

Г. П. ШЕВЧЕНКО, Е. В. ТРЕТЬЯК,  
М. В. КОРЖИК

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПЛОТНОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ

В настоящее время значительно возрос интерес к сцинтилляционным керамическим материалам. Это стимулируется растущими потребностями в усовершенствовании радиологических детекторов в медицине, промышленности и физике высоких энергий. Одним из основных требований, предъявляемых к сцинтилляторам в устройствах медицинской диагностики, в частности, позитронных эмиссионных сканерах, использующих регистрацию  $\gamma$ -излучения с энергией 511 КэВ, являются высокие плотность и тормозная способность к ионизирующему излучению. Одним из перспективных материалов в этом отношении является Lu-содержащие материалы [1—3].

В данной статье представлены результаты по формированию высокоплотной сцинтилляционной керамики на основе порошков алюмомолибдатного граната ( $\text{LuAG : Ce}$ ), содержащих избыточный  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , с использованием коллоидно-химических подходов к синтезу.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы  $\text{LuAG : Ce}$  получали по методике, описанной в [4]. Для получения золя  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  проводили осаждение раствора  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  аммиаком до  $\text{pH } 8,0\text{--}8,5$ . Полученный осадок промывали дистиллированной водой до  $\text{pH } 7,0$ , к нему добавляли определенное количество воды, содержащей  $\text{HNO}_3$  в качестве пептизатора, и обрабатывали ультразвуком до получения опалесцирующего раствора. Концентрация  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в золе составляла 2,6 %,  $\text{pH } 5,0$ , размер частиц — в пределах 40—60 нм.

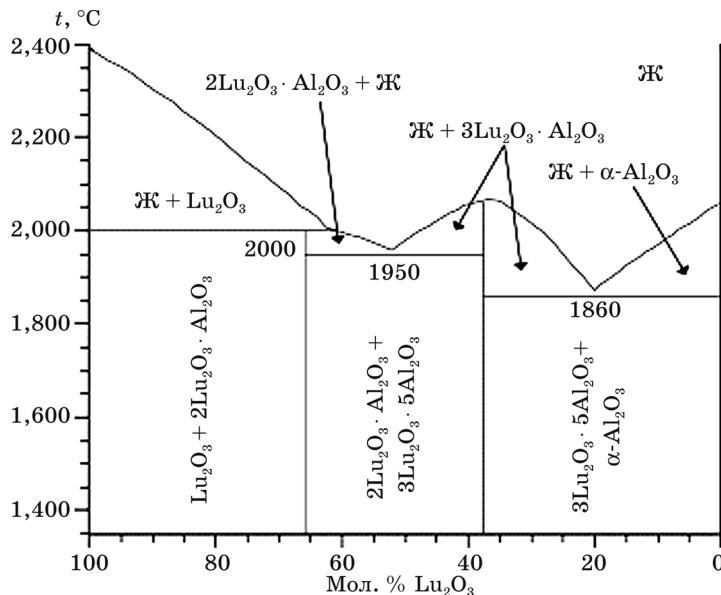
Золь  $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  добавляли непосредственно к золю совместноосажденных гидроксидов (СОГ) алюминия и лютения в необходимом массовом отношении и перемешивали в течение 2 ч. Полученные золи СОГ, дополнительно содержащие  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , оставляли на сутки для лучшего отделения осадков от раствора, после чего осадки выделяли центрифугированием, промывали 2 раза дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 60—80 °C в течение суток. Формирующиеся стеклообразные ксерогели тщательно растирали в агатовой ступке и двухстадийно прогревали на воздухе 2,5 ч при 600 °C и 2,5 ч при 1000 °C. Полученные порошки  $\text{LuAG : Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ , дисперсировали на планетарной мельнице, затем компактировали и двухстадийно отжигали в вакууме для получения керамики.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss Jena) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения, а их морфологию и размер определяли по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа LEO—1420. Спектры радиолюминесценции (СР) регистрировали на спектрофлуориметре СДЛ-2 при температуре образцов 298 К.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выбор оксида.** Увеличение плотности керамики является важным этапом, определяющим ее сцинтилляционные параметры. Используемые оксиды, выступающие в роли радиатора по отношению к гранату, должны отвечать ряду требований, таких как:

- плотность оксида должна существенно превосходить плотность граната;
- температура плавления оксида должна существенно превышать температуру плавления граната для предотвращения массопередачи и замедления процесса вывода пор из образца во время отжига;
- параметры кристаллической решетки оксида, не должны существенно отличаться от таковых для граната в целях сохранения плотной упаковки и структуры последнего в керамике;
- добавка оксида не должна ухудшать радиолюминесцентные свойства получаемой высокоплотной керамики.

Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Наиболее перспективным оксидом, удовлетворяющим всем вышеописанным требованиям, является  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , который характеризуется высокой плотностью ( $9,4 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и температурой плавления ( $2370^\circ\text{C}$ ), кубическим типом элементарной ячейки.

На рис. 1. представлена диаграмма состояний для системы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5], из которой видно, что образование фазы граната состава  $3\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ , наблюдается вплоть до мольного соотношения компонентов  $1 : 1$ . В случае мольного соотношения компонентов  $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , превышающего 1, помимо образования фазы граната наблюдается образование первовскитоподобной фазы состава  $2\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющей узкую область однородности.

Таким образом, суммарное количество дополнительно вводимого  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в соответствии с диаграммой состояния системы  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  не должно превышать 31 % по массе по отношению к LuAG. Рассчитано, что использование такого количества  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  позволяет повысить плотность LuAG : Ce от  $6,44 \text{ г}/\text{см}^3$  до  $7,35 \text{ г}/\text{см}^3$ . С учетом вышесказанного были получены образцы LuAG : Ce, дополнительно содержащие 10 % и 30 %  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  по массе, в целях изучения влияния вводимой добавки на структурные и радиолюминесцентные свойства конечного продукта.

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгенограммы порошков алюмоляутециевого граната, дополнительно содержащих оксид лютения, представлены на рис. 2.

Показано, что после двухстадийной термообработки порошков LuAG : Ce при  $600^\circ\text{C}$  2,5 ч и  $1000^\circ\text{C}$  2 ч на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, характерные только для кубической фазы граната [PDF 18—761]. Рефлексы отличаются невысокой интенсивностью и уширением линий, что свидетель-

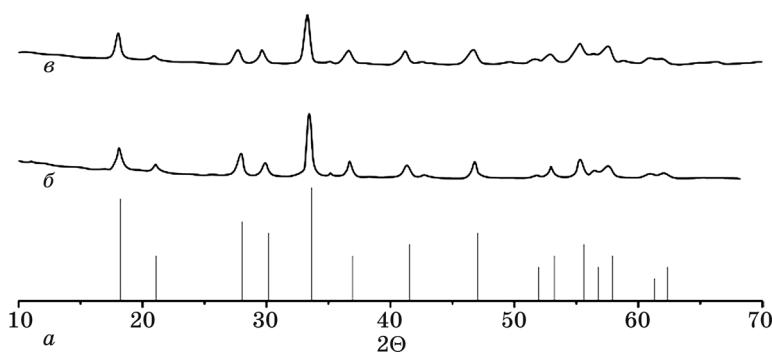


Рис. 2. Рентгенограммы порошков LuAG : Ce, дополнительно содержащие 10 % (б) и 30 % (в) оксида лютеция в сравнении с табличными данными для LuAG [PDF 18—761] (а)

ствует о слабой закристаллизованности образца. Количество вводимого оксида в указанных пределах не оказывает влияния на пространственную группу решетки LuAG : Ce.

**СЭМ исследование.** Исходные порошки соосажденных гидроксидов алюминия и лютеция, дополнительно содержащие  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , состоят из агрегатов частиц размерами до 100 нм. Средний размер агрегатов 5—7 мкм. После термообработки образцов СОГ и дополнительного диспергирования на планетарной мельнице, по данным СЭМ, размер агрегатов уменьшает до 0,2—3 мкм, а размер частиц, образующих агрегаты, не изменяется (рис. 3).

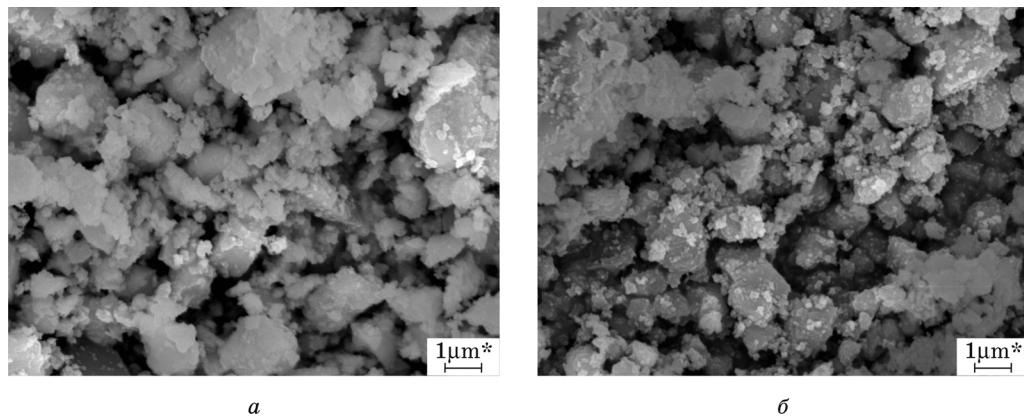


Рис. 3. СЭМ снимки порошков LuAG : Ce после 12 ч помола на планетарной мельнице. Образцы дополнительно содержат оксид лютеция:  
а — 10 масс. %; б — 30 масс. %

**Получение керамики.** Для получения керамики порошки гранатов подвергали компактированию методом импульсного прессования до плотности 55 % от теоретической и затем двухстадийно отжигали в вакууме. Электронно-микроскопические изображения полученной керамики представлены на рис. 4.

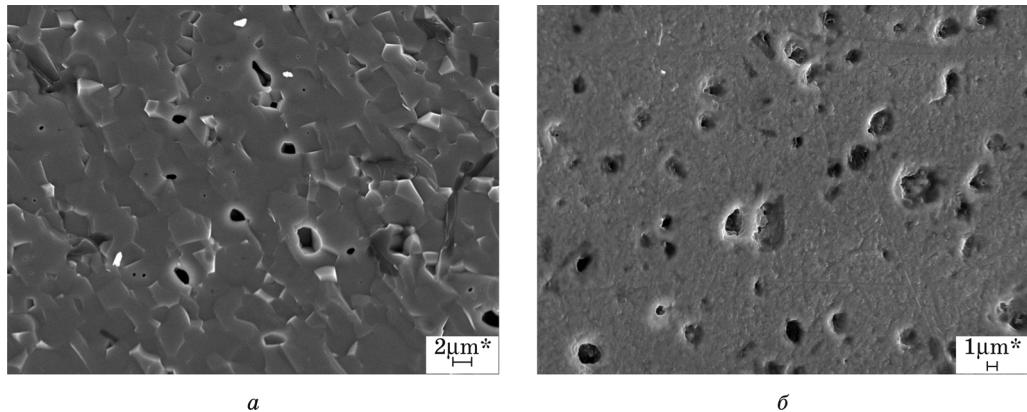


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения керамики на основе LuAG : Ce, дополнительно содержащей оксид лютеция: а — 10 масс. %; б — 30 масс. %

Показано, что для керамики, содержащей 10 % оксида лютеция, форма кристаллитов имеет четкую огранку, характерную для гранатной структуры, а их размер не превышает 4—5 мкм (рис. 4, а). Для керамики, полученной из порошка LuAG : Ce, дополнительно содержащего 30 % оксида лютеция, характерен другой структурный мотив. Указанное количество  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , по-видимому, приводит к затуханию фронта перекристаллизации исходных частиц вследствие существенного различия температур плавления LuAG и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (рис. 4, б). Оба образца имеют поры из-за выхода дефектов на поверхность при термообработке.

Рентгенограммы полученной керамики представлены на рис. 5. Как видно из рентгенограмм, образцы керамики характеризуются наличием только кубической фазы LuAG (фаза  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  отсутствует) и значительно лучшей закристаллизованностью в сравнении с порошками гранатов (рис. 2).

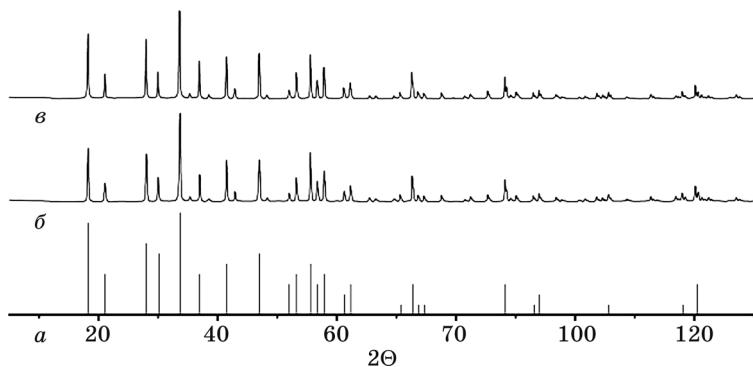


Рис. 5. Рентгенограммы алюмоляутециевого граната ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) [PDF 18—761] (а) и керамики на его основе, дополнительно содержащей оксид лютеция в сравнении с номинальным составом: б — 10 масс. %; в — 30 масс. %

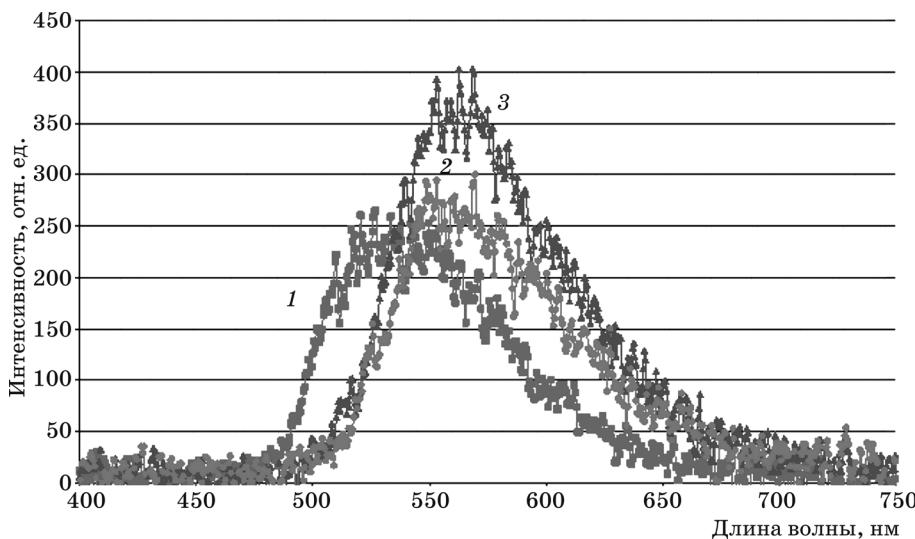


Рис. 6. Спектры радиолюминесценции керамики LuAG : Ce без добавки оксида (1) и дополнительно содержащей 10 масс. % (2) и 30 масс. % (3) оксида лютения

На основании рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарной ячейки для полученных образцов керамики. Так, для керамики, дополнительно содержащей 10 % оксида лютения, параметр решетки составил  $11,92878 \pm 0,001$  Å, а для керамики дополнительно содержащей 30 % оксида —  $11,92572 \pm 0,004$  Å, что несколько больше значения 11,912 Å, представленного в [PDF 18—761].

#### Радиолюминесцентные свойства.

Как видно из представленных спектров радиолюминесценции, для образцов керамики, содержащих добавку оксида лютения, максимум испускания имеет большую интенсивность и сдвинут в длинноволновую область ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 560$  нм) по сравнению с керамикой из LuAG : Ce, не содержащей  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ( $\lambda_{\text{макс}} \sim 530$  нм), что, по-видимому, связано с изменением параметра решетки для образцов с  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Этот вопрос требует дополнительного изучения. С увеличением количества  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  интенсивность радиолюминесценции возрастает (рис. 6, б, в), что свидетельствует об увеличении эффективности образца при повышении его плотности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние оксида лютения в качестве добавки на формирование сцинтилляционной керамики на основе порошков LuAG : Ce, сформированных с использованием коллоидно-химических методов синтеза. Рассчитано, что добавка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  не должна превышать 31 % по массе по отношению к LuAG для исключения возможности образования метастабильной перовскитоподобной фазы. Получены образцы высокоплотной керамики с плотностью близкой

к теоретической с хорошо сформированной структурой граната. Увеличение количества  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  от 10 % до 30 % по массе по отношению к LuAG : Ce способствует повышению интенсивности радиолюминесценции и смещению ее максимума в длинноволновую область.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Hui-Li Li, Xue-Jian Liu, Rong-Jun Xie et al. // J. Am. Ceram. Soc., 2006. Vol. 89, № 7. P. 2356—2358.*
2. *Lecoq P., Annenkov A., Gektin A. et al. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering. Series: Particle Acceleration and Detection. Springer, 2006. 251 p.*
3. *Korzhik M. V., Fedorov A. A., Mishevitch O. V. et al. // Conference Program of IEEE 2008 International Conference, 19—25 October 2008, Dresden Germany. 2008. P. 69—74.*
4. *Шевченко Г. П., Третьяк Е. В., Прудников А. В. и др. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 5. Минск, 2009. С. 138—146.*
5. *Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др. // Физико-химические свойства окислов: Справочник. Изд-во «Металлургия», 1978. 472 с.*