

Краткое изложение содержания работы

В работе представлено получение и исследование свойств сцинтилляционной керамики на основе сложных оксидов структурного типа граната составов $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{RE}$ (где $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Mg}$). Данные материалы имеют впечатляющие функциональные свойства: высокий световыход сцинтилляций (десятки тысяч фотонов/МэВ), короткое время высвечивания (десятки наносекунд), значительную плотность (свыше 6 г/см^3). Например, составы $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (46000 фот./МэВ , 80 нс , $6,67 \text{ г/см}^3$), $(\text{Gd}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (30000 фот./МэВ , 80 нс , 7 г/см^3) и $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (60000 фот./МэВ , 100 нс , 6 г/см^3) обладают комбинацией данных характеристик, вместе с этим они не гигроскопичны, имеют химическую и радиационную устойчивость. Область высвечивания этих сцинтилляторов, расположенная в видимом диапазоне порядка $500\text{-}700 \text{ нм}$, делает их хорошо совместимыми с большинством фотодетекторов. Данные материалы могут рассматриваться в качестве перспективных сцинтилляторов для различных применений: в детекторах компьютерных рентгеновских томографов (КТ) и позитрон-эмиссионных томографов (ПЭТ), оборудовании для досмотра грузов и неразрушающего контроля, в радиометрических установках.

Основная научно-техническая идея

Получение многокомпонентных оксидов со структурой граната в виде монокристаллов является трудоёмкой задачей, имеющей ряд ограничений: из-за разницы коэффициентов сегрегации различных ионов при выращивании из расплава возникает осевой градиент дефектов, который существенно ограничивает объём кристаллической массы, пригодной для изготовления высококачественных детекторных элементов. Альтернативой служит керамическая технология, являющаяся более дешёвым, легко масштабируемым и универсальным подходом, пригодным для изготовления материалов различных составов. Проработка каждой стадии технологии в отдельности позволяет создать контролируемый процесс получения

оксидных порошков и изготовления на их основе керамических сцинтилляторов, а также подбирать составы материалов для конкретных задач с наилучшим набором и комбинацией характеристик.

Практические результаты работы

Исходным сырьём для получения керамики выступают порошки со структурой граната требуемого состава, которые должны иметь низкую агломерацию и оптимальные для выбранного метода компактирования размеры частиц и удельную поверхность. В ходе работы установили условия синтеза гидрокарбонатных прекурсоров методом совместного осаждения с последующей термообработкой, обеспечивающие получение порошков с необходимыми характеристиками. Процедуру со-осаждения Gd, Y, Lu, Al, Ga и элементов-активаторов осуществляли из смесевых растворов нитратов данных металлов путём их добавления в реакционную ёмкость с одновременной подачей в неё осадителя – раствора гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 при непрерывном перемешивании. Синтезированные гидрокарбонатные осадки подвергали промывке в водно-спиртовой смеси и сушке при $100\text{ }^\circ\text{C}$, затем осуществляли их прокалку при температурах свыше $800\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе для перевода в оксидную форму и образования целевой фазы граната. Прокалённые порошки измельчали в изопропиловом спирте до средних размеров агломератов около 1,2-1,5 мм в планетарной мельнице, при со-активации ионами Mg^{2+} к полученным после измельчения суспензиям добавляли водный раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Измельчённые порошки просеивали через полиамидную сетку с размером ячеек 100 мкм и прессовали в круглые диски диаметром 20 мм и толщиной около 2 мм методом одноосного полусухого прессования при давлении около 62 МПа. Также образцы получали методом шликерного литья. Заготовки спекали в атмосфере кислорода при температурах свыше $1600\text{ }^\circ\text{C}$. На рисунке 1 представлены изображения микроструктуры типичного порошка и изготовленной из него керамики.

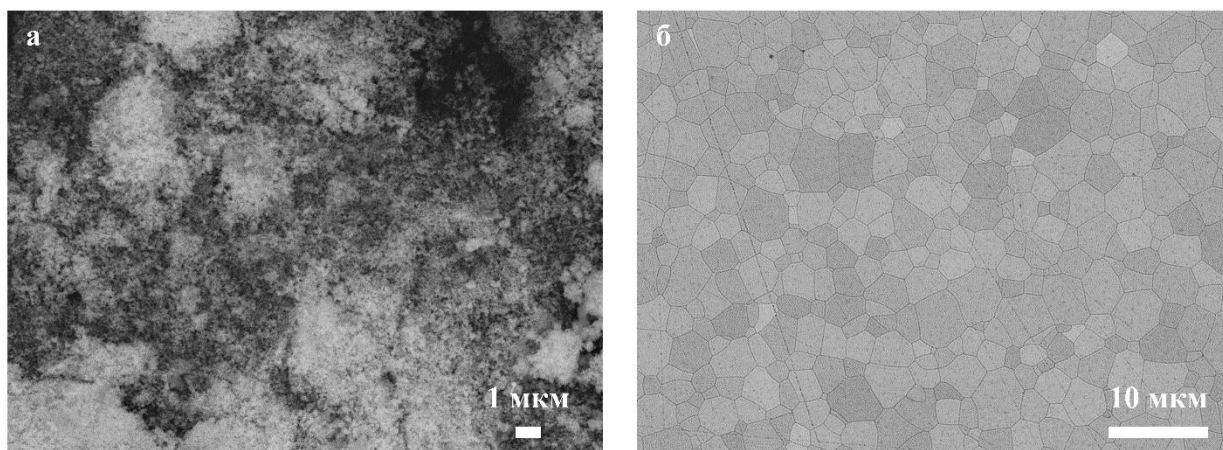


Рисунок 1. Изображения микроструктуры частиц порошка $(\text{Gd,Y,Lu})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ после обработки $850\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и изготовленной из него керамики (б), полученные методом SEM

Таким образом, детальная проработка методики синтеза, компактирования и спекания позволили получить однородные по микроструктуре, представляющие собой «рыхлые» агломераты первичных частиц размерами порядка 50-100 нм и пригодные для изготовления керамических материалов с минимальной остаточной пористостью.

Ключевым параметром, определяющим сцинтилляционные свойства керамики, является концентрация ионов активатора, которыми замещаются элементы на додекаэдрической позиции в решётке (Gd, Y, Lu). В ходе исследований получили серию образцов состава $(\text{Gd,Y})_{3-x}\text{Ce}_x(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$, (или GYAGG:Ce) где $x = 0,005-0,060$ ф.е.. Путём измерения с их помощью амплитудных спектров γ -квантов с энергией 662 кэВ от источника ^{137}Cs определили, что максимальные значения светового выхода (около 40000 фот./МэВ) наблюдаются при содержании активатора на уровне 0,010-0,015 ф.е., в качестве оптимального значения для дальнейших экспериментов выбрали значение 0,015 ф.е. При концентрациях церия выше этого количества происходит снижение световыхода из-за концентрационного тушения, при 0,030 ф.е. и выше – образование вторичной фазы CeO_2 , что было подтверждено рентгенофазовым анализом.

Причиной является низкая растворимость ионов Ce^{3+} в решётке из-за их большего по сравнению с Gd^{3+} и Y^{3+} ионного радиуса.

Введение Lu в структуру GYAGG:Ce, т.е. переход к составу $(\text{Gd},\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, способствовало повышению плотности материала с 5,9 до 6,5 г/см³ при значениях световыхода около 33000 фот./МэВ и среднего времени высвечивания порядка 110 нс при соотношении Gd/Y/Lu = 2/0,5/0,5. Однако ионы Lu^{3+} способны образовывать дефекты – занимать не только додекаэдрические, но и октаэдрические позиции в решётке граната, что неизбежно приводит к образованию анионных вакансий и соответствующих электронных ловушек. Это способствует появлению длинных компонент в кинетика сцинтилляций (более 200 нс). Снижение их влияния осуществляли дополнительным легированием материала ионами Mg^{2+} . На рисунке 2 представлены кинетические кривые сцинтилляций состава $(\text{Gd},\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ с легированием ионами Mg^{2+} и без него в сравнении с монокристаллом $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (или GAGG:Ce), измеренные методом задержанных совпадений с источником аннигиляционных γ -квантов ^{22}Na (511 кэВ). Среднее время высвечивания определяли аппроксимацией кинетических кривых суммой экспонент.

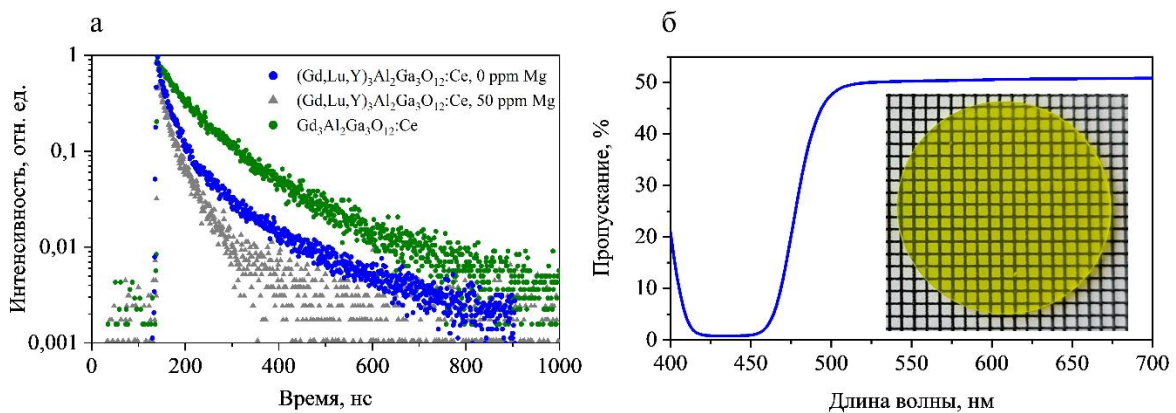


Рисунок 2. Кинетические кривые сцинтилляций керамик различных составов (а), кривая линейного пропускания и внешний вид типичного Lu-содержащего образца (б, размер клетки 1 мм)

Результаты показали, что новый материал $(\text{Gd},\text{Y},\text{Lu})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ сам по себе обладает заметно более короткой кинетикой, чем монокристалл $\text{GAGG}:\text{Ce}$, а ионы Mg^{2+} минимизируют влияние медленных компонент. Добавление двухвалентных ионов Mg^{2+} частично приводит к изменению валентного состояния церия с Ce^{3+} на Ce^{4+} , ионы Ce^{4+} являются ловушками электронов, предотвращающими их захват различными собственными дефектами решётки. Центры захвата на основе Ce^{4+} обеспечивают быструю излучательную рекомбинацию, что ведёт к подавлению медленных компонент затухания и уменьшению послесвечения. Основным результатом является получение керамического материала в оптически прозрачном виде без использования дорогостоящих стадий, например, горячего изостатического прессования.

Отдельные серии экспериментов были посвящены одновременному использованию в составе $(\text{Gd},\text{Y})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}$ нескольких трёхвалентных активаторов – Ce, Tb и Yb. При наличии 0,015 ф.е. Ce и увеличении содержания Yb с 0 до 0,3 ф.е. происходило сильное снижение световыхода (с 38900 до ~170 фот./МэВ) и сокращение среднего времени высвечивания сцинтилляции до $0,8 \pm 0,2$ нс в видимом диапазоне (около 550 нм). Это снижение относительно образца без Yb объясняется туннелированием электронных возбуждений между ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} при тушении люминесценции. Измерение кинетических кривых проводили при возбуждении немонахроматическим рентгеновским излучением на синхротроне ВЭПП-3 ($E = 3\text{-}60$ кэВ, ширина импульса на полувысоте ~0,5 нс, частота ~8 МГц) в Институте ядерной физики им. Будкера СО РАН (Россия). Использовали стробоскопический метод электронно-оптической хронографии с субнаносекундным временным разрешением. Активация двумя или тремя ионами $\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ или $\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ позволила расширить спектральную область высвечивания материала до ближнего ИК-диапазона, что установили путём измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) с использованием источника рентгеновского излучения УРС-0,02 (30 кВ,

0,3 мА). Спектроскопический стенд состоял из монохроматора-спектрографа SOL Instruments MS-3500 (решётки 1200/мм и 300/мм с обратной линейной дисперсией 2,34 А/мм и 9,62 А/мм соответственно), ФЭУ РТА-928 и цифровой ИК-камеры HLS 190IR (CCD). Результаты показаны на рисунке 3.

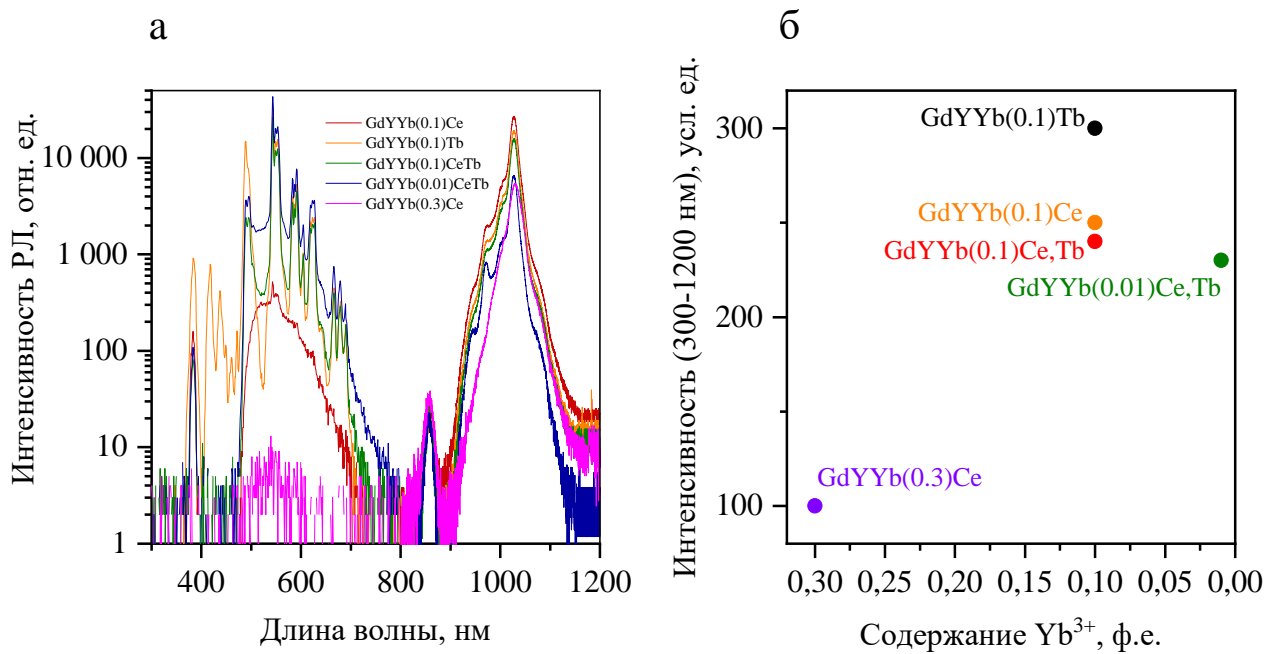


Рисунок 3. Спектры РЛ для образцов с концентрацией Yb в диапазоне $X=0,3-0,01$ (а) и зависимость интегральной интенсивности РЛ в диапазоне 300-1200 нм (б) от концентрации иттербия

Наибольший выход РЛ достигается в соединениях с Tb или Ce при содержании Yb в количестве 0,1 ф.е. Однако в сочетании Yb с Ce центр тяжести спектра смещается в ИК-область, а в сочетании Yb с Tb спектр в видимой области представлен набором узких спектральных линий переходов от $^5D_{3,4}$ уровней ионов Tb^{3+} . Одновременное введение в соединение Ce и Tb наряду с Yb позволяет повысить интенсивность в видимой области. При этом выход РЛ несколько уменьшается из-за перекрёстной сенсбилизации ионов Ce^{3+} и Tb^{3+} , но в пересчёте на γ -кванты

по-прежнему остаётся достаточно высок и составляет около 80000-90000 фот./МэВ.

Оценка новизны результатов и практической значимости работы

1. Отработаны методики синтеза порошков сложных оксидов структурного типа граната $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{RE}$ методом совместного осаждения с последующей термообработкой. Показана их пригодность для изготовления прозрачной керамики спеканием в атмосфере кислорода без использования горячего изостатического прессования и иных технически сложных процедур, что для данной оксидной системы достигнуто впервые.

2. Впервые получены порошки сложных оксидов со структурой граната состава $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Mg}$ и оптически прозрачные керамики на основе этих твёрдых растворов, содержащих в составе матрицы пять катионов (Gd, Y, Lu, Al, Ga). Установлено, что сцинтилляционные характеристики данного материала делают его пригодным для использования в ПЭТ-сканерах нового поколения.

3. Показано, что при совместной активации состава $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} при их определённых соотношениях тушение люминесценции Ce^{3+} ещё велико, а выход сцинтилляций уже сравним с кросс-люминесцентными материалами. Это открывает возможность создания сцинтиллятора, излучающего в видимой области с кинетикой в субнаносекундном диапазоне, но имеющего выход, сравнимый с BaF_2 – наиболее используемым кросс-люминесцентным материалом.

4. При совместном легировании ионами Yb^{3+} , Tb^{3+} и Ce^{3+} влияние концентрационного тушения люминесценции ионами Yb^{3+} существенно снижается и спектр люминесценции представляет собой набор близко расположенных полос в спектральном диапазоне 300-1200 нм. Это имеет прикладное значение при использовании сцинтиллятора совместно с кремниевыми фотодетекторами, имеющими широкие спектры чувствительности.