

Studiu comparativ al sintezei de YAG pentru materiale scintilatoare compozite

Student: Adrian Moraru

Profesor coordonator: Ș.l. dr. ing. Vladimir Lucian Ene

Granatul de ytriu (YAG) este un material de interes pentru domeniul LASER și detectorilor de radiație datorită proprietăților obținute prin dopajul acestuia cu pământuri rare. Provocarea cea mai acută este obținerea granatului la temperaturi cât mai joase fără obținerea de faze secundare. Scopul acestui studiu este sinteza granatului de ytriu prin metoda reacțiilor în fază solidă și prin metoda sol-gel, analiza materialelor obținute și compararea acestora pentru a elucidă care dintre metode este mai eficientă în obținerea granatului.

Cuvinte cheie: solid state, sol-gel, compoziție fazală, morfologie, uv-vis

1. INTRODUCERE - CONTEXTUL ACTUAL AL DETECTORILOR SCINTILATORI

Detectorii scintilatori sunt instrumente de detecție și măsurare a radiației ionizante (X, gamma, neutroni) folosind efectul de excitație al unui material scintilator. Scintilația reprezintă proprietatea unui material de a emite fotoni în urma interacțiunii cu radiația ionizantă (raze X sau gamma) sau particule energetice (electroni, particule alpha, neutroni sau ioni).

Un detector scintilator este format dintr-un material scintilator (fosfor), un element de releu sau amplificare optică și un fotodetector (*Fig. 1*). După emisia luminii ultraviolete sau vizibilă în urma conversiei scintilatorului, releul optic concentrează și amplifică lumina care ajunge la fotodetector, unde este convertită în semnal electric [1].

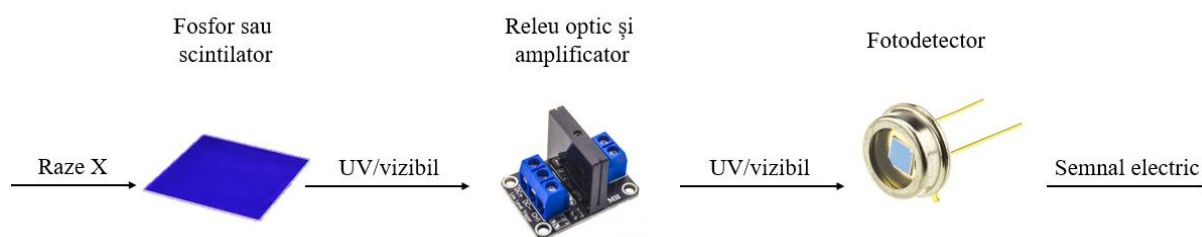


Fig. 1. Principiul de funcționare al unui detector scintilator

După descoperirea radiației ionizante s-au studiat materiale de tip halogenuri alcaline și fosfori naturali (materiale cu proprietatea de luminescență în urma interacțiunii cu energia radiantă, precum fotoni ultravioleți sau un fascicul de electroni). În timp, atenția s-a îndreptat spre materiale sintetice, în prezent tendința fiind de a se obține materiale cu compoziții complexe, combinând un material izolator dopat cu un centru de emisie. Astfel, s-au definit trei generații de materiale scintilatoare pentru detectori.

Prima generație este reprezentată de compuși chimici simpli, precum NaI și CsI, și fosfori naturali precum CdWO_4 și CaF_2 . A doua generație de scintilatori este reprezentată de materiale cu compoziție mai complexă, precum oxidul de bismut și germaniu (BGO), ortosilicatul de lutețiu (LSO) și ortosilicatul de lutețiu și ytriu (LYSO).

A treia generație de scintilatori este reprezentată de materiale dopate cu centrii de emisie. Această generație prezintă trei direcții principale: silicații de pământuri rare, granații de pământuri rare și halogenuri. În categoria silicaților intră materiale cu compoziția R_2SiO_5 sau $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, unde R este pământul rar, dar și compoziții complexe de tipul $\text{R}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ și $(\text{A}_2\text{R}_8)(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, unde A este un element alcalin. În categoria granaților intră materiale cu compoziția $\text{R}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$, iar în categoria halogenurilor intră iodurile (NaI, CsI), fluorurile (CaF_2) și bromurile (LaBr_3) dopate cu pământuri rare [2].

Principalele aplicații ale detectorilor scintilatori sunt în imagistica medicală – tehnologiile PET și SPECT, în industria energiei nucleare – monitorizarea radiației și în cercetare, în securitate și apărare – detecția pericolelor nucleare, verificarea bagajelor și în cercetare și fizica energiei înalte – cercetarea particulelor și experimente cu energie ridicată.

La nivel global, în 2023, piața detectorilor scintilatori a atins o cotă de 233,9 milioane de dolari americani, cotă care se prezice că va atinge 460,4 milioane de dolari până în 2033. Această creștere este datorată cererii ridicate de pe piață, în special datorită evoluției medicinei și a sectorului energetic. În prezent, detectorii scintilatori sunt în continuă dezvoltare și se dorește integrarea acestora în diverse tehnologii de interes, precum aparatura de imagistică hibridă (de exemplu cuplarea MRI cu CT), tehnologia TOF (Time-of-Flight, care dorește localizarea mai eficientă a surselor de radiație) și tehnologia LiDAR (Light Detection and Ranging) în industria automobilelor pentru progresarea tehnologiei de conducere autonomă [3].

În România, dezvoltarea de detectori scintilatori este de interes în industria energiei nucleare pentru monitorizarea radiației și în domeniul cercetării în fizica energiei înalte. Dezvoltarea infrastructurii ce utilizează LASER și fascicule gamma în cadrul Extreme Light Infrastructure – Nuclear Physics (ELI-NP) accentuează necesitatea utilizării detectorilor scintilatori. În cadrul ELI-NP, detectorii scintilatori sunt utilizați în experimente cu radiație X și gamma pentru domeniul medical, cercetarea particulelor (neutroni, pozitroni), spectroscopie gamma și detecția de radiație în jurul echipamentelor utilizate. În prezent, se utilizează scintilatori de tipul BGO și LaBr_3 , dorindu-se dezvoltarea de noi materiale scintilatoare pentru diferite aplicații.

2. STUDIUL ACTUAL AL DEZVOLTĂRII YAG

Pulberile de YAG pot fi sintetizate prin diferite metode, precum metoda solid state, sol-gel [4], co-precipitare, sinteză solvotermală [5], sinteză din aerosol [6], sinteză în câmp de microunde [7] și metoda sărurilor topite [8]. Cele mai utilizate dintre aceste metode sunt reacțiile în fază solidă și sol-gel, ambele având atât avantaje, cât și dezavantaje.

Metoda solid state este o metodă simplă, adecvată pentru producția în masă, dar necesită temperaturi ridicate (peste 1600°C) și un timp lung de reacție. Granatul obținut prin această metodă prezintă particule cu dimensiuni în domeniul micronic (peste $1\ \mu\text{m}$), acestea având un caracter neomogen, ceea ce ridică probleme la procesul de sinterizare.

Deși pulberile de YAG obținute prin metoda sol-gel au avantajul unei purități ridicate, unei compoziții omogene și unor granule fine, acestea necesită procese complicate, o perioadă lungă de preparare și tratamente termice suplimentare la temperaturi ridicate (peste 800°C). Astfel, pulberile obținute prezintă o agregare puternică [5].

Dificultatea formării de YAG monofazic provine din sistemul binar $Y_2O_3-Al_2O_3$ (Fig. 2). În sistem se regăesc trei faze stabile definite de raportul dintre ytriu și aluminiu – o fază monoclinică (YAM) cu raportul Y/Al de 2, una perovskitică (YAP) cu raportul Y/Al de 1 și cea de granat (YAG) cu raportul Y/Al de 0,6.

În timpul sintezei, YAM este primul care se formează datorită difuziei aluminiului la suprafața oxidului de ytriu. Odată cu creșterea temperaturii, YAM se descompune cu formare de YAP și Y_2O_3 la temperaturi mai mari de $1000^{\circ}C$, care ulterior se transformă în YAG la temperaturi mai mari de $1300^{\circ}C$. Astfel, datorită limitărilor date de procesul de difuzie, este necesară fie o amestecare moleculară ridicată, fie temperaturi ridicate pentru a oferi energia necesară sistemului [7].

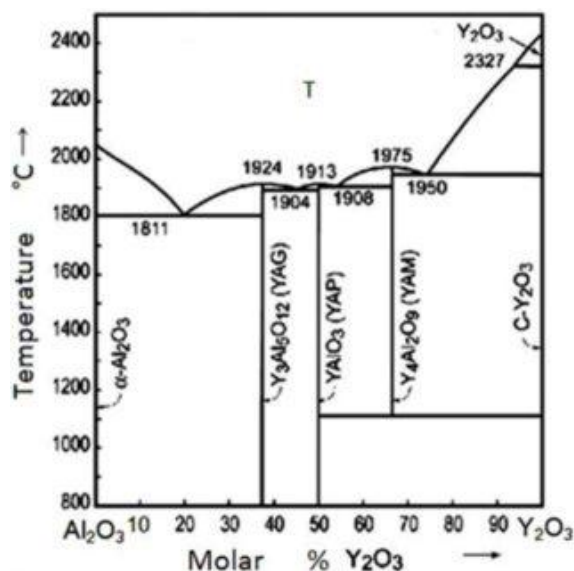


Fig. 2. Diagrama sistemului binar $Y_2O_3-Al_2O_3$

3. SINTEZA GRANATULUI DE YTRIU

3.1. Sinteza solid state

Pentru sinteza solid state s-a pornit de la azotat de ytriu hexahidrat și azotat de aluminiu nonahidrat. Azotații au fost introduși în creuzete de porțelan și tratați termic la $600^{\circ}C$ timp de 6 ore pentru descompunerea acestora. Temperatura de tratament termic a fost aleasă în funcție de temperaturile de descompunere termică ale azotaților – $600^{\circ}C$ pentru azotatul de ytriu și $200^{\circ}C$ pentru azotatul de aluminiu.

Oxizii obținuți au fost amestecați stoechiometric astfel încât să se obțină raportul Y/Al de 0,6 și au fost supuși omogenizării prin mojarare. Amestecul a fost tratat termic la $1000^{\circ}C$ timp de 6 ore, pulberea rezultată fiind mojarată și introdusă în cuptor pentru sinterizare la $1600^{\circ}C$ timp de 6 ore.

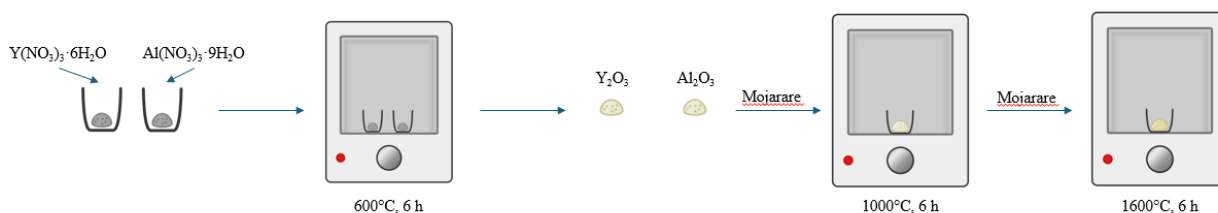


Fig. 3. Sinteza YAG prin metoda solid state

3.2. Sinteza sol-gel

Pentru sinteza sol-gel s-a pornit de la oxid de ytriu și azotat de aluminiu nonahidrat. Oxidul de aluminiu a fost dizolvat într-o soluție de acid acetic 0,2 mol/L prin agitare la 55°C timp de 10 ore. Azotatul de aluminiu a fost dizolvat în apă distilată, soluția fiind introdusă peste cea de oxid de ytriu și lăsat la amestecat timp de 2 ore. După cele 2 ore s-a adăugat etilen glicol ca și agent de complexare. Mediul acid datorat de prezența acidului acetic previne flocularea hidroxizilor metalici în soluție, astfel că nu a fost necesară reglarea pH-ului.

Soluția finală a fost lăsată la evaporare lentă sub agitare la 65°C, obținându-se un gel alb. Gelul a fost uscat la 100° în etuvă, observându-se schimbarea culorii gelului de la alb la galben închis datorată descompunerii azotatului de aluminiu.

Gelul uscat a fost tratat termic la 800°C timp de 2 ore, cu o viteză de 2°C/min pentru a evita combustia gelului. După mojarare, pulberea a fost sinterizată la diferite temperaturi între 800 și 1000°C timp de 6 ore, cu o viteză de încălzire de 5°C/min.

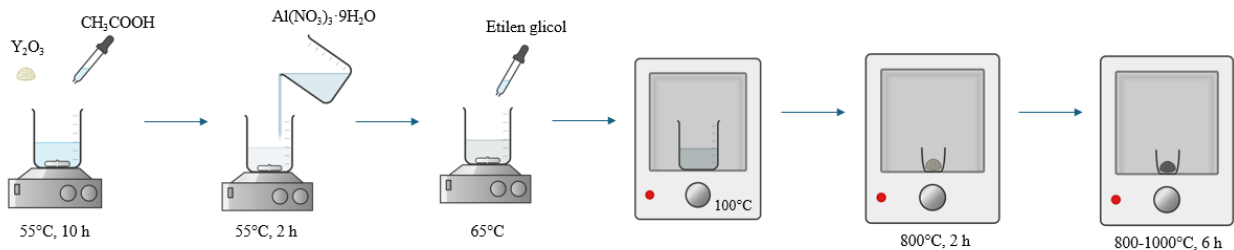


Fig. 4. Sinteza YAG prin metoda sol-gel

3.3. Analiza materialelor

Pentru analiza fazelor obținute, probele au fost analizate prin difracție de raze X. Morfologia particulelor și dimensiunile acestora au fost determinate prin microscopie electronică de baleiaj. În cazul probelor obținute prin metoda sol-gel, pentru a verifica prezența reziduurilor organice s-a realizat spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier. De asemenea, spectroscopia a oferit și informații structurale ale materialului. Proprietățile optice și lărgimea benzii interzise optice au fost determinate utilizând spectroscopia UV-Vis.

4. INTERPRETAREA REZULTATELOR

4.1. Difracția de raze X

În Fig. 5 se prezintă difractogramele probelor obținute prin metoda solid state. Se poate observa cum după presinterizare, faza majoritară este oxidul de ytriu, prezentându-se și câteva peak-uri specifice ale granatului de ytriu. Acest lucru ne indică faptul că a început reacția de formare a granatului încă de la 1000°C.

După sinterizare se poate observa apariția formei monoclinice alături de granat, dar și oxizi de ytriu și de aluminiu liberi. Aceasta indică caracterul neomogen al probelor, ceea ce este una dintre principalele probleme ale acestei metode.

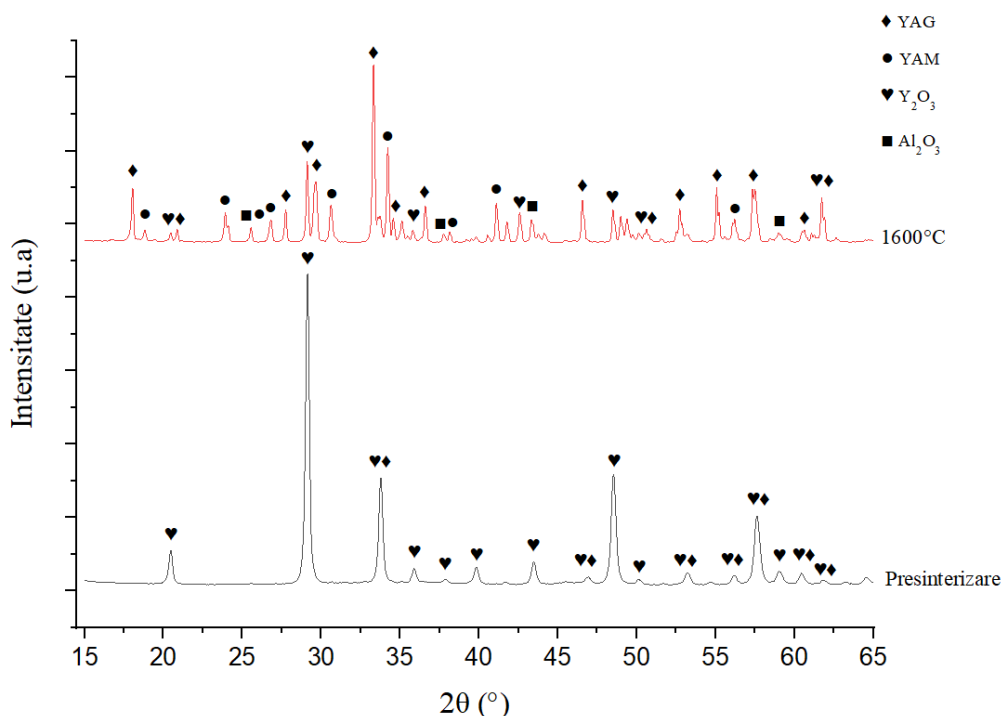


Fig. 5. Difractogramele probelor obținute prin metoda solid state

În Fig. 6 se prezintă difractogramele probelor obținute prin metoda sol-gel. În cazul probei presinterizate se observă apariția atât a granatului, dar și a fazei perovskitice, ceea ce indică faptul că reacția a avut loc, dar sistemul nu a avut destulă energie pentru formarea fazei de interes, astfel fiind nevoie de un tratament termic suplimentar pentru a oferi energia necesară finalizării reacției. Urmele de carbon din proba presinterizată se datorează arderii componentelor organice. De asemenea, proba a prezentat un halo de difracție între 20 și 35°, indicând caracterul necristalin al probei, specific rutei sol-gel.

În urma tratamentului termic la 800°C s-a observat dispariția peak-urilor oxidului de aluminiu observate în proba presinterizată, indicând continuarea reacției. În urma tratamentului termic a avut loc arderea urmelor de carbon, fapt evidențiat prin scăderea numărului de peak-uri ale acestuia.

Pentru tratamentul termic la 900°C s-a observat apariția unei faze hexagonale, specifică rutelor de sinteză în fază lichidă. Această fază, nu a fost prezentă la 1000°C, ceea ce indică conversia acesteia în granat. La 1000°C s-a observat obținerea granatului ca fază majoritară, alături de faza perovskitică, probele având o cristalinitate ridicată. De asemenea, au dispărut peak-urile specifice urmelor de carbon, confirmând arderea integrală a acestuia în urma tratamentului termic.

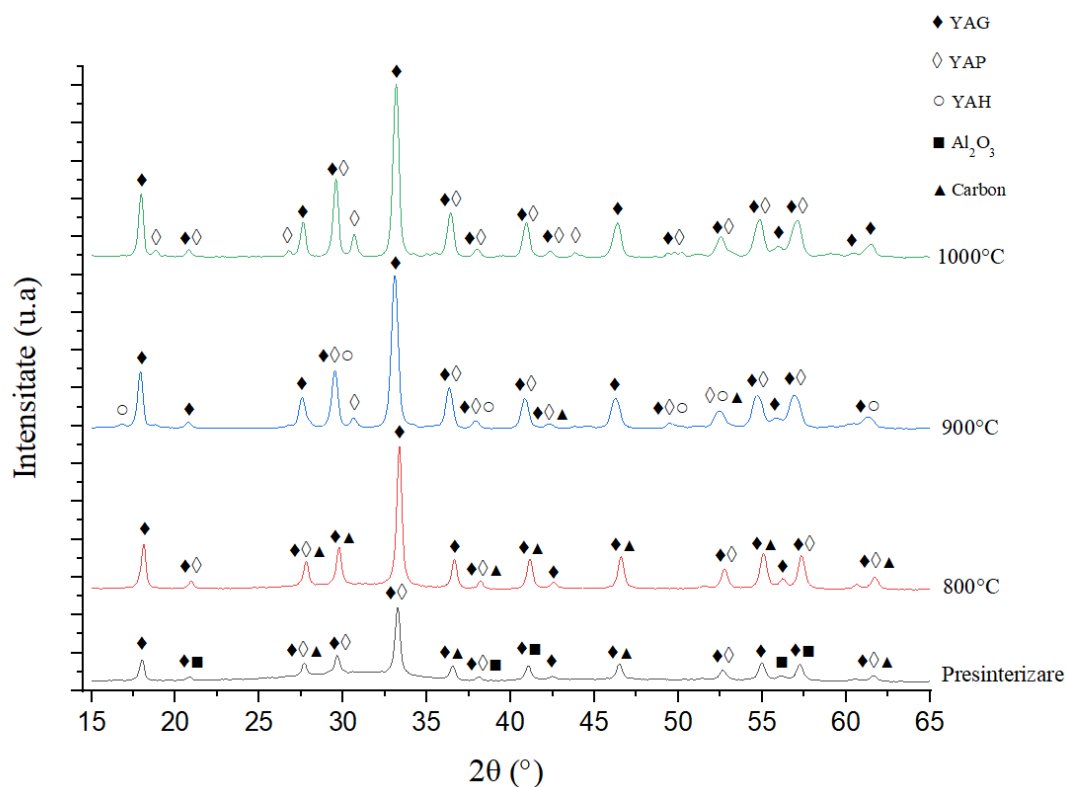


Fig. 6. Difractogramele probelor obținute prin metoda sol-gel

4.2. Microscopie electronică de baleiaj

În Fig. 7 se prezintă imaginile de microscopie electronică de baleiaj ale probelor obținute prin metoda solid state. Analiza relevă cum probele presinterizate prezintă o morfologie plachetară cu forme poliedrice, având o grosime de până la 3 microni. În urma sinterizării, proba a prezentat o dispunere bine densificată, cu dimensiuni ale particulelor de câțiva microni. Densificarea a fost evidențiată de prezența unor triple joncțiuni bine definite și de porozitatea redusă.

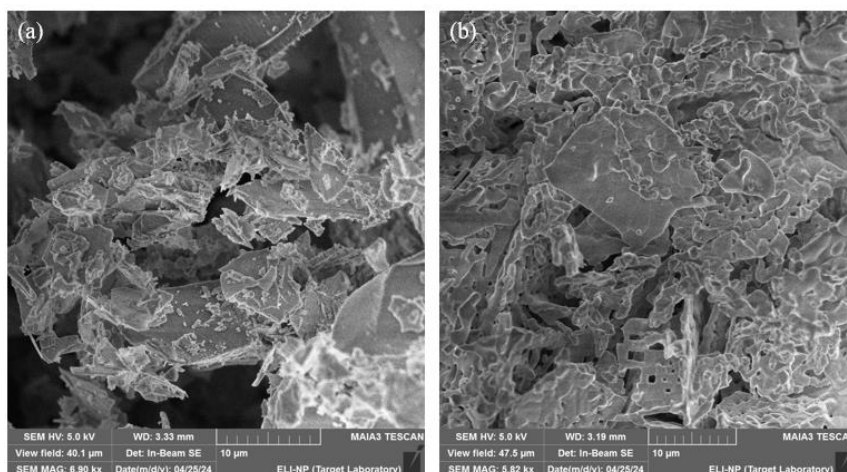


Fig. 7. Imaginile SEM ale (a) probei presinterizate și (b) probei sinterizate obținute prin metoda solid state

În *Fig. 8* se prezintă imaginile de microscopie electronică de baleiaj ale probelor obținute prin metoda sol-gel. Proba presinterizată a prezentat o structură plachetară pe care s-au regăsit particule cvasisferice cu o dimensiune medie de circa 300 nm.

Pentru proba tratată la 800°C s-a sesizat în continuare prezența particulelor, indicând faptul că reacția încă nu a fost finalizată, ceea ce este în acord cu datele de difracție. Pentru proba tratată la 900°C s-a observat o ușoară modificare a formei particulelor, acestea fiind mai neregulate, ceea ce se poate datora fazei hexagonale. La 1000°C, proba a prezentat structuri bine densificate, neregulate, cu dimensiuni în domeniul micronic.

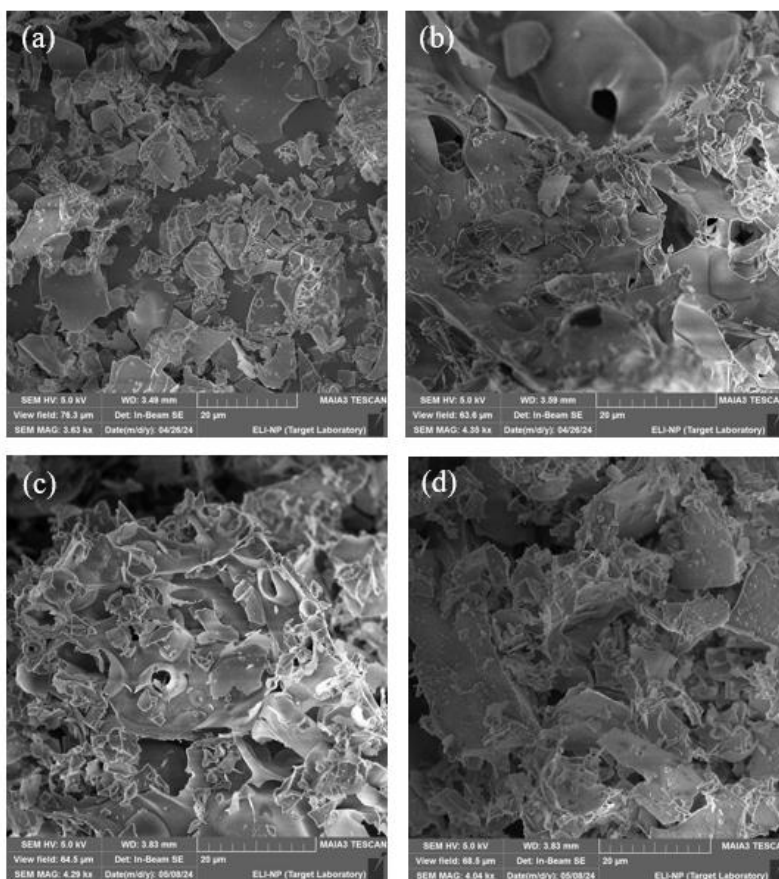


Fig. 8. Imaginile SEM ale probelor (a) presinterizate și sinterizate la (b) 800°C, (c) 900°C și (d) 1000°C obținute prin metoda sol-gel

4.3. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier

În *Fig. 9* se prezintă spectrul FT-IR al probei obținute prin metoda solid state. Benzile de la 432, 564 și 722 cm^{-1} reprezintă vibrațiile specifice ale legăturii Y-O, iar benzile de la 684 și 783 cm^{-1} reprezintă vibrațiile legăturii Al-O.

Se poate observa cum pentru proba presinterizată se observă benzile specifice Y-O, indicând prezența oxidului de ytriu, ceea ce este în conformitate cu datele de difracție. Prezența benzilor specifice Y-O și Al-O în cazul probei sinterizate indică formarea cu succes a aluminatului de ytriu.

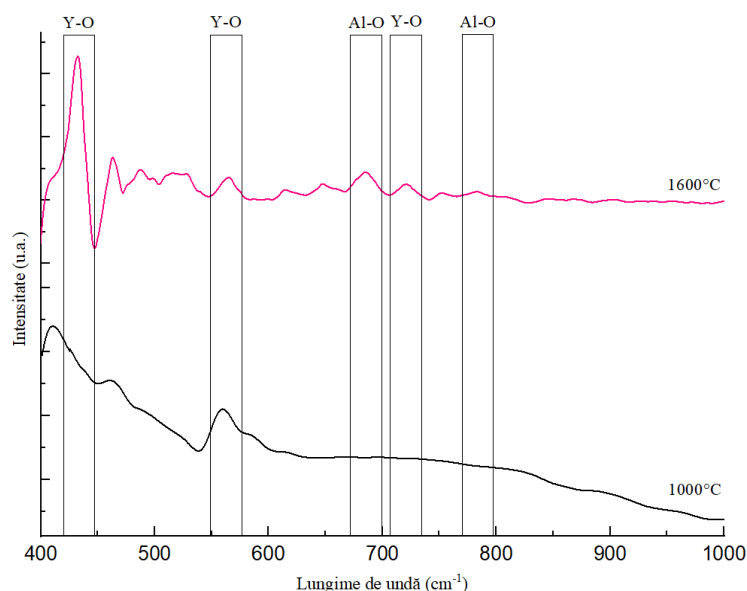


Fig. 9. Spectrele FT-IR ale probelor obținute prin metoda solid state

În Fig. 10 se prezintă spectrul FT-IR al probei obținute prin metoda sol-gel. Benzile de la 432, 564 și 722 cm^{-1} reprezintă vibrațiile specifice ale legăturii Y-O, iar benzile de la 684 și 783 cm^{-1} reprezintă vibrațiile legăturii Al-O. Banda de la 1539 cm^{-1} se asociază vibrației de deformare a legăturii C-H din grupările metil și metilen ale componentelor organici banda de la 3204 cm^{-1} se asociază vibrației de întindere a legăturii O-H din etilen glicol, iar banda de la 2006 cm^{-1} se asociază vibrației de întindere a legăturii C=O din structura acidului acetic.

Se poate observa cum pentru proba presinterizată se prezintă benzile specifice Y-O și Al-O indicând formarea aluminatului de ytriu. Odată cu creșterea temperaturii de sinterizare s-a observat creșterea intensității benzilor specifice aluminatului de ytriu și scăderea benzilor specifice componentei organice, cu eliminarea acesteia la 1000°C.

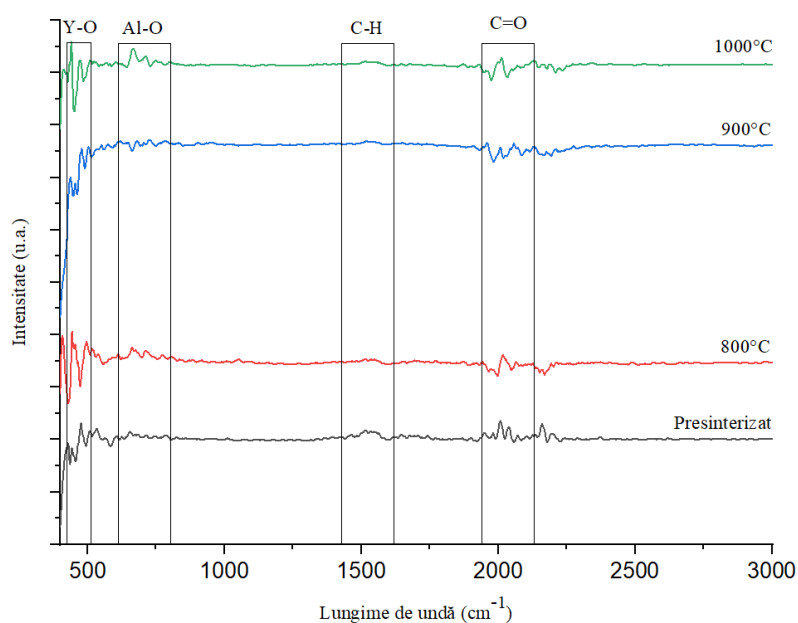


Fig. 10. Spectrele FT-IR ale probelor obținute prin metoda sol-gel

4.4.Spectroscopie UV-Vis

În *Fig. 11* se prezintă spectrul de transmisie al probelor obținute prin metodele solid state și sol-gel. Banda de la 250 nm se poate asocia transmisiei puternice în domeniul ultraviolet, probele prezentând transmisie și în domeniul vizibil. Banda de la 750 nm se poate asocia absorbției în domeniul infraroșu, tendință observată în literatură în cazul granatului de ytriu.

Se poate observa cum probele obținute prin sol-gel prezintă o transmisie mai bună comparativ cu cele obținute prin solid state. De asemenea, pentru probele sol-gel, transmisia crește odată cu temperatura de sinterizare, ceea ce se poate datora scăderii cantității de impurități.

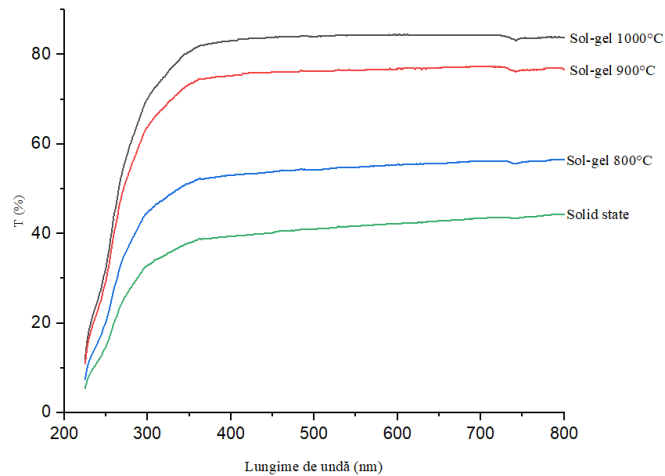


Fig. 11. Spectrele de transmisie ale probelor obținute prin cele două metode

Pentru determinarea lărgimii benzii interzise s-a utilizat ecuația Tauc:

$$(\alpha h\nu)^\gamma = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

unde α este coeficientul de absorbție, A este un coeficient de proporționalitate, iar γ este un coeficient care descrie tranzițiile electronice. Pentru $\gamma = 2$, tranzițiile electronice sunt directe, iar pentru $\gamma = 1/2$, tranzițiile sunt indirecte. Pentru ambele valori ale γ s-au realizat grafice $(\alpha h\nu)^\gamma$ în funcție de energie și s-a verificat care valoare oferă cel mai potrivit grafic pentru determinarea benzii.

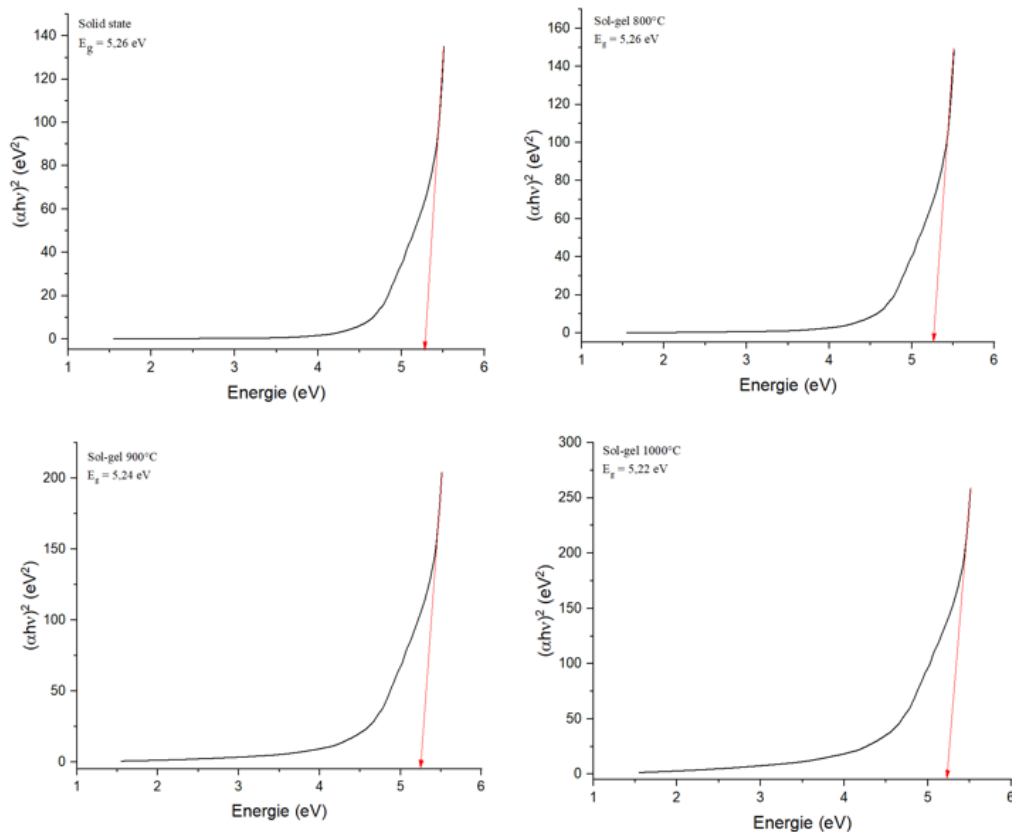


Fig. 12. Graficele Tauc ale probelor obținute prin cele două metode

S-au obținut valori ale lărgimii benzii variabile, între 5,22 și 5,26 eV, fiind asociate unor lungimi de undă între 237 și 235 nm, indicând transmisia în domeniul ultraviolet. Valorile obținute sunt comparative cu cele din literatură, granatul de ytriu având o bandă de 5,5 – 6,5 eV. Diferența provine de la compoziția fazală a probelor prin prezența fazei perovskitice, care prezintă o bandă interzisă mai îngustă (4,4 – 4,6 eV) și care determină apariția unor stări energetice intermediare în banda granatului, ducând astfel la reducerea acesteia.

5. CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE

S-a realizat sinteza de granat de ytriu prin două metode: solid state și sol gel. Din datele de difracție și spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier s-a demonstrat că metoda sol-gel este de preferat pentru obținerea granatului datorită apariției acestuia încă din etapa de presinterizare. Preferința a fost susținută de spectroscopia UV-Vis datorită transmisiei ridicate în domeniul ultraviolet și vizibil și datorită benzii interzise largi, care permite utilizarea acestuia în tehnologii LASER și detectori de radiație.

În viitor se dorește doparea granatului cu ceriu cu diferite concentrații și integrarea acestuia într-o matrice polimerică pentru obținerea de materiale compozite pentru imagistică medicală hibridă de tip PET/CT. Aceste materiale se pot utiliza și ca ecrane pentru detectorii scintilatori utilizați pentru detecția radiației în cadrul zonelor experimentale, dar și pentru aparatură utilizată în spectroscopia gamma.

În contextul actual al dezvoltării de materiale scintilatoare, optimizarea sintezei granatului de ytriu este esențială pentru simplificarea sintezei materialelor de generația a treia și a materialelor compozite.

6. BIBLIOGRAFIE

- [1] M. Nikl, "Scintillation detectors for x-rays," *Meas Sci Technol*, vol. 17, no. 4, Apr. 2006, doi: 10.1088/0957-0233/17/4/R01.
- [2] T. Yanagida, "Inorganic scintillating materials and scintillation detectors," *Proceedings of the Japan Academy Series B: Physical and Biological Sciences*, vol. 94, no. 2. Japan Academy, pp. 75–97, 2018. doi: 10.2183/pjab.94.007.
- [3] "Scintillator Detectors Market Size & Forecast to 2033." Accessed: May 20, 2024. [Online]. Available: <https://www.futuremarketinsights.com/reports/scintillator-detectors-market>
- [4] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer, and V. Huch, "Low temperature synthesis of nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂ (YAG) and Ce-doped Y₃Al₅O₁₂ via different sol-gel methods," *J Mater Chem*, vol. 9, no. 12, pp. 3069–3079, 1999, doi: 10.1039/a903664d.
- [5] X. Zhang, H. Liu, W. He, J. Wang, X. Li, and R. I. Boughton, "Novel synthesis of YAG by solvothermal method," in *Journal of Crystal Growth*, Feb. 2005. doi: 10.1016/j.jcrysgr.2004.11.274.
- [6] H. Tian, L. Wang, T. Yang, and Z. Zhang, "Synthesis of yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂, YAG) powder with nano and submicro size and high infrared transmittance using flame aerosol synthesis method," *Mater Res Express*, vol. 8, no. 9, Sep. 2021, doi: 10.1088/2053-1591/ac2697.
- [7] C. Wildfire, E. M. Sabolsky, M. J. Spencer, and D. Shekhawat, "Solid-state synthesis of YAG powders through microwave coupling of oxide/carbon particulate mixtures."
- [8] C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Won, J. H. Lee, and K. H. Lee, "Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG:Ce phosphor particles," *J Alloys Compd*, vol. 509, no. 5, pp. 2621–2626, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.11.143.