

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 (LuAG:Ce), содержащих избыточный Lu_2O_3 , с использованием коллоидно-химических подходов к синтезу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы 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 pH 8,0-8,5. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до pH 7,0, к нему добавляли определённое 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 совместноосаждённых гидроксидов (СОГ) алюминия и лютеция в необходимом массовом отношении и перемешивали в течение 2 часов. 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 часа при 600 °С и 2,5 часа при 1000 °С. Полученные порошки $\text{LuAG:Ce} + \text{Lu}_2\text{O}_3$, 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) регистрировались на спектрофлуориметре СДЛ-2 при температуре образцов 298 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор оксида. Увеличение плотности керамики является важным этапом, определяющим её 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 решётки оксида, не должны существенно отличаться от таковых для граната с целью сохранения плотной упаковки и структуры последнего в керамике;
- добавка оксида не должна ухудшать радиolumинесцентные свойства получаемой высокоплотной керамики.

Наиболее перспективным оксидом, удовлетворяющим всем вышеописанным требованиям, является Lu_2O_3 , который характеризуется высокой плотностью (9,4 г/см³) и температурой плавления (2370 °С), 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 перовскитоподобной фазы состава $2\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, имеющей узкую область однородности.

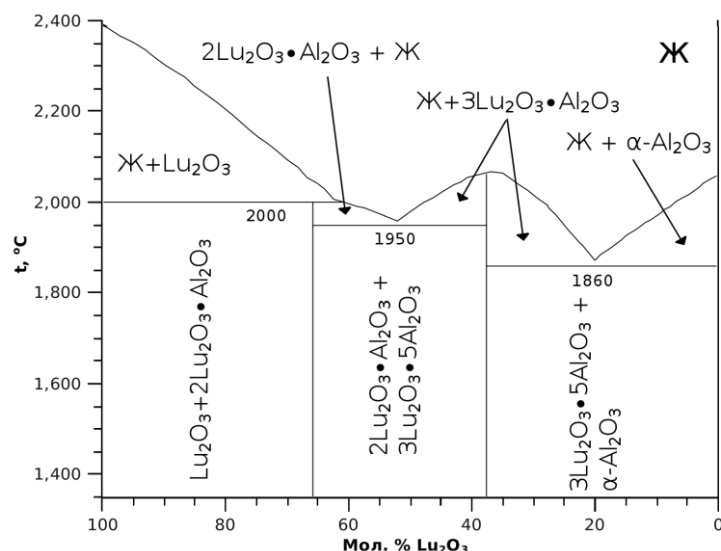


Рис.1. Диаграмма состояния системы Lu_2O_3 - Al_2O_3

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 LuAG:Ce от 6,44 г/см³ до 7,35 г/см³. С учётом вышесказанного были получены образцы LuAG:Ce, дополнительно содержащие 10 % и 30 % Lu_2O_3 по массе, с целью изучения влияния вводимой добавки на структурные и радиолуминесцентные свойства конечного продукта.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы порошков алюмолютециевого граната, дополнительно содержащих оксид лютеция, представлены на рис. 2.

Показано, что после двухстадийной термообработки порошков LuAG:Ce при 600 °C 2,5 часа и 1000 °C 2 часа на рентгенограммах наблюдаются рефлексы, характерные только для кубической фазы граната [PDF 18-761]. Рефлексы отличаются невысокой интенсивностью и уширенностью линий, что свидетельствует о слабой закристаллизованности образца. Количество вводимого оксида в указанных пределах не оказывает влияния на пространственную группу решетки LuAG:Ce.

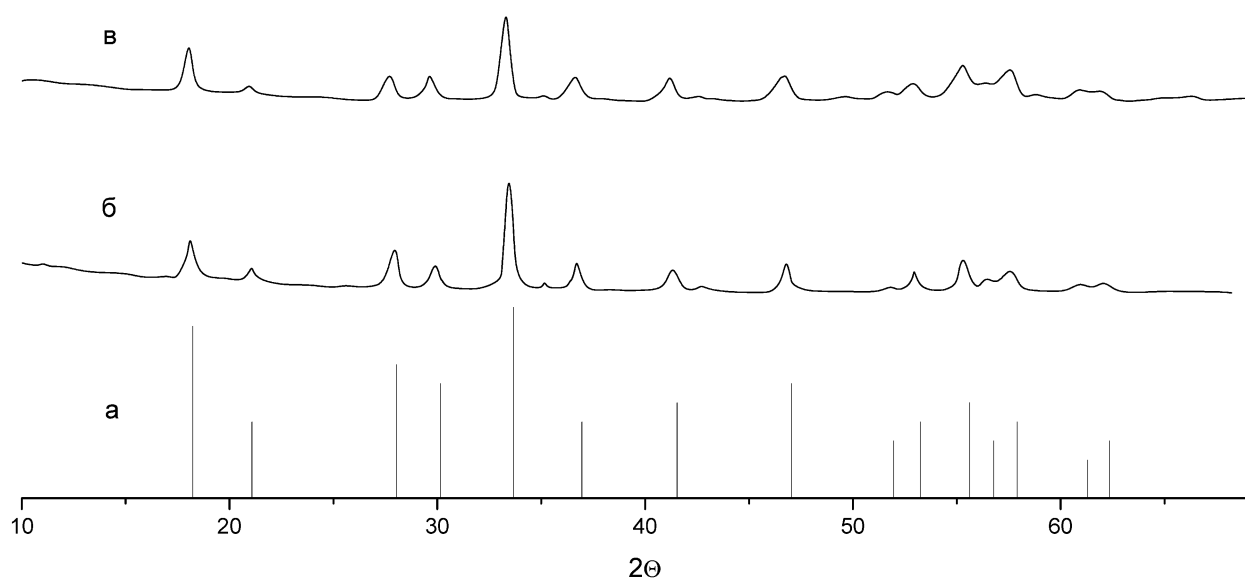


Рис.2. Рентгенограммы порошков LuAG:Ce, дополнительно содержащие 10 % (б) и 30 % (в) оксида лутеция в сравнении с табличными данными для LuAG [PDF 18-761] (а)

ЭМ исследование. Исходные порошки соосаженных 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 уменьшился до 0,2-3 мкм, а размер частиц, образующих агрегаты, не изменяется (рис. 3.).

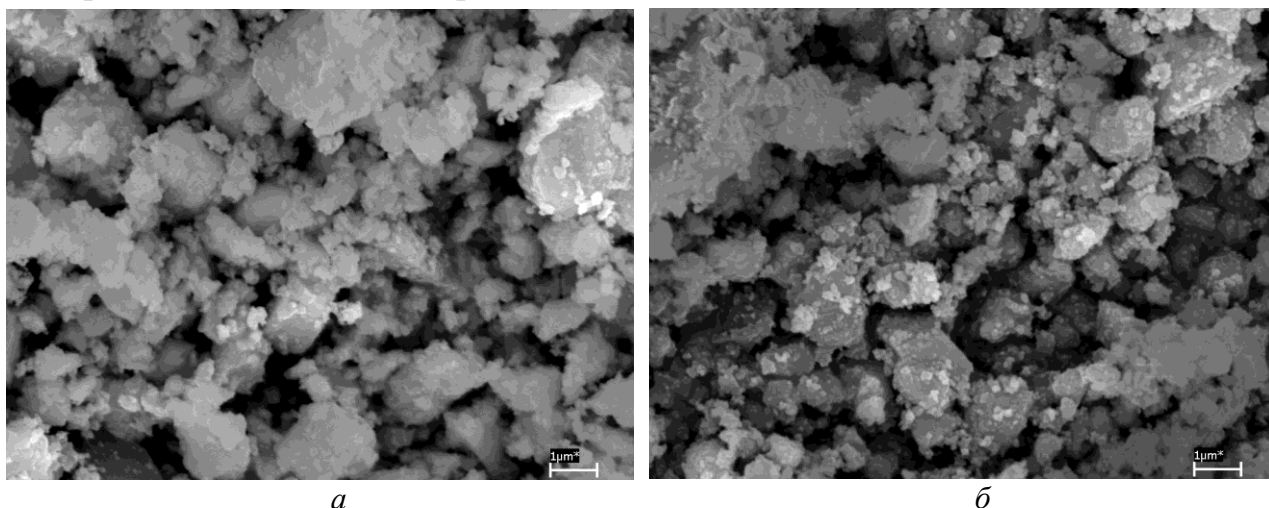


Рис.3. СЭМ снимки порошков LuAG:Ce после 12 часов помола на планетарной мельнице, дополнительно содержащие 10 % (а) и 30 % (б) оксида лутеция по массе

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.

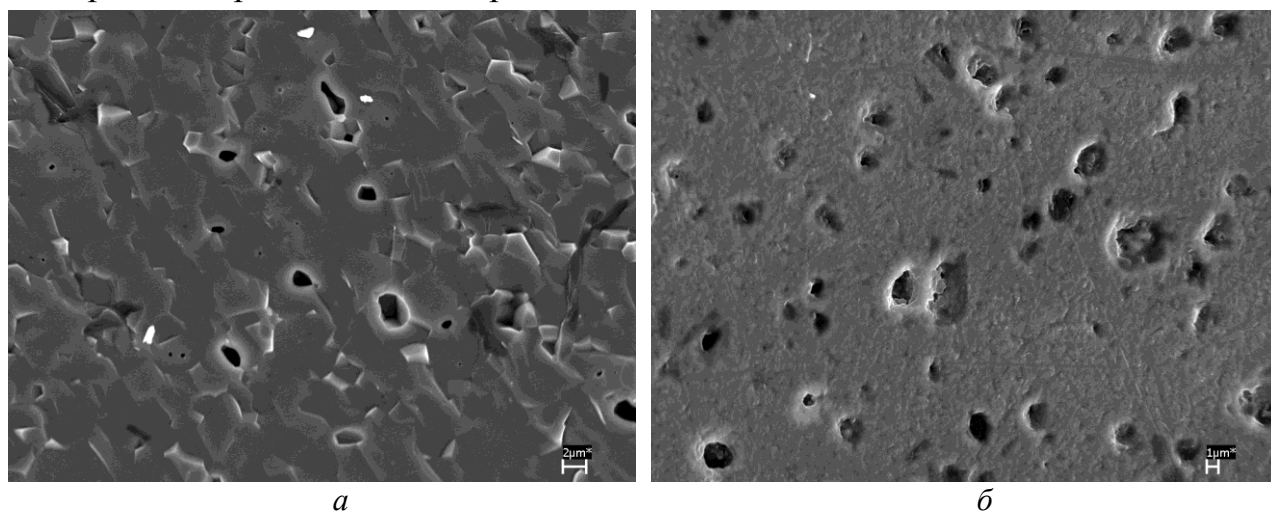


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения керамики на основе LuAG:Ce дополнительно содержащей 10 % (*a*) и 30 % (*б*) оксида лютетия по массе.

Показано, что для керамики содержащей 10 % оксида лютетия, форма кристаллитов имеет чёткую огранку, характерную для гранатной структуры, а их размер не превышает 4-5 мкм (рис. 4 *a*). Для керамики, полученной из порошка LuAG:Ce, дополнительно содержащего 30 % оксида лютетия, 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.

На рисунке 5 представлены рентгенограммы полученной керамики.

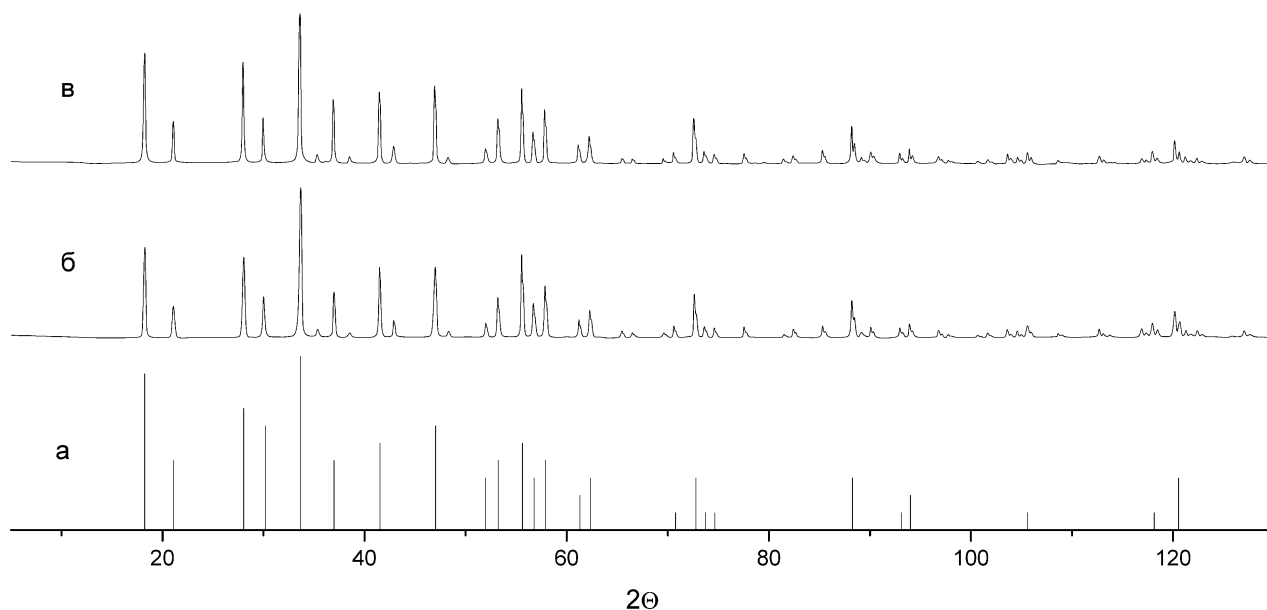


Рис. 5. Рентгенограммы алюмолютециевого граната (Lu₃Al₅O₁₂) [PDF 18-761] (а) и керамики на его основе, дополнительно содержащей 10 % (б) и 30 % (в) оксида лютеция в сравнении с номинальным составом

Как видно из рентгенограмм, образцы керамики характеризуются наличием только кубической фазы LuAG (фаза Lu₂O₃ отсутствует) и значительно лучшей закристаллизованностью в сравнении с порошками гранатов (рис. 2).

На основании полученных рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарной ячейки для полученных образцов керамики. Так, для керамики, дополнительно содержащей 10 % оксида лютеция, параметр решётки 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.

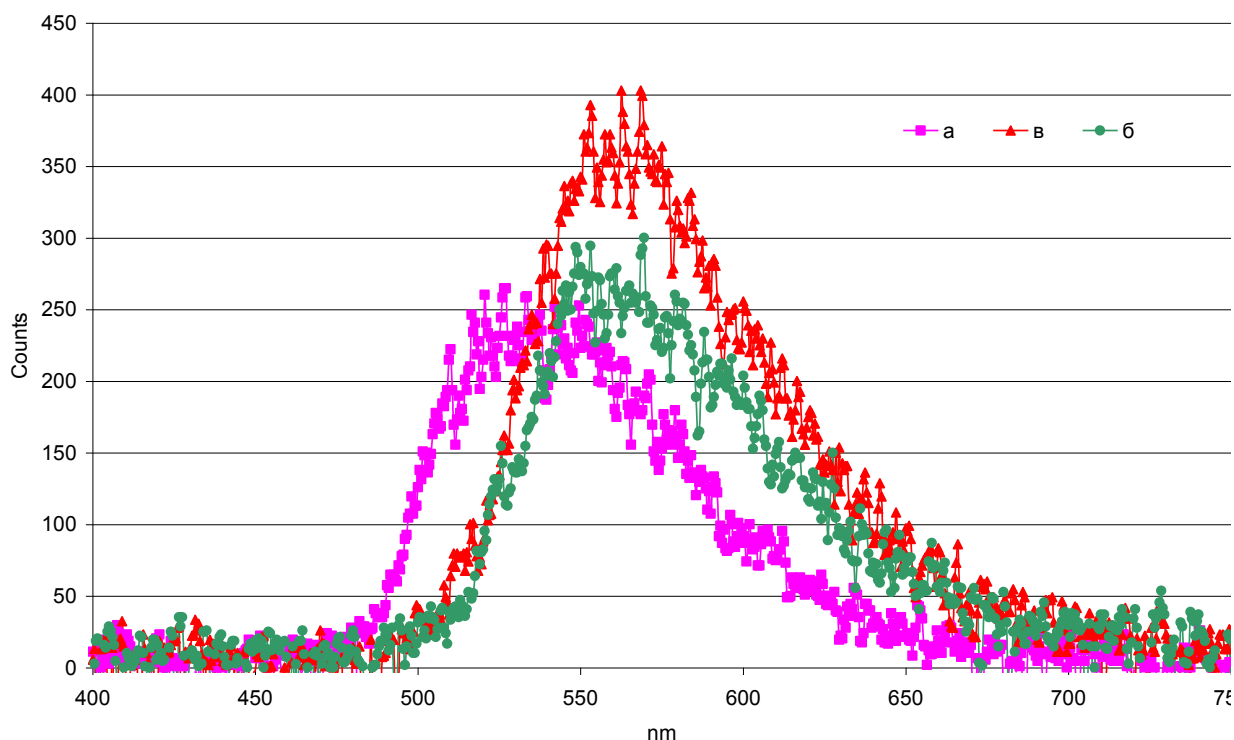


Рис. 6. Спектры радиолюминесценции керамики LuAG:Ce без добавки оксида (а) и дополнительно содержащей 10 % (б) и 30 % (в) оксида лютетия

Как видно из представленных спектров радиолюминесценции, для образцов керамики, содержащих добавку оксида лютетия, 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 Lu_2O_3 ($\lambda_{\text{макс}} \sim 530$ нм), что по-видимому связано с изменением параметра решётки для образцов с Lu_2O_3 . Этот вопрос требует дополнительного изучения. С увеличением количества Lu_2O_3 интенсивность радиолюминесценции 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 подходов к синтезу. 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 LuAG:Ce способствует повышению интенсивности радиолуминесценции и смещению её максимума в длинноволновую область.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hui-Li Li, Xue-Jian Liu, Rong-Jun Xie at al. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 89[7]. 2006. P. 2356-2358.
2. *Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering. Series: Particle Acceleration and Detection.* Lecoq, P., Annenkov, A., Gektin, A., Korzhik, M., Pedrini, C. 2006, XII, 251 p. 125 illus., Hardcover. ISBN: 3-540-27766-8. Springer, 2006
3. M.V. Korzhik, A.A. Fedorov, O.V. Missevitch, V. Mechinski, A. Dossovitski, O. Khasanov, G. Shevchenko. On the development of Heavy and Fast scintillation Nano-Ceramics. Conference Program of IEEE 2008 International Conference, 19-25 October 2008, Dresden Germany. (N69-7)
4. Шевченко Г.П., Третьяк Е.В., Прудников А.В., Ивашкевич Л.С., Коржик М.В., Мечинский В.А. // *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.

УДК 541.136

Шевченко Г.П., Третьяк Е.В., Коржик М.В. // Получение высокоплотной сцинтилляционной керамики // Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 6. Минск, 2010. С.

Изучено влияние оксида лутетия в качестве добавки на формирование сцинтилляционной керамики на основе порошков LuAG:Ce, сформированных с использованием коллоидно-химических подходов к синтезу. Получены образцы высокоплотной керамики с плотностью близкой к теоретической с хорошо сформированной структурой граната. Увеличение количества Lu₂O₃ от 10 % до 30 % (вес.) способствует повышению интенсивности радиолуминесценции и смещению её максимума в длинноволновую область.

Shevchenko G.P., Tret'jak E.V., Korzhik M.V. // Obtaining high-density scintillation ceramic // Sviridov readings. Iss. 6. Minsk, 2010. P.

The effect of lutetium oxide as additive on the formation of LuAG:Ce scintillation ceramic formed with the use of colloid-chemical approach to synthesis was studied. There were obtained samples of high-density ceramics with near theoretical density value and well-formed garnet structure. Increase in the Lu₂O₃ content from 10 to 30 wt % results in the enhancement further increase of radioluminescence intensity and its peak displacement to a long-wave region.