

УДК 543.422

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ 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](mailto: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 моно-кристаллов, легированных хромом на уровне  $10^{-4} \text{--} 10^{-5}$  % мас. Установлена зависимость спектрального пропускания моно-кристаллов 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 высокозэнергетического 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  $(1\text{--}2) \cdot 10^{-5}$  % 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  $10^{-3} \text{--} 10^{-5}$  % 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

Метод атомно-абсорбционной спектрометрии (AAC) с электротермической атомизацией (ЭТА) характеризуется низкими (до  $10^{-7}$  % мас.) пределами обнаружения и высокой воспроизводимостью ( $s_r = 0,05 \pm 0,10$ ) результатов анализа. Ранее этот метод мы применяли для анализа полупроводниковых пленок и монокристаллов на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  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 AAC-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 пиропокрытием [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  $\sim 1080$  °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  $\sim 800$  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 дистиллированной 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 AAC – 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 AAC-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 озоляния - 1000°C, температура атомизации - 2900°C, время сушки и озоляния - 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 ( $\leq 20 \text{ мг/мл}$ ) 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 AAC-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 10x10x40 мм с травлеными боковыми и полированными торцевыми поверхностями. При этом измеряли спект-

ры пропускания (спектрофотометр UV-2201, "Shimadzu") и индуцированного гамма квантами сцинтилляционного излучения (ФЭУ R1307 "Hamamatsu" с диаметром фотокатода 71 мм; источник гамма квантов  $^{137}\text{Cs}$ \*). 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

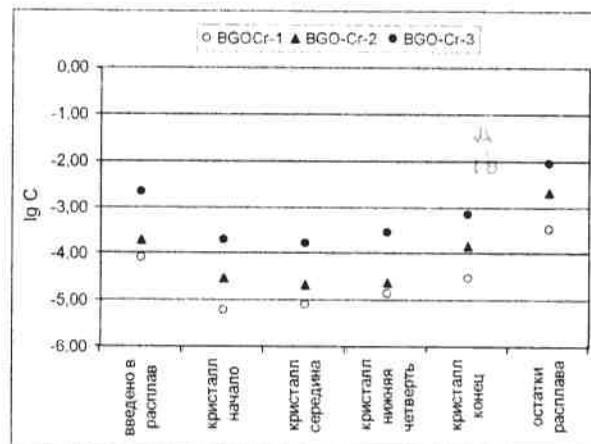


Рис.1. Распределение концентрации хрома в кристаллах и расплавах ортогерманата висмута, % мас.

Таблица 3

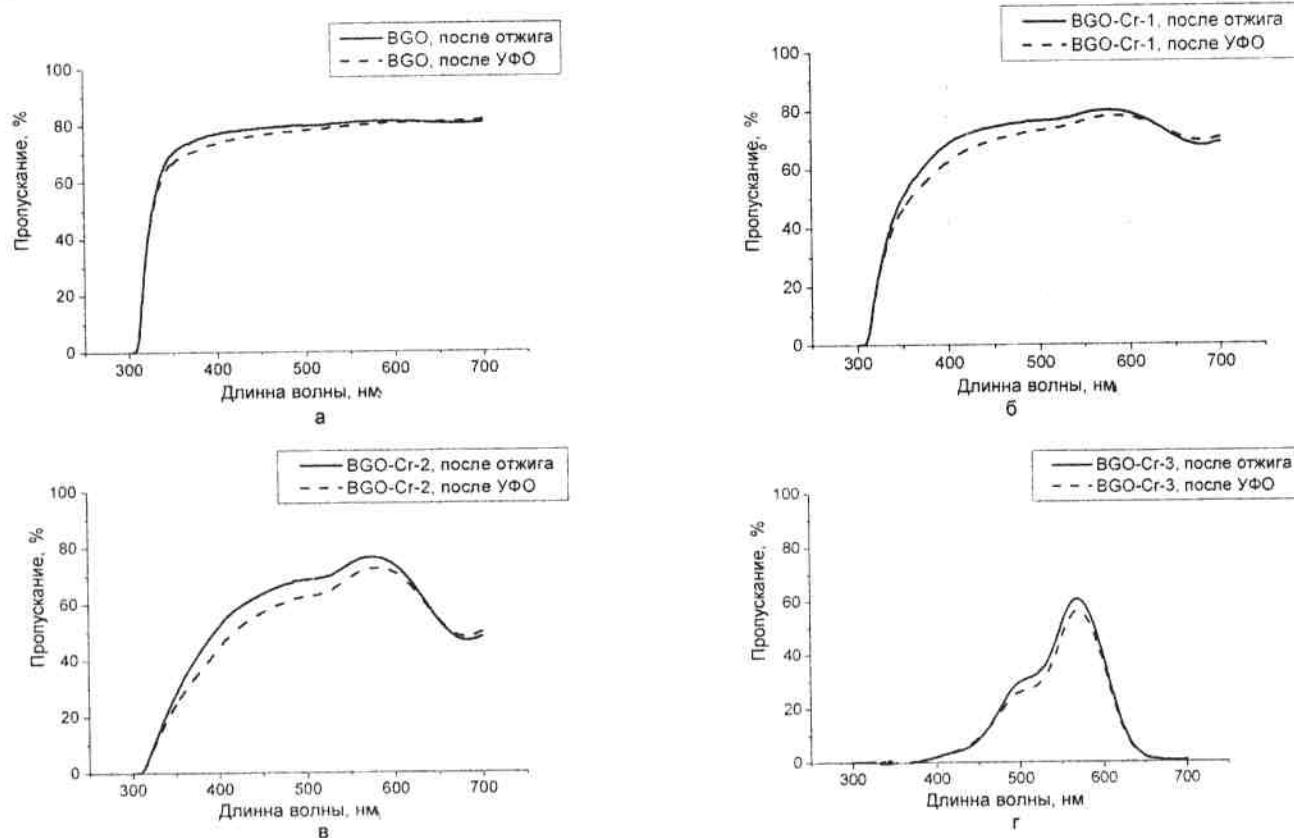
Шифр кристалла	Исходный расплав	Кристалл				Остатки расплава
		Начало	Середина	Нижняя четверть	Конец	
BGO-Cr-1	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
BGO-Cr-2	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$2,5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

хромсодержащих образцах приводят к реабсорбции сцинтиляционного излучения  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (480 нм), что уменьшает световой выход на 15 % для образцов с содержанием хрома  $C_{\text{Cr}} \sim 10^{-5}$  % мас. С увеличением концентрации хрома повышается интенсивность полос поглощения и световой выход кристаллов с содержанием  $\text{Cr} \sim 10^{-4}$  % мас. падает до 20 % от светового выхода 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 световыхход). Это наблюдение полностью согласуется с данными работы [4], где и чистые, и легированные хромом кристаллы после облучения дозой 18 Грэй снижают световойход примерно на 30 %. Таким образом, даже небольшая концентрация хрома в кристаллах BGO значительно снижает пропускание и световойход, но стойкость к УФ облучению остается такой же, как у нелегированных кристаллов.

### Заключение

Разработана ААС-ЭГА 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 сцинтиляционные 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 сцинтиляционных 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 световойход. Результаты исследования позволили сделать вывод, что исходное сырье с содержанием хрома на уровне  $1 \cdot 10^{-5}$  % мас. и более не пригодно для выращивания сцинтиляционных 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  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  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  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  / 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 спектрометрии / 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  $10^{-7}\%$  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.*