

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2328755

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ И СЦИНТИЛЛЯТОР НА ОСНОВЕ ЭТОЙ КЕРАМИКИ

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный политехнический университет" (ГОУ "СПбГПУ") (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2007109173

Приоритет изобретения 12 марта 2007 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 июля 2008 г.

Срок действия патента истекает 12 марта 2027 г.

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам*



A handwritten signature in black ink, appearing to read "Б.П. Симонов".

Б.П. Симонов



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007109173/28, 12.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.03.2007

(45) Опубликовано: 10.07.2008 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2255071 C2, 27.06.2005. SU 460274  
A1, 15.02.1975. SU 1623451 A1, 15.01.1994. RU  
2279692 C1, 10.07.2006. US 4180483, 25.12.1979.

Адрес для переписки:

195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая,  
29, ГОУ "СПбГПУ", отдел интеллектуальной и  
промышленной собственности

(72) Автор(ы):

Родный Петр Александрович (RU),  
Горохова Елена Ильинична (RU),  
Демиденко Владимир Александрович (RU),  
Христинич Ольга Алексеевна (RU),  
Ходюк Иван Вячеславович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

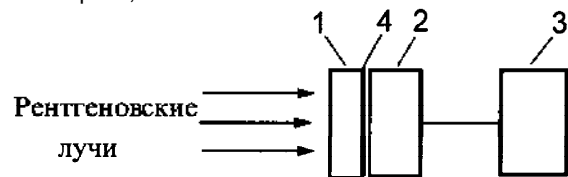
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
"Санкт-Петербургский государственный  
политехнический университет" (ГОУ "СПбГПУ")  
(RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ И СЦИНТИЛЛЯТОР НА ОСНОВЕ ЭТОЙ КЕРАМИКИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сцинтилляционной технике, прежде всего к эффективным, быстродействующим сцинтилляционным детекторам, предназначенным для регистрации ионизирующих излучений: рентгеновских и гамма-квантов, и может быть использовано в медицине, промышленности, космической технике, научных исследованиях. Способ получения прозрачной керамики заключается в использовании оксида цинка либо оксида цинка с добавлением одного из элементов III группы: Ga, In или Al (в количестве 0,05-0,4 мас.%) в форме окислов или солей и их последующем прессовании при температуре 1150-1250°C и давлении 100-200 МПа. Сцинтиллятор включает рабочее тело, представляющее собой диск, одно из оснований которого служит окном для

приема рентгеновского или гамма-излучения, а другое основание соединяют с окном фотоприемника. Рабочее тело выполнено из прозрачной керамики ZnO:Ga или ZnO:In, полученной вышеуказанным способом. Техническим результатом изобретения является достижение сверхкороткого времени высвечивания и высокого светового выхода сцинтиллятора. 2 н. и 1 з.п. ф-лы, 3 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

*G01T 1/20* (2006.01)*C04B 35/453* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007109173/28, 12.03.2007**(24) Effective date for property rights: **12.03.2007**(45) Date of publication: **10.07.2008 Bull. 19**

Mail address:

**195251, Sankt-Peterburg, ul.  
Politekhnikeskaja, 29, GOU "SPbGPU", otdel  
intellektual'noj i promyshlennoj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Rodnyj Petr Aleksandrovich (RU),  
Gorokhova Elena Il'ichna (RU),  
Demidenko Vladimir Aleksandrovich (RU),  
Khristich Ol'ga Alekseevna (RU),  
Khodjuk Ivan Vjacheslavovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
"Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj  
politekhnikeskij universitet" (GOU "SPbGPU") (RU)**

(54) **METHOD OF OBTAINING TRANSPARENT CERAMIC AND SCINTILLATOR BASED ON SUCH CERAMIC**

(57) Abstract:

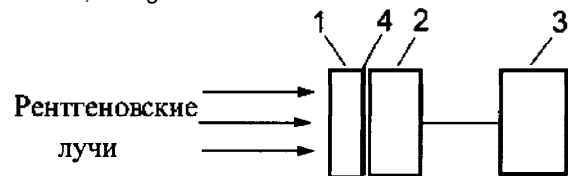
FIELD: scintillation techniques; scintillation detectors.

SUBSTANCE: method involves using zinc oxide or zinc oxide with addition of one group III element: Ga, In or Al (in quantities of 0.05-0.4 mass %) in form of oxides or salts and their subsequent moulding at 1150-1250°C and pressure of 100-200 MPa. The scintillator consists of a working body, in form of a disc, one of the bases of which serves as a window for receiving x-ray or gamma radiation. The other base is joined to the window of a photodetector. The working body is made from

transparent ceramic ZnO:Ga or ZnO:In obtained using the method given above.

EFFECT: attaining a very short fluorescent time and high light output of the scintillator.

3 cl, 3 dwg



Фиг. 1

Изобретение относится к сцинтилляционной технике, прежде всего к эффективным, быстродействующим сцинтилляционным детекторам, предназначенным для регистрации ионизирующих излучений: рентгеновских и гамма-квантов, и может быть использовано в медицине, промышленности, космической технике, научных исследованиях.

5 Основные требования, предъявляемые к сцинтилляторам, - это высокая конверсионная эффективность (световой выход) и малые времена высвечивания, что особенно важно в медицинских томографах для улучшения качества детектирования и уменьшения дозы, получаемой пациентом. Во многих устройствах с высокой скоростью счета событий (время-пролетные и другие детекторы) желательна получение наносекундных и субнаносекундных  
10 времен срабатывания. Проблема высокой конверсионной эффективности, то есть уменьшения энергетических потерь при преобразовании различных видов возбуждений в световое излучение, существенна для всех видов преобразователей энергии: люминофоров, сцинтилляторов, рентгеновских экранов, лазеров и т.д.

Сцинтилляционный детектор состоит из сцинтиллятора, фотодетектора и электронных схем. Среди этих составляющих "тормозящим" элементом является сцинтиллятор, поскольку фотодетекторы (фотодиоды, CCD камеры и др.) могут работать в субнаносекундном диапазоне. Высокое быстродействие и большая конверсионная эффективность сцинтилляторов крайне необходимы для создания высокочувствительных детекторов с высокой скоростью счета событий.

В качестве неорганических сцинтилляторов часто используют монокристаллы, поскольку они должны быть прозрачны к собственному излучению. Одним из лучших по световому выходу (38000 фотонов на МэВ) кристаллических сцинтилляторов является NaI:TI, однако его быстродействие неудовлетворительно: постоянная спада  $\tau=230$  нс. Альтернативой монокристаллам служат прозрачные в области собственного излучения керамики. Есть  
25 области, например рентгеновская томография, в которых используют преимущественно керамические сцинтилляторы. Прозрачные керамики оказываются в ряде случаев предпочтительнее кристаллов благодаря их высокой гомогенности. В больших кристаллах достаточно сложно получить равномерное распределение примеси (активатора). Кроме того, керамики обладают лучшими механическими и термическими свойствами (по этой  
30 причине их используют в мощных лазерах).

Известен способ получения поликристаллического керамического сцинтиллятора на основе соединения  $Gd_3Ga_5O_{12}:Pr$  (US Patent №6358441, C09K 011/08, 2002). Известным способом изостатического горячего прессования получают прозрачные керамики из материалов, обладающих кубической сингонией, в частности из обладающего структурой  
35 кубического граната  $Gd_3Ga_5O_{12}:Pr$ , полученный сцинтиллятор обладает высоким световым выходом, но очень длительным временем высвечивания,  $\tau=3$  мкс.

Известен быстрый монокристаллический сцинтиллятор  $BaF_2$ , имеющий одну из постоянных высвечивания  $\tau=0,8$  нс (US Patent 4510394, G01J 1/58, 1985). Существенным недостатком известного сцинтиллятора является низкий световой выход быстрого свечения  
40 кристалла: 5% от такового для наиболее широко используемого сцинтиллятора NaI:TI. Другими недостатками  $BaF_2$  являются: наличие интенсивного длительного (~700 нс) компонента свечения и неудачное, с точки зрения регистрации, спектральное положение быстрого компонента (с максимумом при 220 нм).

Известны порошкообразные люминофоры  $ZnO:Ga$  и  $ZnO:In$  (S.E. Derenzo, M.J. Weber, M.K. Klintonberg, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Research, A 486, 2002, 214-219),  
45 которые обладают очень хорошими сцинтилляционными характеристиками, но из которых крайне сложно получить монокристаллы. Соединение  $ZnO:Ga$  обладает высоким световым выходом: 15000 фотонов на МэВ или 40% от такового для NaI:TI, и малым временем высвечивания: 0,7 нс. В результате порошкообразный  $ZnO:Ga$  имеет самую высокую  
50 добротность (отношение световой выход/время спада) среди известных люминофоров, однако он не может быть использован в качестве сцинтиллятора. Порошкообразные люминофоры не являются сцинтилляторами, поскольку сцинтиллятор - это прозрачный объемный объект, имеющий достаточные размеры для поглощения падающего излучения.

Выращивание монокристаллического ZnO весьма дорогостоящий и трудоемкий процесс. В последние годы появились данные о выращивании небольших монокристаллов. Так в работе (Simpson, P.J., Tjossem, R., Hunt, A.W., Lynn, K.G., Munne, V., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research A 505, 2003, 82-84) получен кристалл ZnO размером 8 мм. В работе (A. Mycielski, L. Kowalczyk, A. Szadkowski, B. Chwalisz et al. The chemical vapour transport growth of ZnO single crystals. Journal of Alloys and Compounds 371 (2004) 150-152) сообщается о выращивании небольших монокристаллов ZnO методом Chemical Vapour Transport. При этом скорость роста кристалла составляет всего 1-2 мм в день, а прозрачность в видимой области не превышает 6%. Есть публикации по выращиванию ZnO гидротермальным методом. Это сложный технологический процесс, т.к. используемые щелочные растворы высокоагрессивны (Кортунова Е.В., Лютин В.И. Выращивание кристаллов цинкита // Разведка и охрана недр. 1995. №3, стр.9).

Известен тонкопленочный сверхбыстрый ( $\tau=0,44$  нс) сцинтиллятор на основе оксида цинка (Lorenz M., Johne R., Nobis T., et al., Appl. Phys. Lett. 89, 2006, 243510).

Такой сцинтиллятор не пригоден для регистрации рентгеновских и гамма-лучей и используется для регистрации катодных лучей. Кроме того, существенным недостатком тонкопленочного ZnO сцинтиллятора является очень низкий световой выход: 420 фотонов на МэВ или ~1% от такового для NaI:Tl.

В настоящее время не существует прозрачных керамик на основе ZnO с размерами миллиметрового/сантиметрового диапазонов и не известен способ получения таких керамик, а также не существует сцинтиллятора, который бы одновременно обладал коротким (субнаносекундным) временем высвечивания и высоким световым выходом.

Наиболее близким к заявляемому изобретению является способ получения прозрачной керамики на основе оксида иттрия и сцинтиллятор на основе этой керамики (Патент РФ №2255071, G01T 1/202, 2005). Известный способ получения прозрачной керамики на основе оксида иттрия заключается в горячем прессовании при температуре 1200°-1300°С и давлении 34-35 МПа порошка оксида иттрия с добавлением карбоната лития.

Указанным способом получают прозрачную керамику из материала, обладающего кубической решеткой, в котором отсутствует анизотропия оптических свойств.

Неорганический сцинтиллятор на основе оксида иттрия, полученный по известному способу, обладает недостаточно коротким временем затухания 63-65 нс.

Технической задачей изобретения является разработка способа получения прозрачных керамик из порошкообразных материалов некубической сингонии, конкретно на основе оксида цинка, имеющего гексагональную сингонию с характерной для этой структуры анизотропией оптических свойств, и создание на основе этого способа сцинтиллятора, обладающего сверхкоротким (субнаносекундным) временем высвечивания и высоким световым выходом.

Поставленная задача реализуется в способе получения прозрачной керамики путем одноосного горячего прессования (ГП) исходного порошка на основе оксида цинка, при температуре 1150°-1250°С и давлении 100-200 МПа. В качестве исходных материалов используются однокомпонентные (однофазные) порошки ZnO или порошки, содержащие, по крайней мере, один из элементов III группы: Ga, In или Al, в количестве 0,05-0,4 мас.% в форме окислов или солей (нитридов, хлоридов и др.).

Поставленная задача решена также в сцинтилляторе, полученном вышеуказанным способом, рабочее тело которого представляет собой диск диаметром 25 мм и толщиной не менее 1,5 мм, одно из оснований которого служит окном для приема рентгеновского или гамма-излучения, а другое основание соединяют с окном фотоприемника. Сцинтилляторы ZnO:Ga и ZnO:In обладают улучшенными характеристиками: преобладающая постоянная спада сцинтилляций субнаносекундного диапазона: 0,3-0,8 нс и высокий световой выход не менее 20% от такового для NaI:Tl.

Спектры рентгенолюминесценции ZnO:Ga и ZnO:In керамик характеризуются основной интенсивной полосой с максимумом в области 410-420 нм, за которую ответственны донорно-дырочные переходы. Другие показатели разработанных керамических

сцинтилляторов ZnO:Ga и ZnO:In: уровень послесвечения: не выше 0,01%, высокая радиационная стойкость, плотность 5,61 г/см<sup>3</sup>.

5 Керамики ZnO, ZnO:Al, ZnO:Ga и ZnO:In, полученные по описанному способу, являются оптическими материалами с гексагональной решеткой, обладают плотностью более 0.99 от рентгеноструктурной и прозрачностью в видимой области спектра на уровне 30-35%. Из полученных прозрачных керамик для использования в качестве сцинтилляторов предпочтительными являются ZnO:Ga и ZnO:In, поскольку световыход ZnO и ZnO:Al керамик существенно ниже такового для ZnO:Ga и ZnO:In керамик.

10 Таким образом, предлагается способ получения прозрачной керамики на основе ZnO, т.е. из материала, отличающегося от прототипа анизотропностью оптических свойств, вследствие того, что он имеет гексагональную структуру.

Предлагаемый неорганический сцинтиллятор характеризуется излучением в более длинноволновой (410-420 нм) области спектра и обладает повышенным быстродействием (субнаносекундный диапазон) по сравнению с прототипом.

15 На фиг.1 показано устройство сцинтиллятора.

На фиг.2 приведена кинетика люминесценции керамики ZnO:Ga (0,1 мас.%) при импульсном рентгеновском возбуждении.

На фиг.3 приведена кривая оптического пропускания образца керамики на основе ZnO толщиной 1,6 мм.

20 Предлагаемый способ осуществляется следующим образом. Исходный порошок ZnO высокой степени чистоты (о.с.ч. или др.) или порошок ZnO, содержащий, по крайней мере, один из элементов III группы - Ga, In или Al, в количестве 0,05-0,4 мас.% в форме окислов или солей (нитридов, хлоридов и др.), подвергают горячему прессованию в вакууме при температуре 1150°-1250°С и давлении 100-200 МПа.

25 Заявляемый диапазон технологических параметров горячего прессования обусловлен необходимостью получения высокоплотной и прозрачной керамики из анизотропного материала. Снижение температуры ниже 1150°С и давления ниже 100 МПа горячего прессования приводит к увеличению пористости, неоднородности по плотности в объеме керамического образца и к потере его прозрачности. Увеличение температуры горячего  
30 прессования выше заявляемого предела 1250°С приводит к включению механизма вторичной рекристаллизации зерен, которая приводит к образованию островной разнотерности в объеме керамики и, как следствие, к уменьшению ее прозрачности. Использование более высокого давления ГП, чем 200 МПа не приводит к увеличению прозрачности или к улучшению других характеристик. В то же время это вызывает  
35 необратимые изменения технологического оборудования, в частности пресс-формы. Выбор заявляемого диапазона концентраций Ga или In обусловлен необходимостью достижения высокой эффективности люминесценции и быстродействия прозрачной керамики на основе ZnO. Поэтому уменьшение концентрации Ga или In ниже заявляемого предела приводит к существенному снижению эффективности люминесценции, а увеличение концентрации - к  
40 концентрационному тушению и к потере прозрачности керамики.

Керамики ZnO, ZnO:Al, ZnO:Ga и ZnO:In, полученные по описанному способу, являются оптическими материалами с гексагональной решеткой, обладают плотностью более 0.99 от рентгеноструктурной и прозрачностью в видимой области спектра на уровне 30-35%.

Предлагаемый способ иллюстрируется следующими примерами.

45 Пример 1. Берут 8 г исходного порошка ZnO высокой степени чистоты (о.с.ч. или др.) и подвергают его горячему прессованию в вакууме при температуре 1180°С и давлении 200 МПа в течение 40 минут. В результате получают прозрачную керамику оксида цинка диаметром 25 мм.

50 Пример 2. Берут 7.996 г исходного порошка ZnO высокой степени чистоты (о.с.ч. или др.) и 0.0054 г Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также высокой степени чистоты, тщательно перемешивают в агатовой ступке, после чего осуществляют горячее прессование в вакууме при температуре 1250°С и давлении 100 МПа в течение 50 минут. В результате получают прозрачный керамический сцинтиллятор ZnO:Ga (0,05 мас.%), обладающий постоянной спада 0,8 нс и световым

выходом 30% от такового для NaI:Tl.

Пример 3. Берут 7.968 г исходного порошка ZnO высокой степени чистоты (о.с.ч. или др.) и 0.043 г Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также высокой степени чистоты, тщательно перемешивают в агатовой ступке, после чего осуществляют горячее прессование в вакууме при температуре 1200°C и давлении 200 МПа в течение 40 минут. В результате получают прозрачный керамический сцинтиллятор ZnO:Ga (0,4 мас.%), обладающий постоянной спада 0,3 нс и световым выходом 20% от такового для NaI:Tl.

Пример 4. Берут 7.996 г исходного порошка ZnO высокой степени чистоты (о.с.ч. или др.) и 0.0048 г In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также высокой степени чистоты, тщательно перемешивают в агатовой ступке, после чего осуществляют горячее прессование в вакууме при температуре 1220°C и давлении 150 МПа в течение 50 минут. В результате получают прозрачный керамический сцинтиллятор ZnO:In (0,05 мас.%), обладающий постоянной спада 0,8 нс и световым выходом 25% от такового для NaI:Tl.

Пример 5. Берут 7.968 г исходного порошка ZnO высокой степени чистоты (о.с.ч. или др.) и 0.0387 г In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также высокой степени чистоты, тщательно перемешивают в агатовой ступке, после чего осуществляют горячее прессование в вакууме при температуре 1230°C и давлении 150 МПа в течение 50 минут. В результате получают прозрачный керамический сцинтиллятор ZnO:In (0,4 мас.%), обладающий постоянной спада 0,3 нс и световым выходом 20% от такового для NaI:Tl.

Устройство, реализующее указанный способ (фиг.1), состоит из сцинтиллятора 1, фотоприемника 2 и электронных блоков 3. Между сцинтиллятором и фотоприемником размещен тонкий слой силиконового масла 4, который улучшает оптический контакт между сцинтиллятором и фотоприемником. Рабочее тело сцинтиллятора выполнено из ZnO:Ga или ZnO:In керамики в виде диска, одно из оснований которого (переднее окно) служит входом для рентгеновского или гамма-излучений, а через другое основание (заднее окно) выходит световое излучение. Сцинтиллятор выполнен из ZnO керамики, содержащей Ga или In в количестве 0,05-0,4 мас.%, что обеспечивает высокий световой выход и малое время высвечивания сцинтиллятора.

Устройство работает следующим образом: рентгеновские (или гамма-) кванты попадают в сцинтиллятор 1 через его входное окно, поглощаются в объеме сцинтиллятора, создают в нем сцинтилляционные вспышки видимого диапазона, которые регистрируются фотоприемником 2 и электронными блоками 3.

Кинетическая кривая люминесценции (фиг.2) керамики ZnO:Ga (0,1 мас.%) показывает, что основная сверхбыстрая компонента с  $\tau_1=0,76\pm 0,02$  нс занимает диапазон интенсивностей более одного порядка, а вторая компонента свечения также является достаточно быстрой:  $\tau_2=13,5\pm 0,3$  нс.

Кривая оптического пропускания (фиг.3) образца керамики на основе ZnO толщиной 1,6 мм иллюстрирует достаточно высокую прозрачность для некубического материала.

Керамические сцинтилляторатры с улучшенными параметрами востребованы в позитрон-эмиссионной и компьютерной томографии, в смешанных PET-SPEC детекторах, в рентгеновской радиографии, а также в других устройствах, использующих ионизирующую радиацию (таможенный контроль, дефектоскопия, геофизика, мониторинг биологических объектов).

#### Формула изобретения

1. Способ получения прозрачной керамики путем горячего прессования порошкообразного оксида, отличающийся тем, что в качестве исходного порошка используют оксид цинка ZnO и прессование осуществляют при температуре 1150-1250°C и давлении 100-200 МПа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходный порошок ZnO содержит один из элементов III группы: Ga, In или Al в количестве 0,05-0,4 мас.%.

3. Неорганический сцинтиллятор, включающий рабочее тело на основе прозрачной оксидной керамики в форме диска, одно из оснований которого служит для приема

ионизирующего излучения, а другое для соединения с фотоприемником, отличающийся тем, что рабочее тело выполнено из прозрачной керамики на основе оксида цинка ZnO, содержащего один из элементов III группы: Ga или In в количестве 0,05-0,4 мас. %.

5

10

15

20

25

30

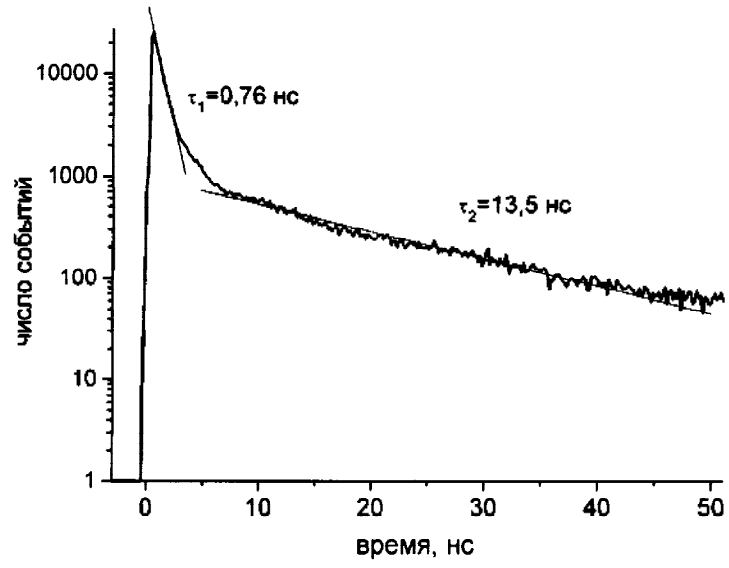
35

40

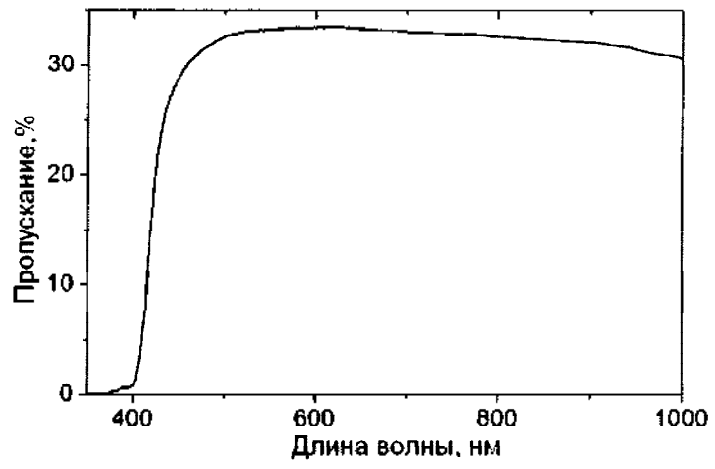
45

50





Фиг. 2



Фиг. 3