



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01T 1/11 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017123483, 03.07.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.07.2017

Дата регистрации:
03.08.2018

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 03.07.2017

(45) Опубликовано: 03.08.2018 Бюл. № 22

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

(72) Автор(ы):

Шульгин Борис Владимирович (RU),
МАМЫТБЕКОВ Жайлоо Кыдырович (KG),
Сарычев Максим Николаевич (RU),
КИДИБАЕВ Мустафа Мусаевич (KG),
Иванов Владимир Юрьевич (RU),
Черепанов Александр Николаевич (RU),
МАМЫТБЕКОВ Уланбек Кыдырович (KG)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (УрФУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2264634 C1, 20.11.2005. RU
2149426 C1, 20.05.2000. US 9268030 B2,
23.02.2016.

(54) ТЕРМОЛЮМИНОФОР

(57) Реферат:

Изобретение относится к области
низкотемпературной дозиметрии рентгеновского,
а также смешанного электронного и гамма-
излучения с использованием
термолюминесцентных датчиков –
термолюминофоров. Предложен
термолюминофор на основе фторида натрия,
который дополнительно содержит фторид лития
и фторид скандия и имеет состав (мол.% по
шихте): фторид скандия 0,08-0,75, фторид лития
0,001-0,05, фторид натрия остальное. Технический
результат: предлагаемый термолюминофор
обладает достаточно интенсивным рабочим

пиком ТСЛ при 24 К как при воздействии
рентгеновского, так и смешанного электронного
и гамма-излучения, что требует энергетически
менее затратного нагрева термолюминофора,
всего до 50-55 К, и сокращает время считывания
дозиметрической информации. Предложенный
термолюминофор обладает спектром свечения,
доминирующим в оранжево-красной области, что
позволяет применять его для создания
дозиметрических систем космического
базирования с компактной фотодиодной PIN-
регистрацией. 1 ил., 3 пр.

RU 2 663 296 C1

RU 2 663 296 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01T 1/11 (2006.01)

(21)(22) Application: **2017123483, 03.07.2017**

(24) Effective date for property rights:
03.07.2017

Registration date:
03.08.2018

Priority:

(22) Date of filing: **03.07.2017**

(45) Date of publication: **03.08.2018** Bull. № 22

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, URFU, Tsentr
intelektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Shulgin Boris Vladimirovich (RU),
MAMYTBEKOV Zhajloo Kydyrovich (KG),
Sarychev Maksim Nikolaevich (RU),
KIDIBAEV Mustafa Musaevich (KG),
Ivanov Vladimir Yurevich (RU),
Cherepanov Aleksandr Nikolaevich (RU),
MAMYTBEKOV Ulanbek Kydyrovich (KG)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Uralskij federalnyj universitet
imeni pervogo Prezidenta Rossii B.N. Eltsina"
(UrFU) (RU)**

(54) **THERMOLUMINOPHORE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of low-temperature dosimetry of X-ray as well as mixed electron and gamma radiation using thermoluminescent sensors-thermoluminophores. Thermoluminophore is proposed based on sodium fluoride, which additionally contains lithium fluoride and scandium fluoride and has a composition (mol % by weight): fluoride scandium 0.08–0.75, lithium fluoride 0.001–0.05, sodium fluoride the rest.

EFFECT: proposed thermoluminophore has a rather

intense working peak of TSL at 24 K both under the influence of X-ray and mixed electron and gamma radiation, which requires energetically less costly heating of thermoluminophore, only up to 50–55 K, and reduces the time for reading dosimetric information; proposed thermoluminophore has a luminescence spectrum dominating in the orange-red region, which makes it possible to use it to create dosimetric space-based systems with compact photodiode PIN registration.

1 cl, 1 dwg, 3 ex

RU 2 663 296 C 1

RU 2 663 296 C 1

Изобретение относится к области дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения с применением термолюминесцентных датчиков – термолюминофоров, в том числе к низкотемпературной дозиметрии. Предлагаемый термолюминофор может быть использован для определения доз космической радиации, а также для определения дозозатрат элементов и устройств космического базирования, например, для определения дозозатрат солнечных батарей или других элементов космических устройств (например, станций или спутников), работающих в открытом космосе и подверженных действию космической радиации. Кроме того, изобретение может быть использовано при работе с высокотемпературными сверхпроводниками в наземных условиях.

Известен термолюминофор на основе фтористого кальция (В.И. Иванов. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.) для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, для которого кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) имеют три рабочих максимума при 70-100, 150-190 и 250-300°С. Известный термолюминофор пригоден для регистрации экспозиционных доз рентгеновского и гамма-излучения от 1 мР до 5000 Р с погрешностью $\pm 2\%$. Однако известный термолюминофор набирает информацию о дозе облучения при комнатной температуре. Использование термолюминофора на основе фтористого кальция для определения дозовой нагрузки на объекты облучения при температуре открытого космоса, в частности, при 4-8 К неизвестно.

Известен термолюминофор на основе фторида кальция, активированного марганцем (Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с.) для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения. Известный термолюминофор (с максимумом спектра свечения при 500 нм) имеет максимум ТСЛ при 260°С (533 К). Однако известный термолюминофор $\text{CaF}_2\text{-Mn}$, используемый для персональной дозиметрии, набирает информацию о дозе облучения при комнатной температуре. О возможности применения известного термолюминофора $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ для определения дозовой нагрузки на объекты облучения, находящиеся в космическом пространстве при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известен термолюминофор $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения, который имеет кривую ТСЛ с одним максимумом при 80-100°С (Иванов В.И. Курс дозиметрии. М.: Атомиздат. 1970. 320 с). Диапазон измеряемых поглощенных доз рентгеновского и гамма-излучения до 100 Гр. Однако известный термолюминофор набирает информацию о дозовых нагрузках на объекты, облучаемые при комнатной температуре, что не дает оснований для целесообразности его использования при низких (<80 К) рабочих температурах облучения. О возможности применения известного термолюминофора $\text{CaSO}_4\text{-Mn}$ для определения дозовой нагрузки на объекты, подвергаемые воздействию космической радиации при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известен термолюминофор для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения на основе LiF-Na (Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF . Наука, Новосибирск, 1984, 112 с.), который имеет пик ТСЛ при 107-115 К, обусловленный разрушением дырочных $\text{H}_\Delta(\text{Na})$ -центров окраски. Однако рабочий термопик в кривых ТСЛ для известного термолюминофора расположен при недостаточно низкой температуре, а его интенсивность и соответственно чувствительность термолюминесцентного датчика невелики. О возможности применения известного термолюминофора LiF-Na для определения дозовой нагрузки на объекты облучения, функционирующие в космическом пространстве при температуре от 4-8 К

до 50 К, неизвестно.

Известен термоллюминофор 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.), пригодный для дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения. Такой термоллюминофор имеет пик ТСЛ при 140 К. Однако рабочий пик известного термоллюминофора расположен при недостаточно низкой температуре, требуемой для решения задач низкотемпературной дозиметрии. О возможности применения известного термоллюминофора LiF-Na для определения дозовой нагрузки на объекты облучения, функционирующие в космическом пространстве при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известен термоллюминофор на основе кристаллов NaF (А. Tomita, Т. Takeyasu, Y. Fukuda. Radiation Protection Dosimetry. Vol. 65, N 1-4, pp. 405-408 (1996)) для регистрации рентгеновского и гамма-излучения. Известный термоллюминофор имеет пики ТСЛ при температурах 110, 130, 165, 185, 230, 315, 340, 400, 435 и 585 К. Однако самый низкотемпературный рабочий пик термоллюминофора при температуре 110 К расположен при недостаточно низкой температуре, требуемой для решения задач низкотемпературной дозиметрии. О возможности применения известного термоллюминофора NaF для определения дозовой нагрузки, действующей на объекты облучения, функционирующие в космическом пространстве при температуре от 4-8 К до 50 К, неизвестно.

Известны термоллюминофоры и термоэкзоэмиссионные датчики на основе составов NaF:Li и NaF:Li, Cu (Zh K Mamitbekov, A N Tcherepanov, A I Slesarev, M M Kidibaev, Q Shi, K V Ivanovskikh, V Yu Ivanov, A A Egamberdieva and B V Shulgin. Thermally stimulated processes in Li and Cu doped alkali fluorides irradiated with electron beams of ultra-high dose. 5th International Congress on Energy Flux and Radiation Effects 2016. IOP Publishing. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 830 (2017) 012143. Doi:10.1088/1742-6596/830/1/012143). Известные составы NaF:Li, NaF:Li, Cu обладают основными рабочими пиками ТСЛ при температурах от 100°C и выше. Пики ТСЛ при температурах, близких к температуре жидкого гелия, в вышеуказанной работе не измерялись и не описаны.

Известен термоллюминофор на основе кристаллов NaF - Sc. (А.И. Слесарев, Ж.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, А.Н. Черепанов, Ши Циуфен, А.О. Окенов и др. Влияние дозы электронного облучения на термоактивационные процессы в кристаллах NaF - Sc. Проблемы спектроскопии и спектрометрии: вузовско-академический сборник научных трудов. - Вып. 35. с. 19-23. - Екатеринбург: УрФУ, 2016. - 168 с.). Известный термоллюминофор имеет пики ТСЛ при температурах 99, 143 и 181°C. Однако известный термоллюминофор набирает информацию о дозовых нагрузках на объекты, облучаемые при комнатной температуре. Сведений о возможном применении этого термоллюминофора для низкотемпературной дозиметрии, в указанной статье не имеется, какие-либо сведения о низкотемпературных пиках термостимулированной люминесценции этого состава в статье отсутствуют.

Известен термоллюминофор на основе фторида лития LiF-Mg (ТЛД-100) (Cooke D. W., Rhodes J.F. J. Appl. Phys 1981, v. 52(6), p. 4244-4247) для регистрации рентгеновского и гамма-излучения, который имеет низкотемпературные пики термоллюминесценции при 20, 40, 60 и 138 К. Однако интенсивность этих низкотемпературных пиков невысока, их использование неэффективно для низкотемпературной дозиметрии. Кроме того, известный термоллюминофор обладает синим спектром свечения и не пригоден для разработки устройств, использующих в качестве фотосенсорных датчиков компактные PIN-фотодиоды, чувствительные в оранжево-красной и инфракрасной областях спектра.

Наиболее близким по составу к заявляемому термолюминофору является термолюминофор (по патенту РФ №2264634 С на изобретение «шихта для получения термолюминофора»; заявка №2004108644/28 от 23.03.2004, опубл. 20.11. 2005. Бюл. №32; авторы Б.В. Шульгин, Т.С. Королева, А.Н. Черепанов, М.М. Кидибаев),
5 синтезируемый по методу Киропулоса из известной «шихты для получения термолюминофора», содержащей фторид натрия, хлорид скандия и дополнительно содержащей углекислый натрий при соотношении компонентов, мол. %: хлористый скандий 0,1-0,6; углекислый натрий 0, 003-0, 001; фторид натрия остальное. Известный
10 термолюминофор имеет повышенную чувствительность в области низких температур, обладает пиками ТСЛ с максимумами при 50 и 80 К. Спектр свечения термолюминофора имеет два характерных максимума: один при 400-415 нм (обусловлен электронно-дырочными дефектами решетки) и при 600 нм (обусловлен примесью скандия).

Однако для известного, выбранного в качестве прототипа термолюминофора, содержащего фторид натрия и скандий в виде хлорида, а также дополнительно
15 содержащего углекислый натрий, пики ТСЛ, измеренные в области 30-150 К, имеют максимумы при 50 и 80 К. Это сужает область применения термолюминофора. В частности, поскольку имеющиеся пики ТСЛ являются недостаточно низкотемпературными, известные термолюминофоры не могут быть использованы в
20 условиях космического базирования (при температуре пиков ТСЛ 24 К).

Техническая проблема, решаемая в настоящем изобретении, связана с разработкой термолюминофора, для которого температура рабочего пика ТСЛ ниже 25 К. Такой термолюминофор обеспечивает функционирование и считывание дозиметрической информации при температурах, близких к температуре жидкого гелия, что уменьшает
25 время считывания дозиметрической информации и энергозатраты на работу дозиметрического тракта.

Предлагаемый в соответствии с решаемой технической проблемой термолюминофор имеет состав (мол %): фторид скандия 0,08-0,75, фторид лития 0,001-0,05, фторид натрия - остальное. Температура рабочего пика ТСЛ предлагаемого термолюминофора не
30 превышает 24 К, то есть для считывания дозиметрической информации требуется нагрев термолюминофора всего до 50-55 К.

Технический результат: низкая, близкая к гелиевой температура рабочего пика ТСЛ (24 К) термолюминофора, сокращение времени считывания дозиметрической информации, а также возможность создания на основе предлагаемого термолюминофора компактных ТСЛ-датчиков. Действительно, предлагаемый термолюминофор обладает
35 достаточно интенсивной ТСЛ в области 5-60 К с рабочим пиком ТСЛ при 24 К. Максимумы свечения ТСЛ предлагаемого термолюминофора расположены в основном в оранжево-красной области спектра: при 600 и 660-670 нм (свечение, обусловленное примесью скандия, а также свечение, обусловленное F₂ - центрами окраски, связанных, судя по спектру, с примесной фракцией фторида лития). Спектр свечения предложенного
40 термолюминофора с максимумом в оранжево-красной области, позволяет его использовать для создания компактных термолюминесцентных датчиков космического базирования с фотодиодной PIN-регистрацией (сенсорные PIN-структуры характеризуются повышенной чувствительностью в оранжево-красном и инфракрасном
45 диапазонах спектра).

Примеры кривых ТСЛ для различных составов NaF:Li, Sc (Примеры 1 и 2), а также для состава NaF:U, Cu (Пример 3) приведены на фигуре.

Пример 1. Термолюминофор на основе фторида натрия имеет состав (мол. % по шихте): фторид скандия 0,75, фторид лития 0,05, фторид натрия остальное.

Кристаллический образец термоллюминофора (размером 5*5*1 мм) выкалывали из кристаллической були, выращенной по методу Киропулоса, и закрепляли вертикально в криопальце установки для измерения ТСЛ. Для охлаждения образца термоллюминофора до температуры 8 К использовали оптический криостат с системой охлаждения, работающей по замкнутому циклу Гиффорда - Мак-Магона. Термоллюминофор при температуре 8 К был облучен рентгеновским излучением, доза 1 кГр (флюенс $3 \cdot 10^{12}$ см⁻²). Регистрация кривых ТСЛ выполнена в интегральном режиме в диапазоне длин волн от ультрафиолетовых (от 200 нм, - кварцевые входные окна криостата позволяли это делать) до красных, - до 650 нм с использованием ФЭУ-130 при линейном нагреве со скоростью 6 К/мин в диапазоне температур 8-370 К.

Кривые ТСЛ термоллюминофора NaF-Li, Sc приведены на фигуре в виде сплошной линии. Основной пик ТСЛ термоллюминофора расположен при температуре 184 К, однако, в области низких температур на кривых ТСЛ имеется достаточно интенсивный низкотемпературный рабочий пик при 24 К, детали которого для области температур 8-35 К показаны на вставке на Фиг. Для предложенного термоллюминофора спектр свечения доминирует в оранжево-красной области при 600 и 660-670 нм, что позволяет применять предложенный термоллюминофор для создания дозиметрических систем космического базирования с компактной фотодиодной PIN-регистрацией.

Пример 2. Термоллюминофор на основе фторида NaF имеет состав (мол. % по шихте): фторид скандия 0,75, фторид лития 0,08, фторид натрия остальное. Кристаллический образец термоллюминофора NaF-Li, Sc размером 5*5*1 мм, закрепляли вертикально в криопальце установки для измерения ТСЛ. Для охлаждения образца до температуры 8 К использовался оптический криостат с системой охлаждения, работающей по замкнутому циклу Гиффорда - Мак-Магона. Термоллюминофор при температуре 8 К был облучен рентгеновским излучением, доза 5 кГр (флюенс $1,5 \cdot 10^{13}$ см⁻²). Регистрация кривых ТСЛ, как и в Примере 1, выполнена в интегральном режиме в диапазоне длин волн 200-650 нм с использованием ФЭУ-130 при линейном нагреве со скоростью 6 К/мин в диапазоне температур 8-370 К. Кривые ТСЛ термоллюминофора NaF-Li, Sc (состав в мол. % по шихте: фторид скандия 0,75, фторид лития 0,08) для дозы 5 кГр идентичны приведенным ранее кривым ТСЛ термоллюминофора (имеющего состав (мол. % по шихте): фторид скандия 0,75, при содержании фторида лития 0,05); полученным для дозы 1 кГр. Основной пик ТСЛ термоллюминофора расположен при температуре 184 К, в области низких температур на кривых ТСЛ имеется достаточно интенсивный низкотемпературный рабочий пик при 24 К.

Диапазон измеряемых доз предлагаемого термоллюминофора путем дополнительных измерений определен в области 0,1-10 кГр (флюенс $3 \cdot 10^{11}$ - $3 \cdot 10^{13}$ см⁻²) и выше.

Пример 3. Термоллюминофор NaF-U, Cu имеет состав (мол % в шихте): примесь урана U - 0,1 примесь меди Cu - 0,3, фторид натрия - остальное. Термоллюминофор NaF-U, Cu указанного состава (выращенный из шихты по методу Киропулоса) размером 5*5*1 мм был закреплен вертикально в криопальце установки для измерения ТСЛ, охлажден до 8 К, а затем облучен рентгеновским излучением, доза 1 кГр (флюенс $3 \cdot 10^{12}$ см⁻²). Регистрация кривых ТСЛ выполнена (как и в Примерах 1 и 2) в интегральном режиме в диапазоне длин волн 200-650 нм с использованием ФЭУ-130 при линейном нагреве со скоростью 6 К/мин в диапазоне температур 8-370 К. Кривые ТСЛ термоллюминофора NaF-U, Cu приведены на фигуре в виде пунктирной линии. Основной пик ТСЛ расположен при температуре 171 К, в области низких температур имеется пик ТСЛ при 60 К и очень слабый пик ТСЛ при 24 К, который в 2,5-3 раза уступает по интенсивности

рабочему пику ТСЛ предлагаемого термолюминофора NaF-Li, Sc, т.е. приведенный в качестве примера (Пример 3) термолюминофор состава NaF-U, Cu не может служить адекватной заменой предлагаемому термолюминофору NaF-Li, Sc при решении задач низкотемпературной дозиметрии в области 8-35 К.

5 Дополнительным преимуществом предлагаемого термолюминофора на основе NaF-Li, Sc является возможность его использования для дозиметрии электронного и гамма-излучения, при регистрации которых в низкотемпературной области (8-30 К) также наблюдается рабочий пик ТСЛ при 24 К. Диапазон измеряемых доз указанной радиации для предлагаемого термолюминофора определен в области 0,1-10 кГр и выше.

10

(57) Формула изобретения

Термолюминофор, содержащий фторид натрия и фторид скандия, отличающийся тем, что он дополнительно содержит фторид лития при следующем соотношении компонентов (мол. %):

15

фторид скандия	0,08-0,75
фторид лития	0,001-0,05
фторид натрия	остальное

20

25

30

35

40

45

ТЕРМОЛЮМИНОФОР

