



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
G01T 1/2023 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023132760, 12.12.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.12.2023

Дата регистрации:  
03.06.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.12.2023

(45) Опубликовано: 03.06.2024 Бюл. № 16

Адрес для переписки:  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Центр интеллектуальной собственности,  
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Жукова Лия Васильевна (RU),  
Кондрашин Владислав Максимович (RU),  
Южакова Анастасия Алексеевна (RU),  
Львов Александр Евгеньевич (RU),  
Корсаков Александр Сергеевич (RU),  
Шардаков Николай Тимофеевич (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 2284044 C1, 20.09.2006. RU  
2287620 C1, 20.11.2006. RU 2426694 C1,  
20.08.2011. US 20180223186 A1, 09.08.2018. JP  
2007093545 A, 12.04.2007.

(54) Кристаллический неорганический сцинтиллятор

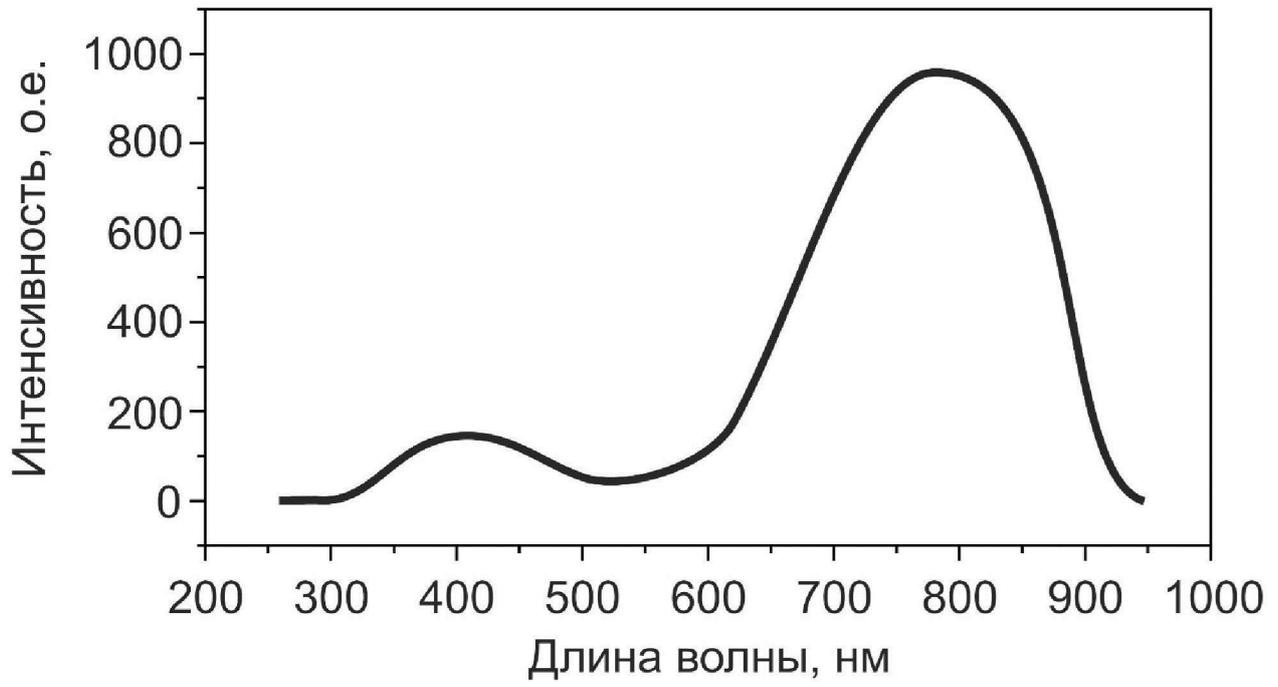
(57) Реферат:

Изобретение относится к области сцинтилляционных монокристаллов. Кристаллический неорганический сцинтиллятор, включающий йодид одновалентного таллия, выполнен в виде монокристалла на основе твердого раствора бромид-йодида одновалентного таллия состава  $TlBr_{0,46}I_{0,54}$ ,

дополнительно содержащего хлорид серебра при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: твердый раствор  $TlBr_{0,46}I_{0,54}$  90,0-95,0; хлорид серебра 10,0-5,0. Технический результат – расширение спектра свечения в красной и ближней ИК-области спектра, повышение световыхода сцинтилляции. 1 ил.

RU 2 820 311 C1

RU 2 820 311 C1



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*G01T 1/2023* (2024.01)

(21)(22) Application: **2023132760, 12.12.2023**

(24) Effective date for property rights:  
**12.12.2023**

Registration date:  
**03.06.2024**

Priority:

(22) Date of filing: **12.12.2023**

(45) Date of publication: **03.06.2024** Bull. № 16

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

(72) Inventor(s):

**Zhukova Liia Vasilevna (RU),  
Kondrashin Vladislav Maksimovich (RU),  
Iuzhakova Anastasiia Alekseevna (RU),  
Lvov Aleksandr Evgenevich (RU),  
Korsakov Aleksandr Sergeevich (RU),  
Shardakov Nikolai Timofeevich (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 INORGANIC SCINTILLATOR**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to scintillation monocrystals. Crystalline inorganic scintillator, including monovalent thallium iodide, is made in the form of a monocrystal based on solid solution of monovalent thallium bromide iodide of composition  $TlBr_{0.46}I_{0.54}$ , additionally containing silver chloride in

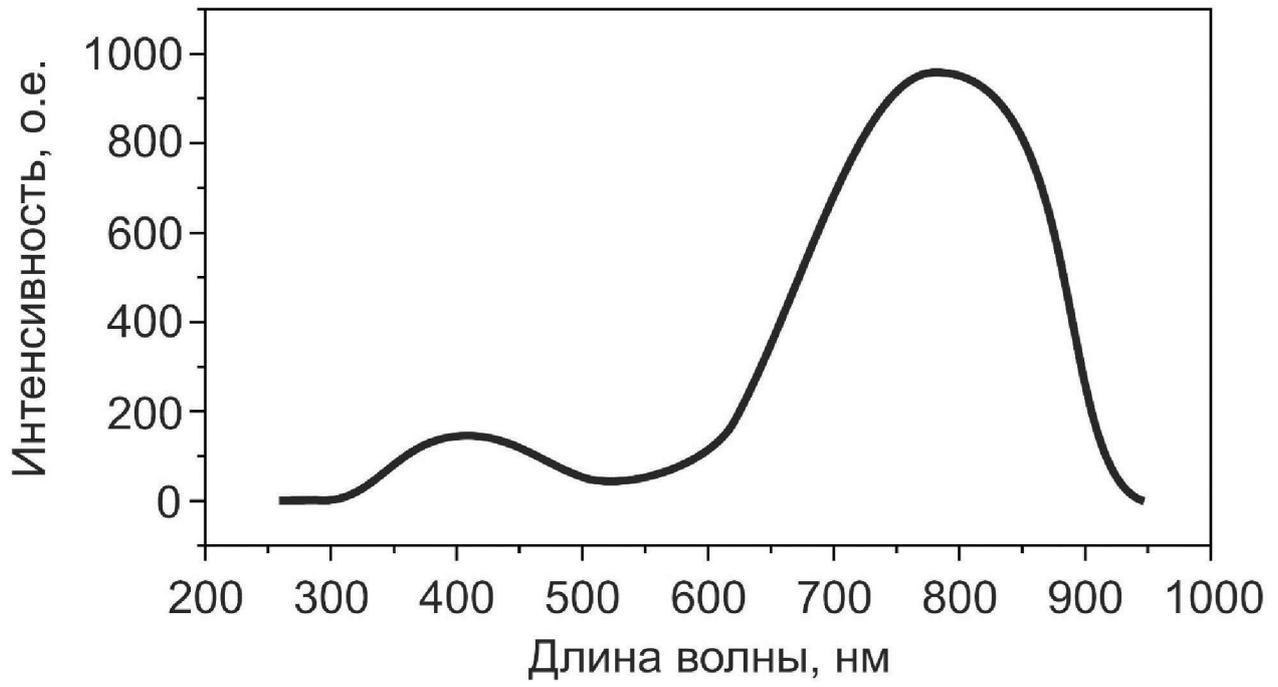
following ratio of ingredients, wt. %: solid solution of  $TlBr_{0.46}I_{0.54}$  90.0–95.0; silver chloride 10.0–5.0.

EFFECT: wider luminescence spectrum in the red and near-infrared regions of the spectrum, high light output of scintillation.

1 cl, 1 dwg

**RU 2 820 311 C1**

**RU 2 820 311 C1**



Фиг. 1

Изобретение относится к новому галогенидному классу сцинтилляционных монокристаллов на основе галогенидов серебра и галогенидов одновалентного таллия, а именно к кристаллическим неорганическим сцинтилляторам системы  $\text{AgCl-TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . Этот класс кристаллических неорганических сцинтилляторов (КНС) предназначен для обнаружения и измерения ионизирующего излучения (рентгеновского, гамма, альфа и электронного).

Известен кристаллический сцинтиллятор на основе кристаллов  $\text{ZnI} : \text{Eu}$  [Ю.К. Акимов. Сцинтилляционные методы регистрации частиц больших энергий. М. : МГУ, 1963, 151 с.]. Он обладает максимумом спектра свечения 480 нс, эффективным атомным номером  $Z_{\text{эф}} = 52$  и предназначен для регистрации альфа и нейтронного излучений. Однако он гигроскопичен и обладает длительностью сцинтилляционной вспышки 1400 нс, поэтому непригоден для использования сцинтилляционных детекторах с повышенной нагрузочной способностью.

Известен КНС на основе кристаллов  $\text{CsI:Tl}$  [Ю.К. Акимов. Сцинтилляционные методы регистрации частиц больших энергий. М. : МГУ, 1963, 151 с.]. Он имеет эффективный атомный номер  $Z_{\text{эф}} = 54$ , максимум спектр свечения на длине волны 565 нм, соответствующий желтому диапазону спектра, что недостаточно хорошо согласуется со спектральной чувствительностью PIN-фотодиодов, максимум которого расположен в ближней инфракрасной (ИК) области. Кроме того, длительность сцинтилляционной вспышки составляет от 450 нс до 1000 нс.

Наиболее близким техническим решением является сцинтилляционной кристалл йодида натрия, легированного йодидом одновалентного таллия ( $\text{NaI:Tl}$ ) [Неорганические сцинтилляционные материалы / Л.В. Викторов [и др.] // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. - 1991. -Т.27, № 10. - с. 2005-2029]. Он обладает достаточно высоким эффективным атомным номером  $Z_{\text{эф}} = 50$ , плотность  $3,67 \text{ г/см}^3$ , то есть пригоден для регистрации высокоэнергетического излучения. Спектр излучения  $\text{NaI:Tl}$  (410 нм) плохо согласуется со спектральной чувствительностью PIN-фотодиодов (420-800 нм). Длительность импульса составляет 210 нс. Кроме того, кристалл йодида натрия, легированный йодидом одновалентного таллия, обладает высокой гигроскопичностью, что усложняет условия технической эксплуатации, и большой длительностью сцинтилляции, поэтому нагрузочная способность у него низкая.

Существует техническая задача по разработке неорганических кристаллических сцинтилляторов, обладающих высоким эффективным атомным номером, повышенной плотностью, пластичных с максимум спектром свечения в красной и ближней ИК области спектра, согласующихся со спектральной чувствительностью PIN-фотодиодов и обеспечивающих высокую нагрузочную способность детекторов.

Техническая задача решена за счет того, что разработан:

Кристаллический неорганический сцинтиллятор, включающий йодид одновалентного таллия, отличающийся тем, что он выполнен в виде монокристалла на основе твердого раствора бромид-йодида одновалентного таллия состава  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , дополнительно содержащего хлорид серебра при следующем соотношении ингредиентов в мас. %:

твердый раствор  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  - 90,0-95,0;

хлорид серебра - 10,0-5,0.

Сущность изобретения заключается в разработке негигроскопичных, по сравнению с прототипом, кристаллических неорганических сцинтилляторов, которые относятся к новому классу сцинтилляционных монокристаллов на основе галогенидов

одновалентного таллия и галогенидов серебра. Составы монокристаллов определены согласно гомогенной области, изученной новой фазовой диаграммы системы  $\text{AgCl-TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  (см. формулу и примеры). КНС обладают повышенной плотностью  $7,23\text{-}7,32\text{ г/см}^3$ , высоким эффективным атомным номером  $Z_{\text{эф}} = 66,37\text{-}67,86$ ; малым значением времени высвечивания около 40 нс, по сравнению с параметрами прототипа. Они высокопрозрачны для собственного свечения в спектральном диапазоне от 0,45 до 50,0 мкм без окон поглощения и обладают максимумом спектра свечения при длине волны 770 нм (по полувысоте полосы свечения) в красной и ближней ИК области от 670 до 880 нм, что хорошо согласуется со спектральной чувствительностью PIN-фотодиодов и обеспечивают высокую нагрузочную способность детекторов (фиг.1). Световой выход сцинтилляции составляет 70 % относительно световыхода стильбена. Следует отметить, что новый сцинтилляционный монокристалл обладает высокой пластичностью, что позволяет изготавливать из него методом экструзии гибкие и прочные на разрыв инфракрасные световоды.

#### Пример 1.

Гидрохимическим методом термозонной кристаллизацией-синтеза (ТЗКС) [Патент РФ «Способ получения высокочистых веществ» № 2160795 от 07.07.1999] получили гомогенную однофазную шихту чистотой по катионным примесям 0,1 ppm на основе твердого раствора бромид-йодида одновалентного таллия состава  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , дополнительно содержащего хлорид серебра при следующем соотношении ингредиентов в мас. %:

твердый раствор  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  - 90,0;

хлорид серебра - 10,0.

Из шихты вертикальным методом Бриджмена вырастили однородный по высоте и диаметру монокристалл химического состава шихты. Эксперименты и исследования сцинтилляционных и оптических свойств проводились на поликристаллических пластинах толщиной до 2,0 мм, изготовленные методом горячего прессования. Пластины имеют оптической поверхностью. При подготовке образцов для исследования свойств отмечена высокая пластичность монокристалла. Спектральное пропускание регистрировали 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 высокопрозрачен в диапазоне от 0,45 до 50,0 мкм без окон поглощения. Плотность составляет  $7,23\text{ г/см}^3$ , эффективный атомный номер  $Z_{\text{эф}} = 66,37$ .

Спектры рентгенолюминесценции определяли на установке АСНИ, возбуждение от аппарата УРС-1, медный катод, напряжение 40 кВ, ток 10 мА. Спектр сцинтилляции сосредоточен в красной и ближней ИК области спектра от 670 до 880 нм (по полувысоте спектра свечения), максимум спектра свечения расположен при 770 нм (фиг. 1). Граница ИК области излучения сцинтиллятора находится при 0,95-1,0 мкм. Длительность времени сцинтилляции около 30 нс. Световой выход сцинтилляции составляет 70 % относительно световыхода стильбена. Рабочий температурный диапазон КНС составляет от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

КНС устойчив к УФ облучению при плотности мощности  $1\text{ Вт/см}^2$  в диапазоне длин волн 260-370 нм в течение 10 часов и к бета-облучению, т.е. не разрушается структура монокристалла, 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.

Вертикальным методом Бриджмена вырастили высокочистый монокристалл при следующем соотношении ингредиентов в мас. %:

5 твердый раствор  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  - 95,0;

хлорид серебра - 5,0.

Эксперименты и исследования сцинтилляционно-оптических свойств проводили как в примере 1. Монокристалл высокопрозрачен в спектральном диапазоне от 0,45 до 10 50,0 мкм без окон поглощения. Он имеет эффективный атомный номер равный 67,86 и плотность 7,32 г/см<sup>3</sup>. Спектр свечения лежит в области от 670 до 880 нм с максимумом свечения при 770 нм. Длительность сцинтилляции 30 нс. Остальные характеристики как в примере 1.

Пример 3.

15 Эксперименты и исследования сцинтилляционных и оптических свойств проводили как в примере 1. Вырастили монокристалл на основе твердого раствора бромид-йодида одновалентного таллия состава  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , дополнительно содержащего хлорид серебра при следующем соотношении ингредиентов в мас. %:

20 твердый раствор  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$  - 93,0;

хлорид серебра - 7,0.

Длительность сцинтилляции около 30 нс, плотность 7,28 г/см<sup>3</sup>, эффективный атомный номер 67,86. Остальные параметры как в примере 1.

Технический результат

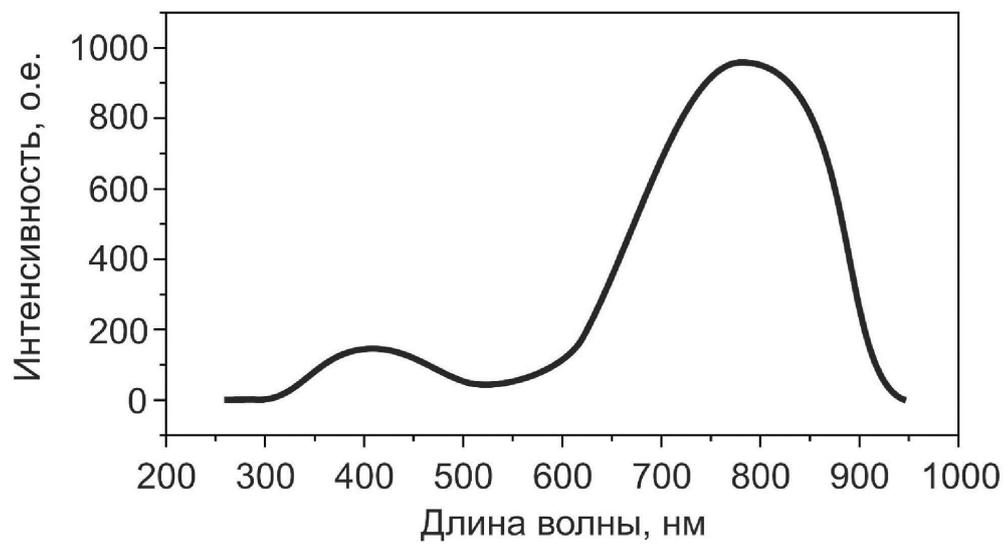
25 Разработаны кристаллические неорганические сцинтилляторы, изготовленные в виде монокристаллов на основе твердого раствора бромид-йодида одновалентного таллия состава  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , дополнительно содержащего хлорид серебра, системы  $\text{AgCl-TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ . КНС обладают высоким эффективным атомным номером, повышенной плотностью, максимумом спектра свечения в красной и ближней ИК области спектра, согласующихся со спектральной чувствительностью PIN-фотодиодов. Малое время 30 высвечивания (30 нс) обеспечивает высокую загрузочную способность детектора. Кроме того, следует отметить их чувствительность к пучкам ионизирующего излучения (рентгеновского, гамма, альфа и электронного) и высокую пластичность, что делает сцинтилляторы перспективными материалами для изготовления методом экструзии 35 нового класса сцинтилляционных световодов.

#### (57) Формула изобретения

Кристаллический неорганический сцинтиллятор, включающий йодид одновалентного таллия, отличающийся тем, что он выполнен в виде монокристалла на основе твердого 40 раствора бромид-йодида одновалентного таллия состава  $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$ , дополнительно содержащего хлорид серебра при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

твердый раствор $\text{TlBr}_{0,46}\text{I}_{0,54}$	90,0-95,0
хлорид серебра	10,0-5,0

45



Фиг. 1