



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004108644/28**, **23.03.2004**

(24) Дата начала действия патента: **23.03.2004**

(45) Опубликовано: **20.11.2005 Бюл. № 32**

(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**.

Адрес для переписки:

**620002, г.Екатеринбург, УГТУ-УПИ, центр интеллектуальной собственности, Т.В. Маркс**

(72) Автор(ы):

**Шульгин Б.В. (RU),  
Королева Т.С. (RU),  
Черепанов А.Н. (RU),  
Кидибаев М.М. (RU)**

(73) Патентообладатель(ли):

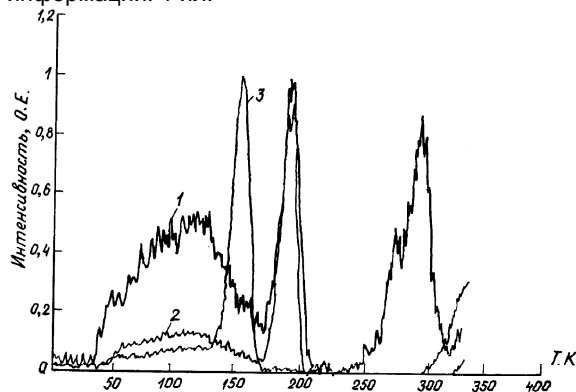
**ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет-УПИ (RU)**

## (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 дозиметрической информации. 1 ил.





FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004108644/28, 23.03.2004**

(24) Effective date for property rights: **23.03.2004**

(45) Date of publication: **20.11.2005 Bull. 32**

Mail address:

**620002, g.Ekaterinburg, UGTU-UPI, tsentr  
intellektual'noj sobstvennosti, T.V. Marks**

(72) Inventor(s):

**Shul'gin B.V. (RU),  
Koroleva T.S. (RU),  
Cherepanov A.N. (RU),  
Kidibaev M.M. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**GOU VPO Ural'skij gosudarstvennyj  
tehnicheskij universitet-UPI (RU)**

(54) **FURNACE FOR PRODUCING THERMO-PHOSPHOR**

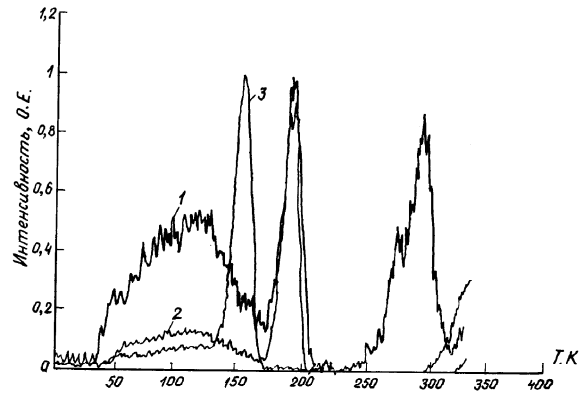
(57) Abstract:

FIELD: production of phosphor.

SUBSTANCE: furnace has sodium fluoride, carbonic sodium and chlorous scandium with following ratio of components in molecular mass percents: chlorous scandium 0,1-0,6; carbonic sodium 0,003-0,01; sodium fluoride - the rest.

EFFECT: higher sensitivity in low working temperature zone (30-80K), lower costs.

1 dwg



RU 2 264 634 C1

RU 2 264 634 C1

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  $\text{H}_\Delta(\text{Na})$ -центров окраски. Эти центры окраски наблюдаются также в кристаллах  $\text{LiF-Mg}$ ,  $\text{Na}$  и не образуются в чистых кристаллах  $\text{LiF}$  и в кристаллах, легированных магнием  $\text{LiF-Mn}$ , 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  $\text{LiF-Mg}$ ,  $\text{Ti}$  (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. Phys 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.27-38). Получаемые из известной шихты радиационно-чувствительные рабочие вещества обладают под действием пучков ионов гелия He<sup>+</sup> (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	0,1-0,6
углекислый натрий	0,003-0,01;
фторид натрия	остальное.

Получаемый из предложенной шихты термолюминофор 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 ~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 ионolumинесценции 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<sub>2</sub>-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 5×5×1 мм. Образцы, полученные путем выкалывания из були, отжигаются при температуре 200°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  $0,1 \div 10 \text{ Гр}$  или облучают пучком ионов He<sup>+</sup> (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 термolumинесценции 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  $5 \cdot 10^{12} \div 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

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  $(125-30)/1,0=95 \text{ с}$  или  $(205-30)/1,0=175 \text{ с}$ , тогда как предлагаемая шихта обеспечивает время обработки информации  $(40 \div 80-30)/1,0=10 \div 50 \text{ с}$ , 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 термолюминофора и охлаждают до комнатной температуры вместе с печью. Из полученной кристаллической були получают образцы путем выкалывания. Образцы имеют размеры 5×5×1 мм. Затем образцы, полученные путем выкалывания из були, отжигают при температуре 200°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÷10 Гр или облучают пучком ионов He<sup>+</sup> (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 К·с<sup>-1</sup> 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 термолюминофор 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 термолюминофора и охлаждают до комнатной температуры вместе с печью. Из полученной кристаллической були получают образцы путем выкалывания из выращенной були. Образцы имеют размеры 5×5×1 мм. Затем образцы отжигаются при температуре 200°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÷10 Гр или облучают пучком ионов He<sup>+</sup> (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 К·с<sup>-1</sup> 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 термолюминофор обладает такими же быстрыми временами съема дозиметрической информации, как и в примере 1, хотя и при меньшей (на 7-8%) чувствительности.

Свойства других термолюминофоров, 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 термолюминофоров, 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 термолюминофора является его повышенная эффективность регистрации бета-излучения и электронных пучков из-за невысокого эффективного атомного номера  $Z_{\text{эф}}=10,2$  и соответственно из-за пониженных значений альбеда.

Достоинством предлагаемой шихты для получения термолюминофора является наличие достаточно интенсивного низкотемпературного пика ТСЛ при 30-80 К. Такие термолюминофоры 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

15

20

25

30

35

40

45

50







ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**(21), (22) Заявка: **2004108644/28**, **23.03.2004**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**23.03.2004**(45) Опубликовано: **20.11.2005**(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**.Адрес для переписки:  
**620002, г.Екатеринбург, УГТУ-УПИ, центр**  
**интеллектуальной собственности, Т.В. Маркс**

(72) Автор(ы):

**Шульгин Б.В. (RU),**  
**Королева Т.С. (RU),**  
**Черепанов А.Н. (RU),**  
**Кидибаев М.М. (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**ГОУ ВПО Уральский государственный**  
**технический университет-УПИ (RU)**(54) **ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОЛЮМИНОФОРА**Опубликовано на CD-ROM: **MIMOSA RBI 2005/32D** **RBI200532D****ММ4А - Досрочное прекращение действия патента СССР или 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**

RU 2 2 6 4 6 3 4 C 1

RU 2 2 6 4 6 3 4 C 1