

сопротивления переноса заряда и параметров диффузионного импеданса от скорости вращения и потенциала электрода, позволяющий определять значения коэффициентов диффузии электроактивных частиц и толщину диффузионного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2nd ed. Wiley, 2001. 833 p.
2. Impedance spectroscopy / Ed. by J. R. Macdonald, E. Barsoukov. Wiley-Interscience, 2005. 595 p.
3. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Wiley, 2008. 560 p.
4. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // *Electrochim. Acta*, 2005. Vol. 50. P. 1553—1563.
5. Ragoisha G. A. // *Electrochemical Dictionary* / Ed. by A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. *Electrochemical Dictionary*, Springer, 2008. P. 542—543.
6. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // *Electrochem. Commun.* 2003. Vol. 5. P. 392—395.
7. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // *Electrochemistry: New Research* / Ed. by M. Nunez. Nova Science Publ.: New York, 2005. P. 51—75.
8. Ragoisha G. A., Bondarenko A. S. // *Solid State Phenom.* 2003. 90—91. P. 103—108.
9. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. *EIS Spectrum Analyser*. (Электронный ресурс: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser>).
10. Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. // *Progress in Chemometrics Research* / Ed. by A. L. Pomerantsev. Nova Science Publ.: New York, 2005. P. 89—102.
11. Levich V. G. *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1962.
12. Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry* / Ed. by B. E. Conway, J. Bockris, R. E. White. Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 1999. Vol. 32. P. 143—248.
13. Gabrielli C., Keddam M., Rousseau P., Vivier V. // *Proc. of COMSOL Multiphys. Conf.* Paris, 2005.
14. Holze R. *Experimental Electrochemistry: A laboratory Textbook*. Wiley, 2009. 242 p.

УДК 541.136

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 γ -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 алюмолютециевого граната ($\text{LuAG} : \text{Ce}$), содержащих избыточный Lu_2O_3 , с использованием коллоидно-химических подходов к синтезу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы $\text{LuAG} : \text{Ce}$ 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 pH 8,0—8,5. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до pH 7,0, к нему добавляли определенное количество воды, содержащей HNO_3 в качестве пептизатора, и обрабатывали ультразвуком до получения опалесцирующего раствора. Концентрация Lu_2O_3 в золе составляла 2,6 %, 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 лютеция в необходимом массовом отношении и перемешивали в течение 2 ч. Полученные золи СОГ, дополнительно содержащие Lu_2O_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 °С в течение суток. Формирующиеся стеклообразные ксерогели тщательно растирали в агатовой ступке и двухстадийно прогревали на воздухе 2,5 ч при 600 °С и 2,5 ч при 1000 °С. Полученные порошки $\text{LuAG} : \text{Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$ диспергировали 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 CuK_α излучения, а их морфологию и размер определяли по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа LEO—1420. Спектры радиolumинесценции (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 радиolumинесцентные свойства получаемой высокоплотной керамики.

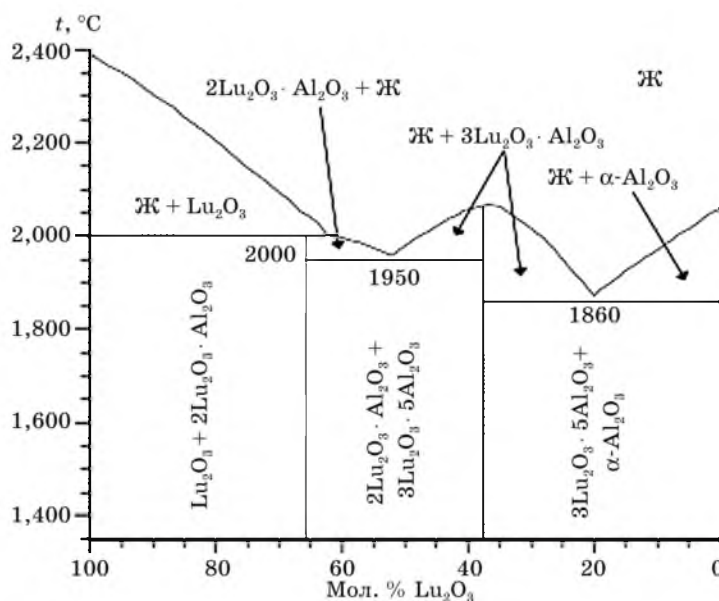


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Lu_2O_3 — Al_2O_3

Наиболее перспективным оксидом, удовлетворяющим всем вышеописанным требованиям, является Lu_2O_3 , который характеризуется высокой плотностью ($9,4 \text{ г/см}^3$) и температурой плавления (2370°C), кубическим типом элементарной ячейки.

На рис. 1. представлена диаграмма состояний для системы Lu_2O_3 — Al_2O_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 Lu_2O_3 : Al_2O_3 , превышающего 1, помимо образования фазы граната наблюдается образование перовскитоподобной 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 Lu_2O_3 в соответствии с диаграммой состояния системы Lu_2O_3 — Al_2O_3 не должно превышать 31 % по массе по отношению к LuAG . Рассчитано, что использование такого количества Lu_2O_3 позволяет повысить плотность $\text{LuAG} : \text{Ce}$ от $6,44 \text{ г/см}^3$ до $7,35 \text{ г/см}^3$. С учетом вышесказанного были получены образцы $\text{LuAG} : \text{Ce}$, дополнительно содержащие 10 % и 30 % Lu_2O_3 по массе, в целях изучения влияния вводимой добавки на структурные и радиолюминесцентные свойства конечного продукта.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы порошков алюмолутециевого граната, дополнительно содержащих оксид лутетия, представлены на рис. 2.

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

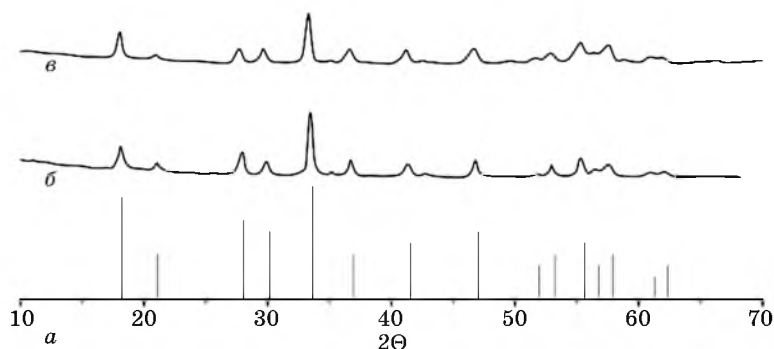


Рис. 2. Рентгенограммы порошков LuAG : Ce, дополнительно содержащие 10 % (б) и 30 % (в) оксида лутеция в сравнении с табличными данными для LuAG [PDF 18—761] (а)

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 лутеция, дополнительно содержащие Lu_2O_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).

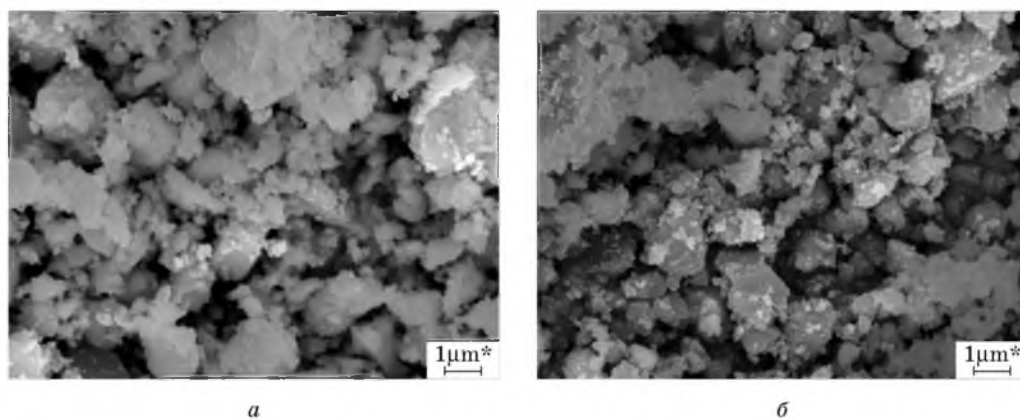


Рис. 3. СЭМ снимки порошков LuAG : Ce после 12 ч помола на планетарной мельнице. Образцы дополнительно содержат оксид лутеция: а — 10 масс. %; б — 30 масс. %

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.

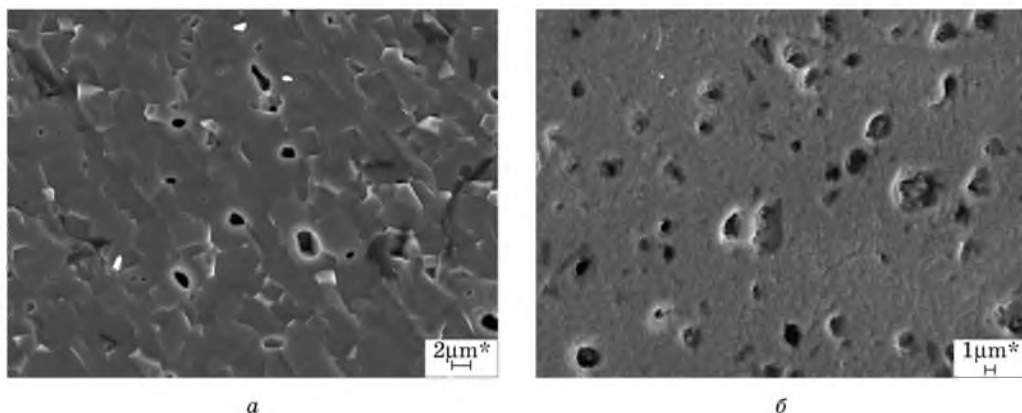


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения керамики на основе LuAG : Ce, дополнительно содержащей оксид лутеция: а — 10 масс. %; б — 30 масс. %

Показано, что для керамики, содержащей 10 % оксида лутеция, 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 лутеция, характерен другой структурный мотив. Указанное количество Lu_2O_3 , по-видимому, приводит к затуханию фронта перекристаллизации исходных частиц вследствие существенного различия температур плавления LuAG и Lu_2O_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 Lu_2O_3 отсутствует) и значительно лучшей закристаллизованностью в сравнении с порошками гранатов (рис. 2).

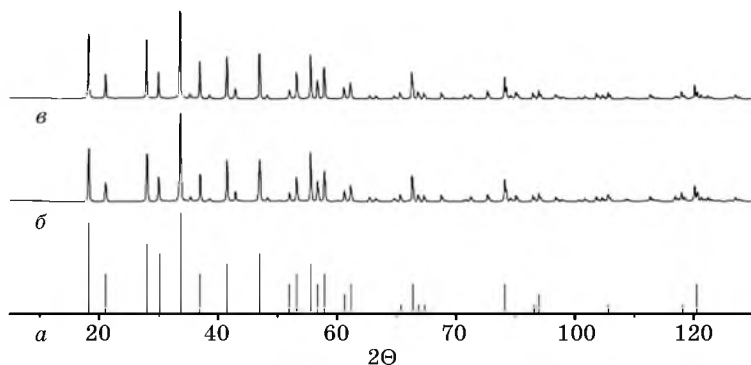


Рис. 5. Рентгенограммы алюмолутециевого граната ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [PDF 18—761] (а) и керамики на его основе, дополнительно содержащей оксид лутеция в сравнении с номинальным составом: б — 10 масс. %; в — 30 масс. %

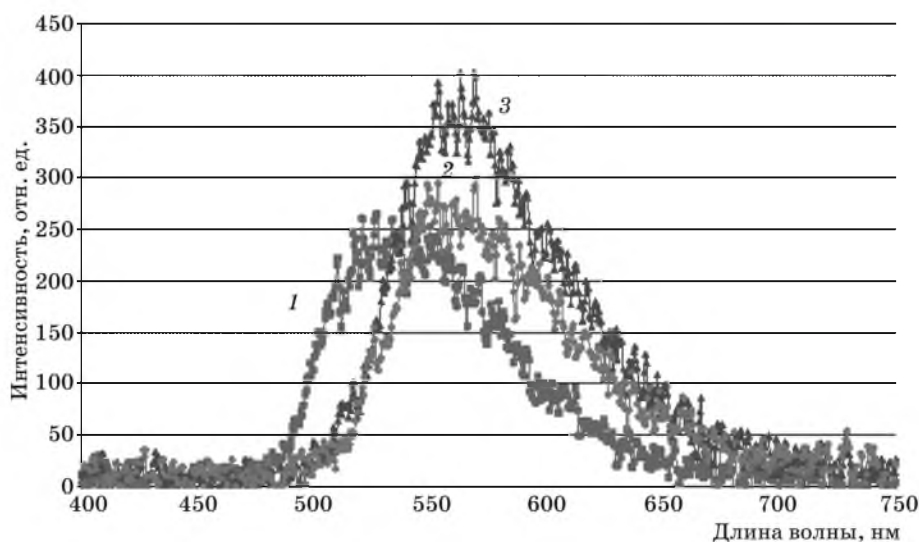


Рис. 6. Спектры радиolumинесценции керамики LuAG : Ce без добавки оксида (1) и дополнительно содержащей 10 масс. % (2) и 30 масс. % (3) оксида лютетия

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

Радиolumинесцентные свойства.

Как видно из представленных спектров радиolumинесценции, для образцов керамики, содержащих добавку оксида лютетия, максимум испускания имеет большую интенсивность и сдвинут в длинноволновую область ($\lambda_{\text{макс}} \sim 560 \text{ нм}$) по сравнению с керамикой из LuAG : Ce, не содержащей Lu_2O_3 ($\lambda_{\text{макс}} \sim 530 \text{ нм}$), что, по-видимому, связано с изменением параметра решетки для образцов с Lu_2O_3 . Этот вопрос требует дополнительного изучения. С увеличением количества Lu_2O_3 интенсивность радиolumинесценции возрастает (рис. 6, б, в), что свидетельствует об увеличении эффективности образца при повышении его плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние оксида лютетия в качестве добавки на формирование сцинтилляционной керамики на основе порошков LuAG : Ce, сформированных с использованием коллоидно-химических методов синтеза. Рассчитано, что добавка Lu_2O_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 Lu_2O_3 от 10 % до 30 % по массе по отношению к $\text{LuAG} : \text{Ce}$ способствует повышению интенсивности радиolumинесценции 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., Missevitch 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.