

Polikristályos szcintillátor anyagok előállítása és vizsgálata

Doktori disszertáció Tézisei

Laczai Nikoletta

ELTE TTK Kémia Doktori Iskola

Analitikai kémia, anyagtudomány, elektrokémia, kolloidkémia és környezetkémia doktori program



Témavezető: Dr. Bencs László

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

2016

1. Előzmények és célkitűzések

A szcintillációs detektorok jövőjét tekintve különválaszthatjuk magának a szcintillátor anyagnak a kutatását, a fotoelektron-sokszorozó kiváltását más félvezető eszközökkel és a feldolgozó egység modernizálását, újabb kiértékelő algoritmusok kifejlesztését. Az elmúlt évtizedben a szervesetlen szcintillátorok fejlesztése a reneszánszát éli. A legelterjedtebb szcintillátor anyagok a különböző ritkaföldfém-oxiortoszilikátok, melyek közül a Ce^{3+} -mal adalékolt lutécium alapú szcintillátor, a lutécium-oxiortoszilikát (Lu_2SiO_5 , LSO) manapság az egyik legjobb jellemzőkkel rendelkező detektoranyag. Mivel a LSO egykristály növesztésének költségét jelentősen megemeli a kiindulási anyagok magas olvadáspontja ($\sim 2000^\circ\text{C}$) és ára, ezért elterjed az ittrium ionnal részlegesen helyettesített $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5$ (LYSO) kristály használata is. Az ipari felhasználás által diktált költségcsökkentés további lehetséges módja a polikristályos formában előállított kerámia anyag használata. Az oxiortoszilikátok előállítása a hagyományos szilárdfázisú reakcióval nehéz, mert szintézis hőmérsékletük magas. Ezért a szakirodalom hidrotermális és szol-gél módszereket, folyadékfázisú szinterelést, valamint mechanokémiai eljárást ajánl erre a célra. Az eddig YSO (ittrium-oxiortoszilikát, Y_2SiO_5), LSO és LYSO előállításával kapcsolatban megjelent tanulmányokban elsősorban alapkutatói feladatokat oldottak meg, nem pedig az ipar számára legmegfelelőbb technikákat dolgozták ki. Ezért kutatómunkám során arra törekedtem, hogy az ezekre az anyagokra jellemző jó tulajdonságok megtartása mellett költséghatékony előállítási módszert dolgozzak ki. Kutatásom célja orvosdiagnosztikai képalkotás és nukleáris alkalmazásokhoz megfelelő, eddig elterjedt egykristályból kristálytűk megmunkálása helyett, beágyazott polikristályos szcintillátor készítéséhez alkalmas fénypor, a Ce^{3+} -ionnal aktivált (LYSO) X2 fázisának előállítása.

Mivel a kiindulási anyagok beszerzési ára igen magas, egy jól átgondolt munkamenettel optimalizálhatók, költségkímélővé tehetők a módszer kidolgozás lépései. Az említett szempontokat szem előtt tartva, először a gazdarács, vagyis az YSO szobahőmérsékleten metastabil, magas hőmérsékletű X2-fázisát állítottam elő. Elsődleges feladatom az előkísérleteket követően, a kiválasztott előállítási módszer optimalizálása volt. Megvizsgáltam a különböző hőkezelési programok alkalmasságát, másrészt a különböző adalékanyagoknak (LiF, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ eutektikum, NaCl és

NaF) és koncentrációik fázistisztaságra gyakorolt hatását. Következő lépésként tanulmányoztam az aktivátor adalék (Ce^{3+}) koncentrációjának függvényében a lumineszcencia intenzitásban bekövetkező változásokat. Végül vizsgáltam a különböző Y^{3+} - és Ce^{3+} -tartalmú LYSO minták lumineszcencia tulajdonságait.

Polikristályos kerámiák szintézisét gyakran segítik olvadékképző adalékanyag (elsősorban alkáli-halogenidek) kiindulási anyagokhoz adagolásával és magas hőkezelési hőmérséklet ($>1200\text{ }^\circ\text{C}$) alkalmazásával. Az adalékokból a gazdarácsba beépülő Li^+/Na^+ ionok növelhetik a lumineszcencia intenzitást. Következésképpen, ezen komponensek pontos mennyiségének meghatározása kiemelten fontos az előállítási eljárás optimalása, illetve a kristályfizikai/kristálykémiai információk értelmezése szempontjából. Mivel a polikristályos YSO:Ce minták kis mintamennyiségben készültek, így a kémiai elemzéshez csupán néhány száz milligramnyi minta állt rendelkezésre. A minta hígulásával és az elszennyeződés nagyobb esélyét magában hordozó oldatos technikák helyett a porított YSO:Ce minták adalékanyag (Li és Na) tartalmának pontos mennyiségi meghatározására nagy érzékenységgű és kellően szelektív szilárdmintás grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriás módszereket dolgoztam ki és alkalmaztam. A preparatív munka minden fázisában minősítettem a kapott köztitermékeket.

2. Kísérleti módszerek

A Raman méréseket a vizsgált minták előzetes fázistisztaságának feltérképezése céljából végeztem, egy Leica DM/LM mikroszkóppal összekapcsolt, Renishaw 1000 típusú Raman-spektrométeren, 27 mW teljesítményű, 785 nm hullámhosszú diódalézer, és 50-szoros nagyítású objektív lencsével. Röntgen-pordiffrakcióval a fázisösszetételt kívántam ellenőrizni. Theta–theta geometriájú (Bragg-Brentano), rögzített mintatartós módon készültek a felvételek. A reflexiók goniométerkörön mozgó, szcintillációs számlálós detektor segítségével, $2\theta=2\text{--}70^\circ$ szögtartományban, step-scan üzemmódban, $0,05^\circ$ lépésközzel, egy Phillips PW 1710-es grafit monokromátoros diffraktométerrel, $\text{Cu}(\text{K}_\alpha)$ sugárzással kerültek rögzítésre. A fázisátalakulásokat és kémiai reakciókat $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ felfűtési sebességgel, levegő atmoszférában, $30\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérséklet-tartományban PL Thermal Sciences 1500 differenciális pásztázó kaloriméter rendszer

segítségével követhetem. A minták szemcseméretének, illetve morfológiájának tanulmányozására Leo 1540 XB digitális, speciális (Gemini) elektronoptikájú pásztázó elektronmikroszóppal (FEGSEM), 5 keV gyorsítófeszültség mellett pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek készültek. Az aktivátor (Ce^{3+}) koncentrációjának a kristályoptikai tulajdonságokra kifejtett hatását egy Horiba Jobin Yvon Nanolog fluoreszcencia spektrofotométerrel vizsgáltam. A méréseket szobahőmérsékleten, reflexiós geometriában ($\sim 45^\circ$) végeztem, változatlan megvilágítási geometria mellett, 360 nm gerjesztőfényvel kapott fotolumineszcencia mérésekkel követtem nyomon. Az YSO:Ce minták Li és Na tartalmát szilárdmintásan (porított minták bemérésével) egy Analytik Jena Modell ContrAA-700 tandem HR-CS-AAS, spektrométeren, videó-kamerával ellátott grafitkemencés atomizáló segítségével határoztam meg. A készülék Analytik Jena SSA-600L típusú szilárdmintás- és MPE-60 típusú oldatos automata mintaadagolóval is rendelkezik. Az SSA 600L HR-CS-GFAAS automatizált szilárdminta-bevivő rendszerrel, beépített mikromérleggel (pontosság: $\pm 1 \mu\text{g}$) és folyadékadagoló egységgel (LDA) van felszerelve. Az elemzésekhez a Na I 285,3013 nm, Na I 268,034 nm, Li I 610,353 nm és Li I 670,7845 nm elemzővonalakat választottam ki.

3. Új tudományos eredmények

- 1) Optimalizáltam polikristályos ittrium-oxiortoszilikát (YSO) minták X2-fázisának előállítását folyadékfázisú szintereléssel. Raman-spektroszkópiai, röntgen-pordiffrakciós, fotolumineszcenciás, termoanalitikai és elektronmikroszkópos vizsgálatokkal kimutattam, hogy a fázisztisztaság egy adott adalék esetén az adalékkoncentráció és a hőkezelési hőmérséklet függvénye. Megállapítottam, hogy a vizsgált alkáli-halogenid, és alkáli-borát adalékanyagok közül a legígéretesebb fotolumineszcencia tulajdonságokkal, – az adott 1 mol% Ce^{3+} -tartalom mellett, – az 1400 °C-on hőkezelt, ~18 mol% LiF adalékkal készült YSO porminták rendelkeznek.
- 2) Az optimalizált előállítási eljárással készített polikristályos ittrium-oxiortoszilikát mintákon jelentős szemcseméret csökkenést értem el a szakirodalomban hasonló eljárással készített YSO, vagy ittrium-piroszilikát (YPS) mintákhoz képest. Mintáim 200-500 nm-es szemcsemérettel rendelkeznek. Hasonló, vagy ennél jobb eredményeket csak a lényegesen bonyolultabb (pontos pH beállítás, hőkezelést követő mintaátmosás) és költségesebb (speciális edényzet, oldatok, nagy mennyiségű vegyszer használat, hosszú gélesedési idő) szol-gél, illetve hidrotermális módszerekkel értek el. Tapasztalataimnak megfelelően a szemcseméret csökkenést nagymértékben elősegítette a hőkezelés során olvadékot képző LiF adalékanyag optimális mennyisége. Ezzel szemben, a NaF adalékanyaggal, illetve adalékanyag nélkül készült minták nagyobb szemcsemérettel, heterogén szemcsealakkal rendelkeztek.
- 3) Kimutattam, hogy az optimalizált előállítási eljárással készített polikristályos ittrium-oxiortoszilikát mintákon mind a fotolumineszcencia intenzitás, mind a lumineszcenciaspektrum alakja jelentősen függ a Ce^{3+} koncentrációjától. Maximális PL intenzitás 1 mol% Ce^{3+} -tartalomnál adódott, az optimális Ce(III) mennyiség felett a PL intenzitás lecsökkent. A Ce^{3+} koncentráció növelésével a PL sávpozíciók eltolódtak a nagyobb hullámhosszak felé, míg általánosságban véve elmondható, hogy a félértékszélességek növekedtek a hibahely koncentráció növekedése miatt. Kis Ce^{3+} koncentrációknál (0,025-0,5 mol%) elsősorban a B1 ritkaföldfém helyek töltődnek be, nagyobb koncentrációknál a B2 helyek is. Ugyanez a jelenség figyelhető meg a lutécium-ittrium-oxiortoszilikát (LYSO) mintáknál is. Ezekben az anyagokban az Y^{3+} koncentráció növelésével a PL sávpozíciók eltolódtak a nagyobb hullámhosszak felé, amely hatást

az Y^{3+} és Lu^{3+} ionrádiuszai közötti különbségnek tulajdonítottam. Azonos Ce^{3+} -tartalommal (0,5 mol%) készült LYSO minták PL spektrumaira Gauss-görbék illesztésével nyert paramétereket alapul véve megállapítottam, hogy a B2 helyek összes RE helyhez viszonyított aránya kisebb, mint az YSO minták esetén.

- 4) Szilárdmintás elemanalitikai módszereket dolgoztam ki és tanulmányoztam ittrium-oxiortoszilikát minták Na- és Li-adalékelem tartalmának meghatározására nagyfelbontású, folytonos fényforrást alkalmazó grafitkemencés atomabszorpciós spektrometriai (SS-HR-CS-GFAAS) módszerrel. Az YSO minták viszonylag nagy adalékelem tartalma miatt alternatív, kevésbé érzékeny elemzővonalak (Na I 285,3013 nm és Li I 610,3530nm) alkalmazását javasoltam. Meghatároztam a grafitkemence hevítési program optimális pirolízis- és atomizációs hőmérsékleteit, Na és Li standard oldatokkal, valamint adalékolt YSO szilárdminták bemérésével felvett Welz-féle pirolízis- és atomizációs görbékből, amelyek rendre 1100 °C és 2400 °C (Na), valamint 1800 °C és 2600 °C (Li). A nyert görbékből a Na és a Li megjelenési (párolgási) hőmérsékletei szilárd- és az oldatmintáknál, rendre 1400 °C és 1900 °C, illetve 900 °C és 1800 °C. Megállapítottam, hogy a szilárdmintás módszerek kalibrációja pontosan elvégezhető oldatos standard addíciós módszer alkalmazásával, amelynél a lineáris illesztések korrelációs koefficiense (R) nem rosszabb, mint 0,9678. A szilárdmintás módszerek kimutatási határa rendre 20 µg/g Li és 80 µg/g Na. A kidolgozott módszerekkel nyert analitikai eredmények pontosságát porított antarktisi krill, valamint talaj (laterit) nemzetközileg hitelesített referencia minták Li- és Na-tartalmának HR-CS-GFAAS és HR-CS-FAAS (lángatomabszorpciós spektrometria) elemzésével ellenőriztem.
- 5) A szilárdmintás HR-CS-GFAAS elemzés eredményei alapján megállapítottam, hogy különböző hőmérsékleteken (1000 °C, 1200 °C, illetve 1400 °C) hőkezelt ittrium-oxiortoszilikát minták Li^+ koncentrációja a hőkezelési hőmérséklet növelésével nagymértékben csökkent. Ez az adalékanyag azonban még a legnagyobb előállítási hőmérséklet (1400 °C) alkalmazásakor is kis mértékben beépült a gazdarácsba.

Saját közleményeim

Értekezéshez kapcsolódó folyóiratcikkek

- (1) N. Laczai, Á. Péter, L. Kovács, L. Bencs, E. Lőrincz, *Synthesis and characterization of $Y_2(SiO_4)O:Ce$ with LiF and NaF additives*, **Solid State Sciences**, 45 (2015) 23-29.
- (2) N. Laczai, L. Kovács, Á. Péter, L. Bencs, *Solid sampling determination of lithium and sodium additives in microsamples of yttrium oxyorthosilicate by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 117 (2016) 8-15.
- (3) N. Laczai, G. Dravecz, I. Hajdara, Á. Péter, L. Kovács, L. Bencs, *Influence of LiF additive and cerium doping on the photoluminescence properties of polycrystalline YSO and LYSO*, **IEEE Transactions on Nuclear Science**, (2016) beküldve.

Az értekezéshez kapcsolódó konferencia poszter és előadás

- (1) N. Laczai, Á. Péter, V. Horváth, *Preparation and study of oxyorthosilicate scintillator material*, (poszter), **VIII. Országos Anyagtudományi Konferencia**, Balatonkenese, 2011.
- (2) N. Laczai, Á. Péter, L. Kovács, L. Bencs, E. Lőrincz, *Synthesis and enhanced luminescence of Ce-doped oxyorthosilicates*, (poszter), **Advanced Scintillator Materials**, Kharkov, 2013.
- (3) N. Laczai, Á. Péter, L. Kovács, L. Bencs, E. Lőrincz, *Polikristályos ittrium-oxi-ortoszilikát előállítás és elemanalitikai vizsgálata*, (előadás), **Magyar Kémikusok Egyesülete (MKE) 2. Nemzeti Konferencia**, 2015.
- (4) N. Laczai, G. Dravecz, L. Kovács, L. Bencs, *Determination of alkaline additives in yttrium oxyorthosilicate by solid sampling HR-CS-GFAAS*, (poszter), **European Symposium on Atomic Spectroscopy- ESAS 2016**, 2016.

Értekezéshez nem kapcsolódó folyóiratcikkek:

- (1) Zs. Ajtony, N. Laczai, N. Szoboszlai, L. Bencs, *Quantitation of toxic elements in various water samples by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Atomic Spectroscopy**, 35(1) (2014) 33-42.
- (2) L. Bencs, N. Laczai, P. Mezei, T. Cserfalvi, *Detection of some industrially relevant elements in water by electrolyte cathode atmospheric glow discharge optical emission spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 107 (2015) 139-145.
- (3) L. Bencs, N. Laczai, Zs. Ajtony, *Model calculation of the characteristic mass for convective and diffusive vapor transport in graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 109 (2015) 52-59.
- (4) Zs. Ajtony, N. Laczai, G. Dravecz, N. Szoboszlai, Á. Marosi, B. Marlok, C. Streli, L. Bencs, *Fast and direct screening of copper in micro-volumes of distilled alcoholic beverages by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Food Chemistry**, 213 (2016) 799-805.
- (5) G. Dravecz, N. Laczai, Zs. Szaller, I. Hajdara, L. Bencs, *Solid sampling determination of magnesium in lithium niobate crystals by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B**, 2016, beküldve

Az értekezéshez nem kapcsolódó konferencia poszter:

- (1) G. Dravecz, N. Laczai, Zs. Szaller, I. Hajdara, L. Bencs, *Solid sampling determination of Mg in LiNbO₃ crystals by high resolution continuum source atomic absorption spectrometric method*, **European Symposium on Atomic Spectroscopy- ESAS 2016**, 2016.