

УДК 543.422

РАСРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ ХРОМА В КРИСТАЛЛАХ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Н.И.Петрова, Н.В.Иванникова, В.Н.Шлегель, А.И.Сапрыкин
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
petrova@che.nsk.su

Поступила в редакцию 17 марта 2006 г.

Разработана методика атомно-абсорбционного определения хрома в кристаллах ортогерманата висмута с пределом обнаружения $6 \cdot 10^{-7} \%$ мас. Проведен анализ выращенных монокристаллов, легированных хромом на уровне 10^{-4} - $10^{-5} \%$ мас. Установлена зависимость спектрального пропускания монокристаллов ортогерманата висмута и сцинтилляционных характеристик от концентрации хрома.

Петрова Наталья Ивановна – научный сотрудник аналитической лаборатории ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: атомно-абсорбционный анализ полупроводниковых материалов, исходных веществ для их синтеза, а также объектов окружающей среды.

Автор 30 публикаций.

Иванникова Нина Валентиновна – научный сотрудник группы разработки оборудования и технологии выращивания оксидных кристаллов ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: разработка и усовершенствование технологий выращивания кристаллов.

Автор 25 публикаций.

Шлегель Владимир Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник группы разработки оборудования и технологии выращивания оксидных кристаллов ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: разработка и усовершенствование технологий выращивания кристаллов и оборудования для роста кристаллов.

Автор 35 публикаций.

Сапрыкин Анатолий Ильич – доктор технических наук, заведующий аналитической лабораторией ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: методы химического анализа функциональных материалов.

Автор 120 публикаций.

Введение

Ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), известный сцинтилляционный материал, который используется для детекторов высокоэнергетического излучения в ядерной физике, астрофизике, позитронно-эмиссионной томографии и др. [1]. За годы использования BGO в качестве сцинтиллятора произошло существенное улучшение свойств кристаллов главным образом за счет повышения чистоты используемого сырья. Однако не все примеси одинаково влияют на оптические характеристики кристаллов. В работах [2, 3] показано, что легирование BGO редкоземельными элементами Eu и Yb повышает радиационную стойкость кристаллов, а примеси Cr, Mn, Fe, и Pb на уровне $(1-2) \cdot 10^{-5} \%$ мас. [4] существенно ухудшают их стойкость, в то время как Al, Ca, Cu и Si на сцинтилляционные характеристики кристаллов влияют в меньшей степени. Содержание примесей в кристаллах определяли нейтронно-активационным методом без дифференциации по длине кристалла.

В настоящей работе изучали влияние хрома в диапазоне концентраций 10^{-3} - $10^{-5} \%$ мас. на свойства кристаллов BGO. С этой целью разработана методика атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией определения хрома в кристаллах BGO, синтезирована серия нелегированных и легированных хромом кристаллов ортогерманата висмута, исследовано распределение хрома по длине кристаллов, измерены оптические и сцинтилляционные параметры кристаллов

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с электротермической атомизацией (ЭТА) характеризуется низкими (до 10^{-7} % мас.) пределами обнаружения и высокой воспроизводимостью ($s_r = 0,05 \div 0,10$) результатов анализа. Ранее этот метод мы применяли для анализа полупроводниковых пленок и монокристаллов на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ на содержание легирующих примесей: сурьмы, меди, висмута и индия [5]; в работе [6] его использовали для определения содержания легирующей примеси теллура в кристаллах антимонида индия. Литература, посвященная определению хрома методом ААС–ЭТА, касается в основном анализа биологических объектов [7–9] и объектов окружающей среды [10]. При анализе проб сложного состава на содержание хрома с использованием ЭТА существенное влияние на аналитический сигнал элемента-примеси может оказывать основа и образование термически устойчивых карбидов хрома при взаимодействии с графитом атомизатора. Для снижения пределов обнаружения хрома и улучшения воспроизводимости определений в ряде работ предложено использовать химические модификаторы (соли Ru [11] или Mg [7]), а также применять графитовые атомизаторы с пиропокрывом [7, 10].

Методика эксперимента

Выращивание монокристаллов ортогерманата висмута осуществляли низкоградиентным методом Чохральского [1]. В качестве исходного материала для получения легированных хромом кристаллов использовали радиационно стойкие и прозрачные в видимой области монокристаллы $Bi_4Ge_3O_{12}$. Уровень фонового содержания элементов-примесей в них по данным метода лазерной ионизационной масс-спектрометрии составляет 10^{-5} – 10^{-6} % мас. (табл. 1). Измельченные кристаллы (1 кг) загружали в платиновый тигель, добавляли смешанный с 2–3 г мелкой фракции шихты порошок оксида хрома (в табл. 2 показано содержание хрома, введенное в исходную шихту), нагревали до ~ 1080 °С (примерно на 30 °С выше температуры плавления), расплав выдерживали для гомогенизации 4–7 часов, перемешивали платиновой мешалкой в течение 2–3 часов и отбирали несколько проб расплава для анализа. По окончании роста кристаллов (весом ~ 800 г) отбирали также пробы для анализа из оставшегося расплава.

Для получения картины распределения примеси по длине кристалла вырезали образцы из верхней, средней и нижней части були. Навески, отобранные из расплавов, и образцы кристал-

лов весом 200–300 мг растворяли в концентрированной хлористоводородной кислоте (ос. ч.; дважды перегнанная в кварцевом аппарате; концентрация после перегонки – 12 н) при нагревании. После этого раствор разбавляли деионизованной водой в 3–20 раз, в зависимости от предполагаемой концентрации хрома. Образцы сравнения готовили непосредственно перед анализом из головного раствора хрома 1 мг/мл, который получали растворением навески (100 мг) металлического хрома в смеси азотной и хлористоводородной кислот. При содержании хрома в пробах 10^{-3} – 10^{-4} % мас. использовали образцы сравнения в диапазоне концентраций 30–100 мкг/л, при определении хрома на уровне 10^{-5} – 10^{-6} % мас. необходимы образцы сравнения в диапазоне от 4 до 40 мкг/л.

Таблица 1

Содержание примесей в монокристаллах германата висмута, установленное методом лазерной ионизационной масс-спектрометрии (анализы выполнены Троицким Д.Ю.) и методом ААС – ЭТА

Примеси	Содержание, % мас.
Na	$1 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-5}$
Mg	$< 4 \cdot 10^{-5}$
Al	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Si	$1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$
Cl	$< 1 \cdot 10^{-5}$
K	$1 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-5}$
Ca	$1 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-5}$
Ti	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Cr**	$1 \cdot 10^{-6}$
Fe	$1 \cdot 10^{-5} \div 2 \cdot 10^{-5}$
Co	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Ni	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Cu	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Zn	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Sr	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Ag	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Sn	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Sb	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Te	$< 2 \cdot 10^{-5}$
Pt	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Pb	$< 1 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Введенное в шихту кристаллов BGO содержание хрома в виде Cr_2O_3 , % мас.

Шифр кристалла	BGO-Cr-1	BGO-Cr-2	BGO-Cr-3
Содержание хрома	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$

Определение хрома проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Hitachi-Z-8000" с графитовым атомизатором и Зеемановским корректором фона. Условия ААС-ЭТА определения: ток на лампе полого катода – 7,5 мА, ширина щели монохроматора – 1,3 нм, измерялась высота пика на длине волны 357,9 нм при остановленном потоке аргона. Начальная температура сушки – 80°C, конечная – 120°C, температура озоления – 1000°C, температура атомизации – 2900°C, время сушки и озоления – 30 с, время атомизации – 5 с, аликвота – 20 мкл. Следует заметить, что при растворении проб кристаллов ортогерманата висмута в концентрированной хлористоводородной кислоте даже при слабом нагревании германий улетучивается на 90 % и более в виде тетрахлорида германия (температура кипения $T_{\text{кип}} = 83,1^\circ\text{C}$). Об этом свидетельствуют результаты пламенного атомно-абсорбционного анализа растворов на содержание германия, полученных после разложения образцов в концентрированной хлористоводородной кислоте. Методика определения германия в пламени описана нами ранее [12, 13]. Было установлено, что присутствие висмута в растворе (≤ 20 мг/мл) не оказывает влияния на аналитический сигнал хрома. Анализ проб с высоким содержанием хрома (10^{-3} - 10^{-4} % мас.) проводили в графитовых атомизаторах без пиропокрытия. Для снижения предела обнаружения хрома на порядок величины и определения его в кристаллах на уровне 10^{-5} - 10^{-6} % мас. использовали графитовые атомизаторы с пиропокрытием. Правильность ААС-ЭТА методики определения хрома в кристаллах ортогерманата висмута проверяли методом "введено – найдено", относительное стандартное отклонение определения хрома не превышает 0,10, предел обнаружения составляет $6 \cdot 10^{-7}$ % мас.

Исследование влияния хрома на спектральные и сцинтилляционные характеристики кристаллов проводили на образцах $10 \times 10 \times 40$ мм с травленными боковыми и полированными торцевыми поверхностями. При этом измеряли спек-

тры пропускания (спектрофотометр UV-2201, "Shimadzu") и индуцированного гамма квантами сцинтилляционного излучения (ФЭУ R1307 "Hamamatsu" с диаметром фотокатода 71 мм; источник гамма квантов ^{137}Cs). Влияние на радиационную стойкость кристаллов определяли измерением спектров пропускания и сцинтилляционных характеристик до и после УФ облучения (в течение 20 мин) ртутной лампой.

Результаты и их обсуждение

В табл. 3 и на рис. 1 представлены данные о содержании примеси хрома в кристалле (на начальном, среднем и конечном участках кристалла) и в расплаве (перед началом роста кристалла и по окончании). Видно, что концентрация Cr в начале кристалла примерно на порядок ниже по сравнению с исходным расплавом. Наблюдается постепенное увеличение концентрации (в 4-5 раз) к концу кристалла и накопление хрома в остатках (примерно в 5 раз по сравнению с исходным расплавом). Результаты определения хрома в легированных кристаллах позволили оценить коэффициент распределения примеси между кристаллом и расплавом: $K \sim 0,08$. При выращивании кристалла весом 80 % от исходной загрузки (20 % расплава, обогащенного хромом, идет в

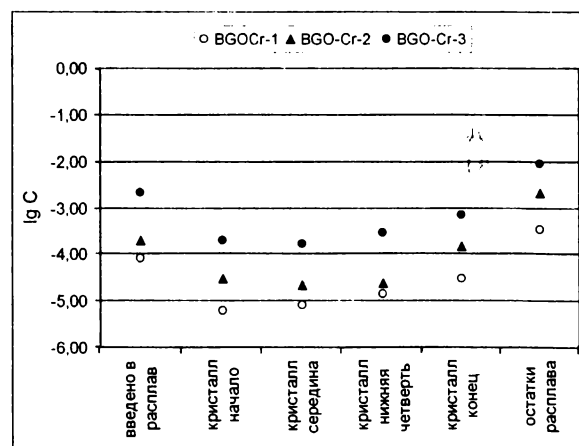


Рис.1. Распределение концентрации хрома в кристаллах и расплавах ортогерманата висмута, % мас.

Таблица 3

Найденные методом ААС-ЭТА содержания хрома в расплавах и кристаллах, % мас.

Шифр кристалла	Исходный расплав	Кристалл				Остатки расплава
		Начало	Середина	Нижняя четверть	Конец	
BGO-Cr-1	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
BGO-Cr-2	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
BGO-Cr-3	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$

Примечание: * - Авторы благодарят Г.Н.Кузнецова за измерение спектров сцинтилляционного излучения

отходы) содержание хрома в кристалле уменьшается примерно в 7 раз, т.е. для снижения концентрации хрома в кристалле на порядок, требуется двойная перекристаллизация.

На рис. 2 представлены спектры пропускания чистых и легированных хромом кристаллов ортогерманата висмута, в табл. 4 - относительные величины пропускания и светового выхода. Сильные полосы поглощения около 440 нм и 520 нм в

хромосодержащих образцах приводят к реабсорбции сцинтилляционного излучения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (480 нм), что уменьшает световыход на 15 % для образцов с содержанием хрома $C_{\text{Cr}} \sim 10^{-5}\%$ мас. С увеличением концентрации хрома повышается интенсивность полос поглощения и световыход кристаллов с содержанием $\text{Cr} \sim 10^{-4}\%$ мас. падает до 20 % от световыхода нелегированных кристаллов BGO.

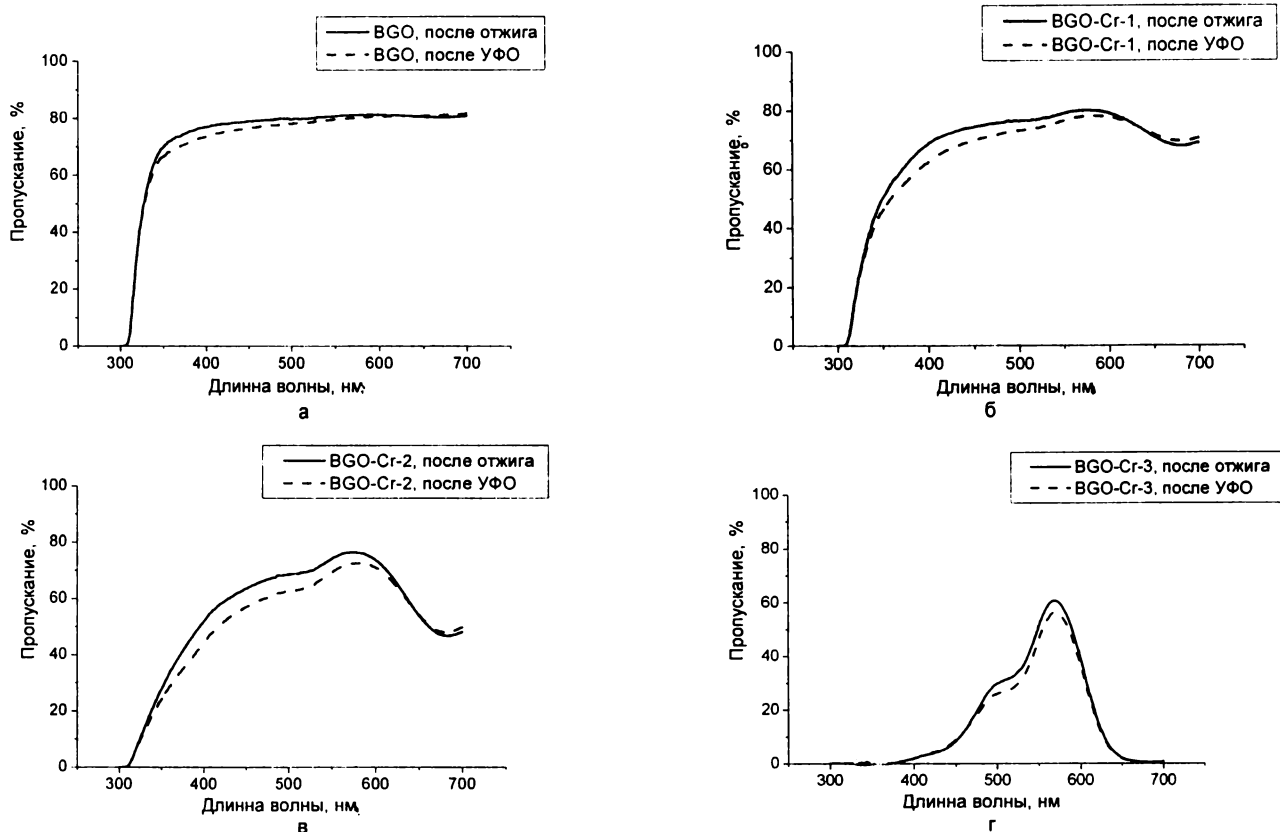


Рис.2. Спектры пропускания кристаллов ортогерманата висмута:
а – нелегированного (а) и с содержанием хрома, % мас.: б - $1,4 \cdot 10^{-5}$, в - $2,5 \cdot 10^{-5}$, г - $2,9 \cdot 10^{-4}$

Из тех же данных видно, что воздействие УФ облучения примерно одинаково как для чистых, так и для легированных хромом кристаллов (на 5-10 % снижается пропускание на 480 нм и на 10-20 % их световыход). Это наблюдение полностью согласуется с данными работы [4], где и чистые, и легированные хромом кристаллы после облучения дозой 18 Грэй снижают световыход примерно на 30 %. Таким образом, даже небольшая концентрация хрома в кристаллах BGO значительно снижает пропускание и световыход, но стойкость к УФ облучению остается такой же, как у нелегированных кристаллов.

Заключение

Разработана ААС-ЭТА методика определения хрома в кристаллах $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с пределом обнаружения $6 \cdot 10^{-7}\%$ мас. Для исследования влияния

легирующей примеси на спектральные и сцинтилляционные характеристики выращены кристаллы ортогерманата висмута, нелегированные и легированные хромом на уровне 10^{-4} - $10^{-5}\%$ мас. С использованием разработанной аналитической методики получено распределение примеси хрома по длине слитков. Проведено изучение спектральных и сцинтилляционных характеристик нелегированных и легированных кристаллов BGO. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что хром приводит к усилению поглощения в области излучения кристаллов ортогерманата висмута, что сильно снижает световыход. Результаты исследования позволили сделать вывод, что исходное сырье с содержанием хрома на уровне $1 \cdot 10^{-5}\%$ мас. и более не пригодно для выращивания сцинтилляционных кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ высокого качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Я.В. Экспортно-ориентированное производство сцинтилляционных элементов BGO / Я.В.Васильев, Г.Н.Кузнецов, Ю.Г.Стенин, В.Н.Шлегель // Материалы электронной техники. 2001. №3. С. 1-8.
2. Shim J.B. Radio-, photo- and thermo-luminescence characterization in Eu³⁺-doped Bi₄Ge₃O₁₂ single crystal for scintillator application / J.B.Shim, A.Yoshikawa, M.Nikl, A.Vedda, T.Fukuda // Optical Materials. 2003. V.24. P. 285-289.
3. Коржик М.В. Влияние примеси ионов иттербия на спектроскопические и сцинтилляционные характеристики монокристаллов Bi₄Ge₃O₁₂ / М.В.Коржик, А.П.Кудрявцева, С.В.Любецкий и др. // Журн. приклад. Спектр. 1992. Т. 57, № 3-4. С. 299-303.
4. Zhu R.Y. A study on radiation damage in doped BGO crystals / R.Y.Zhu, H.Stone, H.Newman, H.Zhou, C.F.He // Nucl. Instr. and Meth. 1991. V. A302. P. 69-75.
5. Юделевич И.Г. Послойное определение основного и примесного состава некоторых материалов электронной техники методом атомно-абсорбционной спектроскопии / И.Г.Юделевич, Н.И.Петрова, Л.М.Буянова, Н.Ф.Бейзель // Высокочист. вещества. 1992. № 5-6. С. 211- 215.
6. Shiue M.Y. Determination of tellurium in indium antimonide semiconductor material by electrothermal atomic absorption spectrometry / M.Y.Shiue, Y.C.Sun and M.H.Yang // The Analyst. 2001. V. 126, № 8. P. 1449-1452.
7. Burguera M. Determination of chromium in urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using different chemical modifiers / M.Burguera, J.L.Burguera, Y.Petit de Pena, C.Rondon, P.Carrero, E.Rodriguez // J. of Analyt. Atom. Spectrom. 1999. V. 14, № 9. P. 821-825.
8. Borba da Silva J.B. Fast determination of chromium in human serum by electrothermal atomic absorption spectrometry / J.B.Borba da Silva, C.GMagalhaes, B.R.Nunes // J. of Analyt. Atom. Spectrom. 2002. V. 17, № 10. P. 1335-1338.
9. Lammeiras J. Quantification of total chromium and hexavalent chromium in UHT milk by ETAAS / J.Lammeiras, E.MSoares, B.M.Lourdes and M.Ferreira // The Analyst. 1998. V. 123, № 10. P. 2091-2095.
10. Ahlgren M. Separation of picogram quantities of Cr (III) and Cr (VI) species in aqueous solutions and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry / M.Ahlgren, S.Latva, S.Peraniemi, J.Jokiniemi // J. of Analyt. Atom. Spectrom. 2002. V. 18, № 1. P. 84-86.
11. Canuto H.M. Antimony and chromium determination in brazilian sugar cane spirit cachaca by electrothermal atomic absorption spectrometry using matrix matching calibration and ruthenium as permanent modifier / H.M.Canuto, H.G.L.Siebold, G.M.B.Borba Silva // J. of Analyt. Atom. Spectrom. 2003. V. 18, № 11. P. 1404-1406.
12. Корда Т.М. Применение атомно-абсорбционного анализа для определения Ge и Bi в оксидах германия и висмута и отходах производства кристаллов ортогерманата висмута / Т.М.Корда, Н.Ф.Бейзель, Н.И.Петрова, И.И.Новоселов, С.В.Коренев // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66, № 9. С. 6-9.
13. Петрова Н.И. Атомно-абсорбционное определение Ge, Bi, Pt и Se в техническом оксиде германия / Н.И.Петрова, Т.М.Корда, С.В.Коренев, И.И.Новоселов // Аналитика и контроль. 2004. Т.8, № 2. С. 104-107.

* * * * *

DISTRIBUTION OF THE CHROME IMPURITY IN THE BISMUTH GERMANATE CRYSTALS AND ITS INFLUENCE ON SCINTILLATION CHARACTERISTICS

N.I.Petrova, N.V.Ivannikova, V.N.Shlegel, A.I.Saprykin

The technique for atomic-absorption determination of chrome in the bismuth germanate crystals with the detection limit $6 \cdot 10^{-7}\%$ mas. was developed. The chrome doped (10^{-4} - $10^{-5}\%$ mas.) grown crystals were analysed with using this technique. It was shown the correlation between spectral, scintillation characteristics of the bismuth germanate crystals and chrome concentration.