



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

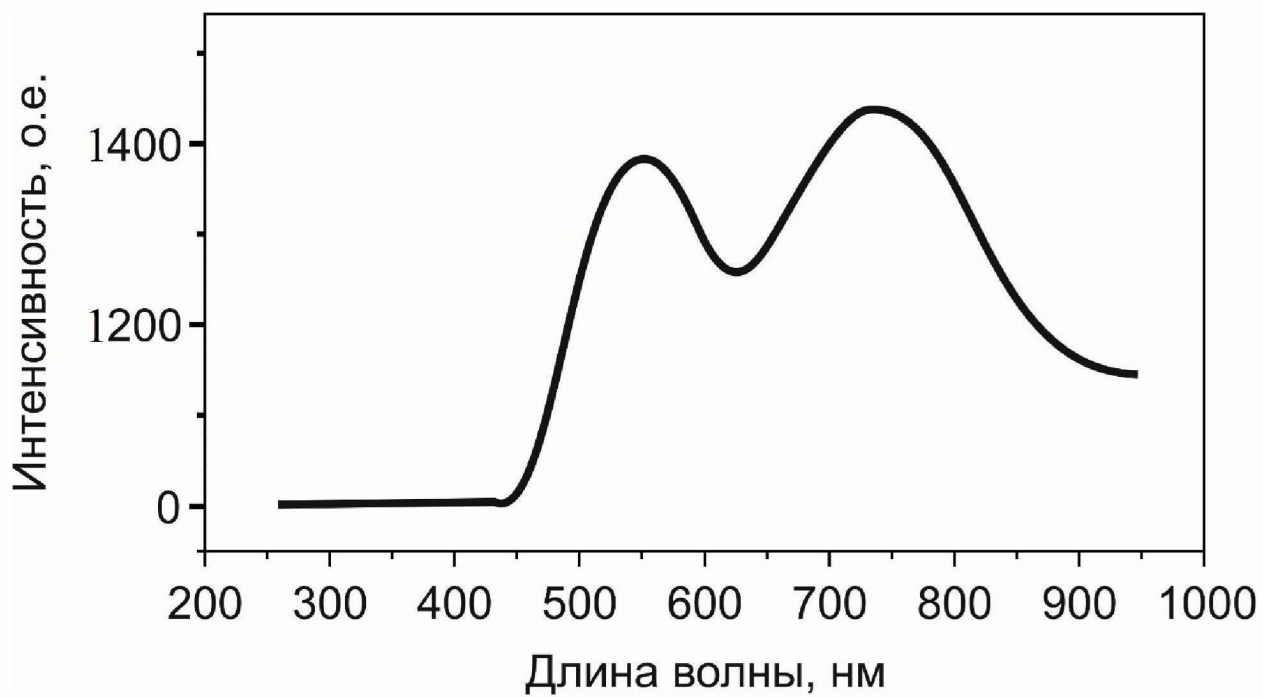
(52) СПК
G01T 1/2023 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023131682, 04.12.2023
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.12.2023
Дата регистрации:
11.04.2024
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 04.12.2023
(45) Опубликовано: 11.04.2024 Бюл. № 11
Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):
Пестерева Полина Владимировна (RU),
Жукова Лия Васильевна (RU),
Южаков Иван Владимирович (RU),
Львов Александр Евгеньевич (RU),
Корсаков Александр Сергеевич (RU)
(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2065614 C1, 20.08.1996. RU
2154290 C1, 10.08.2000. US 4586785 A, 06.05.1986.
US2004/0000266 A1, 01.01.2004.

(54) Кристаллический сцинтиллятор
(57) Реферат:
Изобретение относится к сцинтилляционным
материалам, а конкретно к неорганическим
кристаллическим сцинтилляторам (КНС).
Кристаллический сцинтиллятор, включающий
галогениды серебра, изготовлен в виде
монокристалла на основе галогенидсеребряного
твердого раствора состава $AgCl_{0.25}Br_{0.75}$,
дополнительно содержащего йодид

одновалентного таллия при следующем
соотношении ингредиентов в мас. %: твердый
раствор $AgCl_{0.25}Br_{0.75}$ 80,0-95,0; йодид
одновалентного таллия 20,0-5,0. Технический
результат – расширение спектра свечения,
повышение устойчивости к радиационному
облучению. 1 ил.



Фиг. 1

RU 2817187 C1

RU 2817187 C1

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
G01T 1/2023 (2024.01)(21)(22) Application: **2023131682, 04.12.2023**(24) Effective date for property rights:
04.12.2023Registration date:
11.04.2024

Priority:

(22) Date of filing: **04.12.2023**(45) Date of publication: **11.04.2024** Bull. № 11

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Pestereva Polina Vladimirovna (RU),
Zhukova Liia Vasilevna (RU),
Iuzhakov Ivan Vladimirovich (RU),
Lvov Aleksandr Evgenevich (RU),
Korsakov Aleksandr Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**(54) **CRYSTALLINE SCINTILLATOR**

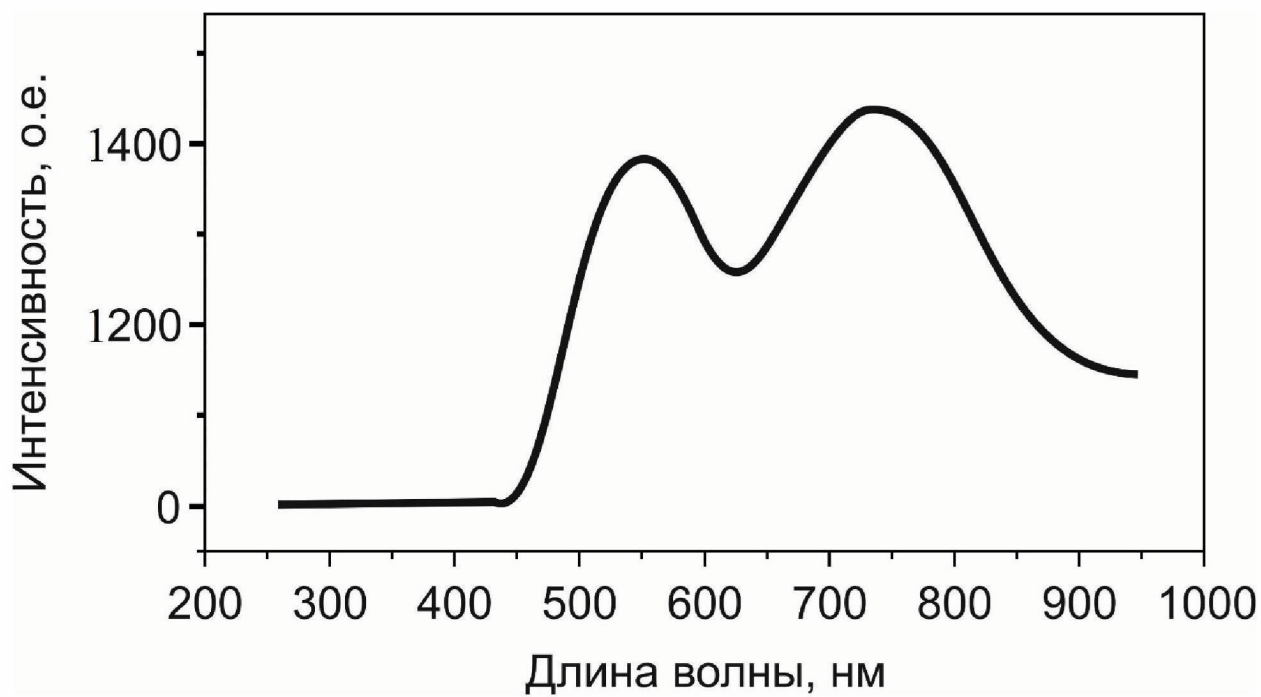
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to scintillation materials, specifically to inorganic crystalline scintillators (ICS). Crystalline scintillator, which contains silver halides, is made in the form of a monocrystal based on a silver halide solid solution of the composition $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$, additionally containingiodide of monovalent thallium at the following ratio of ingredients in wt. %: solid solution $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ 80.0–95.0; monovalent thallium iodide 20.0–5.0.

EFFECT: wider luminescence spectrum, high resistance to radiation.

1 cl, 1 dwg



Фиг. 1

RU 2817187 C1

RU 2817187 C1

Изобретение относится к сцинтилляционным материалам, а конкретно к неорганическим кристаллическим сцинтилляторам (КНС), в которых под действием ионизирующего излучения возникают световые вспышки –сцинтилляции. В основном кристаллические сцинтилляторы характеризуются следующими параметрами:

химическим составом, длиной волны ($\lambda_{\text{макс}}$), которая соответствует световой вспышке; диапазоном прозрачности сцинтиллятора; временем высвечивания (τ); плотностью; эффективным атомным номером ($Z_{\text{эф}}$); световыходом сцинтилляции в %; рабочим температурным диапазоном. Неорганические кристаллические сцинтилляторы применимы для визуализации излучения в системах радиационного мониторинга, таможенного контроля, а также в качестве трековых детекторов, если соответствуют следующим требованиям: материалы должны быть прозрачными для собственного свечения, а также пластичными и негигроскопичными.

Известны кристаллические органические сцинтилляторы (КОС) антрацен, трансстильбен, толан и другие [Физический энциклопедический словарь. - Москва: Советская энциклопедия, 1966. - Т. 5. - с. 109]. КОС имеют невысокую плотность от 1,16 до 1,25 г/см³ и малую величину $Z_{\text{эф}}$, время высвечивания до 10 нс. Для КОС характерна низкая температура плавления, вследствие чего интервал рабочей температуры у них ограничен, а, следовательно, и области применения.

Известен неорганический кристаллический сцинтиллятор на основе кристаллов NaI:Тl [Неорганические сцинтилляционные материалы / Л.В. Викторов [и др.] // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1991. - Т. 27, № 10. - с. 2005-2029]. Световой выход монокристаллов NaI:Тl достигает 8-8,5 %, а время высвечивания достигает 250 нс. Кристаллы йодистого натрия имеют максимум спектра свечения при 410 нм, высокую плотность 3,67 г/см³, эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}} = 50$. Недостатком сцинтиллятора является высокая гигроскопичность, что ограничивает условия его технической эксплуатации.

Наиболее близким по составу к заявленному сцинтиллятору является кристаллический сцинтиллятор ЛИЯ-1 [Патент РФ «Кристаллический сцинтиллятор ЛИЯ-1» № 2065614 от 20.08.1996, Бюл. №23]. Кристаллический сцинтиллятор содержит галогениды серебра при следующем соотношении ингредиентов в мас. %: хлорид серебра 22,0-27,0; бромид серебра 77,99-72,50; йодид серебра 0,01-0,5. Сцинтиллятор обладает временным разрешением не хуже 20 нс и световыходом 40-50 % относительно световыхода стильбена. Эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}} = 42,7$; плотность кристалла 6,4 г/см³; максимум спектра люминесценции - 400 нм; при полуширине полосы люминесценции 90 нм. Недостатком кристаллического сцинтиллятора ЛИЯ-1 является его фоточувствительность и неустойчивость к радиационному облучению, что делает его не пригодным для работы в условиях повышенного радиационного фона.

Существует техническая задача по разработке кристаллических неорганических сцинтилляторов в виде монокристалла с максимумом спектра свечения в видимой и инфракрасной области спектра, с малым временем высвечивания, фото- и радиационно-стойких, негигроскопичных, пластичных, с более высокой плотностью и высоким эффективным атомным номером, чем в прототипе. Кроме того, КНС должны обладать высокой прозрачностью в спектральном диапазоне от 0,4 до 50,0 мкм без окон поглощения, т.е. в спектральном диапазоне для собственного свечения, а также быть устойчивыми, т.е. не разлагаться под воздействием радиационного облучения.

Техническая задача решена за счет того, что разработан:

Кристаллический сцинтиллятор, включающий галогениды серебра, отличающийся тем, что он изготовлен в виде монокристалла на основе галогенидсеребряного твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, дополнительно содержащего йодид одновалентного таллия при следующем соотношении ингредиентов в мас. %:

твердый раствор $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 80,0-95,0;

йодид одновалентного таллия - 20,0-5,0.

Сущность изобретения состоит в том, что разработаны новые сцинтилляционные монокристаллы на основе изученной нами фазовой диаграммы системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ -ТII, в которой определен концентрационный диапазон химических составов КНС (см. формулу и примеры). Новые монокристаллы устойчивы к ионизирующему (бета) излучению дозой до 1000 кГр и более, т.к. в их составе присутствует радиационно-стойкий йодид одновалентного таллия. Они обладают многофункциональными

свойствами такими как: плотность КНС в зависимости от состава 6,6-6,8 г/см³; эффективный атомный номер от 45,9 до 47,2; время высвечивания не менее 15 нс; диапазон пропускания от 0,4 до 50,0 мкм без окон поглощения; спектр свечения монокристалла сосредоточен в основном в красной и ближней инфракрасной (ИК) области спектра от 640 до 840 нм (по полувысоте спектра свечения), максимум спектра свечения расположен при 740 нм (фиг. 1). Граница ИК области излучения сцинтиллятора расположена при 0,85-0,95 мкм. Световыход альфа-сцинтилляций (плутоний-229) составляет 50-60 % относительно световыхода стильбена, рабочий температурный диапазон от -60 С° до + 150 С°. Следует отметить, что кристаллы негигроскопичны, т.е. практически не растворимы в воде, высокопластичны, поэтому перспективны для изготовления из них методом экструзии гибких сцинтилляционных световодов.

Пример 1.

Вертикальным методом Бриджмена вырастили высокочистый сцинтилляционный монокристалл на основе галогенидсеребряного твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$, в кристаллическую решетку которого внедрены йодиды одновалентного таллия при следующем соотношении компонентов в мас. %:

твердый раствор $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 80,0;

йодид одновалентного таллия - 20,0.

КНС выращивают из однофазной высокочистой шихты, которую первоначально получают гидрохимическим методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) [Патент РФ «Способ получения высокочистых веществ» № 2160795 от 07.07.1999], того же химического состава, что и монокристаллы.

Для исследования оптических свойств КНС изготовили из монокристалла методом горячего прессования плоскопараллельные пластины толщиной до 2,0 мм с оптически обработанной поверхностью. На спектрометре UV-1800 в диапазоне от 190 до 1100 нм и на ИК Фурье спектрометре IR Prestige-21 Shimadzu (1,28 - 41,7 мкм), а также ИК Фурье спектрометре Vertex-80, Bruker с расширенным ИК диапазоном (от 14,7 до 60,6 мкм) снимали спектры пропускания. КНС прозрачен без окон поглощения в спектральном диапазоне от 0,45 до 50,0 мкм, что свидетельствует о высокой степени чистоты.

Плотность КНС равна 6,8 г/см³, эффективный атомный номер $Z_{эф}$ =47,2. Световыход сцинтилляции при альфа-возбуждении (плутоний-229) определяли на аттестованной установке согласно ГОСТам. Он составил 60 % относительно световыхода стильбена. Длительность сцинтилляции менее 15 нс. Спектр рентгенолюминесценции определяли

на установке АСНИ. Возбуждение от аппарата УРС-1, катод медный, напряжение 40 кВ, ток 10 мА. Спектр свечения монокристалла сосредоточен в основном в красной и ближней инфракрасной (ИК) области спектра от 640 до 840 нм (по полувысоте спектра свечения), максимум спектра свечения расположен при 740 нм, что согласуется со спектральной чувствительностью PIN-фотодиодов и обеспечивает хорошую загрузочную способность КНС (фиг. 1). Рабочий температурный диапазон от -60 С° до + 150 С°

Пример 2.

Вырастили высокочистый сцинтилляционный монокристалл на основе твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$, в кристаллической решетке которого содержится йодид одновалентного таллия при следующем соотношении ингредиентов в мас. %:

твердый раствор $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ - 95,0;

йодид одновалентного таллия - 5,0.

Эксперименты и исследования свойств КНС проводили как в примере 1. КНС прозрачны без окон поглощения в спектральном диапазоне от 0,40 до 45,0 мкм, плотность составляет 6,6 г/см³, $Z_{эф}$ =45,9. Световыход сцинтиллятора относительно стильбена 50 % при длительности сцинтилляции около 15 нс. Максимум спектра свечения КНС расположен при 740 нм (по полувысоте спектра свечения). Граница ИК области излучения сцинтиллятора расположена при 0,85-0,95 мкм.

Пример 3.

Вырастили сцинтилляционный монокристалл при следующем соотношении компонентов в мас. %:

твердый раствор $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ - 88,0;

йодид одновалентного таллия - 12,0.

Эксперименты и исследования свойств проводили как в примере 1. Диапазон пропускания КНС от 0,43 до 48,0 мкм; плотность равна 6,7 г/см³; $Z_{эф}$ =46,7; световыход сцинтиллятора 55 % относительно световыхода стильбена. Остальные характеристики как в примере 1.

Технический результат

Разработаны новые КНС на основе монокристаллов системы $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ -ТII. Они прозрачны от видимой до дальней ИК области спектра (0,4-50,0 мкм), обладают максимумом спектра свечения в красной и ближней ИК области спектра с длительностью сцинтилляции около 15 нс. КНС хорошо согласуются со спектральной чувствительностью PIN-фотодиодов и обеспечивают высокую загрузочную способность детектора. Они устойчивы к ионизирующему излучению, негигроскопичны, пластичны и являются перспективным материалов для изготовления методом экструзии нового класса сцинтилляционных световодов.

(57) Формула изобретения

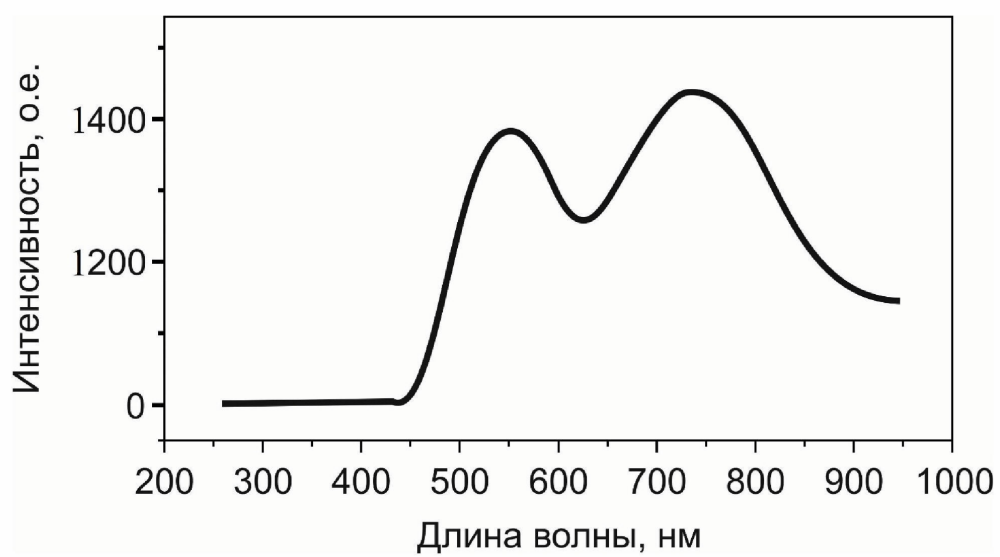
Кристаллический сцинтиллятор, включающий галогениды серебра, отличающийся тем, что он изготовлен в виде монокристалла на основе галогенидсеребряного твердого раствора состава $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$, дополнительно содержащего йодид одновалентного таллия при следующем соотношении ингредиентов в мас. %:

твердый раствор $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$

80,0-95,0

йодид одновалентного таллия

20,0-5,0



Фиг. 1