

ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ МОЛІБДЕНУ В МОНОКРИСТАЛАХ САПФІРА МЕТОДОМ АКТИВАЦІЇ НА МІКРОТРОНІ М-30

О.О. Парлаг, В.М. Головей, В.Т. Маслюк, П.П. Пуга,
Г.Д. Пуга*, Д.І. Блецкан*, О.Д. Блецкан**

Інститут електронної фізики НАН України, 88000, м. Ужгород,
вул. Університетська, 21, к. 405. e-mail: ier@ier.uzhgorod.ua

*Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул. Волошина, 54

**Науково-виробнича фірма "Технокристал", 88007, м. Ужгород, вул. Гранітна, 5-а

Розроблено методику визначення вмісту домішки матеріала ростового тигля (молібдена) у монокристаллах сапфіра за допомогою радіоактиваційного аналізу. Монокристали вирощували за методом Кіропулоса із тиглів з молібден-вольфрамового сплаву. Опромінення монокристалів проводили гальмівним випромінюванням та фотонейтронами на електронному прискорювачі мікротроні М-30 при максимальній енергії електронів 12 МеВ. Вміст молібдена у монокристаллах сапфіра визначали по аналітичній лінії ізотопу Tc-99m, який утворювався в результаті 100%-ної трансмутації Mo-99→Tc-99m

Вступ

Монокристали сапфіра ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) знайшли надзвичайно широке і різноманітне використання у сучасній техніці, причому в якості як конструкційного, так і функціонального матеріалів [1]. Відомо, що вони володіють сукупністю унікальних властивостей: високою оптичною прозорістю в ультрафіолетовій, видимій і інфрачервоній областях спектра, великою твердістю (поступаються лише алмазу), жаростійкістю (температура плавлення ~2323 К), стійкістю до дії агресивних середовищ, лазерного та радіаційного випромінювання, відмінними діелектричними властивостями і високою теплопровідністю [2]. Широке використання монокристалів сапфіра почалось у 70-і роки, коли для їх одержання стали застосовувати методи Чохральського, Степанова, горизонтальної направленої кристалізації, Кіропулоса та їх модифікації. Легування дозволяє значно розширити діапазон практичного застосування сапфіра, в той же час наявність надмірної кількості неконтрольованих домішок може істотно погіршити його робочі характеристики, зокрема, люмінесцентні. Одним з потенційних

джерел таких домішок можуть бути продукти часткової корозії матеріала контейнера, з якого проводиться вирощування монокристалів [2], тому актуальним завданням є розробка чутливих методик визначення їх вмісту.

Згідно [1, 2], найбільш важливим процесом з тих, що визначають умови утворення включень у монокристалах, є порушення складу розплава в результаті реакцій термічної дисоціації складаючих його сполук і взаємодії продуктів цих реакцій з матеріалом тигля, газовою атмосферою, кристалом. Зокрема, одним з наслідків термічної дисоціації оксидів у розплаві є підвищення його реакційної здатності по відношенню до матеріала контейнера. Так, стійкість контейнерних матеріалів, придатних для вирощування монокристалів сполук, що утворюються на розрізі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, зменшується у ряду Ir, W, Mo, Nb, Ta, Zr. Внаслідок високої вартості та дефіцитності іридію найбільше поширення серед контейнерних матеріалів для вирощування монокристалів сапфіра набули сплави молібдена та вольфрама. Слід врахувати, що хімічна стійкість контейнера сильно залежить від складу атмосфери у

ростовий установці. Самий молибден практично не взаємодіє з Al_2O_3 , але присутність вільного кисню в реакційній зоні (утвореного при термічній дисоціації Al_2O_3 [3,4]) призводить до окислення молибдену і переходу у розплав його оксидів, наприклад, MoO_2 . Крім того, наявність у розплаві, що містить Al_2O_3 , внаслідок термічної дисоціації іонів $[Al^+]$, $[AlO^{3+}]$, $[AlO^{4+}]$, які мають сильну відновлювальну здатність, сприяє відновленню MoO_2 і виділенню молибдена у вигляді твердої металічної фази, частки якої можуть захоплюватися кристалом в процесі вирощування [1, 2]. Згідно [5], у кристалічній структурі сапфіра двовалентні від'ємні іони кисню утворюють приблизно гексагональну найщільнішу упаковку, а тривалентні іони алюмінію заповнюють дві третини октаедричних пустот у катіонній підгратці. За правилом Гольшмідта, умовою ізоморфного заміщення іонів у кристалічній гратці є різниця їх радіусів не більше як на 15% [6]. Розмір іона Al^{3+} складає 0,057 нм, що близько до розміру іонів ряду елементів і сприяє утворенню на основі сапфіра значних областей твердих розчинів заміщення; завдяки наявності октаедричних пустот у підгратці алюмінію можуть утворюватися також тверді розчини впровадження.

В даній роботі представлені результати дослідження входження матеріала контейнера (молибдена) в монокристали сапфіра методом напівпровідникової γ -спектрометрії зразків, активованих на мікротроні М-30 гальмівними γ -квантами та фотонейтронами.

Експериментальна частина

Монокристали сапфіра вирощували за видозміненим методом Кіропулоса на установках „Омега” у вакуумі з тиглів діаметром 12 і висотою 30 см, вироблених із сплавів МВ-3ПМ або МВ-25М, в склад яких входило 70 ваг. % молибдену і 30 ваг.% вольфрама [7]. В якості вихідної шихти використовували уламки монокристалів сапфіра, одержаних за методом Вернейля, в котрих вміст молибдена не перевищував порогу знаходження. В ході процесу вирощування, який продовжувався

75-100 год., температура розплава складала ~ 2370 К, площа контакту розплава з стінками тигля змінювалась від ~ 1200 до 120 cm^2 . В монокристалічних зразках, на яких проводився аналіз на вміст молибдену, не спостерігалось наявності як твердої, так і газоподібної другої фази.

Для визначення вмісту Мо у досліджуваних зразках використовувався метод неструктивного активаційного аналізу. Дослідження проводилися відносним методом, тобто разом з аналізованим опромінювався еталонний зразок [8]. Опромінення зразків сапфіра та еталона (Мо металічний, 99.99 ваг. %) здійснювалося на електронному прискорювачі ІЕФ НАН України – мікротроні М-30 в стандартних геометричних умовах при максимальній енергії електронів 12 МеВ та середньому струмі ~ 6 мкА, які взаємодіяли з танталовою мішенню товщиною 4 мм, внаслідок чого утворювався потік гальмівних гамма-квантів та фотонейтронів.

Нами проведена оцінка оптимальних параметрів експериментальних досліджень (значення енергії прискорених електронів та часових режимів активації, витримки і вимірів) зразків, виходячи з ядерно-фізичних характеристик (табл.1) основних складових елементів (Al та O) матриці [9-12]. Визначення вмісту Мо проводилось за аналітичною лінією Тс-99m з енергією – 140.0 кеВ та періодом напіврозпаду $T(1/2) = 6.01$ годин, який утворювався в результаті 100 %-ної трансмутації $Mo-99 \Rightarrow Tc-99m$. Характеристики реакцій утворення Мо-99 наведено у табл.2.

Використання комбінації активації зразків по цим каналам реакцій (гальмівні гамма-кванти, фото-нейтрони) дозволяло істотно покращити статистику вимірів.

Вимірювання проводилися на гамма-спектрометричному комплексі SBS-40 з напівпровідниковим Ge(Li)-детектором, що має ефективний об'єм 100 cm^3 . Роздільна здатність спектрометра складала ~ 3 кеВ для лінії Со-60 1333 кеВ. Дрейф параметрів спектрометра по основних характеристиках (ефективність, співвідношення пік – комптон, роздільна здатність) не перевищував 1 % [13]. Основні характери-

Таблиця 1. Ядерно-фізичні характеристики реакцій основних складових елементів (Al та O) матриці сапфіра [9 - 12].

Активованний ізотоп	Вміст природних ізотопів (%)	Поріг реакції (MeV)	Переріз реакції (млб)	Реакція	Продукт реакції	Період напіврозпаду
O-16	99.759	15.67		(γ, n)	O-15	2.05 хв.
O-16	99.759	28.89		($n, 2n$)	O-15	2.05 хв.
O-16	99.759	8.5	10	(n, p)	N-16	7.14 с.
O-18	0.204	-	0.21	(n, γ)	O-19	26.9 с.
Al-27	100	13.29		(γ, n)	Al-26m	6.37 с.
Al-27	100	24.41		($\gamma, 2n$)	Al-25	7.24 с.
Al-27	100	-	210	(n, γ)	Al-28	2.24 хв.
Al-27	100	13.55	0.17	($n, 2n$)	Al-26m	6.37 с.
Al-27	100	1.87	87	(n, p)	Mg-27	9.46 хв.
Al-27	100	2.38	128	(n, α)	Na-24	15.00 год.

Таблиця 2. Характеристики ядерних реакцій утворення Mo-99 [9 - 12].

Активованний ізотоп	Вміст природних ізотопів (%)	Поріг реакції (MeV)	Переріз реакції (млб)	Реакція	Продукт реакції	Період напіврозпаду (год.)
Mo-100	9.62	8.6	253	(γ, n)	Mo-99	66.02
Mo-100	9.62		3790	($n, 2n$)	Mo-99	66.02
Mo-98	23.75	-	510	(n, γ)	Mo-99	66.02

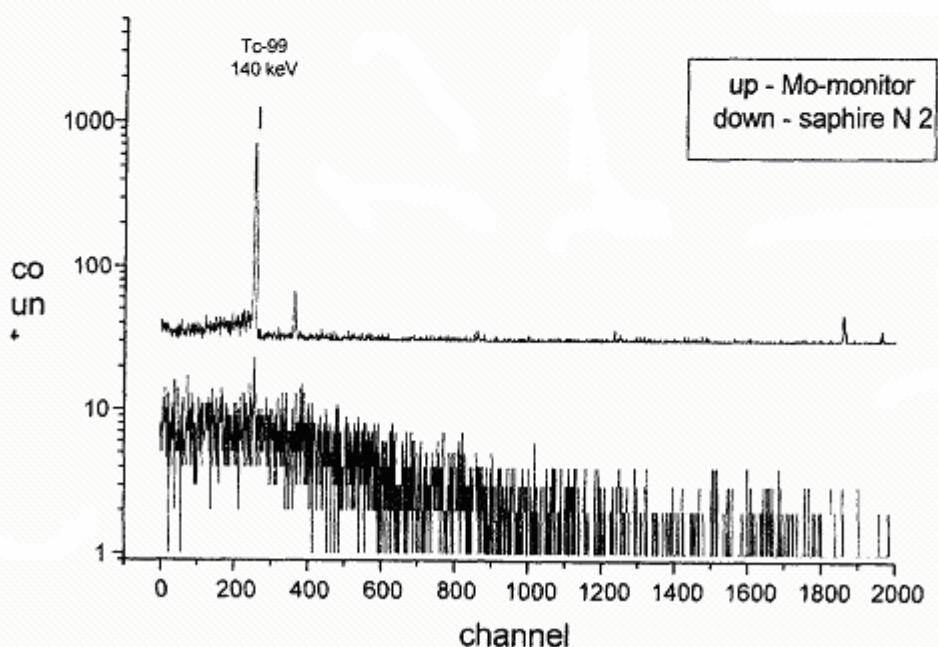


Рис. 1. Типовий гамма-спектр активованих зразків $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та еталона Mo.

стики отриманих експериментальних серій вимірювань приведені у табл.3. Типові спектри опромінених зразків сапфіра та еталону Mo представлені на рис. 1.

Аналіз експериментальних результатів

Вміст молібдену у досліджуваному зразку – основна величина, яка визначається в даному методі аналізу і залежить від активності Mo після збудження [14]:

$$M_x = (M_e q_x) / q_e, \quad (1)$$

де M_x , M_e та q_x , q_e – маси та активності зразка та еталона відповідно. Виходячи з цього, експериментально вимірювана величина – це швидкість лічби піків до повного поглинання $n(E_\gamma)$ з енергією E_γ (аналітичної лінії) активованих зразків:

$$n(E_\gamma) = q \varepsilon(E_\gamma) \beta(E_\gamma) \eta(E_\gamma), \quad (2)$$

де q – активність зразка (активаційний коефіцієнт), $\varepsilon(E_\gamma)$ – абсолютна ефективність спектрометра для енергії E_γ , $\beta(E_\gamma)$ – поправка на самопоглинання у зразку для даної енергії E_γ , $\eta(E_\gamma)$ – абсолютний квантовий вихід гамма-лінії з енергією E_γ .

Тоді для ланцюжка: Mo-99 → Tc-99 для генетично пов'язаних ізобар виходячи з активаційних рівнянь та [14]:

$$n_1(T,t) = X_1 (1 - e^{-\lambda_1 T}) e^{-\lambda_1 t}, \quad (3)$$

$$n_2(T,t) = A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t}, \quad (4)$$

де

$$A_1 = X_1 \lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1) (1 - e^{-\lambda_1 T}), \quad (5)$$

$$A_2 = [X_2 - X_1 (\lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1))] (1 - e^{-\lambda_1 T}), \quad (6)$$

$$X_j = q \varepsilon(E_\gamma) \beta(E_\gamma) \eta(E_\gamma), \quad (7)$$

а T , t – часи опромінення і витримки відповідно. В результаті отримується співвідношення для $n(E_\gamma)$ у часовому інтервалі $[t_i, t_i + \tau_i]$ для серії незалежних i -вимірювань:

$$n(t_i, \tau_i) = (1 / \tau_{i0}) \sum_{j=1}^2 \{A_j e^{-\lambda_j t_i} \times (\tau_{i1} / \tau_i) [(1 - e^{-\lambda_j \tau_i}) / \lambda_j]\}, \quad (8)$$

де: λ_j – стала розпаду для Mo-99 ($j = 1$) і Tc-99 ($j = 2$) відповідно; τ_i , τ_{i1} – реальний та "живий" час i -вимірювання.

Виходячи з сукупності експериментально вимірюваних значень n_e активованих зразків при різному часі охолодження і мінімізуючи методом найменших квадратів вираз:

$$S = \sum_i \left\{ \sum_{j=1}^2 A_j e^{-\lambda_j t_i} [(1 - e^{-\lambda_j \tau_i}) / \lambda_j t_i] - n_e(t_i, \tau_i) \right\}^2 [\sigma^2(t_i, \tau_i)]^{-1} \quad (9)$$

отримуємо значення X_j , які були використані в подальшому для розрахунків вмісту молібдену у зразках. Експериментальні дані та результати розрахунків залежності активності зразків сапфіра та еталона від часу охолодження приведені на рис. 2.

Оскільки наявні зразки істотно відрізнялися за своєю формою і геометричними розмірами, ми експериментально визначали поправочний коефіцієнт на самопоглинання гамма-квантів з енергією E_γ , який задавався співвідношенням [15]:

$$\beta(E_\gamma) = [1 - (I / I_0)] / \ln(I / I_0), \quad (10)$$

де I і I_0 – активності від моніторного джерела з енергією $E_\gamma = 140$ кеВ, виміряні з поглиначем та без відповідно. В якості джерела випромінювання використовували високоактивований зразок молібдену. Експериментально отримані коефіцієнти приведені у табл. 3. Нами враховувалася поправка залежності ефективності спектрометра від геометричних розмірів зразків згідно [16, 17]. Похибка визначення $\beta(E_\gamma)$ залежить від статистичної похибки визначення активності, яка в даній серії вимірів не перевищувала 1 %.

Статистична похибка окремої серії вимірів обумовлена похибкою визначення активності, яка в кожному конкретному випадку залежала від точності вимірювання $n(E_\gamma)$, часових інтервалів та значень ядерно-фізичних констант Mo-99 і Tc-99м ($\eta(E_\gamma)$, λ_j), що використовували для розрахунку q . Похибками внаслідок неоднорідності потоку прискорених частинок, індуючих ядерні реакції, та наявності побічних ядерних реакцій для ізотопу, який

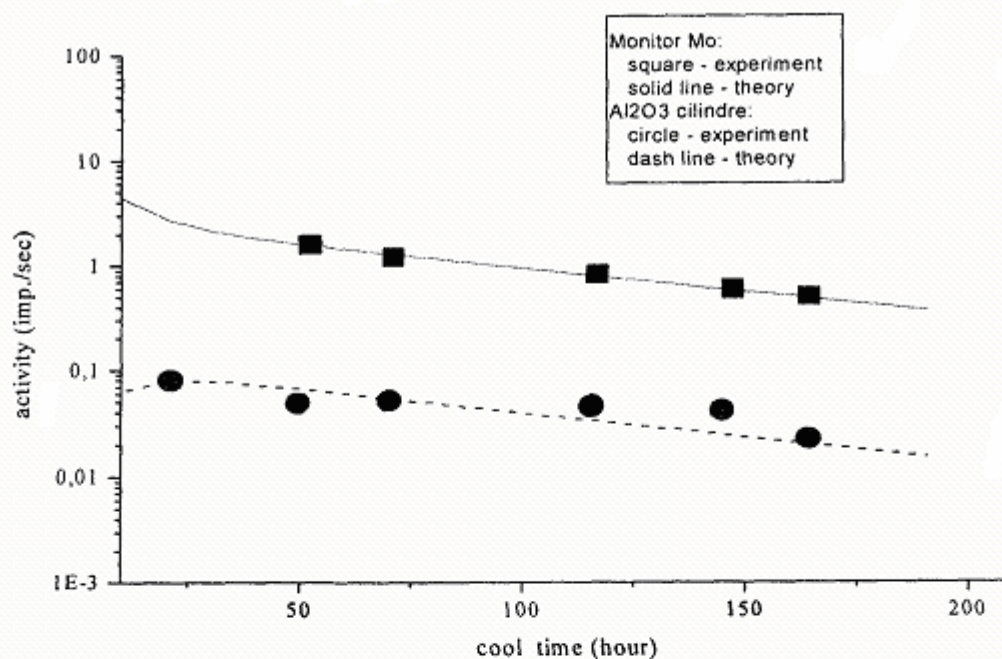


Рис. 2. Залежність активності зразків α -Al₂O₃ та еталона Мо від часу охолодження.

Таблиця 3. Характеристики зразків, експериментальних серій та одержаних результатів.

Зразок	Сапфір №1	Сапфір №2	Молібден (еталон)
Форма Розміри (мм)	Паралелепіпед 54.5 x 24.0 x 24.0	Циліндр Діаметр – 54.0 Висота – 36.0	Пластина 2.0 x 2.0 x 1.0
Вага (г)	127.8	317.6	0.6181
Параметри активації	$E_{\gamma, \max} = 12.0 \text{ MeV}$ $i = 6 \mu\text{A}$	$E_{\gamma, \max} = 12.0 \text{ MeV}$ $i = 6 \mu\text{A}$	$E_{\gamma, \max} = 12.0 \text{ MeV}$ $i = 6 \mu\text{A}$
Час активації (год.)	3.17	3.17	3.17
Час охолодження (год.)	0.1 – 92.82	0.03 – 164.02	0.20 – 164.13
Час виміру (год.)	0.17 – 1.00	0.17 – 1.00	0.08 – 0.50
Кількість серій вимірів	5	6	7
Активаційний коефіцієнт	2.077	3.025	3174.0
Поправка на самопоглинання	0.3437	0.2411	1.0000
Вміст молібдена у зразку, (г)	11.78×10^{-4}	24.54×10^{-4}	0.6181
Вміст молібдена у зразку, (г/г)	9.218×10^{-6}	7.727×10^{-6}	~1.000

визначається, можна знехтувати внаслідок специфіки проведення експерименту. Результати дослідження вмісту молібдену в зразках сапфіра наведені в табл. 3. Сумарна похибка кожного окремого визначення не перевищувала ~10 %.

Висновки

Розроблено методику неструктивного активаційного аналізу вмісту молібдену у

сапфірі з використанням реакції трансмутації $Mo-99 \rightarrow Tc-99m$, за допомогою якої можливе визначення концентрації молібдену з точністю до 10^{-8} ваг. % на зразках довільної форми, що вигідно відрізняє її від інших аналітичних методів. Визначенню молібдену не заважає наявність у монокристалах $\alpha-Al_2O_3$ значних кількостей інших спеціально введених домішок, зокрема хрому.

1. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. – М.: МИСИС. 2000. 432 с.
2. Добровинская Е.Р., Литвинов Л.А., Пищик В.В. Монокристаллы корунда. – Київ: Наукова думка. 1994. 256 с.
3. Дешман С. Научные основы вакуумной техники. – М.: Мир. 1964. 715 с.
4. Леонидова М.Н., Шварцман Л.А., Шульц Л.А. Физико-химические основы взаимодействия металлов с контролируемыми атмосферами. – М.: Металлургия. 1980. 263 с.
5. Шаскольская М.П. Кристаллография. – М.: Высшая школа. 1976. 391 с.
6. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.М. Современная кристаллография. – М.: Наука. 1979. Т. 2. 359 с.
7. Блецкан Д.І., Блецкан О.Д., Лук'ячук О.Р. та інш. Промислове вирощування монокристалів сапфіру видозміненим методом Кіропулоса. – Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2000. № 6. С. 221-229.
8. Бурмистенко Ю.В. Фото-ядерный анализ состава вещества. – М.: Энергоатомиздат. 1986. 200 с.
9. IAEA Photonuclear Data Library. – IAEA. Vienna. 2000.
<http://www-nds.iaea.org/photo-nuclear/>.
10. Давыдов М.Г., Магера В.Г., Мантоптин В.А. и др. Систематизация ядерно-физических констант для гамма-активационного анализа. – № 1478-75 Деп. Ростов-на-Дону: Ростовский-на-Дону госуниверситет. 1975. 133 с.
11. Radna Z., Kreisinger F. Tables of nuclear constants for gamma activation analysis. – Information Bulletin Mineral Raw Materials. Czechoslovakia. 1981. P. 1-50.
12. Tables of Nuclear Data. – Nuclear Data Center. Japan Atomic Energy Research Institute. 1999.
<http://wwwndc.tokaj.jaeri.go.jp/NuCl/>.
13. Парлаг О.О., Стець М.В., Маслюк В.Т. та інш. Про спектральний склад природної гамма-активності. – Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика. 1999. № 8. С. 129-123.
14. Заика Н.И., Кибкало Ю.В., Лендел А.И. и др. О возможности и точности измерения характеристик продуктов деления ядер методом полупроводниковой гамма-спектрометрии. – В сб.: Вопросы точности в ядерной спектроскопии. Вильнюс. 1990. С. 143-148.
15. Daroczy S., Raics P. Measurement of the yield of short-lived fission products by the direct Ge(Li) method. – In: Laboratory manual. IAEA Training Course. Debrecen. 1982. P. 1-28.
16. Шелото В.А. Рабочая формула длячисления геометрического факторапрямоугольного радионуклидного источника. – Тезисы докладов 3-его Все-союзного совещания "Метрология ионизирующих излучений." Ленинград. 1990. С. 49-50.
17. Vidmar T. Programme for calculation of peak efficiency calibration curves for homo-geneous cylindrical samples. – Volume 1.0. Ljubljana. 1999. 23 p.

Робота виконана при підтримці УНТЦ, проект № 2172.

DETERMINATION OF THE MOLYBDENUM TRACE AMOUNTS IN SAPPHIRE SINGLE CRYSTALS BY ACTIVATION METHOD USING AN M-30 MICROTRON

**Parlag O.O., Holovey V.M., Maslyuk V.T., Puga P.P.,
Puga G.D.*, Bleckan D.M.*, Bleckan O.D.****

Institute of Electron Physics National Academy of Science of Ukraine,
Universitetska str., 21, 88000, Uzhgorod, Ukraine. e-mail: iep@iep.uzhgorod.ua

*Uzhgorod National University, Pidgirna str., 46, 88000, Uzhgorod, Ukraine

**Scientific-production firm "Technocrystal", Granitna Str., 5-a, 88007,
Uzhhorod, Ukraine

The method of determination of the growth container material (molybdenum) content in the sapphire single crystals by radioactivation analysis has been developed. The single crystals were grown by the Ciroloupoulos technique from the molybdenum-tungsten alloy crucible and irradiated by the Bremsstrahlung and photo-neutrons using the M-30 electron accelerator at the 12 MeV electron energy. The molybdenum content in the sapphire single crystals was determined by the Tc-99m isotope analytical line resulted from the 100% transmutation Mo-99→Tc-99m.