

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 656 022** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C09K 11/78 \(2006.01\)](#)[C09K 11/80 \(2006.01\)](#)[G01T 1/11 \(2006.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 18.06.2018)

(21)(22) Заявка: [2017112192](#), 10.04.2017(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.04.2017Дата регистрации:
30.05.2018Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 10.04.2017(45) Опубликовано: [30.05.2018](#) Бюл. № [16](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: M.S.AKSELROD et al. **Highly Sensitive Thermoluminescent Anion-Defect Alpha-Al 2 O 3 :C Single Crystal Detectors, Radiation Protection Dosimetry**, 1990, v. 33, Issue 1-4, p.p. 119-122. RU 2468060 C2, 27.11.2012. US 2003/0030038 A1, 13.02.2003. X.J.LIU et al. **Hard transparent AlON ceramic for visible/IR windows**, Int. J. of Refractory Metals and Hard Mater., 2013, v.39, p.p. 38-43. CHING-FONG CHEN et al. **Processing of Transparent Polycrystalline AlON:Ce 3+ Scintillators**, J. of Amer. Ceram. Soc., 2016, v. 99, Issue 2, p.p. 424-430.

Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина, Центр интеллектуальной
собственности

(72) Автор(ы):

**Ягодин Виктор Валерьевич (RU),
Ищенко Алексей Владимирович (RU),
Шульгин Борис Владимирович (RU),
Гилязетдинова Гульнара Фраиловна (RU),
Ахмадуллина Наиля Сайфулловна (RU),
Льсенков Антон Сергеевич (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Солнцев Константин Александрович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU),
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)**

(54) РАБОЧЕЕ ВЕЩЕСТВО ДЛЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области радиозоологического мониторинга и дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения и может быть использовано в персональных и аварийных дозиметрах для определения дозозатрат персонала рентгеновских кабинетов, мобильных комплексов радиационного контроля, зон с повышенным радиационным фоном, территорий хвостохранилищ отработанных радиоактивных

материалов и отходов. Оксинитрид алюминия, активированный трехвалентными ионами церия с концентрацией 0,05-0,2 ат. %, характеризующийся химической формулой $Al_5O_6N:Ce^{3+}$, применяют в качестве рабочего вещества для термолюминесцентной дозиметрии. Изобретение обеспечивает повышенный световой выход термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в диапазоне концентраций церия 0,05-0,2 ат. %, позволяет оперативно получать дозиметрическую информацию, уменьшить время и энергозатраты на ее обработку, исключить сложные процедуры подготовки рабочего вещества к измерениям дозовых нагрузок. 1 з.п. ф-лы, 7 ил., 3 пр.

Изобретение относится к области дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения с помощью термолюминесцентных детекторов при решении задач персональной дозиметрии, особо при определении дозозатрат персонала рентгеновских кабинетов и обслуживающего персонала мобильных комплексов радиационного контроля, задач радиоэкологического мониторинга в зонах с повышенным радиационным фоном, особо на территориях хвостохранилищ отработанных урановых руд или других радиоактивных материалов и отходов.

Известно рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии, имеющее состав $LiF:Mg, Ti$. (В.И. Иванов. Курс дозиметрии. М., Атомиздат, 1970. 392 с). Однако известное рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии на основе $LiF:Mg, Ti$ обладает недостаточно высоким световым выходом термостимулированной люминесценции (ТСЛ).

Известно давно применяемое в дозиметрической практике рабочее вещество для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения на основе сульфата кальция $CaSO_4:Mn$ и способ его получения (В.И. Иванов. Курс дозиметрии. М., Атомиздат, 1970. 392 с.). Известное рабочее вещество для ТЛД на основе $CaSO_4:Mn$ получают в виде монокристаллов или в виде таблеток, спрессованных из порошка. Рабочее вещество на основе $CaSO_4:Mn$ имеет простую кривую термовысвечивания с одним максимумом при 80-100°C и обеспечивает диапазон измеряемых доз рентгеновского и гамма-излучения до 10^{-2} Гр. Спектр термостимулированной люминесценции (ТСЛ) $CaSO_4:Mn$ находится в пределах 400-590 нм с максимумом вблизи 500 нм. Однако известное рабочее вещество для ТЛД на основе $CaSO_4:Mn$ обладает недостаточно высоким световым выходом ТСЛ.

Известно рабочее вещество для термолюминесцентного детектора (термолюминофора) на основе сульфата калия K_2SO_4 . (Л.М. Ким, Т.Л. Кукетаев, А.Х. Орозбаев. Термостимулированная люминесценция сульфата калия. Сборник тезисов докладов международной конференции по радиационной физике. Бишкек-Каракол. Иссыккульский государственный университет, 1999. С. 43). Кристаллы K_2SO_4 имеют пики ТСЛ при 170-175, 200-205, 218-220, 230-265, 310-340, 345-350 и 400-410 К. Недостатком известного термолюминофора является наличие большого числа пиков ТСЛ, а также невысокий световой выход ТСЛ кристаллов K_2SO_4 .

Известно рабочее вещество для термолюминесцентного детектора рентгеновского и гамма-излучения (Патент №2468060 РФ, авторы М. Кидибаев, К. Шаршеев, У.К. Мамытбеков, Г.С. Денисов, И.И. Мильман, Б.В. Шульгин и Д.Г. Лисиенко. Заявл. 26.04.2010. Оpubл. 27.11.2012. Бюл. №33), имеющее состав $K_{2-x}Na_xSO_4$, где $x=0,4-0,6$ которое обладает ТСЛ со следующими характеристиками: пик ТСЛ расположен при температуре ~100°C, спектр свечения ТСЛ находится в пределах 410-440 нм. Эффективный атомный номер $Z_{эф}$ полученного К-На сульфата, рассчитанный для комптон-эффекта и фотоэффекта, достаточно близок к $Z_{эф}$ костной ткани и равен 14,2. Однако световой выход ТСЛ известного рабочего вещества для термолюминесцентного детектора невысокий.

Известны люминесцентные керамические материалы/люминофоры на основе сиалона (Yu.F. Kargin, N.S. Akhmadullina, K.A. Solntsev. Inorganic materials, 50, 13, 2014. P. 1325-1342). Однако термолюминесцентные свойства сиалона неизвестны.

Известен прозрачный поликристаллический скинтиллятор на основе $ALON:Ce^{3+}$ (Chin-Fong Chen, Pin Yang, G. King, J. Am. Ceram. Society. 99(2), 2016. P. 424-430). Однако термолюминесцентные свойства этого соединения неизвестны.

Наиболее близким к заявляемому по составу и по исполняемым функциям является известное рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения на основе монокристаллов анион-дефектного корунда $Al_2O_3:C$ (ТЛД-500) (M.S. Akselrod, V.S. Kortov, D.Y. Kravetsky, V.I. Gotlib. Highly sensitive

thermoluminescence anion-defect α - $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ single crystal detectors. Radiation protection dosimetry. Vol. 33, №4, 1990. P. 119-122). Оно имеет эффективный атомный номер, близкий к эффективному атомному номеру костной ткани (что соответствует требованиям персональной дозиметрии), имеет пик ТСЛ с максимумом при 130-190°C (его положение зависит от скорости нагрева и процедур подготовки рабочего вещества к измерениям). Имеющийся у известного состава $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ низкотемпературный пик ТСЛ при 50-60°C не используется для дозиметрических целей, поскольку имеет очень низкую интенсивность. Спектр свечения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ расположен в области 380-480 нм с максимумом при 450 нм. Линейный диапазон измеряемых доз от 10^{-6} Гр до 10 Гр. Чувствительность известного рабочего вещества на основе $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ к гамма-излучению примерно в 50 раз выше, чем у $\text{LiF}:\text{Mg}, \text{Ti}$. Однако известное рабочее вещество на основе $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ имеет ряд недостатков.

Так, для известного рабочего вещества $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, помимо основного рабочего пика ТСЛ при температуре 130-190°C, имеются более высокотемпературные пики ТСЛ при температурах 450, 500 и 650°C. Причем интенсивность пика ТСЛ при 130-190°C оказывается тем выше, чем больше заполняются при облучении более глубокие ловушки, ответственные за высокотемпературные пики ТСЛ. Это обстоятельство усложняет и удлиняет процедуру подготовки к измерениям и проведение самих измерений. За счет влияния неконтролируемой заселенности глубоких ловушек в кристаллах $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ТСЛ-информация, получаемая с использованием рабочего пика ТСЛ при 130-190°C, оказывается искаженной.

Недостатком известного рабочего вещества $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ для термолуминесцентной дозиметрии является также то, что линейный диапазон измеряемых доз (10^{-6} - 10^1 Гр) не превышает 10 Гр, что несколько сужает сферу применения известного рабочего вещества $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ для персональной термолуминесцентной дозиметрии в рамках ТЛД- метода.

Техническая проблема, решение которой обеспечивается при реализации заявляемого изобретения, связана с разработкой рабочего вещества, близкого по эффективному атомному номеру к эффективному атомному номеру костной ткани, имеющего основной рабочий пик ТСЛ при температуре не выше 100°C, не требующего сложных процедур подготовки к измерениям и поэтому пригодного для персональной оперативной термолуминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, включая аварийную дозиметрию с пониженными временными и энергозатратами в более широком линейном диапазоне измеряемых доз радиации, чем у прототипа.

Достижимый технический результат заключается, таким образом, в реализации назначения заявляемого вещества, то есть в возможности использовать его для персональной оперативной термолуминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения без использования при этом сложных процедур подготовки к измерениям с пониженными временными и энергозатратами в расширенном линейном диапазоне измеряемых доз радиации.

Технический результат достигается за счет того, что предложено рабочее вещество для термолуминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения на основе оксинитрида алюминия, активированного трехвалентными ионами церия с концентрацией 0,05-0,2 ат. %, - $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$, которое, имея $Z_{\text{эфф}}$, равный 11,23, близкий к $Z_{\text{эфф}}$ костной ткани, пригодно для оперативной персональной термолуминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения. Предложенное рабочее вещество обладает простой кривой высвечивания ТСЛ, содержащей один основной пик ТСЛ при температуре вблизи 80°C (пик ТСЛ с максимумом в синей области ($\lambda=430$ нм)), обладает линейной зависимостью световыходов ТСЛ от дозы облучения в расширенном диапазоне доз (до 60-80 Гр), не требует при подготовке к измерениям сложных процедур дополнительного облучения высокими дозами радиации, а из-за низкой температуры рабочего пика ТСЛ снижает время и энергозатраты на получение и обработку дозиметрической информации.

Таким образом, при реализации изобретения решается проблема разработки нового состава рабочего вещества для термолуминесцентной дозиметрии на основе оксинитрида алюминия, активированного трехвалентными ионами церия с концентрацией 0,05-0,2 ат. %, - $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$, обладающего $Z_{\text{эфф}}$, равным 11,23, близким к $Z_{\text{эфф}}$ костной ткани, и с кривой высвечивания ТСЛ, содержащей один основной пик ТСЛ вблизи 80°C, обладающего линейной дозовой зависимостью световыходов ТСЛ в диапазоне доз до 60-80 Гр. Последнее делает его пригодным для

персональной аварийной дозиметрии. Показано, что на этапе синтеза, осуществляемого методами твердофазных реакций путем комбинации карботермического восстановления-азотирования с золь-гель технологией, наиболее эффективно внедрение допанта в виде оксида (CeO_2), а не в виде ацетилацетоната церия (N.S. Akhmadullina, A.S. Lysenkov, A.A. Ashmarin et. al. Effect of dopant concentration on the phase composition and luminescence properties of Eu^{2+} - and Ce^{3+} -doped AlONs. Inorganic materials. Vol. 51, issue 5, 2015. P. 473-481). Предложенное рабочее вещество может быть использовано и использовалось в виде порошкообразных образцов или в виде керамических образцов-таблеток диаметром 10 мм, толщиной (0,5-1,0) мм, получаемых твердофазовым спеканием в атмосфере азота без давления. Повышенный световыход ТСЛ предлагаемого рабочего вещества наблюдается в диапазоне концентраций церия 0,05-0,2 ат. %. Наибольший световыход ТСЛ предлагаемого рабочего вещества достигается при оптимальной концентрации активатора 0,1 ат. %.

То есть суть изобретения заключается в том, что в качестве рабочего вещества для ТЛД применяется оксинитрид алюминия, активированный трехвалентными ионами церия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ с концентрацией активатора от 0,05 до 0,2 ат. %, для которого наличие только одного рабочего низкотемпературного пика ТСЛ при 80°C обеспечивает оперативный съем дозиметрической информации и не требует, как в случае прототипа, сложных процедур дополнительного облучения рабочих веществ высокими дозами радиации; при этом для предлагаемого рабочего вещества зафиксирован повышенный линейный диапазон измеряемых доз радиации до 60-80 Гр, что почти на порядок выше, чем у известного рабочего вещества.

Сущность изобретения поясняется чертежами, где изображено:

- на фиг. 1 - кривые ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат. %) и Al_2O_3 ,
- на фиг. 2 - кривые ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат. %) при разных дозах облучения,
- на фиг. 3 - дозовая зависимость ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,1 ат. %),
- на фиг. 4 - кривые ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,05 ат. %) при разных дозах облучения,
- на фиг. 5 - дозовая зависимость ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,05 ат. %),
- на фиг. 6 - кривые ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,2 ат. %) при разных дозах облучения,
- на фиг. 7 - дозовая зависимость ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,2 ат. %).

Пример 1. Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения включает в свой состав оксинитрид алюминия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, допированный ионами Ce^{3+} с концентрацией 0,1 ат. % относительно алюминия.

Рабочее вещество $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ получено обжигом смеси оксида алюминия Al_2O_3 , нитрида алюминия AlN и оксида церия CeO_2 в соотношении, соответствующем стехиометрии получаемого материала, в токе азота при температуре 1600°C. Оксид алюминия для синтеза получали золь-гель методом: раствор изопророксида алюминия в изопроропанолу концентрацией 0,8 моль/л подвергали гидролизу посредством добавления равного объема дистиллированной воды с последующей стабилизацией лимонной кислотой (соотношение алюминий : кислота = 2:1). Полученный гель сушили при температуре 60°C в течение 8 часов, после чего отжигали при температуре 750°C в течение 3 часов. Полученный ксерогель измельчался, смешивался и перетирался с нитридом алюминия и оксидом церия и отжигался, как указано выше.

Измерение интенсивности термостимулированной люминесценции (ТСЛ) проводилось при помощи люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS55 в режиме Time Drive (измерение интенсивности от времени). Измерение проводилось в полосе максимума люминесценции образцов, $\lambda=430$ нм. Специальный держатель для образца снабжен нагревательным элементом с возможностью линейного нагрева до температуры 600°C и термопарой. Управление нагревом, измерение температуры и контроль линейности нагрева осуществлялись при помощи системы National Instruments PXI 1042Q и программой в среде LabView. После измерения зависимости интенсивности ТСЛ от времени и температуры от времени строилась кривая термостимулированной люминесценции $I(T)$. Измерения кривых ТСЛ для новых разработанных рабочих веществ проводились в научно-образовательном центре «Наноматериалы и нанотехнологии» Уральского Федерального Университета по методу А.С. Вохминцева и др. (Vokhmintsev A.S., Minin M.G., Chaykin D.V.,

Weinshtein I.A. A High-Temperature Accessory for Measurements of the Spectral Characteristics of Thermoluminescence. *Instruments and Experimental Techniques*, 2014. P. 369-373).

Кривая ТСЛ на примере состава $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,1%) приведена на фиг. 1 в сравнении с кривой ТСЛ для прототипа $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (ТЛД-500К). Кривые ТСЛ для $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,1%) для доз 20, 40, 60 Гр рентгеновского излучения ($U=48$ кВ, $I=50$ μA) приведены на фиг. 2, а дозовая зависимость световыхода рабочего вещества приведена на фиг. 3. Аналогичные кривые наблюдаются для случая облучения рабочих веществ гамма-излучением от изотопного источника ^{137}Cs . Предлагаемое рабочее вещество для ТЛД по интенсивности основного пика ТСЛ (фиг. 1) уступает прототипу в 1,6 раза, однако по величине интегральной запасенной светосуммы не уступает таковой для прототипа. Наличие основного рабочего низкотемпературного (80°C) пика ТСЛ у предлагаемого рабочего вещества позволяет более оперативно получать дозиметрическую информацию и снизить энергозатраты на обработку информации, не требует при подготовке к измерениям сложных процедур дополнительного облучения дозиметрических датчиков высокими дозами радиации. Преимуществом предлагаемого рабочего вещества перед прототипом является повышенный диапазон линейности дозовой зависимости световыхода ТСЛ. Если для ТЛД-500К реализуется диапазон линейной зависимости с верхней границей в 10 Гр, то для предлагаемого рабочего вещества верхняя граница линейного диапазона увеличивается до 60-80 Гр.

Пример 2. Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения представляет собой оксинитрид алюминия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, дотированный ионами Ce^{3+} с концентрацией 0,05 ат. % относительно алюминия.

Рабочее вещество для ТЛД получено таким же способом, как и в примере 1. Кривые ТСЛ при дозах радиационного воздействия 20, 40, 60 Гр приведены для этого вещества на фиг. 4, а дозовая зависимость световыхода для рабочего вещества $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,05%) приведена на фиг. 5. Наличие низкотемпературного пика ТСЛ у предлагаемого рабочего вещества позволяет более оперативно получать дозиметрическую информацию и снизить энергозатраты на обработку информации. Дозовая зависимость световыхода ТСЛ отличается высокой степенью линейности в повышенном по сравнению с прототипом диапазоне доз. Если для ТЛД-500К реализуется диапазон линейной зависимости с верхней границей в 10 Гр, то для предлагаемого рабочего вещества верхняя граница линейного диапазона увеличится до 60-80 Гр.

Пример 3. Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения представляет собой оксинитрид алюминия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, допированный ионами Ce^{3+} с концентрацией 0,2 ат. % относительно алюминия.

Рабочее вещество для ТЛД получено таким же способом, как и в примерах 1 и 2. Кривые ТСЛ для материала $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,2%) при дозах радиационного воздействия 20, 40, 60 Гр приведены на фиг. 6, а дозовая зависимость световыхода этого вещества приведена на фиг. 7. Наличие рабочего пика ТСЛ у предлагаемого рабочего вещества при более низкой температуре, чем у прототипа, позволяет более оперативно получать дозиметрическую информацию и снизить время и энергозатраты на обработку информации. Дополнительным преимуществом предлагаемого рабочего вещества перед прототипом является повышенный диапазон линейности дозовой зависимости световыхода ТСЛ. Если для ТЛД-500К реализуется диапазон линейной зависимости с верхней границей в 10 Гр, то для предлагаемого рабочего вещества верхняя граница линейного диапазона достигает 60-80 Гр.

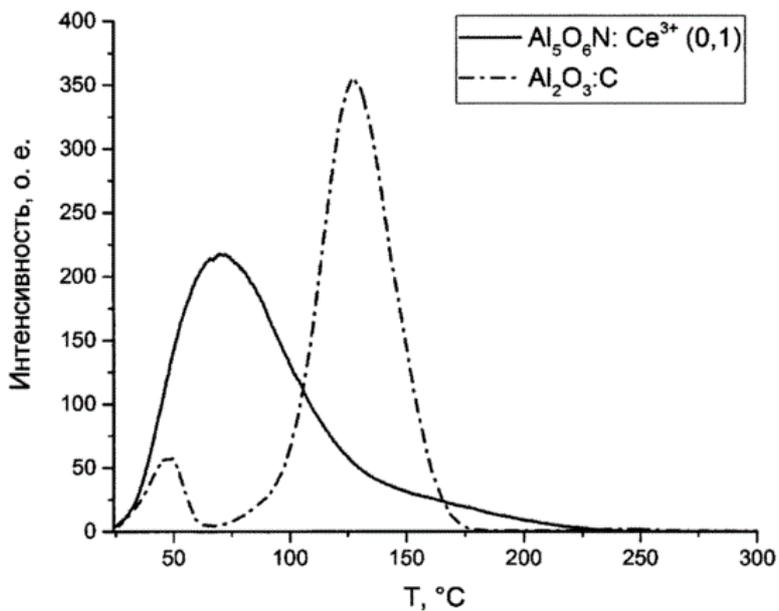
Формула изобретения

1. Применение оксинитрида алюминия, активированного трехвалентными ионами церия с концентрацией 0,05-0,2 ат. % - $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ в качестве рабочего вещества для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения.

2. Применение по п. 1, в котором концентрация трехвалентных ионов церия составляет 0,1 ат. %.

1

Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии
рентгеновского и гамма-излучения

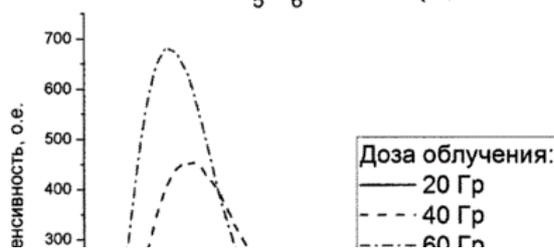


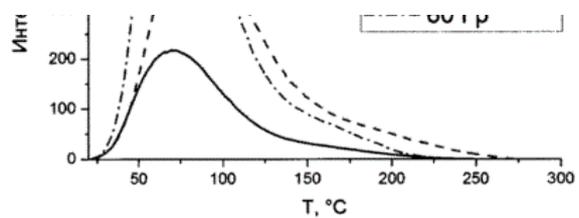
Фиг. 1

2

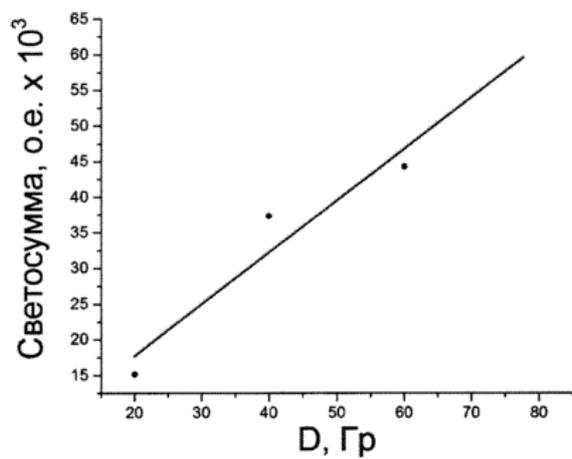
Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии
рентгеновского и гамма-излучения

ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+} (0,1 \text{ ат. } \%)$





Фиг. 2

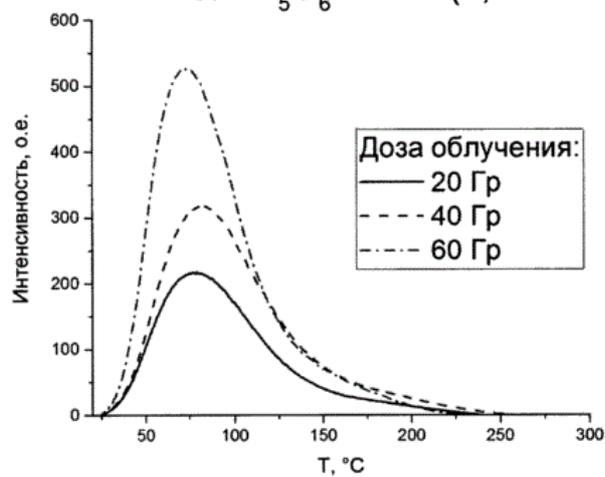


Фиг. 3

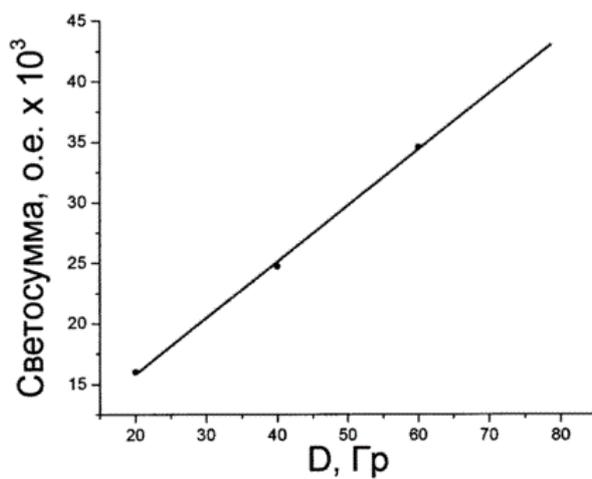
3

Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии
рентгеновского и гамма-излучения

ТСЛ $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:\text{Ce}^{3+}$ (0,05 ат. %)



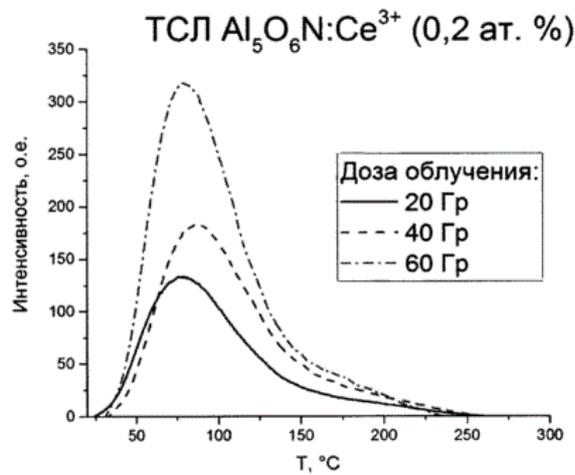
Фиг. 4



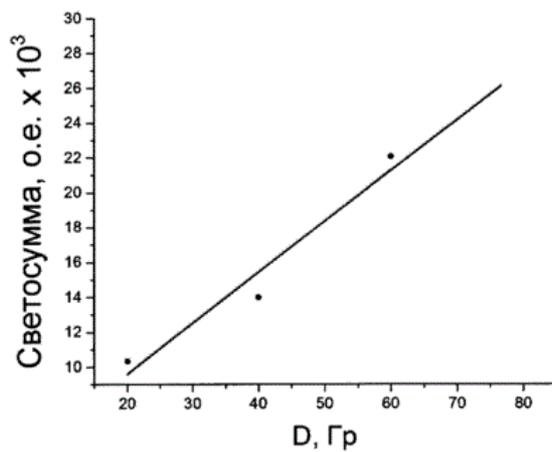
Фиг. 5

4

Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии
рентгеновского и гамма-излучения



Фиг. 6



Фиг. 7