



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123926** (13) **C2**
(51) МПК
G01T 1/20 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: a 2019 08221</p> <p>(22) Дата подання заявки: 15.07.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 24.06.2021</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 10.12.2019, Бюл.№ 23</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 23.06.2021, Бюл.№ 25</p>	<p>(72) Винахідник(и): Реброва Надія Василівна (UA), Гриппа Олександр Юрійович (UA), Горбачова Татяна Євгенівна (UA), Андрющенко Любов Андріївна (UA), Кудін Олександр Михайлович (UA), Бедрик Олександра Іванівна (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Науки, 60, м. Харків, 61072 (UA), НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ, вул. Чернишевська, 94, м. Харків, 61023 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 1633803 A1, 23.04.1993 US 3644211 A, 22.02.1972 JP 2018131476 A, 23.08.2018 Производные 1,4-дистирилбензола с диформетилсульфоновой группой / Л.Я. Малкес, А.И. Бедрик, Р.А. Минакова // Органические люминесцентные материалы: Сборник научных трудов. ВНИИ монокристаллов, – Харьков, 1989. – № 24. – С. 14-20 Синтез та дослідження органічних люмінофорів у рядах похідних етилену, дивінілбензолу та нафталіміду [Текст] : автореф. дис... канд. хім. наук: 02.00.03 / Бедрик Олександра Іванівна; Харківський держ. ун-т. – Х., 1997. – 16 с. Scintillation properties of a large diameter CsCaBr3:5 % Eu2+ crystal / N. Rebrova, A. Grippa, A. Pushak et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2019. – Vol. 927 – P. 214-218</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ СЦИНТИЛЯЦІЙНОГО ДЕТЕКТОРА НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНІДНИХ КРИСТАЛІВ, АКТИВОВАНИХ ІОНАМИ ЄВРОПІУ (II)

(57) Реферат:

Винахід належить до сцинтиляційних детекторів.
Запропонований спосіб виготовлення детекторів на основі галогенідних кристалів, активованих іонами Eu^{2+} , що включає обробку торцевих поверхонь кристалів абразивним порошком з розміром зерна 10-45 мкм з гексаметилдисилазаном, промивку поверхонь кристала

UA 123926 C2

гексаметилдисилазаном, полірування поверхні кристала збоку вихідного вікна абразивним порошком з розміром зерна 0,2-1,5 мкм, обгортання усіх поверхонь кристала фторопластовою плівкою, крім вихідного вікна, та пакування в алюмінієвий контейнер. Крім того перед обгортанням поверхонь кристала фторопластову плівку витримують у розчині органічного люмінофору 2,2'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))динафталену або 4,4'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))ди-1,1'-біфенілу з концентрацією 0,1-0,2 г/л у толуолі та висушують протягом 18-20 годин при кімнатній температурі.

Запропонований спосіб забезпечує покращення енергетичної роздільної здатності сцинтилятора та світлового виходу на 10-15 %.

Винахід належить до сцинтиляційних детекторів та технології їх виготовлення і може знайти широке застосування у виробництві сцинтиляційних детекторів на основі простих і складних галогенідних кристалів активованими іонами Європію. Винахід може знайти широке застосування у виробництві сцинтиляційних детекторів для реєстрації іонізуючого випромінювання.

Галогенідні кристали, зокрема $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_2\text{CsI}_5:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaBrI}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CsCaBr}_3:\text{Eu}^{2+}$ та інші, є ефективними сцинтиляційними матеріалами, проте їх недоліками є висока гігроскопічність, низька хімічна стійкість та самопоглинання. На світловий вихід та енергетичну роздільну здатність цих кристалів значною мірою впливають способи обробки їх поверхонь та герметизації у детекторі. При виготовленні детекторів з цих гігроскопічних кристалів всі операції обробки та герметизації у контейнери проводять в "сухих" приміщеннях або боксах. Явище самопоглинання є характерним для європейвмісних сцинтиляторів, цей недолік інколи можна частково усунути за допомогою спектрозміщуючих покриттів.

Відомий спосіб виготовлення сцинтиляційних детекторів на основі кристалу $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ [B.W. Strum, N.J. Cherepy, O.B. Drury, P.A. Thelin, S.E. Fisher, S.A. Payne, A. Burger, L.A. Boather, J. Ramey, K.S. Shah, Rastgo Hawrami. Effects packaging $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ scintillator crystals //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A(2010)], у якому усі поверхні кристалу обробляють алмазним полікристалічним порошком з розміром зерна 3 мкм у мінеральному маслі, обгортають усі поверхні тефлоновою плівкою у чотири шари, крім вихідного вікна, та герметично упаковують в алюмінієвий контейнер. Простір між контейнером та плівкою заповнюють BaSO_4 .

Недоліком відомого способу є те, що отримані таким методом кристали мають на поверхні залишки мінерального масла, що призводить до погіршення відбивної здатності поверхні кристалу і, як наслідок, погіршують його сцинтиляційні характеристики.

Відомий спосіб виготовлення сцинтиляційного детектору на основі кристалу CsI [L.A. Andryushchenko, A.M. Kudin, B.I. Goriletsky, LN. Trefilova, B.G. Zaslavsky, D.I. Zosim, T.A. Charkina, D. Renker, S. Ritt, D. Mzavia Functional possibilities of organosilicon coatings on the surface of CsI -based scintillators. Nuclear Instruments & Methods. - 2002. - V. A 486. - P. 40-47], у якому на відполіровані поверхні, за винятком вихідного вікна, наносять тонкоплівкове покриття товщиною (5 ± 15) мкм на основі розчину поліметилфенілсилоксанового лаку і органічних люмінесцентних добавок у толуолі. Органічні добавки здатні конвертувати світло сцинтиляції з області $\lambda_1=310$ нм в область $\lambda_2=400-450$ нм.

Недоліком даного способу є те, що люмінесценція покриття збуджується у області 310 нм, що не співпадає зі свіченням іонів Eu^{2+} , і, тому, спосіб не забезпечує зміщення люмінесценції сцинтиляторів у довгохвильову область, що не призводить до поліпшення сцинтиляційних характеристик європейвміст них сцинтиляторів. Крім того, нанесення на кристали спектрозміщуючого покриття потребує сушіння не менш ніж 18 годин у сухому боксі, що робить технологічний процес довгим та складним.

Відомий спосіб виготовлення сцинтиляційних детекторів (аналог 2) на основі високогігроскопічних кристалів $\text{CsCaBr}_3:\text{Eu}^{2+}$ [N. Rebrova, A. Grippa, A. Pushak, T. Gorbacheva, V. Pedash, T. Malyu, L. Andryushchenko, V. Vistovsky, V. Cherginets. Scintillation properties of a large diameter $\text{CsCaBr}_3: 5\% \text{Eu}^{2+}$ crystal, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A-2019. - Vol. 927-pp. 214-218], у якому торцеві поверхні кристалів обробляють композиціями, які містять абразивний порошок з розміром зерна $(10-45)$ мкм з гексаметилдисилазаном у складі, промивають поверхні гексаметилдисилазаном, полірують поверхню кристалу збоку вихідного вікна абразивним порошком з розміром зерна $(0,2-1,5)$ мкм, обгортають усі поверхні сцинтилятора, крім вихідного вікна, фторопластовою плівкою Tetratex TX3104 PTFE та герметично упаковують в алюмінієвий контейнер.

Недоліком зазначеного способу є те, що з ростом розмірів європейактивованих кристалів збільшується негативний вплив самопоглинання світла іонами Європію, що призводить до погіршення сцинтиляційних характеристик детекторів.

Як найближчий аналог за кількістю загальних ознак вибрано останній з наведених аналогів.

В основу винаходу поставлено задачу розробки способу виготовлення детекторів на основі галогенідних кристалів, активованих іонами Eu^{2+} , який забезпечить поліпшення їх сцинтиляційних характеристик.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що спосіб виготовлення детекторів на основі галогенідних кристалів, активованих іонами Eu^{2+} , що включає обробку торцевих поверхонь кристалів абразивним порошком розміром зерна $10-45$ мкм з гексаметилдисилазаном, промивку поверхонь кристалу гексаметилдисилазаном, полірування поверхні кристалу з боку вихідного вікна абразивним порошком з розміром зерна $0,2-1,5$ мкм,

обгортання усіх поверхонь кристалу фторопластового плівкою, крім вихідного вікна, та пакування в алюмінієвий контейнер, згідно винаходу, додатково перед обгортанням поверхонь кристалу фторопластову плівку витримують у розчині органічного люмінофору 2,2'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))динафталену або 4,4''-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))ди-1,1'-біфенілу з концентрацією (0,1-0,2) г/л у толуолі та висушують протягом (18-20) годин при кімнатній температурі.

Обгортання поверхні сцинтилятора фторопластового плівкою, яка витримана в розчині органічного люмінофору в толуолі забезпечує зміщення спектру люмінесценції у довгохвильову область на (15-40) нм відносно люмінесценції сцинтилятора для збільшення прозорості кристалу, що сприяє підвищенню його сцинтиляційних характеристик. Такий діапазон вибрано виходячи з того, що зміщується неефективна частина спектру свічення, що співпадає з поглинанням активатору. Зменшення діапазону менш ніж 15 нм не дозволяє конвертувати люмінесценцію в довгохвильову область, а збільшення більш ніж 40 нм призводить до погіршення сцинтиляційних характеристик в результаті зміщення спектру в область низької чутливості фотоприймача.

Витримка у розчині органічного люмінофору 2,2'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))динафтален дозволяє конвертувати світло з області $\lambda_1=382$ нм в область $\lambda_2=455$ нм, а 4,4''-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))ди-1,1'-біфеніл з $\lambda_1=382$ нм - в область $\lambda_2=465$ нм, що забезпечує зміщення максимуму люмінесценції на (15-40) нм у довгохвильову область спектра відносно люмінесценції самого сцинтилятора ($\lambda_{\text{випромін}}=420$ нм).

Діапазон концентрацій люмінофору (0,1-0,2) г/л вибрано експериментально і є оптимальним. Зменшення або збільшення вмісту органічного люмінофору не призводить до покращення сцинтиляційних характеристик детектору.

Час висушування фторопластової плівки (18-20) годин обрано експериментально і є оптимальним. Збільшення часу висихання фторопластової плівки більш ніж 20 годин є недоцільним, внаслідок того, що це збільшує час виготовлення детектору, але не впливає на сцинтиляційні характеристики детектора. Зменшення часу менш ніж 18 годин призводить до неповного висихання, що негативно впливає на сцинтиляційні характеристики детектора.

Температура висушування фторопластової плівки $T=18-22$ °C при вибрано експериментально і є оптимальним. Збільшення температури призводить до нерівномірного висихання фторопластової плівки та нерівномірного розподілу люмінесцентної добавки, а зменшення - до збільшення часу виготовлення детектору, але не впливає на сцинтиляційні характеристики детектора.

У таблиці 1 наведено результати вимірювань світлового виходу та енергетичної роздільної здатності кристалу CsSrCl₃: 5 мол. % Eu²⁺ розміром 15 × 10 × 20 мм.

Таблиця 1

Зразок кристалу CsSrCl ₃ :5мол. % Eu ²⁺	Світловий вихід, %	Енергетична роздільна здатність, %
Зразок 1, виготовлений за найближчим аналогом	100	12,0
Зразок 2, виготовлений за способом, що заявляється	112	10,2

У таблиці 2 наведено результати вимірювань світлового виходу та енергетичної роздільної здатності кристалу CsCaBr₃: 5 мол. % Eu²⁺ розміром 15 × 10 × 20 мм.

Таблиця 2

Зразок кристалу CsCaBr ₃ :5 мол. % Eu ²⁺	Світловий вихід, %	Енергетична роздільна здатність, %
Зразок 1, виготовлений за найближчим аналогом	100	9,3
Зразок 2, виготовлений за способом, що заявляється	110	7,9

У таблиці 3 наведено результати вимірювань світлового виходу та енергетичної роздільної здатності кристалу K₂Sr₂I₅:0,5 мол. % Eu²⁺ діаметром 12 мм та висотою 30 мм.

Таблиця 3

Зразок кристалу K ₂ Sr ₂ I ₅ :0,5 мол. % Eu ²⁺	Світловий вихід, %	Енергетична здатність, %	роздільна
Зразок 1, виготовлений за найближчим аналогом	100	7,7	
Зразок 2, виготовлений за способом, що заявляється	115	6,5	

Спосіб виготовлення детекторів, що заявляється, ілюструється наступними прикладами.

5 Приклад 1. Виготовлення детектору на основі кристалу CsSrCl₃:5 мол. % Eu²⁺ діаметром 18 мм та висотою 25 мм.

З кристалу вирізають зразок діаметром 18 мм та висотою 25 мм, усі поверхні шліфують абразивним порошком з розміром зерна 20 мкм з гексаметилдисилазаном у складі, промивають поверхні гексаметилдисилазаном, полірують поверхні сцинтилятора з боку вихідного вікна абразивним порошком з розміром зерна 0,5 мкм.

10 Фторопластову плівку Tetratex вимочують у розчині органічного люмінофору у толуолі заздалегідь. До 100 мл толуолу додають 0,02 г органічного люмінофору 2,2'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))динафталу, ретельно перемішують на магнітній мішалці до повного розчинення люмінофору. У чашку Петрі поміщають фторопластову плівку Tetratex TX3104 PTFE розміром 90 × 50 мм, заливають розчином та витримують плівку три години. Потім фторопластову плівку дістають та просушують на фільтрувальному папері протягом 18 годин.

Усі поверхні сцинтилятора обгортають підготовленою фторопластовою плівкою, крім вихідного вікна, та запаковують в алюмінієвий контейнер.

20 Для дослідження сцинтиляційних характеристик, енергетичної роздільної здатності та світлового виходу як джерело іонізуючого випромінювання використовують ¹³⁷Cs. Амплітуди імпульсів монокристалів CsSrCl₃: 5 мол. % Eu²⁺ визначають з використанням сцинтиляційного спектрометра, що включає: алюмінієвий контейнер із кристалом, блок високої напруги БНВ-30, попередній підсилювач БУС2-94, спектрометричний підсилювач БУС2-95, аналізатор імпульсів АМА-ОЗФ. Результати вимірювань світлового виходу та енергетичної роздільної здатності кристалу CsSrCl₃: 5 мол. % Eu²⁺ наведено в таблиці 1.

25 Приклад 2. Виготовлення детектора на основі кристалу CsCaBr₃: 5 мол. % Eu²⁺ розміром 15 × 10 × 20 мм.

30 Всі етапи виготовлення детектора та дослідження сцинтиляційних характеристик виконано аналогічно прикладу 1, лише як люмінесцентну добавку використано 4,4'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))ди-1,1'-біфеніл. Результати вимірювань світлового виходу та енергетичної роздільної здатності кристалу CsCaBr₃: 5 % Eu²⁺ наведено в таблиці 2.

35 Приклад 3. Виготовлення детектору на основі кристалу K₂Sr₂I₅:0,5 мол. % Eu²⁺ діаметром 12 мм та висотою 30 мм.

Всі етапи виготовлення детектору та дослідження сцинтиляційних характеристик виконано аналогічно прикладу 1, як люмінесцентну добавку використано 4,4'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))ди-1,1'-біфеніл. Результати вимірювань світлового виходу та енергетичної роздільної здатності кристалу K₂Sr₂I₅ 0,5 мол. % Eu²⁺ наведено у таблиці 3.

40 Запропонований спосіб забезпечує покращення енергетичної роздільної здатності сцинтилятора у порівнянні з найближчим аналогом на 10-13 %, а світлового виходу на 10-15 %.

45 Даний спосіб може бути використано для інших галогенідних кристалів, активованими іонами Eu²⁺. Крім 2,2'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))динафталу або 4,4'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))ди-1,1'-біфенілу можна використовувати інші органічні люмінофори класу оксазолу, оксадіазолу, кумарину, які здатні зміщувати ту частину спектра люмінесценції, що співпадає з поглинанням іонів Eu²⁺ на (15-40) нм у бік більшої прозорості матеріалу, але не виходячи за межі високої чутливості фотоприймача.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5 Спосіб виготовлення детекторів на основі галогенідних кристалів, активованих іонами Eu^{2+} , що
включає обробку торцевих поверхонь кристалів абразивним порошком з розміром зерна 10-45
мкм з гексаметилдисилазаном, промивку поверхонь кристала гексаметилдисилазаном,
полірування поверхні кристала збоку вихідного вікна абразивним порошком з розміром зерна
0,2-1,5 мкм, обгортання усіх поверхонь кристала фторопластовою плівкою, крім вихідного вікна,
10 та пакування в алюмінієвий контейнер, який **відрізняється** тим, що додатково перед
обгортанням поверхонь кристала фторопластову плівку витримують у розчині органічного
люмінофору 2,2'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))динафталену
або 4,4'-((2-((дифлуорометил)сульфоніл)-1,4-фенілен)біс(етен-2,1-дііл))ди-1,1'-біфенілу з
15 концентрацією 0,1-0,2 г/л у толуолі та висушують протягом 18-20 годин при кімнатній
температурі.