



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

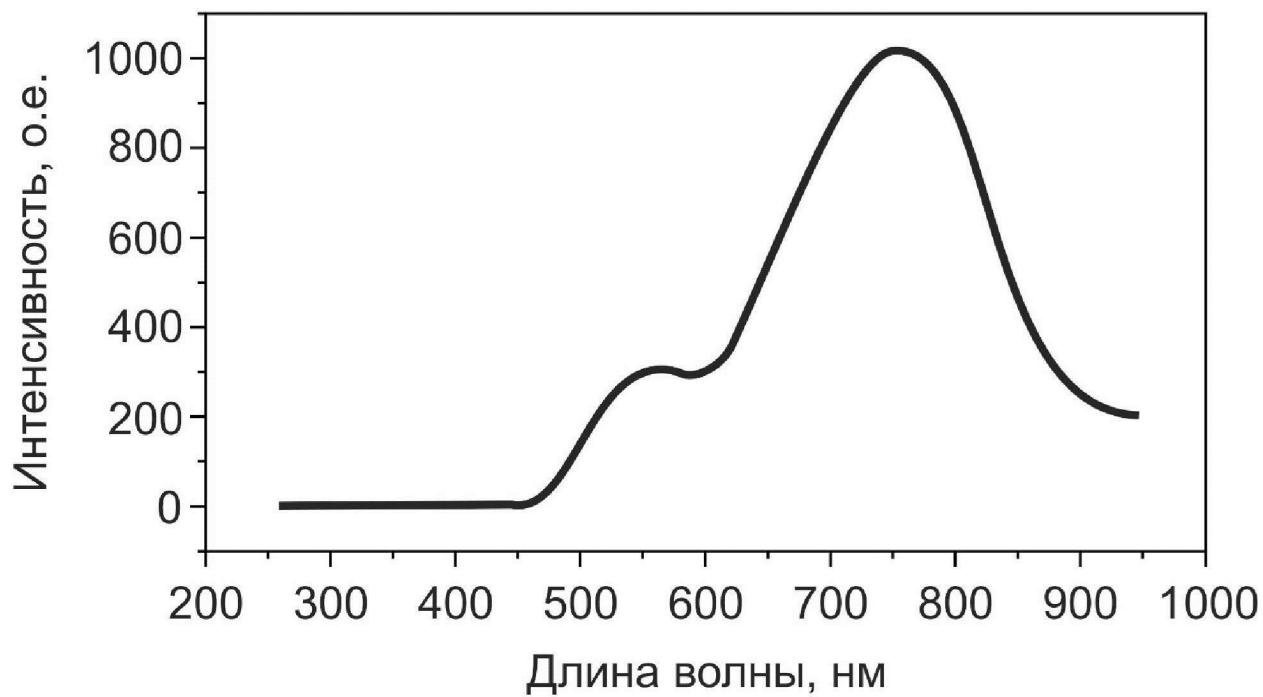
(52) СПК
G01T 1/2023 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023131474, 01.12.2023
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.12.2023
Дата регистрации:
28.05.2024
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 01.12.2023
(45) Опубликовано: 28.05.2024 Бюл. № 16
Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ
ВО УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):
Пестерева Полина Владимировна (RU),
Жукова Лия Васильевна (RU),
Южакова Анастасия Алексеевна (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 2066464 C1, 10.09.1996. RU
2154290 C1, 10.08.2000. US 20080237470 A1,
02.10.2008. US 4586785 A, 06.05.1986.

(54) Кристаллический сцинтиллятор
(57) Реферат:
Изобретение относится к области
сцинтилляционных материалов. Кристаллический
сцинтиллятор, включающий галогениды серебра
и галогениды таллия, изготовлен в виде
монокристалла на основе йодида одновалентного
таллия, дополнительно содержащего
галогенидсеребряный твердый раствор состава

$AgCl_{0.25}Br_{0.75}$, при следующем соотношении
ингредиентов, мас. %: йодид одновалентного
таллия 60,0-65,0, твердый раствор $AgCl_{0.25}Br_{0.75}$
40,0-35,0. Технический результат – расширение
области спектра свечения, повышение
устойчивости к радиационному облучению. 1 ил.



Фиг. 1

R U 2 8 2 0 0 4 5 C 1

R U 2 8 2 0 0 4 5 C 1

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
G01T 1/2023 (2024.01)(21)(22) Application: **2023131474, 01.12.2023**(24) Effective date for property rights:
01.12.2023Registration date:
28.05.2024

Priority:

(22) Date of filing: **01.12.2023**(45) Date of publication: **28.05.2024** Bull. № 16

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Pestereva Polina Vladimirovna (RU),
Zhukova Liia Vasilevna (RU),
Iuzhakova Anastasiia Alekseevna (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:

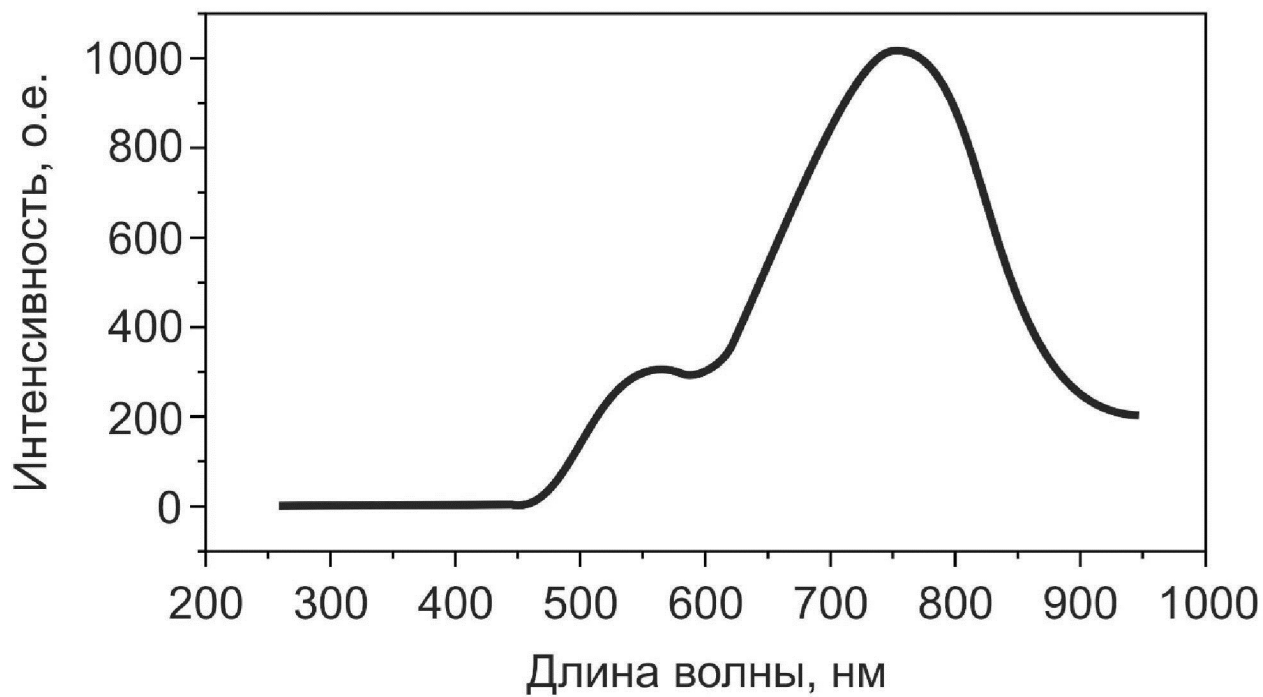
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to scintillation materials. Crystalline scintillator, including silver halides and thallium halides, is made in the form of a single crystal based on a monovalent thallium iodide, additionally containing silver halide solid solution of

composition $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$, with the following ratio of ingredients, wt.%: monovalent thallium iodide 60.0–65.0, solid solution $\text{AgCl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$ 40.0–35.0.

EFFECT: wider range of luminescence spectrum, high resistance to radiation.

1 cl, 1 dwg



Фиг. 1

RU 2820045 C1

RU 2820045 C1

Изобретение относится к новому галогенидному классу сцинтилляционных неорганических детекторных материалов на основе монокристаллов твердых растворов галогенидов одновалентного таллия и галогенидов серебра. Они предназначены для регистрации ионизирующего излучения в режиме реального времени, где требуется

5 быстрый счет квантов: физика высоких энергий, медицина, таможенный контроль и другие области.

Известен неорганический кристаллический сцинтиллятор (КНС) на основе кристаллов йодида натрия, активированного йодидом таллия (NaI:TI) [1. UAR SHAW Scintillation Detectors Saint. Gobain проспект, 1990. с.5.,

10 2. Неорганические сцинтилляционные материалы / Л.В. Викторов [и др.] // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1991. - Т.27, № 10. - с. 2005-2029]. Кристаллы обладают высокой плотностью $3,67 \text{ г/см}^3$, по сравнению с кристаллическими органическими сцинтилляторами (КОС), эффективным атомным номером $Z_{эф} = 50$, широким

15 температурным диапазоном, высоким световыходом, максимум спектра свечения соответствует длине волны 410 нм. Недостатком КНС является большое время высвечивания 210 нс, а также высокая гигроскопичность. Применение их в атмосферных условиях без специальной защиты невозможно, что сдерживает их применение.

Известен неорганический сцинтиллятор на основе кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

20 [Неорганические сцинтилляционные материалы / Л.В. Викторов [и др.] // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1991. - Т.27, № 10. - с. 2005-2029]. Однако сцинтиллятор на основе кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с максимумом свечения при 480-510 нм и имеет длительность свечения 300 нс с эффективным атомным номером $Z_{эф} = 74$, т.е. он не эффективен при

25 работе в красной и ближней инфракрасной области.

Наиболее близким техническим решением является кристаллический сцинтиллятор ЛИЯ-2 [Патент РФ «Кристаллический сцинтиллятор ЛИЯ-2» № 2066464 от 10.09.1996, Бюл. № 25]. Кристаллический сцинтиллятор состоит из галогенидов серебра и таллия в соотношении (мас. %): хлорид серебра 22,0-27,0; бромид серебра 77,98-72,499; йодид

30 серебра 0,010-0,500; галогенид таллия 0,010-0,001. Известный сцинтиллятор нетоксичен, отличается высокой пластичностью, пригоден для получения гибких и прочных на разрыв световодов, имеет длительность свечения около 20 нс. Однако максимум спектра излучения сцинтиллятора расположен при 400 нм. Он не пригоден для фотодиодной регистрации, поскольку кремниевые PIN-фотодиоды не чувствительны к излучению в

35 ультрафиолетовой и фиолетовой области спектра, а также кристаллический сцинтиллятор на основе твердых растворов системы AgCl-AgBr является светочувствительным.

Существует техническая проблема по разработке кристаллического неорганического сцинтиллятора в виде монокристалла, в котором под действием ионизирующего

40 излучения (рентгеновского и электронного) возникают световые вспышки - сцинтилляции с небольшим временем высвечивания (τ) и максимумом спектра свечения ($\lambda_{\text{макс}}$) в красной (видимой) и ближней инфракрасной (ИК) области. При этом монокристалл должен быть негигроскопичным, пластичным, прозрачным без окон поглощения в широком спектральном диапазоне от видимой до дальней ИК области, а также

45 устойчивым к воздействию радиационного облучения.

Техническая проблема решена за счет того, что разработан:

Кристаллический сцинтиллятор, включающий галогениды серебра и галогениды таллия, отличающийся тем, что он изготовлен в виде монокристалла на основе йодида

одновалентного таллия, дополнительно содержащего галогенидсеребряный твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ при следующем соотношении ингредиентов в мас. %:

йодид одновалентного таллия - 60,0-65,0

твердый раствор $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 40,0-35,0.

Сущность изобретения состоит в том, что разработан неорганический сцинтиллятор в виде монокристалла, химические составы которого определены на основе гомогенной области новой фазовой диаграммы системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ -ТII (см. формулу и примеры).

КНС негигроскопичны, пластичны, высокопрозрачны без окон поглощения в спектральном диапазоне от 0,45 до 60,0 мкм и устойчивы к ультрафиолетовому (УФ) и радиационному облучению, по сравнению со светочувствительным прототипом, т.к. образованы на основе твердого раствора ТII, в кристаллической решетке которого размещены твердые растворы состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$. Сцинтилляторы такого химического

состава имеют высокую плотность от 6,9 до 7,1 г/см³ в зависимости от состава и большой эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}} = 58,7$ -60,2. Спектр свечения монокристалла сосредоточен в основном в красной и ближней инфракрасной (ИК) области спектра от 650 до 850 нм (по полувысоте спектра свечения), максимум спектра свечения расположен при 750 нм (фиг.1). Граница ИК области излучения сцинтиллятора расположена при 0,85-0,95 мкм. Сцинтиллятор обладает временным разрешением не хуже 30 нс, световыходом 70 % относительно световыхода стильбена и эффективным для работы в устройствах детектирования с фотодиодной регистрацией.

Пример 1.

Для выращивания сцинтилляционного монокристалла получили гидрохимическим методом термозонной кристаллизации-синтеза (ТЗКС) [Патент РФ «Способ получения высокочистых веществ» № 2160795 от 07.07.1999] высокочистую гомогенную однофазную шихту на основе йодида одновалентного таллия, дополнительно содержащего галогенидсеребряный твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ при следующем соотношении ингредиентов, в мас. %:

йодид одновалентного таллия - 60,0;

твердый раствор $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 40,0.

Из шихты вырастили однородный по высоте и диаметру монокристалл химического состава шихты. Для измерения сцинтилляционно-оптических свойств изготовили методом горячего прессования плоскопараллельные пластины с оптической поверхностью.

Спектры пропускания снимали 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). Сцинтиллятор прозрачен от 0,45 до 60,0 мкм без окон поглощения. Плотность

составляет 6,9 г/см³, эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}} = 58,7$. Спектры

рентгенолюминесценции определяли на установке АСНИ, возбуждение от аппарата УРС-1, медный катод, напряжение 40 кВ, ток 10 мА. Получена длина волны ($\lambda_{\text{макс}}$) равная 750 нм, соответствующая максимуму спектра свечения в красной и ближней ИК области от 650 до 850 нм по полувысоте полосы свечения (фиг.1). Длительность световой вспышки около 30 нс. Световыход сцинтилляции составляет 70 % относительно световыхода стильбена. Рабочий температурный диапазон КНС составляет от -60°C до + 200°C.

КНС устойчив к УФ облучению при плотности мощности 1 Вт/см^2 в диапазоне длин волн 260-370 нм в течение 10 часов и к бета-облучению, т.е. не разлагается, не изменяется его состав и свойства. На линейном ускорителе электронов УЭЛР-10-10С проводили измерения с поэтапным набором дозы от 100 до 1000 кГр и более.

Пример 2.

Эксперименты и измерения свойств проводили как в примере 1. Вырастили высокочистый монокристалл при следующем соотношении ингредиентов, в мас. %:

- йодид одновалентного таллия - 65,0;
- твердый раствор $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 35,0.

Монокристалл прозрачен в спектральном диапазоне от 0,5 до 60,0 мкм без окон поглощения. Плотность составляет $7,1 \text{ г/см}^3$, эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}} = 60,2$. Максимум спектра свечения расположен в красной и ближней ИК области от 650 до 850 нм по полувысоте свечения при 750 нм (фиг.1). Длительность световой вспышки 30 нс. Остальные свойства как в примере 1.

Пример 3.

Вырастили сцинтилляционный монокристалл на основе ТП, дополнительно содержащего галогенидсеребряный твердый раствор состава $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ при следующем соотношении ингредиентов, в мас. %:

- йодид одновалентного таллия - 63,0;
- твердый раствор $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ - 37,0.

Эксперименты и исследования свойств проводили как в примере 1. Плотность составляет $7,0 \text{ г/см}^3$, эффективный атомный номер $Z_{\text{эф}} = 59,5$. Остальные свойства как в примере 1.

Технический результат

Разработаны быстрые с малым временем высвечивания около 30 нс неорганические сцинтилляторы в виде монокристаллов на основе новой системы $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$ -ТП,

обладающие высокой плотностью. от $6,9\text{-}7,1 \text{ г/см}^3$ и большим эффективным атомным номером 58,7-60,2, что обеспечивает максимум спектра свечения в красной (видимой) и ближней ИК области со световыходом сцинтилляции 70 % относительно световыхода стильбена. Это хорошо согласуется со спектральной чувствительностью PIN-фотодиода и способствует высокой нагрузочной способности детектора. КНС чувствительны к пучкам рентгеновского и электронного излучения и предназначены для визуализации излучений в системах радиационного мониторинга, таможенного контроля и других применений. При этом **не разрушаются**, т.е. не изменяют своего химического состава, а, следовательно, и сцинтилляционных свойств при воздействии УФ и бета-облучении (см. примеры). Кроме того, сцинтилляционные монокристаллы являются перспективным материалом для изготовления методом экструзии гибких и прочных на разрыв сцинтилляционных световодов.

(57) Формула изобретения

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

Йодид одновалентного таллия

60,0-65,0

твёрдый раствор $\text{AgCl}_{0,25}\text{Br}_{0,75}$

40,0-35,0

5

10

15

20

25

30

35

40

45

