

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 264 634** <sup>(13)</sup> **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ  
(51) МПК  
[G01T 1/11 \(2000.01\)](#)

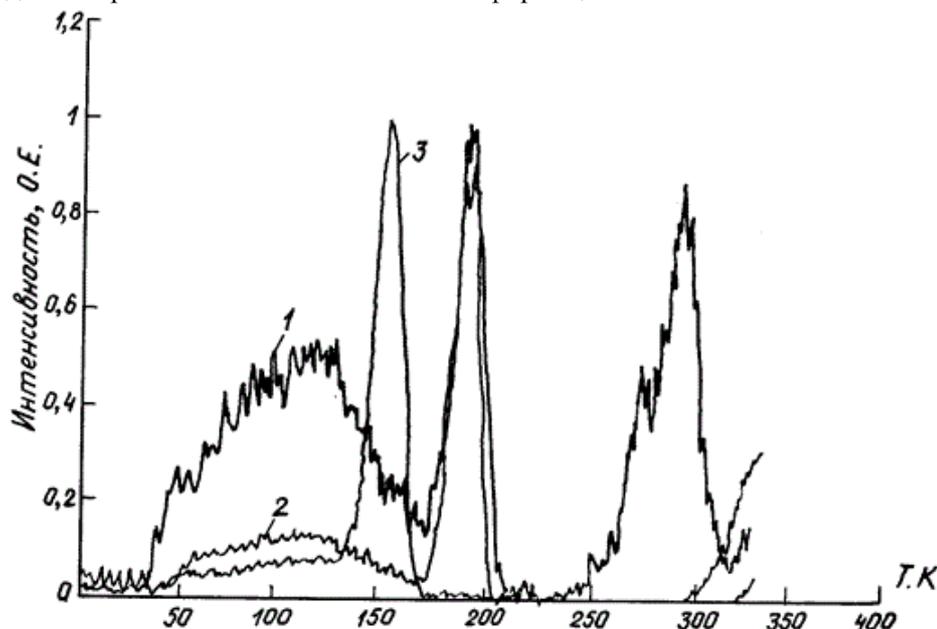
**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: не действует (последнее изменение статуса: 31.03.2009)

<p>(21)(22) Заявка: <a href="#">2004108644/28</a>, 23.03.2004</p> <p>(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 23.03.2004</p> <p>(45) Опубликовано: <a href="#">20.11.2005</a> Бюл. № 32</p> <p>(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2149426 C1, 20.05.2000. RU 2091811 C1, 27.09.1997. DE 3108164 A, 25.02.1982. JP 54139895 A, 30.10.1979.</p> <p>Адрес для переписки: 620002, г.Екатеринбург, УГТУ-УПИ, центр интеллектуальной собственности, Т.В. Маркс</p>	<p>(72) Автор(ы): <b>Шульгин Б.В. (RU), Королева Т.С. (RU), Черепанов А.Н. (RU), Кидибаев М.М. (RU)</b></p> <p>(73) Патентообладатель(и): <b>ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ (RU)</b></p>
--	---

**(54) ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЛЮМИНОФОРА****(57) Реферат:**

Использование: для получения термолюминофора, предназначенного для низкотемпературной дозиметрии заряженных частиц, в частности электронных пучков и пучков ионов водорода или гелия, включая космические пучки, а также для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, особенно для случаев низкотемпературной дозиметрии при определении дозозатрат элементов и устройств, изготовленных на основе высокотемпературных сверхпроводников, работающих в полях ионизирующих излучений, в частности в установках термоядерного синтеза, и при контроле дозозатрат элементов и устройств космического базирования, в частности дозозатрат солнечных батарей космического развертывания от действия космических лучей. Сущность: шихта содержит фторид натрия, углекислый натрий и хлористый скандий при следующем соотношении компонентов (мол.%): хлористый скандий 0,1-0,6; углекислый натрий 0,003-0,01; фторид натрия - остальное. Технический результат: повышение чувствительности термолюминофора в области низких рабочих температур (30-80 К) и уменьшение энергозатрат для считывания



Изобретение относится к области низкотемпературной дозиметрии заряженных частиц, в частности электронных пучков и пучков ионов водорода и гелия, включая космические пучки, а также дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, особо для случаев низкотемпературной дозиметрии при определении дозозатрат элементов и устройств, изготовленных на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), работающих в полях ионизирующих излучений, в частности в установках термоядерного синтеза, и при контроле дозозатрат элементов и устройств космического базирования, в частности дозозатрат солнечных батарей космического развертывания от действия космических лучей.

Известна шихта для получения термолюминофора на основе фтористого кальция (Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.), для которого кривые высвечивания имеют три главных максимума при 70-100, 150-190 и 250-300°C. Термолюминофор, получаемый из известной шихты, пригоден для регистрации экспозиционных доз рентгеновского и гамма-излучения от 1 мР до 5000 Р с погрешностью  $\pm 2\%$ . Однако рабочая температура дозиметрических измерений с использованием термолюминофора, получаемого из шихты на основе фтористого кальция, т.е. температура облучения этого термолюминофора высокая, она равна 20°C (293 К), т.е. термолюминофор, получаемый из известной шихты, непригоден для низкотемпературной (<80 К) дозиметрии. О возможности применения известного термолюминофора для дозиметрии пучков заряженных частиц информации нет.

Известна шихта для получения термолюминофора на основе фторида кальция, активированного марганцем (Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.). Получаемый из такой шихты термолюминофор имеет максимум термовысвечивания при 260°C (533 К). Спектр свечения имеет максимум при 500 нм. Однако получаемый из известной шихты термолюминофор  $\text{CaF}_2\text{-Mn}$  используется для персональной дозиметрии, осуществляемой при комнатной рабочей температуре облучения. Его нецелесообразно использовать при низких (<80 К) рабочих температурах облучения, он практически непригоден для низкотемпературной дозиметрии. О возможности применения известного термолюминофора  $\text{CaF}_2\text{-Mn}$  для дозиметрии пучков заряженных частиц информации нет.

Известна шихта для получения термолюминофора  $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ , который имеет простую кривую термовысвечивания с одним максимумом при 80-100°C (Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.). Диапазон измеряемых поглощенных доз рентгеновского и гамма-излучения до  $10^2$  Гр. Однако получаемый из известной шихты термолюминофор имеет комнатную рабочую температуру облучения, его нецелесообразно использовать при низких (<80 К) рабочих температурах облучения. Получаемый из известной шихты термолюминофор непригоден для низкотемпературной дозиметрии. О возможности применения известного термолюминофора для дозиметрии пучков заряженных частиц информации нет.

Известна шихта для получения термолюминофора, пригодного для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, на основе  $\text{LiF-Na}$  (Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов  $\text{LiF}$ . Наука,

Новосибирск, 1984, 112 с.), который имеет низкотемпературный пик при 107-115 К, обусловленный разрушением  $H_A(Na)$ -центров окраски. Эти центры окраски наблюдаются также в кристаллах LiF-Mg, Na и не образуются в чистых кристаллах LiF и в кристаллах, легированных магнием LiF-Mn, что доказывает их связь с примесью натрия во фториде лития. Однако рабочий термопик расположен при недостаточно низкой температуре, интенсивность пика термолюминесценции при 107-115 К и соответственно чувствительность вышеназванных термолюминофоров, получаемых из известной шихты, при низкотемпературных дозиметрических измерениях невелика. О возможности применения известного термолюминофора для дозиметрии пучков заряженных частиц информации нет.

Известна также шихта для получения термолюминофора на основе LiF-Mg, Ti (ДТГ-4) (Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Наука, Новосибирск, 1984, 112 с.), пригодная для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения. Такой термолюминофор имеет низкотемпературный пик термолюминесценции при 140 К. Однако рабочий пик термолюминофора расположен при недостаточно низкой температуре, требуемой для решения задач низкотемпературной дозиметрии. О возможности применения известного термолюминофора для дозиметрии пучков заряженных частиц информации нет.

Известна шихта для получения термолюминофора на основе фторида лития LiF-Mg (ТЛД-100) (Cooke D.W., Rhodes J.F. J. Appl. Pphys 1981, v.52 (6), p.4244-4247.), который имеет низкотемпературные пики термолюминесценции при 20, 40, 60 и 138 К. Однако интенсивность этих низкотемпературных пиков невысока, их использование неэффективно для низкотемпературной дозиметрии, поскольку основным рабочим пиком термолюминофора ТЛД-100 является высокотемпературный пик при 385 К. О возможности применения известного термолюминофора для дозиметрии пучков заряженных частиц информации нет.

Наиболее близкой по составу к заявляемой является шихта для получения рабочих веществ для детектирования излучения на основе фторида натрия, имеющая состав (мол.%): фторид натрия - 0,99; фторид скандия - 0,01 (А.Н.Черепанов, Б.В.Шульгин и др. Эволюция агрегатных центров свечения кристаллов (Li,Na)F под действием радиации. В сборнике Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Екатеринбург, УГТУ-УПИ, 2003, выпуск 12. с.27-3 8). Получаемые из известной шихты радиационно-чувствительные рабочие вещества обладают под действием пучков ионов гелия  $He^+$  (энергия 3.0 МэВ, ток пучка 7 мкА) яркой ионолюминесценцией с максимумами свечения в областях 415 и 600 нм. Этот состав NaF - 0.1% Sc известен в качестве детектора электронных и ионных пучков с обычной и фотодиодной регистрацией. Однако сведений о возможном применении известной шихты для получения термолюминофора, пригодного для низкотемпературной дозиметрии, не имеется, какие-либо сведения о низкотемпературных пиках термостимулированной люминесценции этого состава отсутствуют.

Общим для всех известных аналогов и прототипа является то, что приготовленные из известных шихт термолюминофоры (включая эталонные ТЛД-100 и ДТГ-4), даже обладая достаточно интенсивными пиками ТСЛ, либо не имеют низкотемпературных термопиков (<80 К), либо имеют, такие, например, как ТЛД-100, но с очень низкой интенсивностью. Термопики при 107-115, 125, 138-140 или 200-205 К не являются низкотемпературными, что требует увеличения времени и энергозатрат для разогрева термолюминофоров от рабочей температуры (78 К или более низкой, температуры соответствующей режиму их базирования в космическом пространстве) до температуры съема дозиметрической информации. Для известных термолюминофоров температура съема дозиметрической информации должна быть хотя бы на 10 К выше температуры рабочего термопика, то есть более 120 К, что создает проблемы, связанные с возможным (из-за высоких температур разогрева) нарушением функционирования ВТСП устройств, если термолюминофоры как детекторы сопровождения расположены в непосредственной близости от них.

Предлагаемая шихта для получения термолюминофора решает эти проблемы, поскольку получаемые из нее термолюминофоры имеют низкотемпературные термопики. В предлагаемую шихту на основе фторида натрия, содержащую хлористый скандий, дополнительно вводят углекислый натрий, так что шихта имеет состав (мол.%):

хлористый скандий  
углекислый натрий  
фторид натрия

0,1-0,6  
0,003-0,01;  
остальное.

Получаемый из предложенной шихты термолуминофор после облучения пучками ионов гелия или водорода до флюенсов  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а также после облучения рентгеновским или гамма-излучением, или после облучения импульсным электронным пучком до доз  $10^3 \text{ Гр}$ , обладает достаточно интенсивным низкотемпературным термовысвечиванием в области 30-150 К с максимумами при  $\sim 50$  и 80 К. Имеется также более высокотемпературный пик ТСЛ при 190 К, который при низкотемпературной дозиметрии не является рабочим термопиком. Кривые ТСЛ термолуминофора, полученного из предлагаемой шихты, приведены на фиг.1, кривая 1 в сравнении с кривыми ТСЛ для других составов NaF-U, 0.01 Cu (флюенс до  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), кривая 2, и LiF - 0.1 Zn (флюенс до  $2.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ), кривая 3, у которых интенсивность ТСЛ в области 30-100 К в 3-6 раз ниже.

Спектр ионолуминесценции полученного термолуминофора имеет два характерных максимума: один при 400-415 нм (обусловлен электронно-дырочными дефектами решетки) и 600 нм (обусловлен примесью Sc) и слабый максимум при 650-660 нм (полоса свечения  $F_2$ -центров окраски, обнаруживаемая при разложении спектра ТСЛ на составляющие). Такая особенность спектра свечения представляется уникальной. Она позволяет использовать для считывания дозиметрической информации как фотоприемники (фотоэлектронные умножители - ФЭУ) на сурьмяно-цезиевой основе с максимумом чувствительности в области 400-420 нм (почти стопроцентное совпадение с положением первого максимума свечения), так и на основе мультищелочных фотоприемников с максимальной чувствительностью в области 500-600 нм. Наличие полос свечения с максимумами в красной области спектра 600 и 650 нм, неплохо согласующихся с областью чувствительности фотодиодов, позволяет на базе предлагаемой шихты и получаемых из нее термолуминофоров изготавливать компактные ТЛД-детекторы с фотодиодной (PIN-структуры) регистрацией.

Рабочая температура предлагаемого термолуминофора не превышает 78-80 К, что соответствует температуре функционирования высокотемпературных сверхпроводников, а также элементов и устройств на их основе. Требуемые энергозатраты для получения дозиметрической информации путем термонагрева предлагаемого термолуминофора в полтора-два раза меньше, чем для всех известных аналогов, включая прототип.

Пример 1. Из шихты, состоящей из фторида натрия с добавкой 0,3% хлористого скандия и 0,005% углекислого натрия (все реактивы марки о.с.ч.), выращивают методом Киропулоса на воздухе в платиновом тигле кристалл термолуминофора и охлаждают до комнатной температуры вместе с печью. Из полученной кристаллической були выкалывают образцы термолуминофора размерами  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}$ . Образцы, полученные путем выкалывания из були, отжигаются при температуре  $200^\circ\text{C}$ . После отжига один из образцов помещают в специальную камеру с криостатом, охлаждают до температуры, близкой к температуре жидкого гелия, облучают с помощью рентгеновской установки (W-анткатод, 55 кВ, ток 12 мА) до доз  $0,1 \div 10 \text{ Гр}$  или облучают пучком ионов  $\text{He}^+$  (3 МэВ) до флюенса  $5 \cdot 10^{12} \div 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . При нагревании облученного образца с постоянной скоростью  $1,0 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  зарегистрирована кривая термолуминесценции с широким термопиком в области 30-150 К с максимумами при 50 и 80 К, фиг.1. Как видно из фиг.1, интенсивность термовысвечивания в области 50-100 К в десятки раз превышает такую для всех аналогов, включая ТЛД-100 (у многих аналогов термопиков в этой области вообще не наблюдается), она достаточна для регистрации доз электронного, рентгеновского и гамма-излучения на уровне 0,01 Гр и выше, а при регистрации пучков ионов достаточна для регистрации флюенсов на уровне  $5 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Если принять, что рабочей температурой облучения должна быть 15-30 К (космос) или 78 К, то в сравнении с аналогами, требующими нагрева до 125, 205 или даже 400 К, термолуминофор, получаемый из предлагаемой шихты, требующий нагрева лишь до 80-90 К, характеризуется гораздо меньшим временем съема дозиметрической информации. Например, при скорости нагрева  $1,0 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  от 30 К аналоги требуют  $(125-30)/1,0=95$  с или  $(205-30)/1,0=175$  с, тогда как предлагаемая шихта обеспечивает время обработки информации  $(40 \div 80 - 30)/1,0=10 \div 50$  с, то есть на полпорядка-порядок меньше, соответственно и требуемые энергозатраты будут на полпорядка-порядок меньше.

Пример 2. Из шихты, состоящей из фторида натрия с добавкой 0,1% хлористого скандия и 0,003% углекислого натрия (все реактивы марки о.с.ч.), выращивают методом Киропулоса на воздухе в платиновом тигле кристалл термолуминофора и охлаждают до комнатной температуры вместе с печью. Из полученной

кристаллической були получают образцы путем выкальвания. Образцы имеют размеры  $5 \times 5 \times 1$  мм. Затем образцы, полученные путем выкальвания из були, отжигают при температуре  $200^\circ\text{C}$ . После отжига один из образцов помещают в специальную камеру с криостатом, охлаждают до температуры, близкой к температуре жидкого гелия, облучают с помощью рентгеновской установки (W-антикатод, 55 кВ, ток 12 мА) до доз  $0,1 \div 10$  Гр или облучают пучком ионов  $\text{He}^+$  (3 МэВ) до флюенса  $5 \cdot 10^{12} \div 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . При нагревании облученного образца с постоянной скоростью  $1,0 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$  зарегистрирована кривая термовысвечивания с широким термопиком в области 30-150 К с максимумами при 50 и 80 К, однако по сравнению с примером 1 интенсивность термовысвечивания в области 50-100 К снизилась на 8-10%, а интенсивность более высокотемпературного пика ТСЛ выросла на 5%. Получаемый из предлагаемой шихты термолуминофор обладает такими же короткими временами съема (несколько секунд) дозиметрической информации, как и в примере 1, хотя и при меньшей (на 8-10%) чувствительности.

Пример 3. Из шихты, состоящей из фторида натрия с добавками 0,6% хлористого скандия и 0,01% углекислого натрия (все реактивы марки о.с.ч.), выращивают методом Киропулоса на воздухе в платиновом тигле кристалл термолуминофора и охлаждают до комнатной температуры вместе с печью. Из полученной кристаллической були получают образцы путем выкальвания из выращенной були. Образцы имеют размеры  $5 \times 5 \times 1$  мм. Затем образцы отжигаются при температуре  $200^\circ\text{C}$ . Далее один из образцов помещают в специальную камеру с криостатом, охлаждают до температуры, близкой к температуре жидкого гелия, облучают с помощью рентгеновской установки (W-антикатод, 55 кВ, ток 12 мА) до доз  $0,1 \div 10$  Гр или облучают пучком ионов  $\text{He}^+$  (3 МэВ) до флюенса  $5 \cdot 10^{12} \div 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . При нагревании облученного образца с постоянной скоростью  $1,0 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$  зарегистрирована кривая термовысвечивания с широким гермопиком в области 30-150 К с максимумами при 50 и 80 К, однако при этом происходит перераспределение запасенной светосуммы в пользу более высокотемпературных светопиков 125 и 190 К, так что интенсивность термовысвечивания в области 50-100 К снизилась на 7-8%. Получаемый из предлагаемой шихты термолуминофор обладает такими же быстрыми временами съема дозиметрической информации, как и в примере 1, хотя и при меньшей (на 7-8%) чувствительности.

Свойства других термолуминофоров, полученных из шихты с граничными концентрациями углекислого натрия, ниже 0,003 мол.% или выше 0,01 мол.%, а хлористого скандия ниже 0,1 мол.% или выше 0,6 мол.%, уступают свойства термолуминофоров, полученных из предлагаемой шихты. Так повышенное содержание углекислого натрия в шихте, например 0,025 мол.%, обеспечивающего формирование кислородосодержащих центров захвата и приводит к значительному (до 30%) снижению интенсивности низкотемпературных пиков ТСЛ в области 30-120 К и соответственно к увеличению погрешности измерений. Пониженное содержание углекислого натрия (например 0,001 мол.%) также приводит к снижению интенсивности рабочего пика в области 30-120 К из-за снижения концентрации сложных кислородосодержащих центров свечения, оказывающих существенное влияние на выход ТСЛ.

При пониженном  $<0,1$  мол.% или повышенном  $>0,6$  мол.% содержания хлорида скандия в шихте интенсивность низкотемпературных термопиков уменьшается на 15-35%, что не позволяет проводить низкотемпературные измерения дозы электронного или гамма-излучения или флюенса заряженных частиц (гелия или водорода) с достаточно высокой чувствительностью.

Дополнительным преимуществом получаемого из предлагаемой шихты термолуминофора является его повышенная эффективность регистрации бета-излучения и электронных пучков из-за невысокого эффективного атомного номера  $Z_{\text{эфф}}=10,2$  и соответственно из-за пониженных значений альбеда.

Достоинством предлагаемой шихты для получения термолуминофора является наличие достаточно интенсивного низкотемпературного пика ТСЛ при 30-80 К. Такие термолуминофоры можно использовать в качестве детекторов сопровождения устройств на базе высокотемпературных сверхпроводников, работающих при температуре жидкого азота в полях ионизирующих излучений для определения дозозатрат от гамма и электронного излучения, а также ионных пучков.

Формула изобретения

Шихта для получения термолюминофора, содержащая фторид натрия и скандий, отличающаяся тем, что она содержит скандий в виде хлорида скандия и дополнительно содержит углекислый натрий при следующем соотношении компонентов, мол. %:

Хлористый скандий	0,1-0,6
Углекислый натрий	0,003-0,01
Фторид натрия	Остальное

## ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

(21) Регистрационный номер заявки: [2004108644](#)

Дата прекращения действия патента: **24.03.2006**

Извещение опубликовано: [27.10.2007](#)      БИ: 30/2007