

BADANIA NAD OTRZYMYWANIEM MATERIAŁÓW SCYNTYLACYJNYCH BOGATYCH W TAL

Joanna Pawłowska

W pracy przeanalizowano sposoby otrzymywania soli barowo-talowych-oksotalanów(III) baru. Określono warunki syntezy oraz strukturę krystalograficzną soli $Ba_2Tl_2O_5$.

1. WSTĘP

Scyntylatory należą do grupy materiałów, które pod wpływem padającego promieniowania korpuskularnego lub elektromagnetycznego wysyłają błyski świetlne. Istnieje kilka grup scyntylatorów różniących się stanem skupienia oraz materiałem z którego zostały wykonane. Wyróżnia się następując rodzaje scyntylatorów:

- ciekłe oraz gazowe, których składnikiem są gazy szlachetne, głównie ksenon i hel;
- kryształy organiczne, np.: naftalen;
- kryształy nieorganiczne, np.: $PbWO_4$, $Lu_2SiO_5:Ce$, oraz $CsI:Tl$ i $NaI:Tl$, w których tal pełni rolę scyntylacyjnego aktywatora.

Własności scyntylacyjne tal zawdzięcza swojej budowie elektronowej. Tal należy do pierwiastków bloku *sp* piątego okresu rdzeniowego i posiada strukturę rdzeniowo-walencyjną rtęci $K^2L^8M^{18}N^{32}O^{18} | 6sp$. Tworzy on dwie trwałe jednordzeniowe drobinny: drobinę – rdzeń Tl^{3+} i jon Tl^+ z dwoma elektronami w stanach walencyjnych $6s^2$. Świecenie jonów talu wykorzystywane w materiałach scyntylacyjnych zachodzi w wyniku typowego wzbudzenia i przejścia atomu do stanu podstawowego z krótkotrwałą ($10^{-4} \div 10^{-9}$ s) emisją kwantów promieniowania elektromagnetycznego.

W kryształach nieorganicznych $CsI:Tl$ i $NaI:Tl$ zawartość talu zawiera się zazwyczaj w granicach $0,05 \div 0,1\%$ wagowego. Poszczególne rodzaje zastosowań narzucają pewne cechy użytkowe scyntylatorów, do których najczęściej zalicza się:

- silną scyntylację pod wpływem padającego promieniowania;
- szybką odpowiedź na bodziec scyntylacji;
- dużą absorpcję padającego promieniowania.

Tę ostatnią cechą charakteryzuje współczynnik absorpcji lub tzw. długość radiacyjna.

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,
e-mail: Joanna.Pawlowska@itme.edu.pl

Im mniejsza długość radiacyjna, tym gabarytowo mniejsze i bezpieczniejsze są detektory scyntylacyjne. Ponadto, istotna jest proporcjonalność (liniowość), tzn. względna, liczona na jednostkę energii, intensywność światła emitowanego przez materiał scyntylacyjny, która powinna być stała i niezależna od energii padającego promieniowania. Ważna jest także duża rozdzielczość energetyczna.

Dotychczas, nie otrzymano jednego uniwersalnego materiału scyntylacyjnego posiadającego wszystkie wymienione cechy, który mógłby znaleźć zastosowanie, zarówno w medycynie, jak i fizyce wysokich energii bądź w dozymetrii. Na przykład kalorymetria promieniowania elektromagnetycznego wysokiej energii (HE) wymaga całkowitego pochłonięcia kwantu w materiale detektora. Stąd, w fizyce wysokich energii stosuje się scyntylatory PbWO_4 o krótkiej (0,9 cm) drodze radiacyjnej, co istotnie zmniejsza objętość, a tym samym koszt detektorów. Z kolei, w medycynie nuklearnej (tomografia pozytonowa) wykorzystywany jest ortokrzemian lutetu domieszkowany cerem ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$) jako materiał o szybkiej reakcji na bodziec i krótkim czasie relaksacji. Wadą tego scyntylatora jest niska rozdzielczość energetyczna [1]. Dlatego trwają poszukiwania materiałów uniwersalnych, o znacznie lepszych charakterystykach niż $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}$, PbWO_4 , CsI:Tl i NaI:Tl . Bardzo interesującą grupą materiałów scyntylacyjnych wydają się być oksotalany(III) baru. Wyróżnia je wysoka koncentracja talu, która jest o dwa rzędy wyższa od tej, jaka występuje w domieszkowanych związkach CsI:Tl i NaI:Tl . Ponadto, gęstość oksotalanów(III) baru jest większa niż PbWO_4 , co gwarantuje krótszą drogę radiacyjną. Dodatkowo, domieszkowanie CaO lub CuO może modyfikować oksotalany(III) baru w stronę materiałów nadprzewodzących, w których pierwotne promieniowanie wchodzi w małym stopniu w oddziaływania Comptonowskie oraz delta, stanowiące tło scyntylacyjne.

Z doniesień literaturowych [2-4] wynika, że do syntezy oksotalanów(III) baru, jako substraty, używane są następujące tlenki: Tl_2O_3 i BaO/BaO_2 . Z syntezy tych tlenków otrzymywane są, m.in. związki:

- BaTl_2O_4 – sól tę otrzymano z mieszaniny Tl_2O_3 i BaO_2 , temperatura procesu wynosiła 923 K, czas syntezy trwał od 10 do 24 godzin;
- $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ – sól tę otrzymano z mieszaniny Tl_2O_3 i BaO_2 , temperatura procesu wynosiła 923 K, czas syntezy wyniósł 20 godzin. Związek ten otrzymano również z mieszaniny Tl_2O_3 i BaO , temperatura procesu wynosiła 873 K, czas 24 godziny [5-6].

2. OTRZYMYWANIE OKSOTALANÓW(III) BARU Z WODOROTLENKU BARU I AZOTANU TALU(I) – BADANIA WŁASNE

Termodynamika procesów chemicznych pozwala wnioskować, że czas syntezy oksotalanów(III) baru z mieszaniny wodorotlenku baru i azotanu talu(I) powinien być istotnie krótszy niż dla syntezy tych soli z tlenków baru i talu(III).

W celu otrzymania połączeń barowo-talowo-tlenowych stosowano azotan talu(I) (TlNO_3) firmy *BDH – Laboratory Chemicals Division – The British Drug Houses LTD*, zgodny ze wzorcem rentgenowskim o numerze [07–0187]. Wodorotlenek baru $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, otrzymano w wyniku reakcji wymiany jonowej:

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NaNO}_3(\text{aq})$ wg przepisu przedstawionego w pracy [7]. Do wrzącego roztworu wodnego NaOH (3 mol/dm^3) dodawano równoważną ilość sproszkowanego $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Gorący roztwór sączono, a wydzielone po ochłodzeniu kryształy $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ przepłukiwano dwukrotnie wodą i suszono w eksykatorze nad KOH . Uzyskany ośmiowodny wodorotlenek baru wygrzewano następnie w temperaturze $\sim 420 \text{ K}$ w celu usunięcia wody krystalizacyjnej. W wyniku prażenia otrzymywano $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zgodny z wzorcem rentgenowskim o numerze ASTM [26–0154]. Wszystkie wymienione wyżej operacje prowadzono w atmosferze powietrza oczyszczonego z CO_2 .

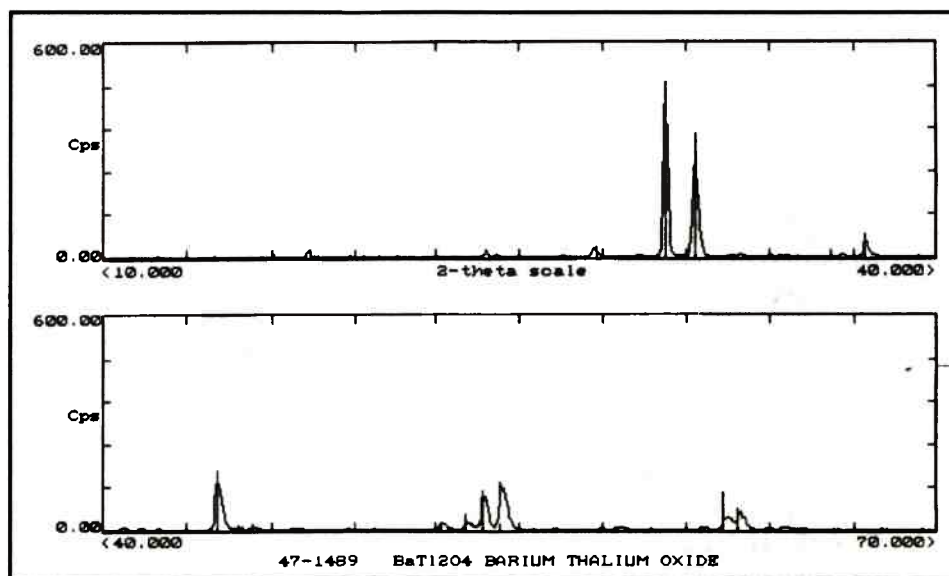
W celu otrzymania związków w układzie Ba–Tl–O zbadano przebieg szeregu reakcji pomiędzy $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz TlNO_3 przy różnych stosunkach molowych Ba:Tl równych 1:1, 1:2 i 2:3. Ujednorodnione próbki mieszaniny reakcyjnej umieszczano w zamkniętych łódkach, wykonanych z folii srebrnej. Tak przygotowane substraty wprowadzano do strefy grzejnej pieca rurowego. Syntezy prowadzono w atmosferze powietrza, pod ciśnieniem atmosferycznym, w ściśle określonej temperaturze. Temperatura w piecu ustalana była z dokładnością $\pm 5^\circ\text{C}$.

W celu określenia jakości substratów oraz produktów reakcji wykonano badania rentgenowskie za pomocą dyfraktometru HZG–4 firmy Seifert GmbH (Niemcy) przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha$ (filtr niklowy). Pomiaru obejmowały zakres kątów 2θ od 10 do 70° z rozdzielczością $0,04^\circ$ oraz czasem zliczania dla każdego kroku wynoszącym 5 lub 25 s . Drugą metodą pomiarową była różnicowa analiza termiczna. Pomiaru przeprowadzono za pomocą derywatografu Paulik–Paulik–Erdey produkcji MOM, Budapeszt (Węgry). Wyniki rejestrowane na światłoczułym papierze zawierały cztery krzywe kreślone w funkcji czasu, oznaczane symbolami T, TG, DTA, DTG.

Na podstawie badań rtg ustalono, że stabilnymi produktami syntezy pomiędzy $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TlNO_3 są [8]:

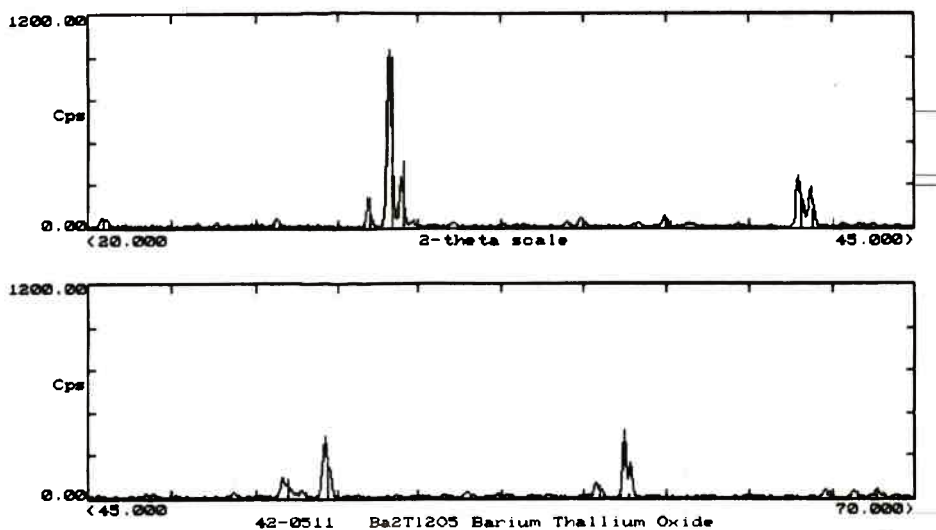
- BaTl_2O_4 , przy stechiometrii Ba:Tl wynoszącej 1:2, zakres temperatur wynosi $630\text{--}675^\circ\text{C}$, zawartość talu wynosi 67% (Rys. 1)
- $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$, przy stechiometrii Ba:Tl wynoszącej 1:1, zakres temperatur wynosi $690\text{--}850^\circ\text{C}$, zawartość talu wynosi 54% (Rys. 2)

Analiza termogramów przedstawionych na Rys. 3–4 dla stechiometrii Ba:Tl wynoszącej 1:2 oraz 1:1 jest następująca [8], w temperaturze pokojowej zachodzi reakcja wymiany w fazie stałej pomiędzy wodorotlenkiem baru i azotanem talu(I). Oznacza to, że badana mieszanina składa się z $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i TlOH . Widoczne efekty endotermiczne przy około 120 , 570 710 i 750°C oraz jeden efekt egzotermiczny przy 290°C związane są z następującymi przemianami. Efekt endotermiczny z minimum w 120°C związany jest z dehydratacją wodorotlenku baru oraz powstałego w reakcji



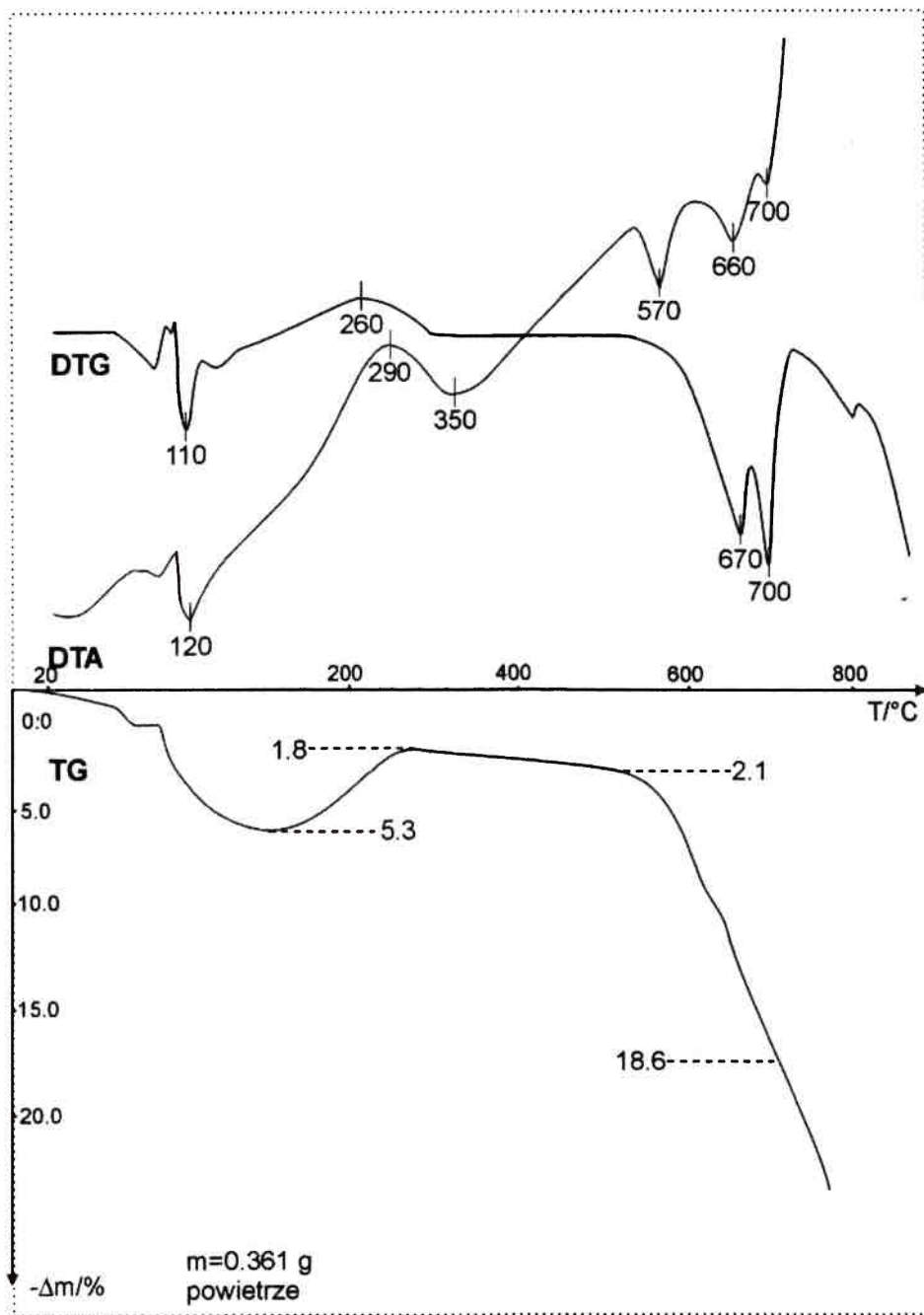
Rys.1. Rentgenogram produktów reakcji pomiędzy $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TlNO_3 (1:2) w temperaturze 645°C .

Fig.1. X-ray diffraction patterns for reaction between $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and TlNO_3 (1:2) in temperature 645°C .



Rys. 2. Rentgenogram produktów reakcji pomiędzy $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TlNO_3 (1:1) w temperaturze 691°C .

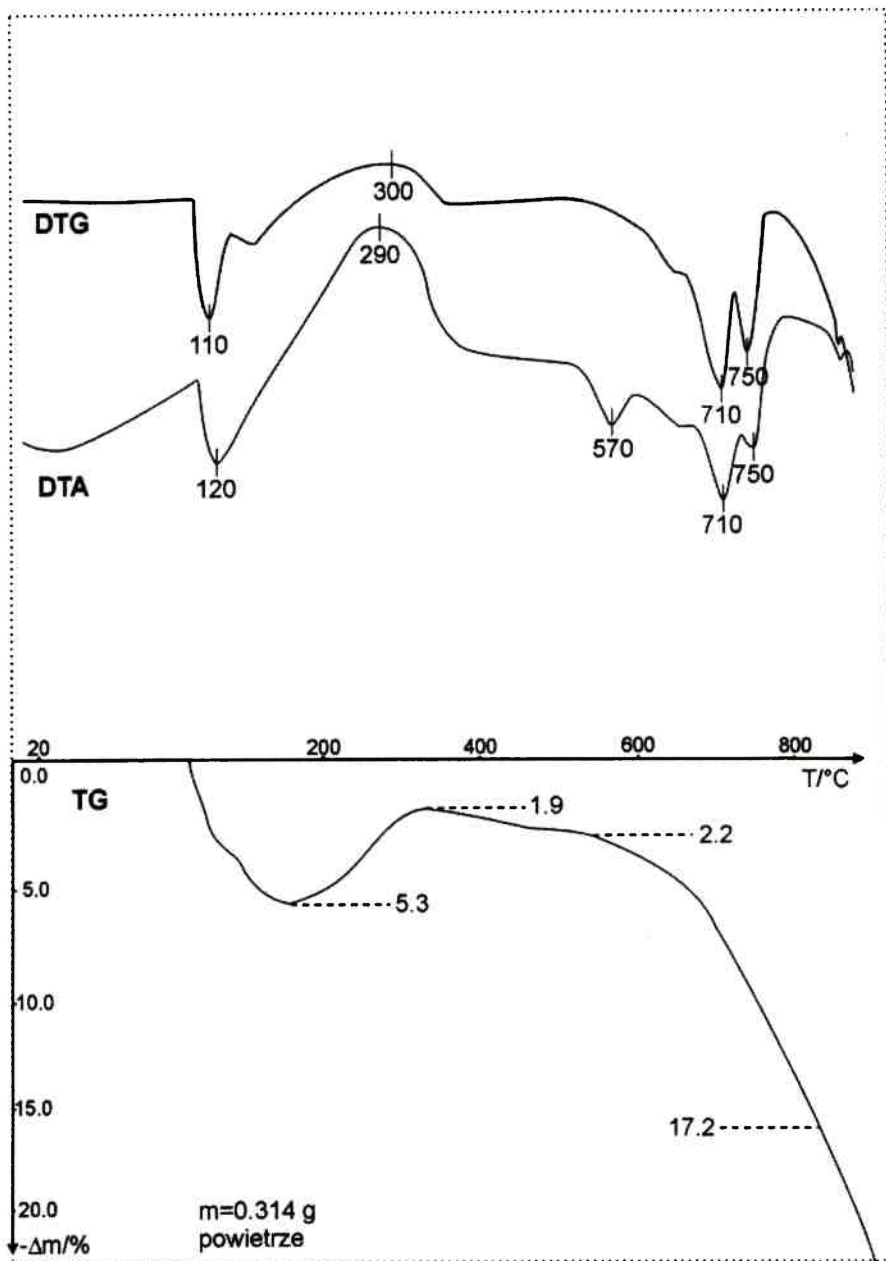
Fig.2. X-ray diffraction patterns for reaction between $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and TlNO_3 (1:1) in temperature 691°C .



Rys.3. Termogram mieszaniny $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TiNO_3 (1:2).

Fig.3. DTA, TG for $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and TiNO_3 mixtures in molar ratio Ba:Ti (1:2).

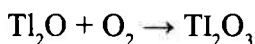
<http://rcin.org.pl>



Rys.4. Termogram mieszaniny $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TiNO_3 (1:1).

Fig.4. DTA, TG for $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and TiNO_3 mixtures in molar ratio Ba:Ti (1:1).

wymiany wodorotlenku talu(I). Powyżej 200°C następuje reakcja utlenienia Tl(I) do Tl(III) zgodnie z reakcją :



W zakresie temperatur 340÷550°C następuje rozkład $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Jednocześnie obecność Tl_2O_3 powoduje równoczesną reakcję prowadzącą do powstania odpowiednich oksotalanów(III) baru (widoczne efekty przy około 710°C).

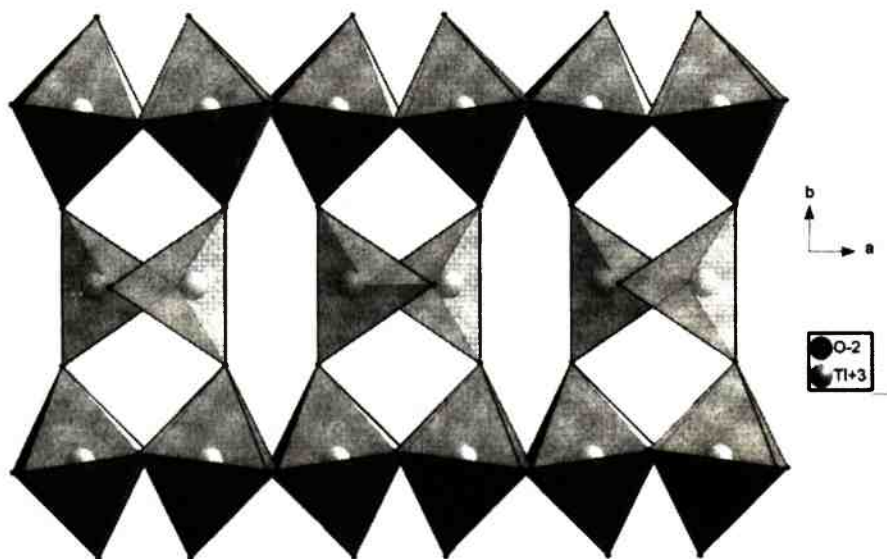
Na podstawie wyników badań reakcji pomiędzy $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TlNO_3 daje się wstępnie oszacować optymalne warunki syntezy tych związków, tj. czas oraz temperaturę procesu (Tab. 1).

Tabela 1. Warunki otrzymywania soli BaTl_2O_4 i $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$.

Table 1. Terms of preparation for BaTl_2O_4 i $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$.

Sól	Substraty i stechiometria	Temperatura [°C]	Min. czas syntezy [h]
BaTl_2O_4	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TlNO_3 (1:2)	630÷675	3
$\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i TlNO_3 (1:1)	690÷850	3

Badania modelowe związane z określeniem struktury związków, pozwoliły do chwili obecnej ustalić jedynie budowę soli $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$. Na (Rys.5) przedstawiono podsić anionową soli $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$, której reprezentację graficzną uzyskano wykorzystując program komputerowy Inorganic Crystal Structure Database 3D (ICSD). Zbudowana jest ona z warstw utworzonych przez oktaedryczne jednostki TlO_6^{9-} połączone narożami. Warstwy te połączone są łańcuchami utworzonymi przez tal o koordynacji 4. Atomy tlenu w wierzchołkach oktaedrow połączonych są z rdzeniami talu o koordynacji 4, tworząc w efekcie strukturę przestrzenną.



Rys.5. Budowa podsieci anionowej w soli $Ba_2Tl_2O_5$ wygenerowana z bazy ICSD.
Fig.5. 3D structure for $Ba_2Tl_2O_5$ salt generated by ICSD.

PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono metodę niskotemperaturowej syntezy soli barowo–talowych z przeznaczeniem na materiały scyntylacyjne. Omówiono sole $BaTl_2O_4$ i $Ba_2Tl_2O_5$ otrzymane w wyniku syntezy $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ i $TlNO_3$. Przebieg reakcji termicznych w funkcji proporcji molowych Ba:Tl wynoszących 1:2 i 1:1. Stosując bazę ICSD oraz wykorzystując wyniki badań rentgenowskich wymodelowano strukturę przestrzenną $Ba_2Tl_2O_5$.

LITERATURA

1. Moses W.W.: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* (2002), 487, 123
2. Jondo T. K., Abraham R., Cohen–Adad M. T., Jorda J. L.: *J. Alloy Compound*, (1992), 186, 347
3. von R. Schenck, Mueller–Buschbaum H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1974), 405, 197
4. Itoh W., Liang R., Nakamura T.: *Solid State Chem.*, (1989), 82, 172
5. Zhou W., Edwards P. P.: *Solid State Chem.*, (1990), 87, 472
6. von Schenck R., Mueller-Buschbaum H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1974), 405, 197

J. Pawłowska

7. Gałęcki J.: *Preparatyka nieorganiczna*, WNT, Warszawa 1964
8. Pawłowska J.: *Synteza soli talowych o potencjalnych właściwościach scyntylacyjnych*, 2005, Warszawa, Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny, praca magisterska, promotor dr inż. Janusz Zachara

INVESTIGATIONS OF SCINTILLATING MATERIALS RICH IN THALLIUM

SUMMARY

Investigations of scintillating materials rich in thallium – oxothallates(III) barium salts have been done. The conditions of synthesis and crystallography structure of $Ba_2Tl_2O_5$ salt are presented..