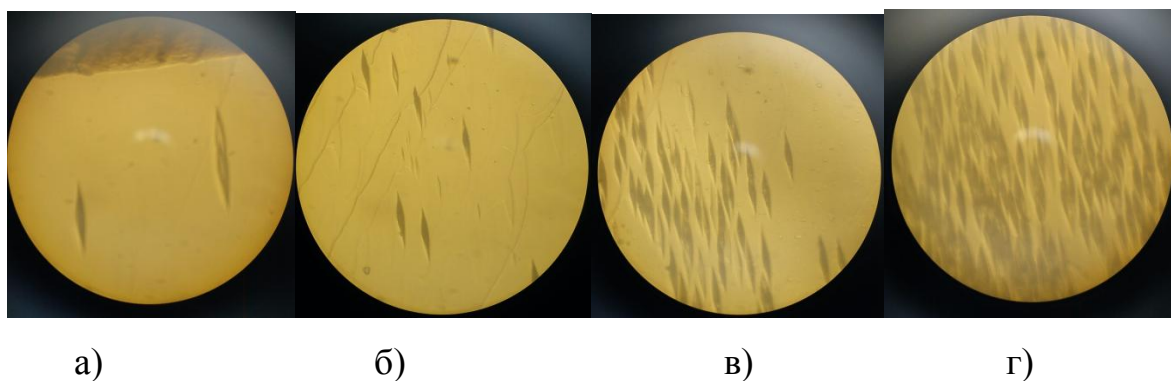


Рисунок 4.16 – Протравлена у киплячому розчині $NaOH$ протягом 25 хвилин площина (010) $Zn_{0,9}Mg_{0,1}WO_4$. Збільшення $\times 600$ а) крайова ділянка поверхні, б), в) – ближче до центру, г) – центр.

В результаті проведених експериментів можна сказати, що середнє значення щільності дислокацій між усіма дослідженими кристалами ряду $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ становить від 10^2 до 7×10^4 ямок/ cm^2 . Усі результати травлення наведено у табл. 6. Найменшу кількість дефектів виявлено у $Zn_{0,8}Mg_{0,2}WO_4$. У кристалах $ZnWO_4$

щільність дислокацій була більш високою на зовнішніх областях поверхні, ніж у центрі і варіюється від 10^3 до 10^4 . Щільність дислокацій змінюється радіально від центру до периферії в 10 – 100 раз. Слід зазначити, що при однакових умовах травлення розміри ямок дислокацій на різних зразках помітно відрізнялися і зменшувалися при збільшенні концентрації іонів цинку. Також необхідно відмітити, що із збільшенням вмісту магнію щільність дислокацій збільшується. Дендрити не спостерігалися в жодному з кристалів твердого розчину.

Таблиця 4.6 – Порівняльні характеристики щільності дислокацій змішаних кристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$

Досліджуваний кристал	Щільність дислокацій, ямок / cm^2	
	зовнішні ділянки	центр поверхні сколу
$Zn_{0,9}Mg_{0,1}WO_4$	$7 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$
$Zn_{0,8}Mg_{0,2}WO_4$	$2 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^4$
$Zn_{0,7}Mg_{0,3}WO_4$	$7 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$
$Zn_{0,6}Mg_{0,4}WO_4$	$3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
$Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$
$Zn_{0,4}Mg_{0,6}WO_4$	10^2	$3 \cdot 10^3$
$Zn_{0,3}Mg_{0,7}WO_4$	$\leq 6 \cdot 10^2$	
$ZnWO_4$	10^3	10^4

Після хімічного травлення отриманих монокристалів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ було проведено дослідження гомогенності їхньої структури та хімічного складу. Методом скануючої електронної мікроскопії встановлено, що всі монокристали мають стехіометричний состав вихідної шихти. Аналіз проводився по 4 контрольним точкам, як показано на рис. 17. Спектр 2 взято на поверхні повітряної бульбашки, спектри 1 та 4 – на бездефектній ділянці поверхні, та спектр 3 – біля ямки дислокації. У табл. 7 наведено кількісний хімічний склад, що відповідає кожній з досліджуваних точок.

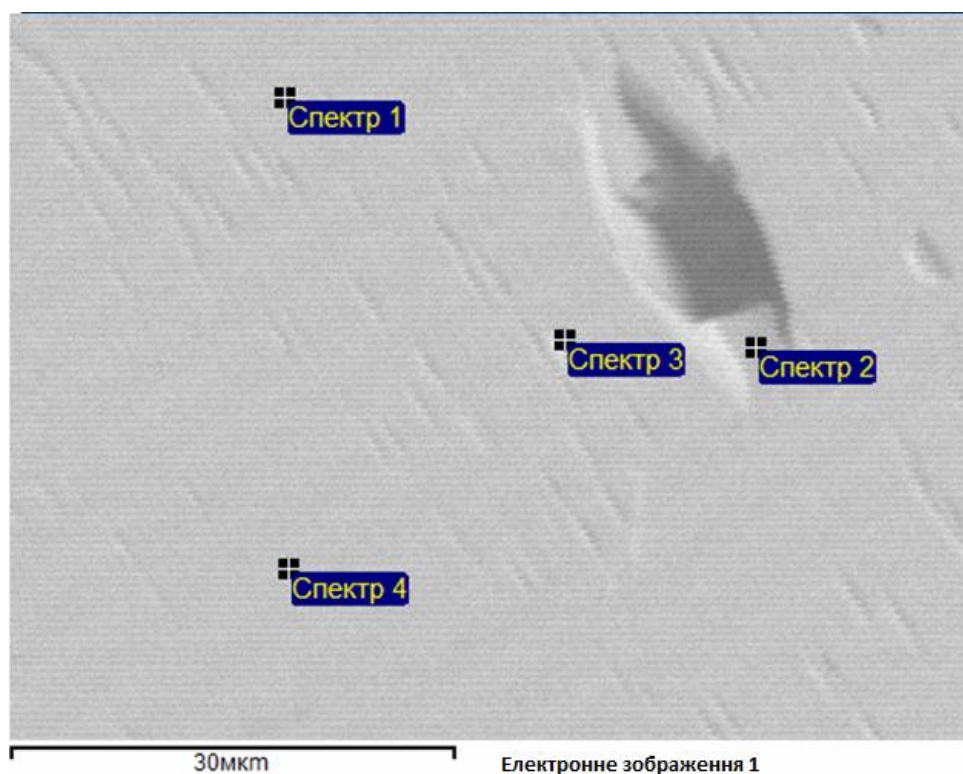


Рисунок 4.17 – SEM зображення досліджуваної поверхні кристалу $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$

Оскільки результати дослідження всіх зразків були ідентичні, в роботі наводиться лише один результат – $Zn_{0,5}Mg_{0,5}WO_4$.

По даним табл. 4.7 кількість магнію, цинку та вольфраму є однаковою в усіх досліджуваних точках і варіюється у межах похибки.

За допомогою рентгеноскануючої приставки за методом рентгеноспектрального аналізу показано, що поверхня дослідного кристалу має абсолютно монофазну та однорідну структуру у тому числі і на поверхні бульбашки рис. 4.18.

Таблиця 4.7 – Хімічний склад у досліджуваних точках

Досліджувані точки	Вміст елементів, мас. %				
	Mg	Zn	W	O	Всього
Спектр 1	4,85	10,06	62,99	22,10	100,00
Спектр 2	4,75	10,30	62,88	22,06	100,00
Спектр 3	4,51	9,00	64,48	22,01	100,00
Спектр 4	5,14	9,48	63,18	22,20	100,00
Середнє	4,81	9,71	63,38	22,09	100,00

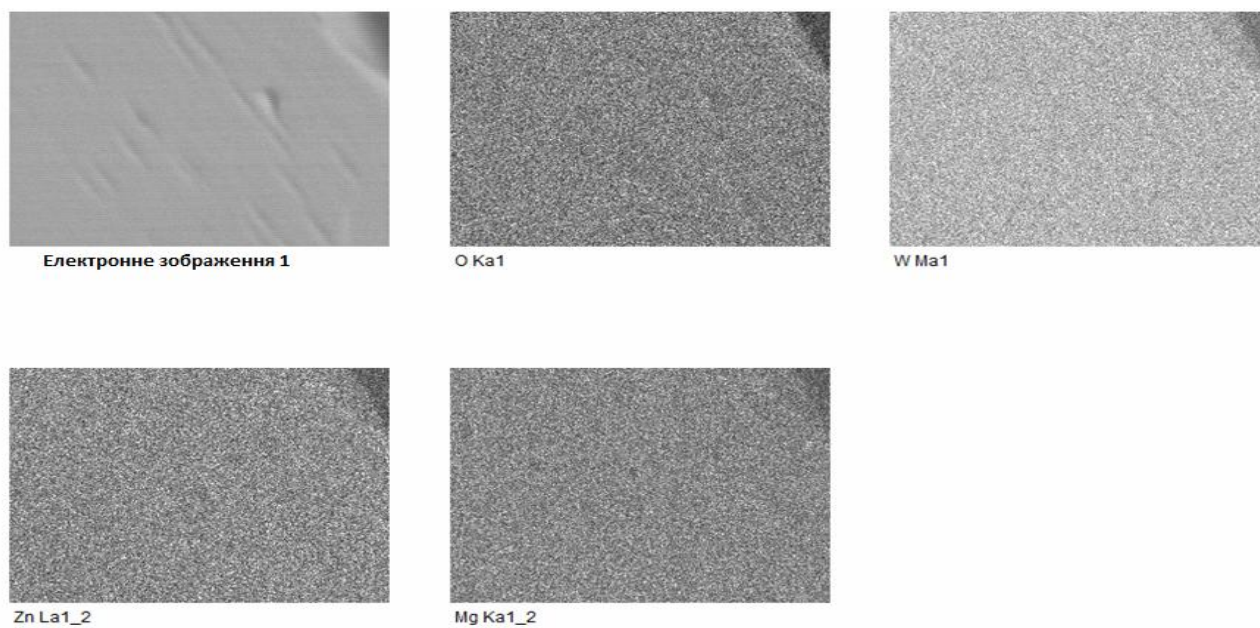


Рисунок 4.18 – Карти розподілення елементів (якісний фазовий склад)

За отриманими результатами РФА та скануючої електронної мікроскопії можна зробити висновок, що зразки кристалів твердих розчинів $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ мають гомогенний монофазний склад заданої стехіометрії.

У додатку Б приведена лабораторна методика № 95:2015 одержання шихти вольфрамата цинку.

5. ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ОТРИМАННЯ ТА ВИГОТОВЛЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ КОМПОЗИТНИХ СЦИНТИЛЯТОРІВ НА ОСНОВІ ZnSe, CdWO₄, ZnWO₄ ТА ІНШИХ

Композитні сцинтиляційні матеріали мають ряд суттєвих переваг в порівнянні з монокристалічними матеріалами:

- відсутність обмежень лінійних розмірів композитних панелей;
- висока однорідність сцинтиляційних параметрів завдяки високому рівню гомогенізації порошків подрібнених кристалів у процесі виготовлення сцинтиляційних панелей;
- можливість управління вихідними оптичними та сцинтиляційними параметрами композитних сцинтиляторів на стадії виготовлення;
- можливість варіювання в широкому діапазоні сцинтиляційних і оптичних характеристик композитних сцинтиляторів шляхом виготовлення багатокomпонентних систем (на основі 2-х і більше сцинтиляційних матеріалів);
- поліпшені механічні та конструкційні властивості, порівняно з монокристалічними аналогами.

Для створення детектора з максимальною чутливістю, високим динамічним діапазоном, стійкістю до зовнішніх впливів та необхідними кінетичними параметрами, компоненти детектора повинні задовольняти наступним вимогам:

- оптимальний для даного виду випромінювання ефективний атомний номер Z_{eff} матеріалу сцинтилятора;
- високий квантовий вихід люмінесценції сцинтилятора (> 50 тис. фотонів/MeV, розкид світлового виходу $< 3\%$);
- спектр власного випромінювання сцинтилятора близький до форми спектральної чутливості фотодіода (пік люмінесценції вище 550 нм);
- малий коефіцієнт оптичного поглинання сцинтилятора;
- низький рівень післясвітіння ($< 0,02\%$ через 3 мс і $< 0,002\%$ через 300 мс);
- низька температурна залежність інтенсивності люмінесценції (коливання світлового виходу в температурному діапазоні 20 – 40 град $\pm 0,1\%$ /град);
- висока радіаційна стійкість сцинтилятора і ФД (девіація не більше, ніж 0,3

% в день і не більше, ніж 1 % в місяць при робочому завантаженні сканеру);

- задовільні кінетичні характеристики сцинтилятора і ФД.

5.1 Отримання дослідних зразків халькогенідних та оксидних композитних сцинтиляторів

Для відпрацювання методики виготовлення сцинтиляційних панелей з оптимальними функціональними параметрами нами була визначена залежність світлового виходу елемента від розміру частинок сцинтилятора ZnSe і товщини панелі (рис.5.1 та рис.5.2).

Залежність світлового виходу ZnSe від дисперсності частинок визначається ступенем поглинання частинками рентгенівського випромінювання. Чим крупніше частинка, тим більший відсоток рентгенівського випромінювання буде поглинений, отже, інтенсивність люмінесценції зростає при збільшенні розміру частинок. Згідно рис. 5.1 найбільшу інтенсивність люмінесценції мають частинки з дисперсністю 200-600 мкм. Якщо рухатися в бік зменшення розміру частинок, то інтенсивність люмінесценції падає, причому при досягненні певного розміру (близько 30 мкм), люмінесценція стає досить низькою. Це пов'язано з довжиною пробігу електрону в даному матеріалі, і якщо вона стає більше розміру частинок, то лише незначна частина рентгенівського випромінювання поглинається в матеріалі й індукує люмінесценцію. До ослаблення люмінесценції при зменшенні розміру частинок призводять також дисипативні властивості середовища композитного сцинтилятора (розсіяння і перепоглинання квантів люмінесценції).

Оптимальна товщина зразків сцинтиляційних панелей для досягнення максимального рівня квантового виходу при дисперсності частинок 40-120 мкм становить 1 – 1,5 мм, для 120 – 200 мкм – 1,3 – 1,8 мм і 200 – 600 мкм – 1,5 – 2 мм. При товщині панелі більше оптимальної рентгенівське випромінювання поглинається у верхньому шарі зразка і його інтенсивність в нижніх шарах зразка недостатня для досягнення максимального рівня люмінесценції, а кванти люмінесценції з верхніх шарів не досягають фотоприймача і виділяються у вигляді теплової енергії.

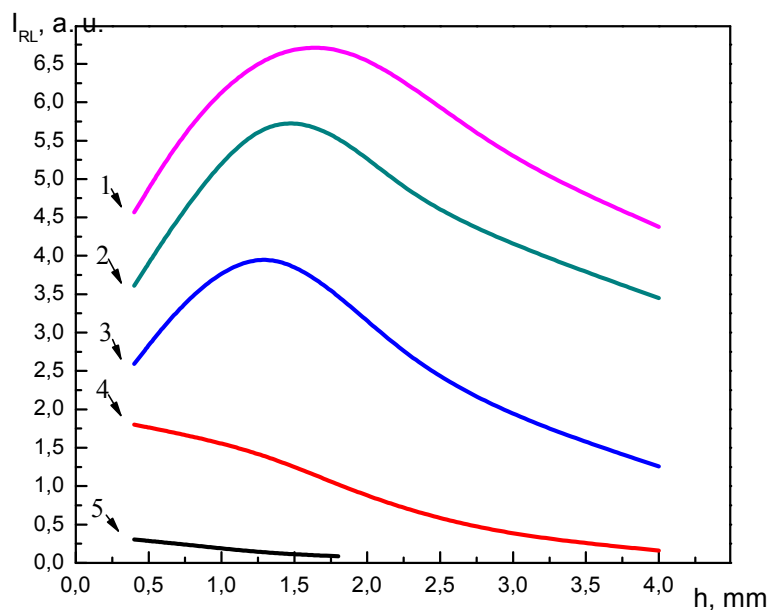


Рисунок 5.1 – Залежність рівня світлового виходу сцинтиляційних панелей на основі ZnSe від розміру частинок полікристалічного порошку і товщини зразка. Крива 1 відповідає зразку панелі з дисперсністю частинок 200-600 мкм, крива 2 – 120 – 200 мкм, крива 3 – 40 – 120 мкм, крива 4 – 25 – 40 мкм і крива 5 – 1 – 25 мкм.

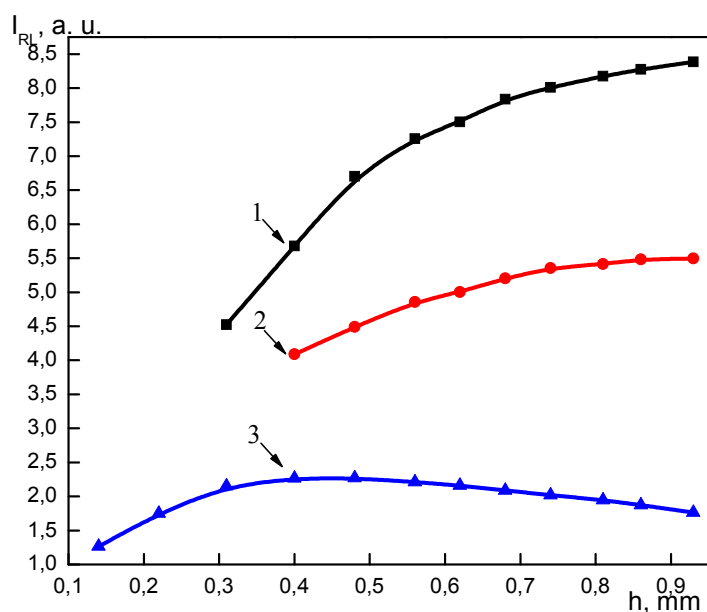


Рисунок 5.2 – Залежність рівня світлового виходу сцинтиляційних панелей на основі ZnSe від розміру частинок полікристалічного порошку і товщини зразка. Крива 1 відповідає зразку панелі з дисперсністю частинок 120 – 200 мкм, крива 2 – 40 – 120 мкм, крива 3 – 25 – 40 мкм.

При товщині панелі менше оптимальної – кількість сцинтиляційного матеріалу в зразку недостатня для отримання максимального рівня люмінесценції. Для зразків панелей більш дрібної фракції оптимальна товщина екрану зменшується (рис.5.2) і становить 0,3 – 0,6 мм для частинок розміром 25 – 40 мкм.

Сцинтиляційні панелі, що були виготовлені з найбільш крупної фракції порошку селеніду цинку (200 – 600 мкм) за рівнем світлового виходу наближаються до кристалічного зразку (до 95 % від світлового виходу кристалу). При зменшенні розміру частинок світловий вихід падає, згідно з наведеними раніше роз'ясненнями, і для частинок з дисперсністю 120 – 200 мкм становить близько 80 %, для частинок 40 – 120 мкм – до 55 % і 25 – 40 мкм – до 30 %. Частинки найменшої дисперсності не мають практичного інтересу через вкрай низьке значення світлового виходу – до 10 %. Порівняння світлового виходу проводиться з кристалічними зразками тих же типорозмірів, як і сцинтиляційні панелі.

5.2 Визначення можливості синтезу оксидного керамічного сцинтилятора, близького за параметрами до оксисульфїду гадолінію

У більшості класичних сцинтиляційних матеріалів і люмінофорів набір сцинтиляційних властивостей досить обмежений і не задовольняє всім вимогам, пропонованим до сучасних детектуючим системам. Це пов'язано як з методикою одержання порошкоподібних люмінофорів і способами виготовлення на їх основі сцинтиляційних панелей або керамік, так і з характеристиками самих матеріалів. Вирішити дану проблему можна шляхом застосування сучасних сцинтиляційних матеріалів, що володіють параметрами, які можуть задовольнити вимоги, до детекторів сучасної інтроскопічних апаратурі. Досить перспективним сцинтилятором для застосування у КТ є гадоліній алюмогаллієвій гранат, активований церієм, $(\text{Gd}_3(\text{Al}_{(1-x)}\text{Ga}_x) 5\text{O}_{12}:\text{Ce}, x = 0.48, 0.54, 0.6)$. Його кристали

демонструють досить високий рівень світлового виходу і задовільні значення енергетичного розрізнення при гама-збудженні відносно відомих оксидних сцинтиляційних кристалів. Через високу температуру плавлення (близько 1900 °С) кристали GAGG:Ce вирощують з розплаву методом Чохральського у іридієвих тиглях.

Для приготування шихти GAAG:Ce оксиди Gd_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , CeO_2 чистотою 4N змішували в композиції $Gd_{2,7}Ce_{0,3}Al_{2,5}Ga_{2,5}O_{13}$. Суміш оксидів прожарювали в атмосфері Ar при температурі 1500 °С для отримання фази граната. Кристали GAGG:Ce вирощували методом Чохральського з синтезованої шихти. Вирощування проводили в печі індукційного нагріву «Оксид» в атмосфері аргону, в іридієвому тиглі діаметром 60 мм і висотою 60 мм. В якості затравки використовували кристал LuAG:Ce з орієнтацією (100). Швидкості обертання і витягування кристала становили 15 об/хв і 1 мм/год відповідно. Зовнішній вид вирощеного кристалу приведено на рис. 5.3.

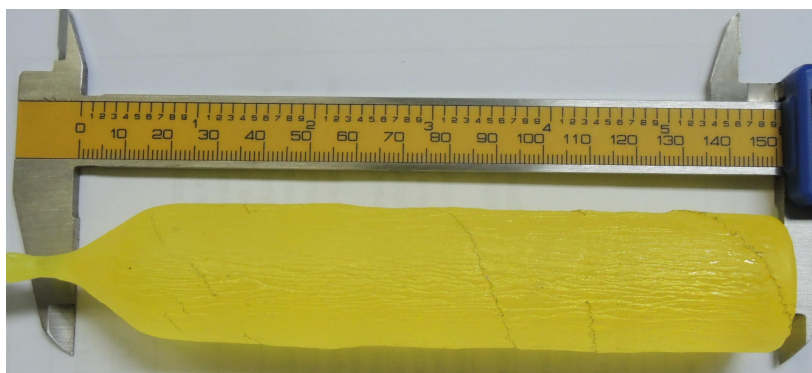


Рисунок 5.3 – Фотографія вирощеного кристалу $Gd_{2,7}Ce_{0,3}Al_{2,5}Ga_{2,5}O_{13}$

Нами були проведені порівняльні випробування композитних сцинтиляторів, виготовлених з поршків кристалічного і керамічного матеріалів. Результати вимірювань інтенсивності радіюлюмінесценції композитних сцинтиляторів товщиною 1 мм приведено на рис. 5.4.

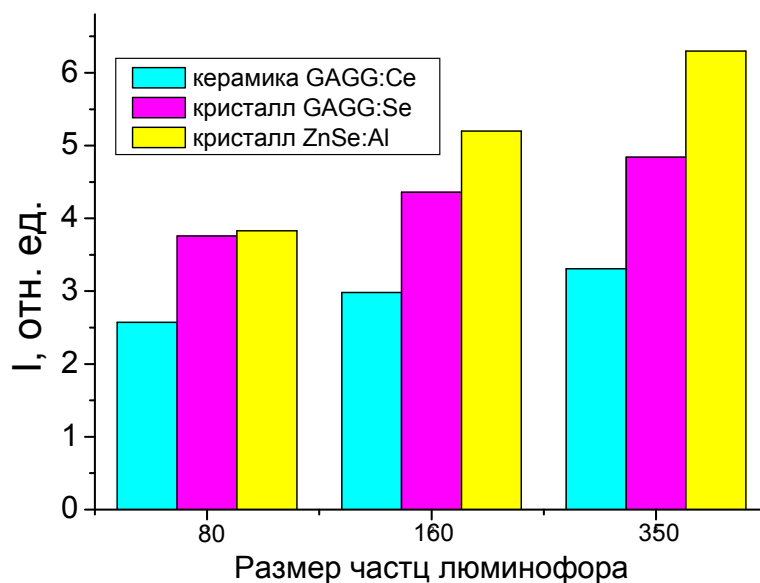


Рисунок 5.4 – Інтенсивності радіолюмінесценції композитних сцинтиляторів на основі кераміки та подрібнених крокристалів $Gd_{2,7}Ce_{0,3}Al_{2,5}Ga_{2,5}O_{13}$ у порівнянні з халькогенідним сцинтилятором

З рисунку видно, що зразки, виготовлені з керамічного матеріалу мають відносно кристалів гранату на 30 % і ZnSe(Al) на 50 % нижчий світловий вихід, однак вони мають малий час висвічення і цілком можуть знайти застосування у КТ.

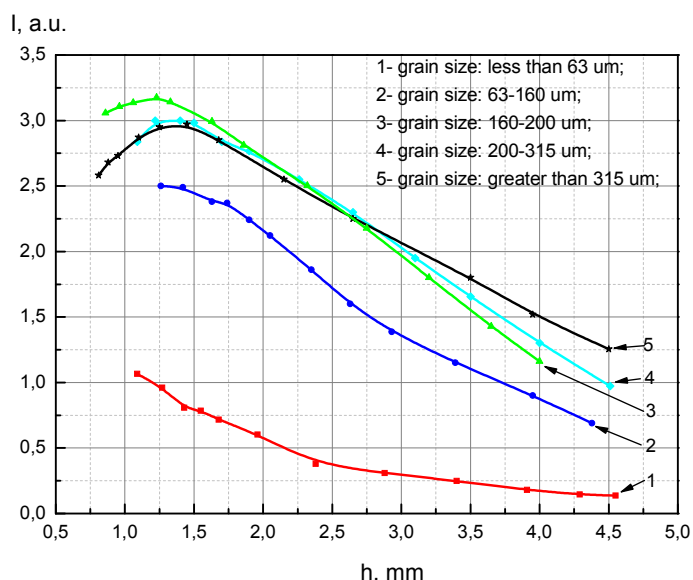


Рисунок 5.5 – Залежність світлового виходу від розміру часток гранатового сцинтилятора та товщини композиту. (Напруга на рентгенівській трубці – 140 кВ, струм – 79 мкА)

Нами досліджено залежність інтенсивності радіолюмінесценції від розміру часток гранатового сцинтилятора та товщини композиту (рис. 5.5).

З рисунку 5.5 видно оптимальні значення для розміру часток (100-200мкм) та товщина композиту повинна бути в межах від 1 до 2 мм.

5.3 Тестування композитних сцинтиляторів за параметрами енергетичного діапазону дії, рентгеночутливості, швидкодії та температурної стабільності

5.3.1 Енергетичний діапазон дії композитних сцинтиляторів різного складу

Для ефективної роботи КТ його детектори повинні мати різну енергоселективність для кожного діапазону енергій. Ефективність поглинання квантів рентгенівського випромінювання сцинтиляційного матеріалу зростає зі збільшенням його ефективного атомного номеру ($Z_{\text{еф}}$). Кристалічний ZnSe(Al) має найменший показник $Z_{\text{еф}}=33$, тому даний сцинтиляційний матеріал пропонується нами для низько енергетичного рентгенівського діапазону енергій (20 - 60 кеВ). Інші сцинтилятори (CdWO_4 , ZnWO_4) мають більший $Z_{\text{еф}} \approx 60 - 65$, тому вони можуть бути використані для детектування рентгенівського випромінювання у середньому (50 - 100 кеВ), та високоенергетичному (90 - 150 кеВ) діапазонах.

Нами було проведено експериментальне дослідження енергетичної селективності кожного композитного сцинтиляційного детектору рентгенівського випромінювання та співставлення отриманих даних з результатами обчислення енергетичних залежностей поглинання квантів рентгенівського випромінювання в детекторах. Обчислення базується на математичній обробці табличних коефіцієнтів ослаблення μ . Для обчислень використовували масовий коефіцієнт ослаблення рентгенівського випромінювання μ/ρ . Величина μ/ρ характеризує ослаблення рентгенівського випромінювання шаром матеріалу товщиною 1 г/см²,

тому при обчисленні повного ослаблення рентгенівського випромінювання використовують формулу (5.1):

$$J=J_0 \times e^{-\mu x}=J_0 \times e^{-\mu/\rho \times \rho x}. \quad (5.1)$$

При розрахунках згідно (5.1) значення товщини матеріалу x необхідно використовувати в одиницях $\text{г}/\text{см}^2$. Для обчислення товщини в $\text{г}/\text{см}^2$ товщина x в сантиметрах помножується на густину ρ у $\text{г}/\text{см}^3$.

При проміжних значеннях енергії квантів рентгенівського випромінювання, які не наведені в табличних даних, коефіцієнти було отримано за допомогою лінійної інтерполяції.

Зважаючи на те, що сцинтиляційні матеріали, які були використані у даній роботі, мають складний хімічний склад, то масові коефіцієнти послаблення рентгенівського випромінювання було отримано за формулою (5.2):

$$\mu/\rho = (\mu/\rho)_1 \times a_1 + (\mu/\rho)_2 \times a_2 + (\mu/\rho)_3 \times a_3 + \dots \quad (5.2)$$

де $(\mu/\rho)_i$ – масовий коефіцієнт послаблення i -го елемента, що є компонентом сцинтиляційної сполуки, a_i – масова частина i -го елемента сполуки.

Базуючись на наведеній методиці обчислення, проведено розрахунки енергетичних залежностей поглинання квантів рентгенівського випромінювання для композитних сцинтиляційних матеріалів ZnSe(Al) , ZnWO_4 , LGSO(Ce) та GSO(Ce) .

Спочатку було проведено вимірювання спектрів рентгенівського випромінювання до і після проходження композитного елемента ZnSe(Al) (рис.5.6). Напряга на рентгенівській трубці складала 140 кВ, струм – 79 мкА, фільтр – 6 мм алюмінію та 0,5 мм міді.

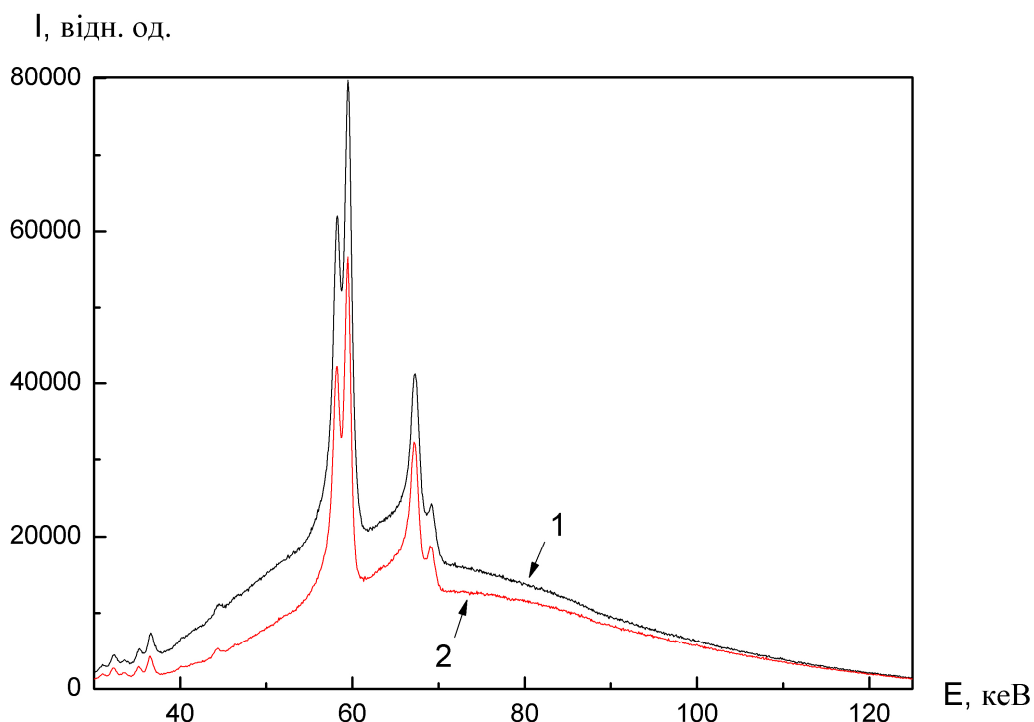


Рисунок 5.6 – Спектри рентгенівського випромінювання (напруга на трубці 140 кВ, струм 79 мкА). Крива 1 відповідає початковому спектру рентгенівського випромінювання, крива 2 – спектр після проходження композиційного сцинтилятора ZnSe(Al).

Наведені на рис. 5.3 спектри було проаналізовано та математично оброблено. Далі було проведено обчислення енергетичної залежності ефективності поглинання рентгенівського випромінювання композиційним сцинтиляційним елементом ZnSe(Al) та зіставлення результатів розрахунків з експериментальною кривою (рис. 5.7). На рис. 5.4 демонструється добре узгодження експериментальних та розрахункових даних. Встановлено, що композиційний елемент ZnSe(Al) товщиною 1 мм має таку ж ефективність поглинання рентгенівського випромінювання як і кристалічна пластина товщиною 0,33 мм. Базуючись на отриманих результатах, можна зробити висновок про високу ефективність поглинання рентгенівського випромінювання композиційним сцинтилятором на основі ZnSe(Al) у низькоенергетичному діапазоні (20 – 60 кеВ).

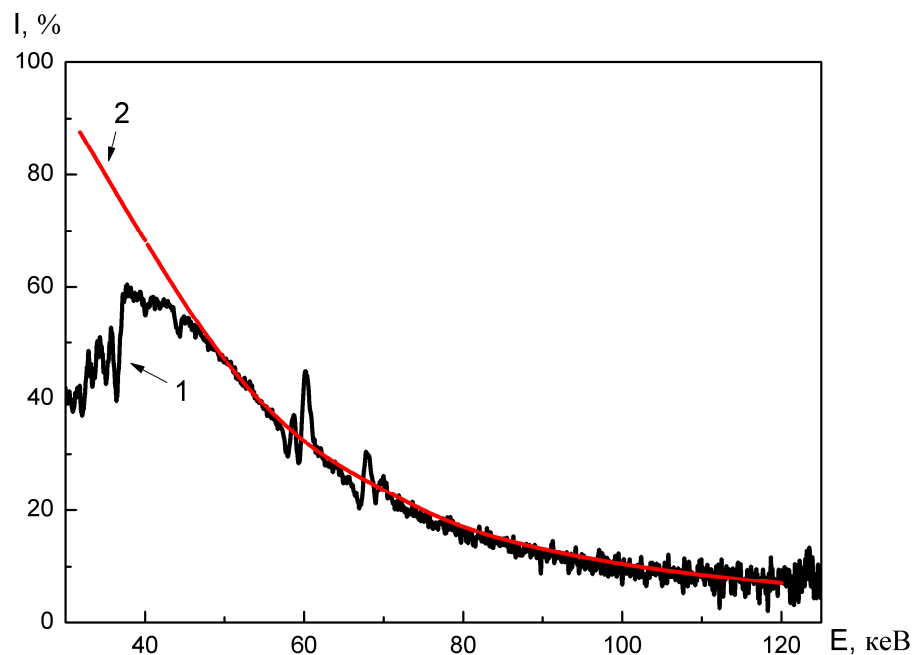


Рисунок 5.7 – Енергетична залежність ефективності поглинання рентгенівського випромінювання. Крива 1 відповідає поглинанню рентгенівського випромінювання в композиційному сцинтиляторі ZnSe(Al), крива 2 – розрахункова крива поглинання в кристалічній пластині ZnSe(Al) товщиною 0,33 мм.

Аналогічно попереднім розрахункам, проведено обчислення і для композиційних сцинтиляційних детекторів на основі $ZnWO_4$, $Gd_{2,7}Ce_{0,3}Al_{2,5}Ga_{2,5}O_{13}$ та GSO(Ce). Спочатку отримано спектри рентгенівського випромінювання до і після проходження елементів (рис. 5.8, рис. 5.8 та рис. 5.10). Напруга на рентгенівській трубці – 140 кВ, струм – 79 мкА, фільтр – 6 мм алюмінію та 0,5 мм міді.

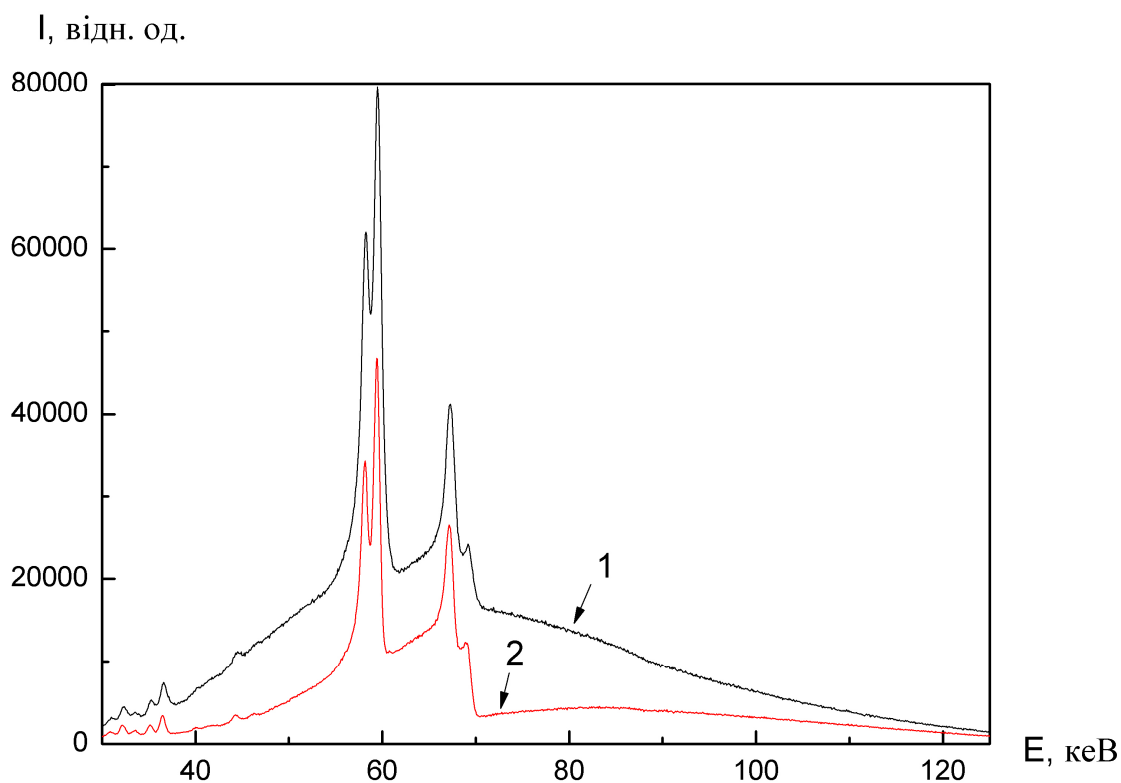


Рисунок 5.8 – Спектри рентгенівського випромінювання (напруга на трубці 140 кВ, струм 79 мкА). Крива 1 відповідає початковому спектру рентгенівського випромінювання, крива 2 – спектр після проходження композиційного сцинтилятора $ZnWO_4$.

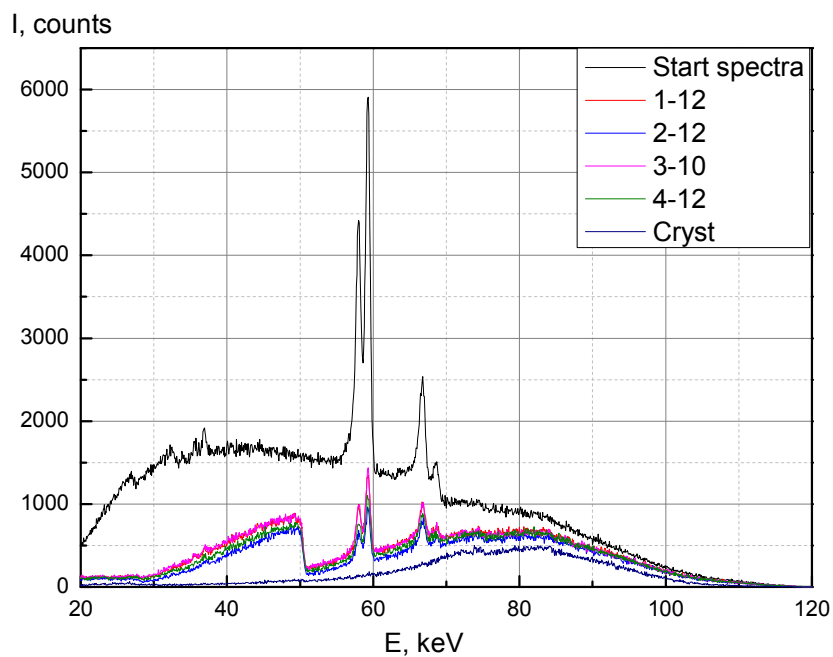


Рисунок 5.9 – Спектри рентгенівського випромінювання (напруга на трубці 140 кВ, струм 79 мкА) до і після проходження композиційного сцинтилятора $Gd_{2,7}Ce_{0,3}Al_{2,5}Ga_{2,5}O_{13}$.

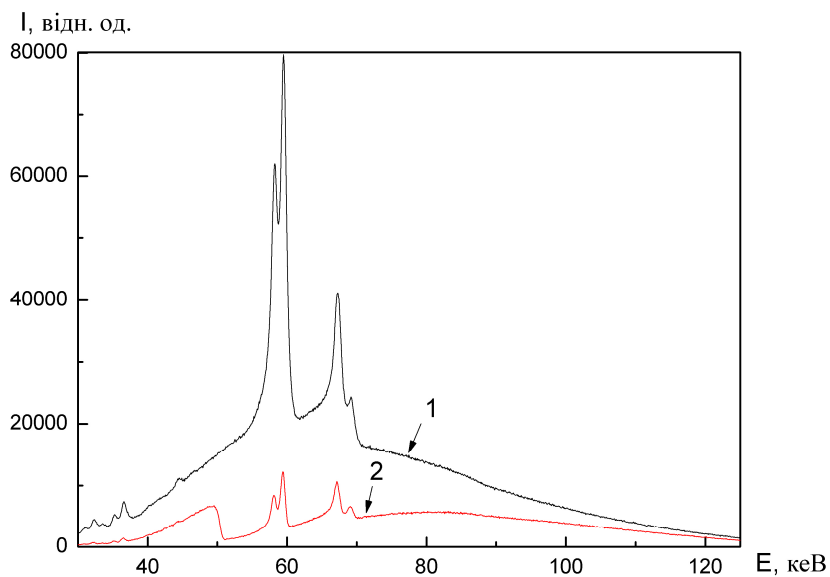


Рисунок 5.10 – Спектри рентгенівського випромінювання (напруга на трубці 140 кВ, струм 79 мкА). Крива 1 відповідає початковому спектру рентгенівського випромінювання, крива 2 – спектр після проходження композиційного сцинтилятора $GSO(Ce)$.

Наведені на рис. 5.8 – 5.10 спектри було також проаналізовано та математично оброблено. Обчислення енергетичної залежності ефективності поглинання рентгенівського випромінювання композиційними сцинтиляційними елементами $ZnWO_4$, $LGSO(Ce)$ та $GSO(Ce)$ та зіставлення результатів розрахунків з експериментальними кривими (рис. 5.11 – 5.13) також демонструють добре узгодження експериментальних та розрахункових даних. Встановлено, що композиційні елементи $ZnWO_4$, $LGSO(Ce)$ та $GSO(Ce)$ товщиною 1 мм мають таку ж ефективність поглинання рентгенівського випромінювання як і кристалічні пластини товщиною 0,3 мм. Базуючись на отриманих результатах, можна зробити висновок про високу ефективність поглинання рентгенівського випромінювання композиційними сцинтиляторами на основі $LGSO(Ce)$ та $GSO(Ce)$ у середньому діапазоні енергій (50-100 кеВ) – завдяки К-скачкам поглинання гадолінію (50,23 кеВ) та лютецію (63,3 кеВ). Композиційний сцинтилятор $ZnWO_4$ має високу ефективність поглинання рентгенівського випромінювання у високоенергетичному діапазоні (90-150 кеВ) – завдяки К-скачку поглинання вольфраму (69,5 кеВ).

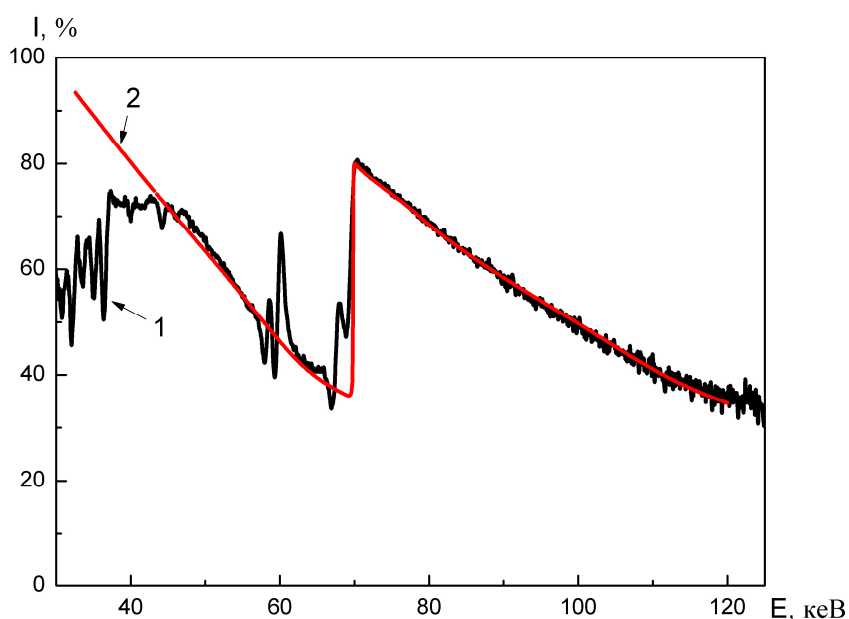


Рисунок 5.11 – Енергетична залежність ефективності поглинання рентгенівського випромінювання. Крива 1 відповідає поглинанню рентгенівського випромінювання в композиційному сцинтиляторі $ZnWO_4$, крива 2 – розрахункова крива поглинання в кристалічній пластині $ZnWO_4$ товщиною 0,3 мм.

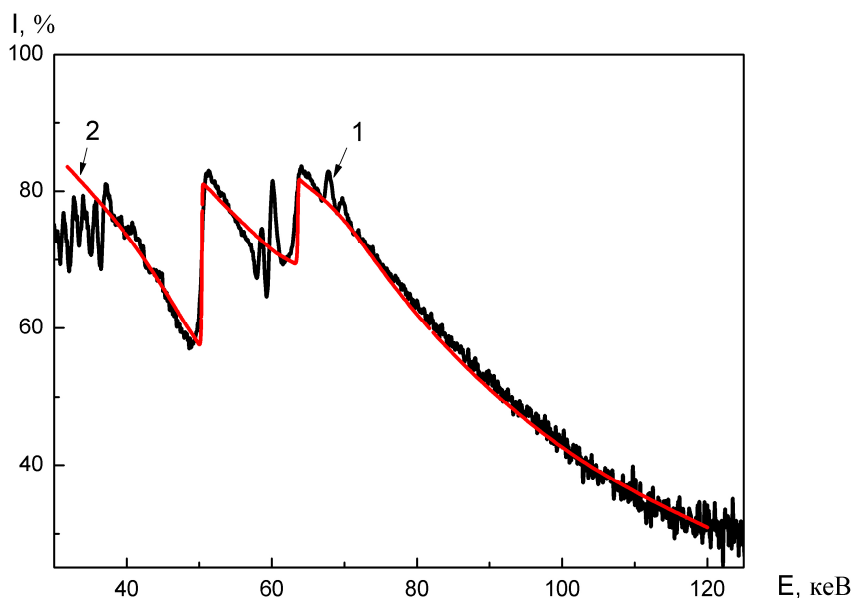


Рисунок 5.12 – Енергетична залежність ефективності поглинання рентгенівського випромінювання. Крива 1 відповідає поглинанню рентгенівського випромінювання в композиційному сцинтиляторі LGSO(Ce), крива 2 – розрахункова крива поглинання в кристалічній пластині LGSO(Ce) товщиною 0,3 мм.

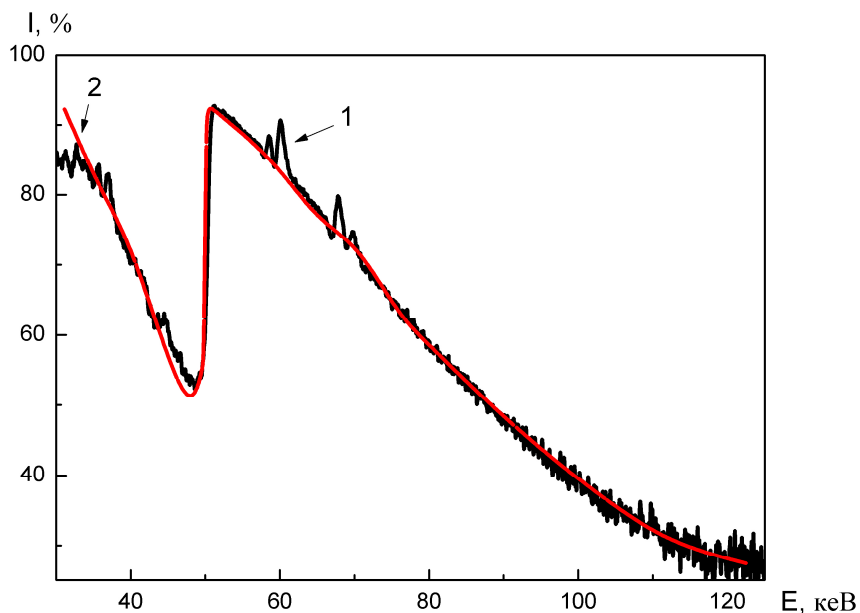


Рисунок 5.13 – Енергетична залежність ефективності поглинання рентгенівського випромінювання. Крива 1 відповідає поглинанню рентгенівського випромінювання в композиційному сцинтиляторі GSO(Ce), крива 2 – розрахункова крива поглинання в кристалічній пластині GSO(Ce) товщиною 0,3 мм.

Вимірювання інтенсивності світлового виходу зразків здійснювали з використанням установки з вимірювання світлового виходу і рівня післясвітіння – «Smiths Heimann AMS – 1».

Для сцинтиляційних панелей на основі оксидних сцинтиляторів $ZnWO_4$, $CdWO_4$, $LuGdSiO_5(Ce)$ (LGSO(Ce)) та $Gd_2SiO_5(Ce)$ (GSO(Ce)) загальна тенденція залежностей світлового виходу від товщини і розміру частинок відповідає представленій тенденції для селеніду цинку.

5.3.2 Визначення однорідності сцинтиляційних параметрів панелей на основі $ZnSe$, $ZnWO_4$, $CdWO_4$, $Gd_{2,7}Ce_{0,3}Al_{2,5}Ga_{2,5}O_{13}$

Важливою характеристикою сцинтиляційних панелей є однорідність їх параметрів. Визначення однорідності характеристик панелей на основі $ZnSe$, $ZnWO_4$, $CdWO_4$, $Gd_{2,7}Ce_{0,3}Al_{2,5}Ga_{2,5}O_{13}$ було засноване на вимірюванні однорідності світлового виходу. Виміри проводилися за допомогою стенду для вимірювання однорідності світлового виходу сцинтиляторів з технічними характеристиками:

1. Джерело рентгенівського випромінювання..... рентгенівська трубка з W-анодом
2. Напруга анода випромінювача 60 ... 140 кВ
3. Діаметр коліматору 1 ... 4 мм
4. Розмір активної області фотоприймача 5×5 мм
5. Товщина досліджуваного зразка..... 0,5 ... 15 мм
6. Розміри поля переміщення зразка..... 200×200 мм
7. Дискретність переміщення зразка 0,1 мм

У стенді була застосована схема дослідження об'єкта, при якій джерело збуджуючого випромінювання та вимірювальний фотоприймач розташовуються по різні боки досліджуваного зразка (рис.5.14).

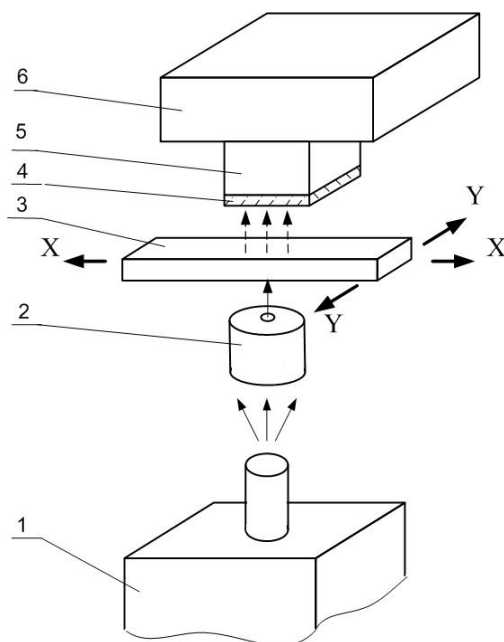


Рисунок 5.14 – Стенд вимірювання відносного світлового виходу сцинтиляторів.
 1 – рентгенівська трубка; 2 – коліматор; 3 – об’єкт вимірювання (сцинтилятор); 4 – захисний фільтр; 5 – фотоприймач; 6 – підсилювач.

Джерелом випромінювання при вимірах служить рентгенівський апарат РАП-150. Напруга аноду регулюється від 60 до 140 кВ. Для локалізації зони опромінення встановлюються свинцеві коліматори. Діаметр вихідної частини коліматора варіюється від 1 до 4 мм залежно від досліджуваних зразків.

Система переміщення забезпечує можливість двокоординатного переміщення об’єкта – сцинтилятора щодо нерухомих джерела випромінювання і фотоприймача. В якості механізму переміщення використовується графічний пристрій «Нейрон». Дискретність переміщення по обох осях складає 0,1 мм, а розміри робочої зони 200×200 мм.

Для захисту фотодіоду приймача від безпосереднього впливу рентгенівського пучка встановлено фільтр, який поглинає рентгенівське випромінювання, але прозорий в оптичній частині спектру. Фотоприймачем служить кремнієвий фотодіод розміром 5×5 мм.

Далі аналоговий сигнал подається на плату 12-ти бітного АЦП комп'ютера. Комп'ютер також керує механізмом переміщення тримача із зразком щодо рентгенівського джерела. Стенд дозволяє вимірювати відносний світловий вихід порівняно з обраним еталоном. Еталон підбирається залежно від конкретного завдання вимірювання (по можливості однієї форми і розмірів зі зразками сцинтиляційних панелей).

На рис.5.15 представлені топографи радіюлюмінесценції монокристалічного зразка та сцинтиляційної панелі ZnSe одних типорозмірів. Видно, що сцинтиляційна панель має більш високий ступінь однорідності світлового виходу.

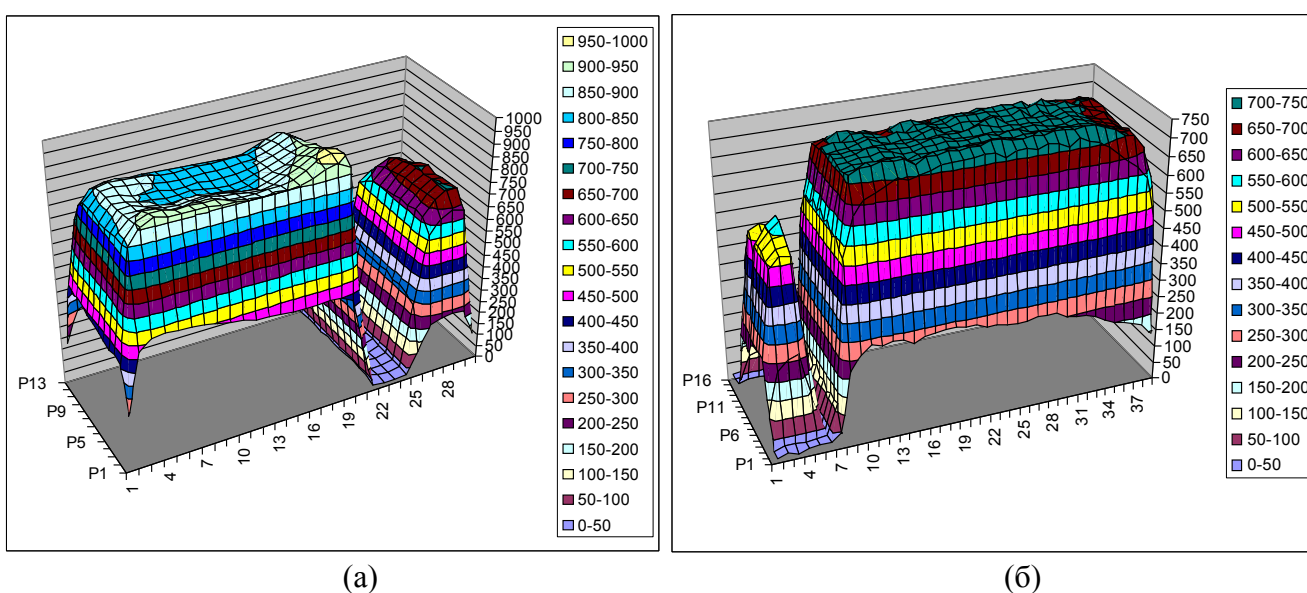


Рисунок 5.15 – Топографи радіюлюмінесценції: а) – пластина кристалу ZnSe (розміри пластини $24 \times 30 \times 1$ мм³); б) – сцинтиляційна панель на основі ZnSe з розміром частинок 120-200 мкм (розміри панелі $24 \times 30 \times 1$ мм³).

Для сцинтиляційних панелей на основі оксидних сцинтиляторів $ZnWO_4$, $CdWO_4$, $Gd_{2,7}Ce_{0,3}Al_{2,5}Ga_{2,5}O_{13}$ неоднорідність світлового виходу за площею зразку була не гірше, ніж 5 %.

5.3.3 Температурна залежність сигналу композитних сцинтиляторів різного складу

Температурна стабільність є одним із важливих параметрів, що впливає на якість зображень у КТ. Звичайний робочий діапазон температур всередині гентрі КТ знаходиться в інтервалі від 10 до 50 °С. Нами були виміряні температурні залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції комерційних халькогенідних сцинтиляторів та розроблених нами за даним проектом.

Дані про основні функціональні параметри розроблених в даній роботі композитних сцинтиляторів приведені в табл. 5.1. Перспективними для використання у КТ є всі вказані сцинтилятори. З них ZnSe(Bi) має рекордно низький серед халькогенідів час висвічення та рівень післясвітіння. ZnSe(Ca) та ZnS_{0,2}Se_{0,8} мають задовільний температурний коефіцієнт. Останній має високий світловий вихід та відмінні кінетичні параметри

Таблиця 5.1 – Функціональні параметри розроблених в даній роботі композитних сцинтиляторів у порівнянні з комерційними

Сцинтилятор	λ_{\max} , нм	Світловий вихід відн. CsI(Tl) (%)	Час висвічення, мкс	Рівень післясвітіння через 10ms, %	T _{коэф.} світлового виходу, %/°	Густина, г/см ³
ZnSe(Te)	640	120	50-70	<0.01	0.4	5.27
ZnSe(Al)	605	100-110	3-5	<0.01	1.66	5.27
ZnSe(Bi)	640	100-110	0.5	<0.01	1.0	5.27
ZnSe(Ca)	610	50	4	0.1	0.5	5.27
ZnS _{0,2} Se _{0,8}	595	100-120	1	<0.005	0.3	5.2
Gd _{2,7} Al _{2,5} Ga _{2,5} O ₁₂ : Ce	520	95	0.13-0.5	<0.01	-	5.5
ZnWO ₄	490	15	20	<0.01	-	7.87
Zn _x Mg _(1-x) WO ₄	490	25	20-30	<0.01	-	7.5

5.4 Тестування дослідних зразків детекторів на стенді з відтворенням двохенергетичного режиму реєстрації

До багатоканальних сцинтиелектронних детекторів (СД) для двох енергетичної КТ на основі сцинтиляційних елементів і фотодетектуючих пристроїв висуваються наступні вимоги :

– рентгеночутливість СД в струмовому режимі роботи за нормальних кліматичних умов та при напрузі на трубці 100 кеВ повинна бути не менше ніж $30 \text{ мА}\cdot\text{хв}/\text{Р}\cdot\text{см}^2$;

– робочий діапазон СД повинен знаходитись в інтервалі від 20 кеВ до 150 кеВ;

– СД повинні бути стійкими до температур навколишнього середовища в діапазоні від 273 К до 323 К.

До складу триенергетичного цифрового сканеру входить два типи послідовно з'єднаних СД, які призначені для роботи в енергетичних діапазонах: низькі – 20-60 кеВ, середні та високі енергії – 60-140 кеВ. Кожний СД складається з фотодетектуючого пристрою та композитного сцинтиляційного елементу.

Для виготовлення низькоенергетичного СД ми використовували композитний сцинтиляційний елемент на основі дрібнокристалічного порошку $\text{ZnS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$.

Для виготовлення високоенергетичного СД ми використовували композитний сцинтиляційний елемент на основі дрібнокристалічного порошку вольфрамату цинку (ZnWO_4).

Розміри кожного сцинтиляційного елементу повинні відповідати розмірам активного вікна фотодіодної лінійки фотодетектуючого пристрою, який використовується для виготовлення багатоканального сцинтиелектронного детектору. Товщина кожного елементу на основі дрібнокристалічних порошків ($\text{ZnS}_{0,2}\text{Se}_{0,8}$ та ZnWO_4) або CdWO_4 повинна бути – $1 \pm 0,05$ мм.

Розмір робочої поверхні фотодіодної лінійки залежить від типорозміру фотодетектуючого пристрою, який використовується для збирання СД. Далі необхідно провести розрахунок кількості елементів (n_1) з урахуванням ширини різку, які можуть розміститися по довжині панелі. Потім провести розрахунок

кількості елементів (n_2) з урахуванням ширини різку, які можуть розміститися по ширині панелі. Загальна кількість елементів (n), які можуть бути вирізані з панелі, становить $n = n_1 \times n_2$.

За допомогою плотера, встановивши швидкість і глибину різку, а також, керуючою програмою для плотера, зазначивши геометричні розміри (довжина та ширина, які визначаються типорозміром фотодетектуючого пристрою, що використовується для збирання СД) та кількість повторювання операції різання – n , яка визначена раніше, провести розрізання сцинтиляційних панелей на елементи необхідного розміру.

Потім необхідно провести контроль габаритних розмірів елементів. За допомогою вимірювальних засобів проводиться контроль габаритних розмірів кожного елемента: довжину та ширину вимірюють за допомогою штангенциркуля, товщину – за допомогою мікрометра.

5.4.1 Виготовлення двохенергетичних СД

Весь процес виготовлення складається з послідовних технологічних операцій:

1) Підготування фотодетектуючих пристроїв та композитних сцинтиляційних елементів до збирання.

Дана операція включає контроль поверхні сцинтиляційного елемента на основі дрібнокристалічних порошків $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$ та $ZnWO_4$ та фотодіодної лінійки на наявність механічних забруднень та їх видалення з поверхні за допомогою стислого повітря.

2) Приготування та вакуумування оптичного клею.

Для приготування оптичного клею необхідно взяти наважки компонентів клею – СКТН-МЕД (компонент 1) 3 г та каталізатор К-68 (компонент 2) 0,18 г. Зважені компоненти ретельно перемішати за допомогою шпателя. Потім за допомогою вакуумної установки провести вакуумування оптичного клею при

визначених умовах (час вакуумування від 2 до 5 хв, розрідження – мінус 1 кг/см² або 3×10^{-2} мм рт.ст.).

3) Нанесення клею на робочу поверхню фотодіодної лінійки фотодетектуючого пристрою.

4) Збирання СД.

Помістити на поверхню робочого столу мікроскопу фотодетектуючий пристрій з нанесеним оптичним клеєм на фотодіодну лінійку та розмістити на поверхню клею сцинтиляційний елемент. Відбиваючий матеріал, розташований на одній з поверхонь сцинтиляційного елемента повинен бути зверху. Елемент помістити таким чином, щоб площини сцинтиляційного елемента та фотодіодної лінійки сумістились. Провести контроль суміщення під мікроскопом. У разі неточного з'єднання сцинтиляційного елемента та фотодіодної лінійки, провести корекцію розташування елемента за допомогою вакуумного пінцета з відімкнутим вакуумом. Після закінчення операції збирання детектору залишити збірку для полімеризації клею протягом 24 годин за температури (293 ± 2) К.

5.4.2 Тестування дослідних зразків композитних детекторів з відтворенням двохенергетичного режиму реєстрації

Ідея створення КТ нового покоління полягає у відтворенні енергетичної залежності масового коефіцієнта ослаблення $\mu_m(E)$ для речовини досліджуваного об'єкту у двох і більше енергетичних діапазонах. У теперішній час широко використовуються двохенергетичні цифрові радіографічні системи (ДЦРС) у сканерах для вирішення проблем безпеки у аеропортах, банках, поштових відділеннях, тощо. Для використання ДЦРС у КТ необхідно використання досконалих енергоселективних детекторів та більш складного програмного пакету для реконструкції об'ємних тіньових зображень.

Нами для оцінки можливості застосування двохенергетичних композитних детекторів у КТ було отримано три радіографічних зображення біологічного об'єкту (рис. 5.11) та побудовано з використанням 2D палітри радіографічне

зображення (рис. 5.12), де чітко можна бачити розбіжності м'язової та кісткової тканини.

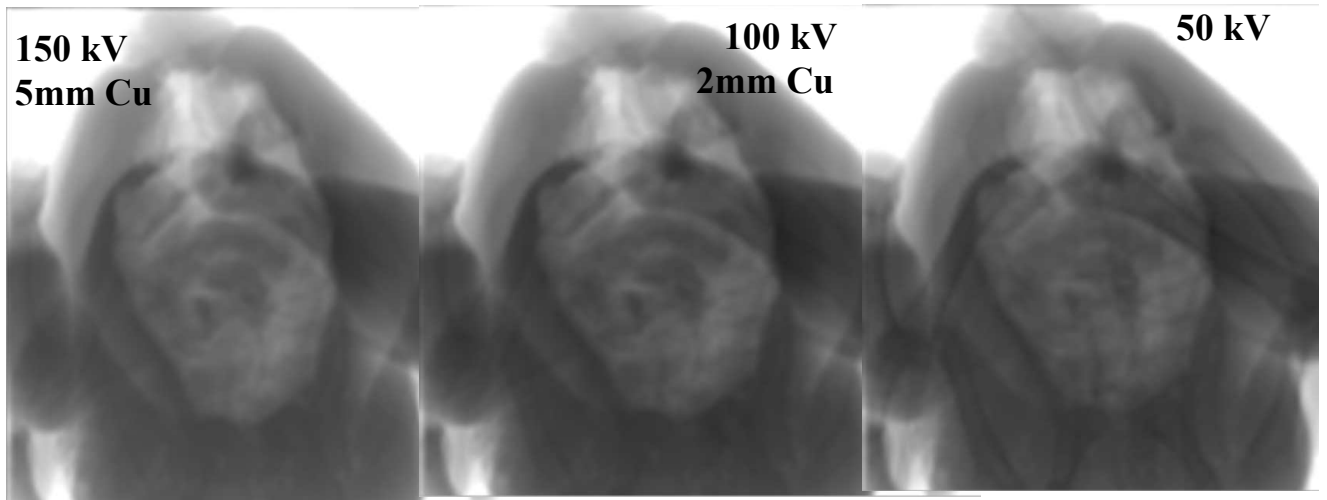


Рисунок 5.11 – Три радіографічних зображення біологічного об'єкту (курка) у різних енергетичних діапазонах.

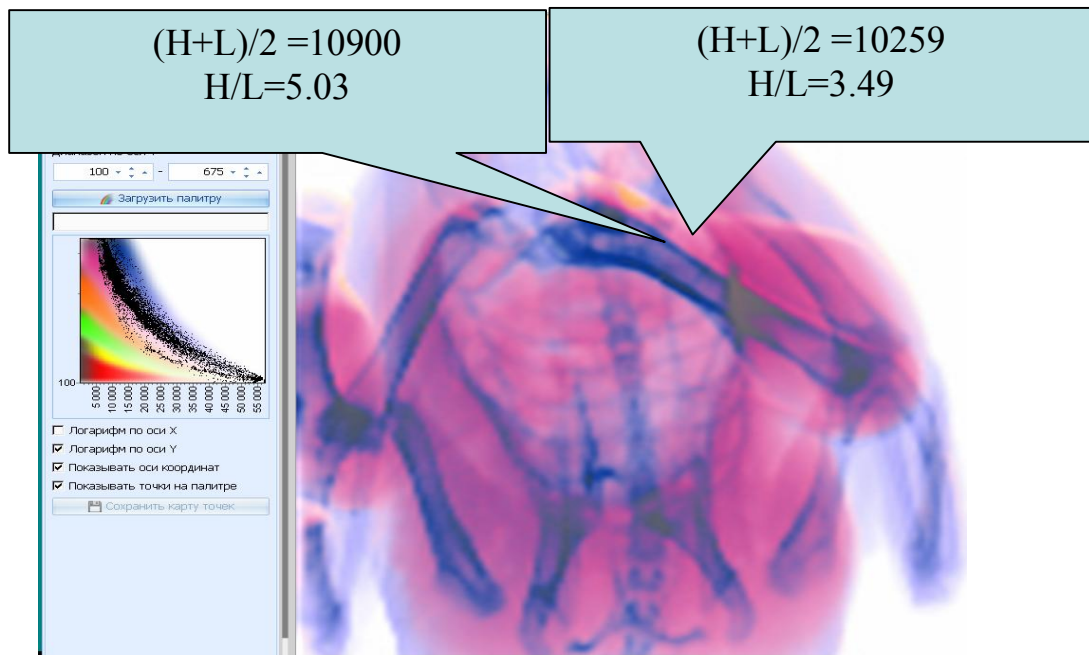


Рисунок 5.12 – Радіографічне зображення біологічного об'єкту (курка) побудовано з використанням 2D палітри.

З наведених рисунків видно, що зображення з використання двох енергетичного композитного детектору дає більш чітке відносно зображень, отриманих на одній енергії рентгенівських квантів (рис. 5.11).

Запропоновано нові склади рентгенівських сцинтиляторів для КТ та методи виготовлення композитних сцинтиляторів для позиційно-чутливих детекторів, захищені патентами України. Дослідні зразки композитних сцинтиляторів пройшли випробування і отримали позитивні оцінки у закордонних замовників: «Beijing DT Electronic Technology Co.,Ltd» Пекин, Китай и «Sens-Tech Limited», Ленглі, Великобританія. Зважаючи на вищевказане логічним є впровадження результатів роботи у виробництво.

У додатку В приведено звіт про патентні дослідження.

ВИСНОВКИ

1. Оптимізовано умови отримання оксидних (CdWO_4 , ZnWO_4) та халькогенідних (ZnSe , ZnS) кристалів з покращеними сцинтиляційними характеристиками;

2. Отримано новий сцинтилятор – допований вісмутом кристал ZnSe з часом висвітлення (0,55 мкс) та параметрами світлового виходу і післясвітіння на рівні комерційного кристалу ZnSe(Al) ;

3. Розроблено спосіб одержання твердих розчинів $\text{ZnS} - \text{ZnSe}$, виготовлено та досліджено їх люмінесцентні характеристики, показано, що зразки $\text{ZnS}_{0,3}\text{Se}_{0,7}$ мають світловий вихід 110 % відносно ZnSe(Te) та більш низький відносно нього рівень післясвітіння (≤ 0.002 %);

4. Визначено оптимальні умови одержання сцинтиляційного монокристалу $\text{Zn}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{WO}_4$, світловий вихід якого в 1,5 рази вищий, ніж у вольфрамату цинку. Показано перспективність його застосування в детекторах КТ. За рахунок високої щільності, яскравості свічення та кінетичних характеристик він є гідним конкурентом токсичного CWO ;

5. Показано, що пошарове розташування гранул сцинтилятора, від більшого розміру – з боку фотоприймача, до меншого – з протилежної сторони, забезпечує збільшення світлового виходу елемента на 10 – 15% у порівнянні з ізотропним розташуванням гранул та поліпшення локальної однорідності люмінесценції на 5 – 10%.

6. Одержано швидкодіючі композитні сцинтилятори на основі кераміки галій-гадолінієвого гранату, легованого церієм зі світловим виходом на рівні комерційного кристалу селеніду цинку.

7. Оптимізовано умови отримання дрібнокристалічних сцинтиляторів для композитних панелей на основі ZnSe , ZnWO_4 та ін.

8. Розроблено способи виготовлення композитних сцинтиляторів для двоенергетичних томографічних детекторів на основі подрібнених оксидних та халькогенідних кристалів, або керамічних сцинтиляційних порошоків.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Селенид цинка. Получение и оптические свойства / [Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов, В.Д. Рыжиков и др.]. – М: Наука. – 1992. – С. 98.
2. Гринев Б.В. Сцинтилляционные детекторы ионизирующих излучений для жестких условий эксплуатации / Б.В. Гринев, В.П. Семиноженко/ – Харьков: Изд-во «Основа». – 1993. – С. 155.
3. Бартенев Г.В. Физика полимеров / Г.В. Бартенев, Ю.В. Зеленов. – М.: Высшая школа. – 1982. – С. 280.
4. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров / И.И. Перепечко. – Москва: ИЛ. –1980. – 318 с.
5. Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров / В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Лабиринт. – 1994. – 215 с.
6. Френкель С.Я. Физика полимеров / С.Я. Френкель, Б.М. Бартенев. – Ленинград: Химия. – 1990. – 465 с.
7. Исследование однородности свойств неорганических сцинтилляторов / Е.Ф. Воронкин, С.Н. Галкин, Ю.М. Галичи [и др.] // Нові технології. – 2004. – № 1 – 2. – с. 12 – 15.
8. Sensitivity studies of beta-radiation detectors based on small-crystalline scintillator ZnSe(Te) / V. Gavrylyuk , L. Gal'chinetskii , E. Danshin [et al.] // ВАНТ. Сер. ядерно-фізическіе дослідження. – 2001. – №3. – С. 167 – 170.
9. Composite detector for mixed radiations based on CsI(Tl) and dispersions of small ZnSe(Te) crystals / V. Ryzhikov, L. Gal'chinetskii, K. Katrnov [et al.] // Nucl. Instruments & Meth. in Phys. Research. – 2005. – Vol. A540. – P. 395 – 402.
10. Ohmori K. Edge emission in melt-grown ZnSexS(1-x) / K. Ohmori, M. Ohishi, T. Okuda // J. Appl. Phys. – 1978. – N 49(8). – P. 4508 – 4513.
11. Defect clusters of variable composition as an origin of coloration of oxide crystals under thermal treatment and irradiation / S. Burachas, M. Ippolitov, V. Manko [et al.] // Radiat. Meas. – 2007. – V. 42. – P. 561–564.

12. On the mechanisms of radiation damage and prospects of their suppression in complex metal oxides / A. Lushchik, C. Lushchik, V. Nagirnyi [et al.] // *Phys. Status Solidi B*. – 2013. – N 8. – P. 1–10.
13. Lammers M. J. J. The luminescence of cadmium tungstate (CdWO_4) / Lammers M.J.J., Blasse G., Robertson D.S. // *Phys. Stat. Solid (a)*. – 1981. – V. 63, No.2. – P. 569 – 572.
14. Люминесценция монокристаллов CdWO_4 с примесью молибдена / А.Л. Апанасенко, А.В. Кузниченко, В.Н. Лебедев, С.Г. Неделько // *Оптика и спектроскопия*. – 1994. – Т.76, №6. – С. 972 – 974.
15. Полуэктов З. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / З. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюишна Н.П. – Киев: Наук. думка, 1989. – 256 с.
16. Отрицательная термостимулированная проводимость и люминесценция CdWO_4 / Апанасенко А. Л., Кузниченко А. В., Говядовский Ю.Б. и др. // *ЖПС*. — 1991. — Т.55., вып. 5. — С. 783 – 787.
17. Центры люминесценции вольфрамата кадмия / Пашковский М.В., Овечкин А.Е., Нагорная Л.Л., Мороз З.Т. // *Физ. электрон.* — 1986. — Вып. 32. — С. 18 – 22.
18. Intrinsic trapping and recombination centers in CdWO_4 investigated using thermally stimulated luminescence / A. Vedda, F. Moretti, M. Fasoli, [et al.] // *Physical Review*. – 2009. – B80. – P. 045104-1 – 7.
19. Влияние примесей на собственную люминесценцию монокристаллов вольфрамата кадмия / И.Я. Кушниренко, З.Т. Мороз, Л.Л. Нагорная, С.Г. [и др.] // *Украинский физический журнал*. – 1992. – Т. 37, №7. – С. 976 – 982.
20. Optical and Luminescence Properties of CdWO_4 and $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ Single Crystals / O. V. Rzhetskaya, D. A. Spasskii, V. N. Kolobanov [et al.] // *Optics and Spectroscopy*. – 2008. – V. 104, No. 3. – P. 366 – 373.
21. Батенчук М.М. Красный компонент свечения в монокристаллах AWO_4 ($\text{A}=\text{Cd}, \text{Zn}$) / Батенчук М.М. // *Физ.электроника*. – 1985. – вып. 30. – С.111 – 113.

22. Парфеанович И.А. Люминесценция кристаллов / И.А. Парфеанович, В.Н. Саломатов. – Иркутск: Издательство Иркутского университета, 1988. – 248 с.
23. Патент № 09-325186 Японии, G01T 1/202, C09K 11/00. Scintillation Crystal Having Reduced Afterglow And Its Production Method / Murphy Harold J, Alan F Rybicki, William P Novak; Applicant Saint Gobain Norton Ind Ceramics Corp.– 9-033748, Date of filing 18.02.1997; Date of publication of application: 16.12.1997
24. Ryskin N. N. Scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ crystals / N. N. Ryskin, P. Dorenbos, S.Kh. Batygov // J. Phys.: Condens. Matter. – 1994. - N 6. – P. 10423 – 10434.
25. Ovechkin E. A. Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 Crystals / A. E. Ovechkin, V. D. Ryzhikov, G. Tamulaitis [et al.] // Phys. Status Solidi A. – 1987. – Vol. 103. – P. 285 – 290.
26. Luminescence study of pure and Fe- or Mo-doped ZnWO_4 crystals V. Nagirnyi, L. Jonsson, M. Kirm, A. Kotlov [et al.] // Radiat. Meas.: Proceedings of the 5th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2003), – December 2004, Montpellier – P. 519 – 522.
27. The Luminescence of molybdenum in ZnWO_4 single crystals / I. Foldvari, L.A. Kappers, O.R. Gilliam [et al.] // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – N 51. – P 953.
28. The features of energy transfer to the emission centers in ZnWO_4 $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ / L. Grigorieva, D. Millers, S. Chernov [et al.] // Journal of lum. – 2013. – N 144. – P. 105 – 111.
29. SPECTROSCOPIC STUDIES OF ZnWO_4 SINGLE-CRYSTALS / H. Wang, F.D. Medina, M.S. Antonius [et al.] // Chemical physics letters. – 1993. – V. 205, N6. – P. 497 – 501.
30. Progress in the development of LuAlO_3 -based scintillators / A.N. Belsky, E. Auffray, P. Lecoq [et al.] // IEEE Tran. Nucl. Sci. -2001. – N 48. – P. 1095–1100.

31. Structure and scintillation yield of Ce-doped Al-Ga substituted yttrium garnet / O. Sidletskiy, V. Kononets, K. Lebbou [et al.] // Mater. Res. Bul. – 2012. – N 47. – P. 3249–3252.
32. Structure-property correlation in Ce-doped (Lu, Cd)₂SiO₅:Ce scintillator / O. Sidletskiy, A. Belsky, A. Gektin [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2012. – N 12. – P. 4411–4416.
33. The influence of Sc/Lu ratio on the phase transformation and luminescence of cerium-doped lutetium scandium orthoborate solid solutions / Y. Wu, D. Ding, S. Pan [et al.] // J. Alloys Compd. – 2011. – V. 509, N2. – P. 366–371.
34. Composition Engineering in Cerium-Doped (Lu,Gd)₃(Ga,Al)₅O₁₂ Single-Crystal Scintillators / K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi [et al.] Cryst. Growth Des. – 2011. – V. 11, N 10. – P. 4484–4490.
35. Structure and scintillation of Eu²⁺-activated solid solutions in the BaBr₂ – BaI₂ system / G. Gundiah, G. Bizarri, S. Hanrahan [et al.] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.: SORMA XII, – 2010, P. 234–237.
36. V.S. Levushkina, D.A. Spassky, M.S. Tret'yakova, in: Book of Abstracts of 3rd International Conference Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies (ISMART 2012), Dubna, Russia, 19–23 November, 2012, pp. 34–35.
37. A. Gektin, N. Shiran, V. Shlyahurov, A. Belsky, in: Proceedings of the International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT95), Delft, The Netherlands, 28 August – 1 September, 1995, pp. 415–418.
38. F.A. Danevich, D.M. Chernyak, A.M. Dubovik, B.V. Grinyov, S. Henry, H. Kraus, V.M. Kudovbenko, V.B. Mikhailik, L.L. Nagornaya, R.B. Podviyanuk, O.G. Polischuk, I.A. Tupitsyna, Yu. Ya, Vostretsov, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A 608 (2009) 107–115.
39. G. Zimmerer G. A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation // Rad. Meas. – 2007. – N 42. – P. 859–864.

40. Ryskin N. N. Scintillation properties of $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Sc}_x\text{O}_{12}$ crystals / N. N. Ryskin, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk [et al.] *J. Phys.* – 1994. – N 42. – P. 10423–10434.
41. Luminescence and Energy Transfer in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Scintillators Co-Doped with Ce^{3+} and Tb^{3+} / J.M. Ogieglo, A. Katelnikovas, A. Zych [et al.] // *J. Phys. Chem.* . – 2013. - N 117. – P. 2479–2484.
42. Electronic properties of ZnWO_4 based on ab initio FP-LAPW band-structure calculations and X-ray spectroscopy data / O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, V.V. Atuchin [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2013. – N 140. – P. 588–595.
43. Kalinko A. Ab initio study of the electronic and atomic structure of the wolframite-type ZnWO_4 / A. Kalinko, A. Kuzmin, R.A. Evarestov // *Solid State Commun.* – 2009. - N149. – P. 425–428.
44. Nedilko S. G. Calculations of the electronic transition energies in the system of luminescence centers of lead, cadmium and zinc tungstate crystals / S.G. Nedilko, Yu.A. Hizhnyi, T.N. Nikolaenko // *Phys. Status Solidi.* – 2005. – N 2. – P. 481–484.
45. Room-temperature vibrational properties of multiferroic MnWO_4 under quasi-hydrostatic compression up to 39 GPa / J. Ruiz-Fuertes, S. Lopez-Moreno, J. Lopez-Solano, D. Errandonea [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2012. – N 86. – P. 125 – 130.
46. Final results of an experiment to search for 2β processes in zinc and tungsten with the help of radiopure ZnWO_4 crystal scintillators. / P. Belli, R. Bernabei, F. Cappella [et al.] *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* – 2011. – N 38. – P. 115107.
47. Mikhailik V. B. Performance of scintillation materials at cryogenic temperatures / V.B. Mikhailik, H. Kraus // *Phys. Status Solidi B.* – 2010. - N 247. – P. 1583–1599.
48. Development of cryogenic phonon detectors based on CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals for direct dark matter search experiments / I. Bavykina, G. Angloher, D. Hauff // *Conf. Mater. Lyon, 2010.* – P. 1382–1387.

- 49.R. Kirkin Recombination of Correlated Electron–Hole Pairs With Account of Hot Capture With Emission of Optical Phonons R. Kirkin V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2012. - N 59. – P. 2057– 2064.
- 50.A.N. Vasil'ev, V.V. Mikhailin, I.V. Ovchinnikova, Izvestiya Akademii nauk SSSR, sserya fizicheskaya 49 (1985) 2044–2048 (in Russian); Translated. in: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Series 49 (1986) 164–168.
- 51.S. Curtarolo, W. Setyawan, S. Wang, J. Xue, K. Yang, R.H. Taylor, L.J. Nelson, G.L.W. Hart, S. Sanvito, M. Buongiorno-Nardelli, N. Mingo, O. Levy, Comput. Mater. Sci. 58 (2012) 227–235.
- 52.Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May-August) Summer 1998.
- 53.Kislyakov I. P. Khim. Technologic / I.P. Kislyakov, I. N. Smirnova, G. I. Boguslavskaya. – 1973. – №5. – p. 1440 – 1450.
- 54.Шаповалова Р. Д. Некоторые физические свойства вольфраматов / Р. Д. Шаповалова, Н. П. Михайлова, Я. И. Герасимов // Журнал физической химии. – 1960. – т. 34. – №9. – с. 2060 – 2062.
- 55.Командин А. В. Некоторые физические свойство вольфраматов / А. В. Командин, Р. Д. Шаповалова, Н. П. Михайлова // Журнал неорг. химии. – 1960. –т. 34. – №9. – с. 2063 – 2065.

Публікації за даною роботою

1. K. Katrunov, V. Ryzhikov, V. Gavriyuk, S. Naydenov, O. Lysetska, V. Litichevskiyi. Optimum design calculations for detectors based on ZnSe(Te,O) scintillators, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 712, 1 June 2013, p. 126–129;
2. Литичевский В.А., Ополонин А.Д., Галкин С.Н., Лалаянц А.И., Воронкин Е.Ф. Двухэнергетический детектор рентгеновского излучения на основе

- композитных сцинтилляторов ZnSe(Al) и LGSO(Ce), Приборы и техника эксперимента, №4, июль-август 2013.
3. K. Katrunov, V.Ryzhikov, V.Gavriluk, S.Naydenov, O.Lysetska, V.Litichevskiy. Optimum design calculations for detectors based on ZnSe(Te, O) scintillators //Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Research. A 712.- 2013.- P. 126-129.
 4. В.Д. Рыжиков, С.В.Найденов, А.Д.Ополонин. “Мультиэнергетическая радиография для распознавания органических материалов и обнаружения взрывчатки” //Функц. материалы. Тенденция развития сцинтилляционной техники. Состояние и перспективы развития функциональных материалов для науки и техники. Харьков:” ИСМА” с.146(2013).
 5. V. Ryzhikov, B. Grinyov, S. Galkin, N. Starzhinskiy, I. Rybalka. Growing technology and luminescent characteristics of ZnSe doped crystals //Journal of Crystal Growth.Vol. 364, -1 February -2013.-Pages 111-117.
 6. V.D. Ryzhikov, O.D. Opolonin, B. V. Grinyov, S.M. Galkin, O.K. Lysetska, Y.F.Voronkin, S.A. Kostioukevitch. Three-energy radiography method for uniformity control of composite materials including components with different effective atomic numbers //SPIE Optics+Photonics 2013 (Optical Engineering + Application), San Diego, California, USA, 25-29 August 2013. Proc. of SPIE, Vol.. 8852 (2013), p.p.88521J-1 - 88521J-8.
 7. R Laasner, N Fedorov, R Grigonis, S Guizard, M Kirm, V Makhov, S Markov, V Nagirnyi, V Sirutkaitis, A Vasil'ev, S Vielhauer, I A Tupitsyna, Band tail absorption saturation in CdWO₄ with 100 fs laser pulses // J. Phys.: Condens. Matter 25 (2013) 245901 (11pp)
 8. В.М. Лисицын, Д.Т. Валиева, Л.А. Лисицына, И.А. Тупицына, Е.Ф. Полисадова, В.И. Олешко, Спектрально-кинетические характеристики активированных Li, Bi кристаллов вольфрамата кадмия // Журнал прикладной спектроскопии, т. 80, №3, с.373-378.
 9. Viktor Lisitsyn, Damir Valiev, Irina Tupitsyna, Elena Polisadova, Ludmila Lisitsyna, Lubov Andryuschenko, Aleksander Dubovik, Anna Yakubovskaya, Oleg Vovk Pulsed Cathodoluminescence of ZnWO₄:Eu Single Crystals and Nanocrystals// Advanced Materials Research Vol. 872 (2014) pp 128-133
 - 10.D. Spassky, S. Omelkov, H. Mägi, V. Mikhailin, A. Vasil'ev, N. Krutyak, I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, A. Belsky Energy transfer in solid solutions Zn_xMg_(1-x)WO₄//Optical Materials , Volume 36, Issue 10, August 2014, Pages 1660–1664

11. V.I. Tretyak¹, P. Belli, R. Bernabei, V.B. Brudanin, F. Cappella, V. Caracciolo, R. Cerulli, D.M. Chernyak, F.A. Danevich, S. D'Angelo, A. Incicchitti, M. Laubenstein, V.M. Mokina¹, D.V. Poda¹, O.G. Polischuk, R.B. Podviyanuk¹, I.A. Tupitsyna First results of the experiment to search for 2 β decay of ¹⁰⁶Cd with ¹⁰⁶CdWO₄ crystal scintillator in coincidence with four crystals HPGe detector// The European Physical Journal Conferences 01/2014; 65:01004.
12. E. Voronkin Digital X-ray imaging using matrix detectors and composite screens// Functional Materials.-2014.-V. 21, № 1. - P. 1-7.
13. Gaubas, E.; Ceponis, T.; Jasiunas, A.; Pavlov, J.; Tekorius, A.; Shevchenko, D.; Katrunov, K.; Kovalevskij, V.; Remeikis, V.; Galkin, S.; Tamulaitis, G. In situ variations of proton-induced luminescence in ZnSe crystals// Journal of Physics D: Applied Physics, Volume 47, Issue 26, article id. 265102 (2014).
14. Е.Ф. Воронкин Сцинтилляционные экраны на основе селенида цинка и оксидных сцинтилляторов для неразрушающего контроля// Техническая диагностика и неразрушающий контроль №1 2014 стр.29-33
15. L.A. Lisitsyna, I.A. Tupitsyna V.M. Lisitsyn «Effect of the surface on luminescence properties of ZnWO₄ crystals» //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2015.07.021>
16. L.A. Lisitsyna, I.A. Tupitsyna, L.N. Trefilova «Spectral and kinetic characteristics of the luminescence center in LiF-WO₃ and ZnWO₄ crystals»// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 81 (2015) 012024 doi:10.1088/1757-899X/81/1/012024

Патенти

1) Патент України № 101234. Спосіб виготовлення багатоелементних сцинтиляційних збірок / Воронкін Є.Ф., Галкін С.М., Сосницька О.О., Бреславський І.А., Лалаянц О.І., Рижиков В.Д. Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної Академії Наук України. – №а201107295, заявл. 09.06.2011. Опубл. 11.03.2013, бюл. №5.

2) Патент України № 105335. Сцинтиляційний монокристал на основі вольфрамату цинку / Тупіцина І.А., Гриньов Б.В., Дубовік О.М., Якубовська Г.Г. Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної Академії Наук України. – № а201307390, заявл. 11.06.2013. Опубл. 25.04.2014, бюл. №8.

ДОДАТОК А



ЗМІСТ

1 Характеристика продукції, що випускається.....	3
2 Характеристика вхідної сировини, матеріалів та напівпродуктів.....	3
3 Опис технологічного процесу.....	4
4 Матеріальний баланс.....	6
5 Норми технологічного процесу.....	7
6 Перелік обов'язкових інструкцій.....	8
7 Специфікація основного технологічного обладнання.....	8
8 Безпечна експлуатація	9
9 Вимоги безпеки та індивідуальні засоби захисту.....	10
10 Правила зберігання і транспортування вхідної сировини та кінцевого продукту.....	12
11 Відходи, стічні води і викиди в атмосферу.....	12
12 Перелік нормативних документів, на які є посилання.....	13

1 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ЩО ВИПУСКАЄТЬСЯ

1.1 Найменування продукту

Шихта вольфрамата кадмію.

Емпірична формула: $\text{CdWO}_4 + 0,5 \text{ ваг. \% CdO}$.

1.2 Основні фізико-хімічні властивості та константи

Кристалічний порошок кремового кольору, нерозчинний у воді. Розчиняється у о-фосфатній кислоті та гарячих (80°C) лугах, не гігроскопічний. Температура плавлення 1273°C.

1.3 Галузь застосування

Шихта вольфрамата кадмія використовується для вирощування монокристалів, які застосовуються для створення сцинтиляційних детекторів повного поглинання високоенергетичних гамма-квантів, а також детекторів рентгенівського випромінювання в промислових та медичних томографах.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ВХІДНОЇ СИРОВИНИ, МАТЕРІАЛІВ ТА НАПІВПРОДУКТІВ

Таблиця 2.1 – Характеристика вхідної сировини та матеріалів

№	Назва та хімічна формула (для хімічних речовин) сировини, матеріалів та напівпродуктів	Позначення та (або) назва нормативного документа, якому повинні відповідати сировина, матеріали, напівпродукти	Показники, обов'язкові для перевірки (назва і одиниці вимірювання)	Норми показників, що регламентуються з допустимими відхиленнями
1	2	3	4	5
1	Вольфрама (VI) окис WO_3	Відповідно до паспорта	Зовнішній вигляд	Порошок зеленого кольору
			Масова частка WO_3 , %	Більше ніж 99,995 (відповідно до паспорта)
2	Кадмія окис CdO	Відповідно до паспорта	Зовнішній вигляд	Червоно-бурі кристали
			Масова частка CdO , %	99,5 (відповідно до паспорта)

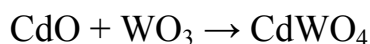
Кінець табл. 2.1

1	2	3	4	5
3	Ізопропіловий спирт CH ₃ CH(OH)CH ₃	ГОСТ 9805	Зовнішній вигляд	Прозора рідина
			Масова частка ПС, %	87 (відповідно до паспорта)
4	Розчин аміаку водний NH ₃ ·H ₂ O	ГОСТ 3760	Зовнішній вигляд	Прозора рідина
			Масова частка NH ₃ , %	25 (відповідно до паспорта)
5	Вода дистильована	ГОСТ 6709	Зовнішній вигляд	Прозора рідина
6	Рукавички латексні	ДСТУ EN 374-1	Приймається відповідно до паспорта	У відповідності з ДСТУ

3 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

3.1 Хімізм процесу:

Шихту вольфрамата кадмія одержують методом твердофазного синтезу (в умовах підвищених температур) з вихідних компонентів (окису кадмія та окису (VI) вольфрама):



Вводиться надлишок окиса кадмія 0,5 ваг. %.

3.2 Одержання шихти CdWO₄

3.2.1 Підготовка WO₃ для синтеза шихти CdWO₄

Перед проведенням висушування WO₃ перевіряють сировину на відсутність нестехіометричних домішок окису вольфрама. Для цього зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку WO₃ масою 5 г, відібрану ложкою пластиковою з поліетиленового пакунку з відповідним маркуванням. Наважку WO₃ висипають в алундовий тигель, розміщують його в камерній печі типу КО-14. Камерну піч підключають до електромережі 220 В, регулятор встановлюють на режим 900°C. За 30 хв камерну піч відмикають від електромережі. Тигель охолоджується до кімнатної температури. Якщо окис вольфрама має стехіометричний склад WO₃, то на поверхні світло-зеленого порошку не буде спостерігатись темно-зелених цяток, отже ця сировина придатна

до застосування. Якщо сировина непридатна до застосування, її запаковують в поліетиленовий пакунок та маркують написом «WO₃ з нестехіометричними домішками». Після цього треба взяти інший пакунок з WO₃ і повторити процедуру з перевірки якості сировини, наведену вище, до остаточного визначення придатної для даного синтезу сировини.

Якщо сировина придатна для синтезу, зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку WO₃ масою 655 г, відібрану ложкою пластиковою з поліетиленового пакунку з відповідним маркуванням. Наважку WO₃ висипають в платиновий човник місткістю 2 л, розміщують його в камерній печі типу КО-14. Камерну піч вмикають, встановлюють на режим 450°C. Через 6 год піч відмикають від електромережі та чекають на охолодження човника з сировиною до кімнатної температури. Зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку WO₃ масою 643,6 г, відібрану ложкою пластиковою з човника. Наважку WO₃ висипають до барабана, виготовленого з оргскла з маркуванням «CdWO₄», який попередньо візуально перевіряється на цілісність.

3.2.2 Підготовка CdO для синтезу шихти CdWO₄

Зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку CdO масою 370 г, відібрану ложкою пластиковою з поліетиленового пакунку з відповідним маркуванням. Наважку CdO висипають в платиновий човник об'ємом 1,5 л, розміщують його в камерній печі КО-14. Камерну піч підключають до електромережі 220 В, регулятор встановлюють на режим 360°C. Через 6 год піч відмикають від електромережі та чекають на охолодження човника з сировиною до кімнатної температури. Охолоджений човник виймають з печі для взяття необхідної наважки сировини. Зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку CdO масою 358,2 г, відібрану ложкою пластиковою з човника. Наважку CdO висипають до барабана, в якому вже знаходиться підготовлений WO₃.

3.2.3 Синтез шихти CdWO₄

Перемішування зважених компонентів шихти проводять на кульковому млині в барабані, заповненому трьома стрижнями, навантаженими свинцем та попередньо підготовленими окислами кадмія та вольфрама.

Барабан встановлюють у млин та підключають до електромережі (220 В). Через 5 год млин відмикають від електромережі, сировину з барабана висипають у платиновий човник місткістю 2 л, який розташовують у камерній печі КО-14. Вмикають камерну піч в електромережу (220 В), регулятор температури встановлюють на режим 1000°C. Через 5 год вимикають піч, чекають на охолодження човника з сировиною до кімнатної температури. Сіро-бурий порошок пересипають з платинового човника до барабана, який розміщують на кульковому млині та вмикають в електромережу (220 В), перемелюють протягом 3 год. Млин відмикають від електромережі, сировину пересипають в платиновий човник, який потім знов розташовують у камерній печі. Вмикають камерну піч в електромережу (220 В), регулятор температури встановлюють на режим 1000°C. Через 5 год вимикають піч, чекають на охолодження човника з сировиною до кімнатної температури. Готову шихту пересипають в поліетиленовий пакунок з маркуванням із зазначенням назви шихти, дати виробництва та характеристикою вихідної сировини для синтезу.

Після закінчення роботи барабан промивають 10%-вим розчином аміака, платинові човники – 50%-вим розчином ізопропілового спирта, які після використання зливають у бочку з маркуванням «Відходи».

4 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС

Таблиця 4 – Матеріальний баланс на 1000 г шихти вольфрамата кадмію $CdWO_4$

Витрачено		Отримано	
Найменування продуктів та компонентів	Маса, г	Найменування продуктів та компонентів	Маса, г
Вольфрама (VI) окис WO_3	643,6	Вольфрамат кадмія з надлишком оксида кадмія (0,5 ваг.%)	1001,8
Кадмія окис CdO	358,2		

5 НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Таблиця 5.1 – Стадії технологічного процесу приготування шихти вольфрамата кадмія $CdWO_4$

Найменування стадій технологічного процесу	Найменування параметру і одиниця вимірювання	Номинальне значення з допустимими відхиленнями або діапазон регулювання	Межі допустимих значень параметрів
1	2	3	4
Взяття наважки 5 г WO_3 для перевірки якості сировини	Час, хв	5 ± 1	Від 4 до 6
Прожарювання в камерній печі наважки WO_3 в алундовому тиглі	Температура, °C Час, хв	900 ± 10 30 ± 1	Від 890 до 910 Від 29 до 31
Взяття наважки WO_3	Час, хв	5 ± 1	Від 4 до 6
Сушка в камерній печі WO_3	Температура, °C Час, год	450 ± 10 $6 \pm 0,5$	Від 440 до 460 Від 5,5 до 6,5
Взяття наважки CdO	Час, хв	5 ± 1	Від 4 до 6
Сушка CdO в камерній печі	Температура, °C Час, год	360 ± 10 $6 \pm 0,5$	Від 350 до 370 Від 5,5 до 6,5
Перемішування суміші CdO та WO_3 на кульковому млині	Час, год	$5 \pm 0,5$	Від 4,5 до 5,5
Прожарювання суміші окисів в камерній печі	Температура, °C Час, год	1000 ± 10 $5 \pm 0,5$	Від 990 до 1010 Від 4,5 до 5,5
Охолодження шихти до кімнатної температури	Час, год	$2 \pm 0,5$	Від 1,5 до 2,5
Перемелювання шихти на кульковому млині	Час, год	$3 \pm 0,5$	Від 2,5 до 3,5
Прожарювання шихти в камерній печі	Температура, °C Час, год	1000 ± 10 $5 \pm 0,5$	Від 18 до 22 Від 4,5 до 6,5
Охолодження шихти до кімнатної температури	Час, год	$2 \pm 0,5$	Від 1,5 до 2,5
Промивання посуду після закінчення роботи	Час, хв	25 ± 1	Від 24 до 26

Загальний цикл становить 40 год

6 ПЕРЕЛІК ОBOB'ЯЗKOBИХ ІНСТРУКЦІЙ

- 6.1 Інструкція з охорони праці № 33/08 «Загальні вимоги безпеки праці для працівників ІСМА».
- 6.2 Правила внутрішнього трудового розпорядку працівників Інституту сцинтиляційних матеріалів (ІСМА).
- 6.3 Положення про організацію роботи з охорони праці в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України № 2/ІСМА-05.
- 6.4 Інструкція №26/12 «По протипожежному режиму на території та об'єктах Інституту сцинтиляційних матеріалів».
- 6.5 Інструкція №25/12 «По утриманню та застосуванню первинних засобів пожежогасіння»
- 6.6 «Інструкція з охорони праці №22/15 під час виконання роботи з легкозаймистими рідинами (ЛЗР) та горючими рідинами (ГР).
- 6.6 Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях №1192 від 11.09.2012.
- 6.7 Інструкція з експлуатації печі КО-14.
- 6.8 Інструкція з експлуатації вагів лабораторних електронних.

7 СПЕЦИФІКАЦІЯ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Таблиця 7.1 – Специфікація основного технологічного обладнання та засобів

Найменування обладнання, тип, марка	Кількість	Основні технічні характеристики	Матеріал
1	2	3	4
Ваги лабораторні	1	Діапазон зважування від 0 г до 1500 г. Дискретність 0,001 г.	Пластик, нержавіюча сталь
Ложка мірна	3	Довжина 200 мм	Пластик
Витяжна шафа	1	Тип ШВ-1 двосекційна, розмір в мм (ДЧГЧВ) - 1100Ч700Ч2200, робочу поверхню викладено керамічною плиткою, вентилятор витяжний Ш 125 мм	Орг.скло, нержавіюча сталь

Кінець табл. 7.1

1	2	3	4
Барaban	1	Місткість 5 л за кресленням 26 П.Т 602000, заповнений стрижнями, що обважено свинцем – 3 шт.	Орг. скло
Платиновий човник	2	Місткість 2 л	Платина
Кульковий млин	1	Кількість обертів на хвилину - 80	Нержавіюча сталь
Піч камерна	1	Тип КО-14 з силітовими нагрівачами, автоматичним терморегулятором типу PtRh-Pt. Номінальна температура нагріву 1300°C, потужність 4 кВт	Збірна
Пакет Zip-lock	1	Розмір в мм (ДЧВ) - 250x300	Поліетилен

8 БЕЗПЕЧНА ЕКСПЛУАТАЦІЯ

8.1 Пожежовибухонебезпечні властивості сировини

Таблиця 8.1.1 – Пожежовибухонебезпечні властивості сировини

Найменування сировини, напівпродуктів, готового продукту, відходів виробництва	Температура, °C			Концентраційна межа розповсюдження полум'я (займання), %	
	Спалаху	Займання	Само-займання	Нижня	Верхня
Кадмія окис	Не займистий	Не займистий	Не займистий	–	–
Вольфрама (VI) окис	Не займистий	Не займистий	Не займистий	–	–
Шихта вольфрамата кадмія	Не займистий	Не займистий	Не займистий	–	–
Спирт ізопропіловий	12	-	455	2,23	10,2
Розчин аміаку водний	Не займистий	Не займистий	Не займистий	–	–

8.2 Токсичні властивості сировини

Таблиця 8.2.1 – Токсичні властивості сировини

Найменування продукту	Характеристика токсичності речовини	
	агрегатний стан	особливості дії на організм
Кадмія окис	Аморфний порошок	Токсичний (I клас безпеки). Отруйний. Викликає подразнення слизових оболонок дихальних шляхів, який супроводжується появою солодкого присмаку в роті, запаморочення, нудоти, слабкість. При гострому отруєнні пилом CdO явище інтоксикації настає протягом 10 годин.
Вольфрама (VI) окис	Аморфний порошок	Токсичний (IV клас безпеки). Подразнює дихальні шляхи, шкіру. У великих кількостях викликає задишку, блювання, судоми, розлади шлунку.
Спирт ізопропіловий	Рідина	Токсичний (IV клас безпеки). Подразнює слизові оболонки дихальних шляхів, пригнічує центральну нервову систему, викликає сп'яніння під час вдихання. Пожежонебезпечна речовина, сприяє самозайманню горючих матеріалів
Розчин аміаку водний	Рідина	Токсичний (IV клас безпеки). Небезпечний для слизових оболонок і дихальних шляхів.

9 Вимоги безпеки та індивідуальні засоби захисту

Перед початком роботи необхідно ретельно перевірити чи не мають неприпустимих дефектів прилади та посуд. Робочий посуд має бути виготовлений із термостійкого скла та не мати тріщин.

Металеві та неметалеві електропровідні конструкції, комунікації та обладнання повинні бути електростатично заземленими. У приміщенні лабораторій повинні знаходитися первинні засоби пожежогасіння: азбестова ковдра та вуглекислотний вогнегасник.

Забороняється використовувати хімічні речовини не за призначенням, а також передавати їх із однієї лабораторії в іншу без дозволу керівника робіт або завідувача лабораторії.

Для попередження електротравм забороняється:

- працювати на несправних електричних приладах і установках. Про всі виявлені дефекти в ізоляції проводів, про несправності пускачів, рубильників, штепсельних вилок, розеток тощо, а також заземлення й огороження слід негайно повідомляти черговому електротехнічному персоналу;
- переносити включені прилади та залишати їх без нагляду;

- працювати поблизу відкритих струмопровідних частин електроустановок і торкатися до них;
- захарашувати підходи до електричних приладів і пристроїв.

У разі перерви подачі електроенергії електроприлади мають бути негайно вимкнені.

У разі загоряння дротів або електроприладів необхідно негайно їх знеструмити, вимкнути вентиляцію і гасити вогонь за допомогою азбестової ковдри або вуглекислотного вогнегасника.

Для попередження загорянь, опіків і отруєнь робота повинна проводитися у витяжній шафі за працюючої вентиляції з використанням засобів індивідуального захисту.

Під час роботи обов'язково треба носити захисні латексні рукавички, протипиловий респіратор типу «Пелюстка» і халат; захисні окуляри.

Послідовність дій при наданні домедичної допомоги у разі:

- вдихання парів аміаку – вивести постраждалого на повітря, в ніс закапати теплу оливкову олію або вазелінове масло, звернутися до лікаря;
- контакту зі шкірою водного розчину аміаку – зняти забруднений одяг і взуття, забруднене місце промити великою кількістю води або 2% розчином борної кислоти;
- контакту з очима водного розчину аміаку – ретельно промити водою або 2% розчином борної кислоти протягом 15 хв, звернутися до лікаря;
- проковтування водного розчину аміаку – промити рот водою або 2% розчином борної кислоти і звернутися до лікаря;
- вдихання парів ізопропилового спирту – вивести постраждалого на повітря;
- проковтування водного розчину ізопропилового спирту – промити шлунок водою.

10 ПРАВИЛА ЗБЕРІГАННЯ І ТРАНСПОРТУВАННЯ ВХІДНОЇ СИРОВИНИ ТА КІНЦЕВОГО ПРОДУКТУ

Вхідні продукти слід зберігати у прохолодному місці у щільно закритій тарі у сухому і провітрюваному приміщенні.

11 ВІДХОДИ, СТІЧНІ ВОДИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

11.1 Стічні води відсутні.

11.2 Викиди в атмосферу відсутні.

11.3 Змиви розчинів збирають в окремі ємності. По мірі накопичення здається на склад тимчасового зберігання відходів для подальшої утилізації.

ДОДАТОК Б

ЗМІСТ

1 Характеристика продукції, що випускається.....	3
2 Характеристика вхідної сировини, матеріалів та напівпродуктів.....	3
3 Опис технологічного процесу.....	4
4 Матеріальний баланс.....	6
5 Норми технологічного процесу.....	7
6 Перелік обов'язкових інструкцій.....	8
7 Специфікація основного технологічного обладнання.....	8
8 Безпечна експлуатація	9
9 Вимоги безпеки та індивідуальні засоби захисту.....	10
10 Правила зберігання і транспортування вхідної сировини та кінцевого продукту.....	11
11 Відходи, стічні води і викиди в атмосферу.....	11
12 Перелік нормативних документів, на які є посилання.....	12

1 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКЦІЇ, ЩО ВИПУСКАЄТЬСЯ

1.1 Найменування продукту

Шихта вольфрамата цинка.

Емпірична формула: $ZnWO_4 + 0,05 \text{ ваг.}\% WO_3$.

1.2 Основні фізико-хімічні властивості та константи

Білий кристалічний порошок, нерозчинний у воді. Розчиняється у о-фосфатній кислоті та гарячих (80°C) лугах, не гігроскопічний. Температура плавлення 927°C .

1.3 Галузь застосування

Шихта вольфрамата цинка використовується для вирощування монокристалів, які є перспективним матеріалом для створення скінтіляційних детекторів для високоенергетичної ядерної спектроскопії та радіометрії радіонуклідів низької активності, а також цифрової радіографії.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ВХІДНОЇ СИРОВИНИ, МАТЕРІАЛІВ ТА НАПІВПРОДУКТІВ

Таблиця 2.1 – Характеристика вхідної сировини та матеріалів

№	Назва та хімічна формула (для хімічних речовин) сировини, матеріалів та напівпродуктів	Позначення та (або) назва нормативного документа, якому повинні відповідати сировина, матеріали, напівпродукти	Показники, обов'язкові для перевірки (назва і одиниці вимірювання)	Норми показників, що регламентуються з допустимими відхиленнями
1	2	3	4	5
1	Вольфрама (VI) окис WO_3	Відповідно до паспорта	Зовнішній вигляд	Порошок зеленого кольору
			Масова частка WO_3 , %	Більше ніж 99,995 (відповідно до паспорта)
2	Цинка окис ZnO	Відповідно до паспорта	Зовнішній вигляд	Білий порошок
			Масова частка ZnO , %	99,99 (відповідно до паспорта)

Кінець табл. 2.1

1	2	3	4	5
3	Ізопропіловий спирт $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	ГОСТ 9805	Зовнішній вигляд	Прозора рідина
			Масова частка ПС, %	87 (відповідно до паспорта)
4	Розчин аміаку водний $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 3760	Зовнішній вигляд	Прозора рідина
			Масова частка NH_3 , %	25 (відповідно до паспорта)
5	Вода дистильована	ГОСТ 6709	Зовнішній вигляд	Прозора рідина
6	Рукавички латексні	ДСТУ EN 374-1	Приймається відповідно до паспорта	У відповідності з ДСТУ

3 ОПИС ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

3.1 Хімізм процесу:

Шихту вольфрамата цинка одержують методом твердофазного синтезу (в умовах підвищених температур) з вихідних компонентів (окису цинка та окису вольфрама (VI)):

$$\text{ZnO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{ZnWO}_4$$

Вводиться надлишок вольфрама (VI) окиса 0,05 ваг. %.

3.2 Одержання шихти ZnWO_4

3.2.1 Підготовка WO_3 для синтеза шихти ZnWO_4

Перед проведенням висушування WO_3 перевіряють сировину на відсутність нестехіометричних домішок окису вольфрама. Для цього зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку WO_3 масою 5 г, відібрану ложкою пластиковою з поліетиленового пакунку з відповідним маркуванням. Наважку WO_3 висипають в алундовий тигель, розміщують його в камерній печі типу КО-14. Камерну піч підключають до електромережі 220 В, регулятор встановлюють на режим 900°C. За 30 хв камерну піч відмикають від електромережі. Тигель охолоджується до кімнатної температури. Якщо окис вольфрама має стехіометричний склад WO_3 , то на поверхні світло-зеленого порошку не буде спостерігатись темно-зелених цяток, отже ця сировина придатна до застосування. Якщо сировина непридатна до застосування, її запаковують в поліетиленовий пакунок та маркують написом « WO_3 з нестехіометричними

домішками». Після цього треба взяти інший пакунок з WO_3 і повторити процедуру з перевірки якості сировини, наведену вище, до остаточного визначення придатної для даного синтезу сировини.

Якщо сировина придатна для синтезу, зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку WO_3 масою 750 г, відібрану ложкою пластиковою з поліетиленового пакунку з відповідним маркуванням. Наважку WO_3 висипають в платиновий човник місткістю 2 л, розміщують його в камерній печі типу КО-14. Камерну піч вмикають, встановлюють на режим $450^\circ C$. Через 6 год піч відмикають від електромережі та чекають на охолодження човника з сировиною до кімнатної температури. Зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку WO_3 масою 740,6 г, відібрану ложкою пластиковою з човника. Наважку WO_3 висипають до барабана, виготовленого з оргстекла з маркуванням « $ZnWO_4$ », який попередньо візуально перевіряється на цілісність.

3.2.2 Підготовка ZnO для синтезу шихти $ZnWO_4$

Зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку ZnO масою 270 г, відібрану ложкою пластиковою з поліетиленового пакунку з відповідним маркуванням. Наважку ZnO висипають в платиновий човник об'ємом 1,5 л, розміщують його в камерній печі КО-14. Камерну піч підключають до електромережі 220 В, регулятор встановлюють на режим $450^\circ C$. Через 6 год піч відмикають від електромережі та чекають на охолодження човника з сировиною до кімнатної температури. Охолоджений човник виймають з печі для взяття необхідної наважки сировини. Зважують на вагах лабораторних відповідно до інструкції з експлуатації вагів наважку ZnO масою 259,8 г, відібрану ложкою пластиковою з човника. Наважку ZnO висипають до барабана, в якому вже знаходиться підготовлений WO_3 .

3.2.3 Синтез шихти $ZnWO_4$

Перемішування зважених компонентів шихти проводять на кульковому млині в барабані, заповненому трьома стрижнями, навантаженими свинцем та попередньо підготовленими окисами цинка та вольфрама.

Барабан встановлюють у млин та підключають до електромережі (220 В). Через 2 год млин відмикають від електромережі, сировину з барабана висипають у платиновий човник місткістю 2 л, який розташовують у камерній печі КО-14. Вмикають камерну піч в електромережу (220 В), регулятор температури встановлюють на режим 250°C. Через 2 год регулятор печі перемикають на режим 500°C. Через 2 год температурний регулятор печі перемикають на 700°C. Через 2 год температурний регулятор печі перемикають на режим 950°C. Через 12 год вимикають піч, чекають на охолодження човника з сировиною до кімнатної температури. Білий з зеленкуватим відтінком порошок пересипають з платинового човника до барабана, який розміщують на кульковому млині та вмикають в електромережу (220 В), перемелюють протягом 2 год. Млин відмикають від електромережі, сировину пересипають в платиновий човник, який потім знов розташовують у камерній печі. Вмикають камерну піч в електромережу (220 В), регулятор температури встановлюють на режим 950°C. Через 36 год вимикають піч, чекають на охолодження човника з сировиною до кімнатної температури. Готову шихту пересипають в поліетиленовий пакунок з маркуванням із зазначенням назви шихти, дати виробництва та характеристикою вихідної сировини для синтезу.

Після закінчення роботи барабан промивають 10%-вим розчином аміака, платинові човники – 50%-вим розчином ізопропілового спирта, які після використання зливають у бочку з маркуванням «Зливи $ZnWO_4$ ».

4 МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС

Таблиця 4 – Матеріальний баланс на 1000 г шихти вольфрамата цинка $ZnWO_4$

Витрачено		Отримано	
Найменування продуктів та компонентів	Маса, г	Найменування продуктів та компонентів	Маса, г
Вольфрама (VI) окис WO_3	740,6	Вольфрамат цинка з надлишком окиса вольфрама (VI) (0,05 ваг.%)	1000,4
Цинка окис ZnO	259,8		

5 НОРМИ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ

Таблиця 5.1 – Стадії технологічного процесу приготування шихти вольфрамата цинка $ZnWO_4$

Найменування стадій технологічного процесу	Найменування параметру і одиниця вимірювання	Номинальне значення з допустимими відхиленнями або діапазон регулювання	Межі допустимих значень параметрів
1	2	3	4
Взяття наважки 5 г WO_3 для перевірки якості сировини	Час, хв	5 ± 1	Від 4 до 6
Прожарювання в камерній печі наважки WO_3 в алундовому тиглі	Температура, $^{\circ}C$ Час, хв	900 ± 10 30 ± 1	Від 890 до 910 Від 29 до 31
Взяття наважки WO_3	Час, хв	5 ± 1	Від 4 до 6
Сушка в камерній печі WO_3	Температура, $^{\circ}C$ Час, год	450 ± 10 $6 \pm 0,5$	Від 440 до 460 Від 5,5 до 6,5
Взяття наважки ZnO	Час, хв	5 ± 1	Від 4 до 6
Сушка ZnO в камерній печі	Температура, $^{\circ}C$ Час, год	450 ± 10 $6 \pm 0,5$	Від 440 до 460 Від 5,5 до 6,5
Перемішування суміші окисів цинка та вольфрама на кульковому млині	Час, год	$2 \pm 0,5$	Від 1,5 до 2,5
Прожарювання суміші окисів в камерній печі	Температура, $^{\circ}C$ Час, год	250 ± 10 $2 \pm 0,5$	Від 240 до 260 Від 1,5 до 2,5
Прожарювання суміші окисів в камерній печі	Температура, $^{\circ}C$ Час, год	500 ± 10 $2 \pm 0,5$	Від 490 до 510 Від 1,5 до 2,5
Прожарювання суміші окисів в камерній печі	Температура, $^{\circ}C$ Час, год	700 ± 10 $2 \pm 0,5$	Від 690 до 710 Від 1,5 до 2,5
Прожарювання суміші окисів в камерній печі	Температура, $^{\circ}C$ Час, год	950 ± 10 $12 \pm 0,5$	Від 940 до 960 Від 11,5 до 12,5
Охолодження суміші окисів до кімнатної температури	Час, год	$2 \pm 0,5$	Від 1,5 до 2,5
Перемішування суміші окисів на кульковому млині	Час, год	$2 \pm 0,5$	Від 1,5 до 2,5
Прожарювання суміші окисів в камерній печі	Температура, $^{\circ}C$ Час, год	950 ± 10 $36 \pm 0,5$	Від 940 до 960 Від 35,5 до 36,5
Охолодження шихти $ZnWO_4$ до кімнатної температури	Час, год	$2 \pm 0,5$	Від 1,5 до 2,5
Промивання посуду після закінчення роботи	Час, хв	25 ± 1	Від 24 до 26

Загальний цикл становить 75 год 10 хв.

6 ПЕРЕЛІК ОБОВ'ЯЗКОВИХ ІНСТРУКЦІЙ

- 6.1 Інструкція з охорони праці № 33/08 «Загальні вимоги безпеки праці для працівників ІСМА».
- 6.2 Правила внутрішнього трудового розпорядку працівників Інституту сцинтиляційних матеріалів (ІСМА).
- 6.3 Положення про організацію роботи з охорони праці в Інституті сцинтиляційних матеріалів НАН України № 2/ІСМА-05.
- 6.4 Інструкція №26/12 «По протипожежному режиму на території та об'єктах Інституту сцинтиляційних матеріалів».
- 6.5 Інструкція №25/12 «По утриманню та застосуванню первинних засобів пожежогасіння»
- 6.6 «Інструкція з охорони праці №22/15 під час виконання роботи з легкозаймистими рідинами (ЛЗР) та горючими рідинами (ГР).
- 6.6 Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях №1192 від 11.09.2012.
- 6.7 Інструкція з експлуатації печі КО-14.
- 6.8 Інструкція з експлуатації вагів лабораторних електронних.

7 СПЕЦИФІКАЦІЯ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ

Таблиця 7.1 – Специфікація основного технологічного обладнання та засобів

Найменування обладнання, тип, марка	Кількість	Основні технічні характеристики	Матеріал
1	2	3	4
Ваги лабораторні	1	Діапазон зважування від 0 г до 1500 г. Дискретність 0,001 г.	Пластик, нержавіюча сталь
Ложка мірна	3	Довжина 200 мм	Пластик
Витяжна шафа	1	Тип ШВ-1 двосекційна, розмір в мм (ДЧГЧВ) - 1100Ч700Ч2200, робочу поверхню викладено керамічною плиткою, вентилятор витяжний Ш 125 мм	Орг.скло, нержавіюча сталь

Кінець табл. 7.1

1	2	3	4
Барабан	1	Місткість 5 л за кресленням 26 П.Т 602000, заповнений стрижнями, що обважено свинцем – 3 шт.	Орг. скло
Платиновий човник	2	Місткість 2 л	Платина
Кульковий млин	1	Кількість обертів на хвилину - 80	Нержавіюча сталь
Піч камерна	1	Тип КО-14 з силітовими нагрівачами, автоматичним терморегулятором типу PtRh-Pt. Номінальна температура нагріву 1300°C, потужність 4 кВт	Збірна
Пакет Zip-lock	1	Розмір в мм (ДЧВ) - 250x300	Поліетилен

8 БЕЗПЕЧНА ЕКСПЛУАТАЦІЯ

8.1 Пожежовибухонебезпечні властивості сировини

Таблиця 8.1.1 – Пожежовибухонебезпечні властивості сировини

Найменування сировини, напівпродуктів, готового продукту, відходів виробництва	Температура, °С			Концентраційна мережа розповсюдження полум'я (займання), %	
	Спалаху	Займання	Само-займання	Нижня	Верхня
Цинка окис	Не займистий	Не займистий	Не займистий	–	–
Вольфрама (VI) окис	Не займистий	Не займистий	Не займистий	–	–
Шихта вольфрамата цинка	Не займистий	Не займистий	Не займистий	–	–
Спирт ізопропіловий	12	-	455	2,23	10,2
Розчин аміаку водний	Не займистий	Не займистий	Не займистий	–	–

8.2 Токсичні властивості сировини

Таблиця 8.2.1 – Токсичні властивості сировини

Найменування продукту	Характеристика токсичності речовини	
	агрегатний стан	особливості дії на організм
Цинка окис	Кристалічний порошок	Токсичний (II клас небезпеки). Викликає подразнення слизових оболонок дихальних шляхів, який супроводжується появою солодкого присмаку в роті, запаморочення, слабкості, спраги.
Вольфрама (VI) окис	Аморфний порошок	Токсичний (IV клас небезпеки). Подразнює дихальні шляхи, шкіру. У великих кількостях викликає задишку, блювання, судоми, розлади шлунку.
Спирт ізопропіловий	Рідина	Токсичний (IV клас небезпеки). Подразнює слизові оболонки дихальних шляхів, пригнічує центральну нервову систему, викликає сп'яніння під час вдихання. Пожежонебезпечна речовина, сприяє самозайманню горючих матеріалів
Розчин аміаку водний	Рідина	Токсичний (IV клас небезпеки). Небезпечний для слизових оболонок і дихальних шляхів.

9 ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ТА ІНДИВІДУАЛЬНІ ЗАСОБИ ЗАХИСТУ

Перед початком роботи необхідно ретельно перевірити чи не мають неприпустимих дефектів прилади та посуд. Робочий посуд має бути виготовлений із термостійкого скла та не мати тріщин.

Металеві та неметалеві електропровідні конструкції, комунікації та обладнання повинні бути електростатично заземленими. У приміщенні лабораторій повинні знаходитися первинні засоби пожежогасіння: азбестова ковдра та вуглекислотний вогнегасник.

Забороняється використовувати хімічні речовини не за призначенням, а також передавати їх із однієї лабораторії в іншу без дозволу керівника робіт або завідувача лабораторії.

Для попередження електротравм забороняється:

- працювати на несправних електричних приладах і установках. Про всі виявлені дефекти в ізоляції проводів, про несправності пускачів, рубильників, штепсельних вилок, розеток тощо, а також заземлення й огороження слід негайно повідомляти черговому електротехнічному персоналу;
- переносити включені прилади та залишати їх без нагляду;

- працювати поблизу відкритих струмопровідних частин електроустановок і торкатися до них;
- захарашувати підходи до електричних приладів і пристроїв.

У разі перерви подачі електроенергії електроприлади мають бути негайно вимкнені.

У разі загоряння дротів або електроприладів необхідно негайно їх знеструмити, вимкнути вентиляцію і гасити вогонь за допомогою азбестової ковдри або вуглекислотного вогнегасника.

Для попередження загорянь, опіків і отруєнь робота повинна проводитися у витяжній шафі за працюючої вентиляції з використанням засобів індивідуального захисту.

Під час роботи обов'язково треба носити захисні латексні рукавички, протипиловий респіратор типу «Пелюстка» і халат; захисні окуляри.

Послідовність дій при наданні домедичної допомоги у разі:

- вдихання парів аміаку – вивести постраждалого на повітря, в ніс закапати теплу оливкову олію або вазелінове масло, звернутися до лікаря;
- контакту зі шкірою водного розчину аміаку – зняти забруднений одяг і взуття, забруднене місце промити великою кількістю води або 2% розчином борної кислоти;
- контакту з очима водного розчину аміаку – ретельно промити водою або 2% розчином борної кислоти протягом 15 хв, звернутися до лікаря;
- проковтування водного розчину аміаку – промити рот водою або 2% розчином борної кислоти і звернутися до лікаря;
- вдихання парів ізопропилового спирту – вивести постраждалого на повітря;
- проковтування водного розчину ізопропилового спирту – промити шлунок водою.

10 ПРАВИЛА ЗБЕРІГАННЯ І ТРАНСПОРТУВАННЯ ВХІДНОЇ СИРОВИНИ ТА КІНЦЕВОГО ПРОДУКТУ

Вхідні продукти слід зберігати у прохолодному місці у щільно закритій тарі у сухому і провітрюваному приміщенні.

11 ВІДХОДИ, СТІЧНІ ВОДИ І ВИКИДИ В АТМОСФЕРУ

11.1 Стічні води відсутні.

11.2 Викиди в атмосферу відсутні.

11.3 Змиви розчинів збирають в окремі ємності. По мірі накопичення здається на склад тимчасового зберігання відходів для подальшої утилізації.

