



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

И. И. № 92 № 43
для служебного пользования экз. 1 000000

№ SU (11) 1603844 A1

(51)5 с 30 в 15/00, 11/02, 29/32

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4605074/23-26

(22) 14.11.88

(72) С.Ф.Бурачас, Е.Н.Пирогов,
В.Г.Бондарь, Е.К.Салийчук, Ю.В.Горш-
ний, В.И.Кривошеин и Н.Н.Федорова

(53) 621.315.592 (028.8)

(56) Отчет по НИР. Исследование
процесса формирования примесных фаз
при синтезе германоэвлинита. № гос.
рег. 01825051788, Красноярск, 1984,
с. 42-44.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ
ГЕРМАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ
ЭВЛИТИНА

(57) Изобретение относится к способу
получения монокристаллов германата
висмута со структурой эвлинита и поз-
воляет сократить длительность процес-

са и уменьшить загрязнение расплава
и кристаллов и коррозию тигля. Исход-
ные оксиды германия и висмута прока-
ливают при $965 \pm 15^\circ\text{C}$ и $440 \pm 10^\circ\text{C}$ соот-
ветственно в течение 5-6 ч, после
чего смешивают в тигле и нагревают
со скоростью 100-150 град/мин до
 $940 \pm 10^\circ\text{C}$, а затем со скоростью 15 -
20 град/мин до $1175 \pm 25^\circ\text{C}$. Догружают
тигель через воронку оставшимися
оксидами, охлаждают расплав до $1125 \pm$
 25°C в течение 10-30 мин и выдержи-
вают 2-3 ч. Затем выращивают моно-
кристалл вытягиванием на заправку.
Получают кристаллы диаметром 55 мм,
длиной 200 мм с содержанием примеси
платины не более 10^{-4} мас.%. 1 ил.,
1 табл.

Изобретение относится к техноло-
гии получения монокристаллов герма-
ната висмута со структурой эвлинита
и может быть использовано для про-
мышленного производства сцинтилля-
ционных монокристаллов, находящихся
все более широкое применение в ядер-
ной физике, медицине, геологоразвед-
ке и других областях науки и техники.

К расплавам, используемым для полу-
чения монокристаллов германата вис-
мута со структурой эвлинита
 $\text{BiGe}_3\text{O}_{12}$ (BGD), с одной стороны предъ-
являются высокие требования по чис-
тоте, однофазности, с другой стороны,
процесс получения расплава должен
быть сравнительно простым, быстрым,
не приводить к коррозии дорогостоя-
щего платинового тигля и при этом
40-90

обеспечивать высокое качество моно-
кристаллов.

Целью изобретения является сокра-
щение длительности процесса и умень-
шение загрязнения расплава и кристал-
лов и коррозии тигля.

На чертеже приведена схема уст-
ройства (кристаллизационный узел),
используемого для реализации предла-
гаемого способа.

Пр и м е р. На керамическую под-
ставку 1 устанавливают платиновый
тигель 2 со смесью оксидов висмута
и германия, помещаемый в индуктор 3.
Пассивные тепловые экраны из керами-
ки 4 со сметровым окном 5, а также
активный экран из платины 6 с плати-
новыми крышками 7 располагают над
тиглем 2. С их помощью создают необ-

№ SU (11) 1603844 A1

ходимые тепловые условия для роста кристалла; сверху имеется крышка 8 из керамики, через отверстие которой устанавливается кварцевая воронка 9 для досыпки сырья при наплавлении, и вводится затравкодержатель с затравкой 10 при выращивании кристалла.

Взвешивают исходные оксиды в стехиометрическом соотношении, прокаливают в течение 5 ч при температурах: оксид висмута Bi_2O_3 - 440°C , оксид германия - 965°C . Смешивают прокаленные исходные оксиды во вращающемся барабане в течение 3 ч в количестве, необходимом для полной загрузки тигля: оксид висмута Bi_2O_3 3145,8 г, оксид германия GeO_2 1054,2 г для получения требуемого соотношения, соответствующего формуле $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (масса загрузки смеси на одно выращивание для тигля диаметром 100 мм и высотой 100 мм составляет 4200 г).

Собирают нижнюю часть кристаллизационного узла в соответствии с чертежом, засыпают в тигель 2 и уплотняют полученную однородную смесь - первичная загрузка. Затем устанавливают верхнюю часть кристаллизационного узла, включают ростовую установку ("Кристалл-607") и нагревают смесь оксидов со скоростью 100 град/мин до 940°C , далее со скоростью 15 град/мин до 1175°C (температуру контролируют по показаниям термопары типа ТПП). Агрегатное состояние смеси в процессе повышения температуры наблюдается через смотровое окно 5 и при получении расплава в тигле производится догрузка оставшейся части смеси через кварцевую воронку 9. Затем расплав охлаждают до 1125°C в течение 10-30 мин, выдерживают при этой температуре 1 ч, вместо кварцевой воронки 9 помещают затравкодержатель с затравкой 10. После выдержки расплава понижают температуру расплава до температуры затравления, опускают затравку в расплав и проводят выращивание монокристалла.

Монокристаллы германата висмута, выращенные из расплава, приготовленного в соответствии с предлагаемым способом, имели диаметр до 55 мм и длину 180-200 мм.

В таблице представлены другие примеры осуществления способа и результаты испытаний.

Как следует из таблицы, монокристаллы германата висмута, выращенные из расплава, полученного описанным способом, имели световой выход $S = 15-17\%$ относительно $\text{NaI}(\text{Te})$ и энергетическое разрешение $R = 13,7-14,7\%$.

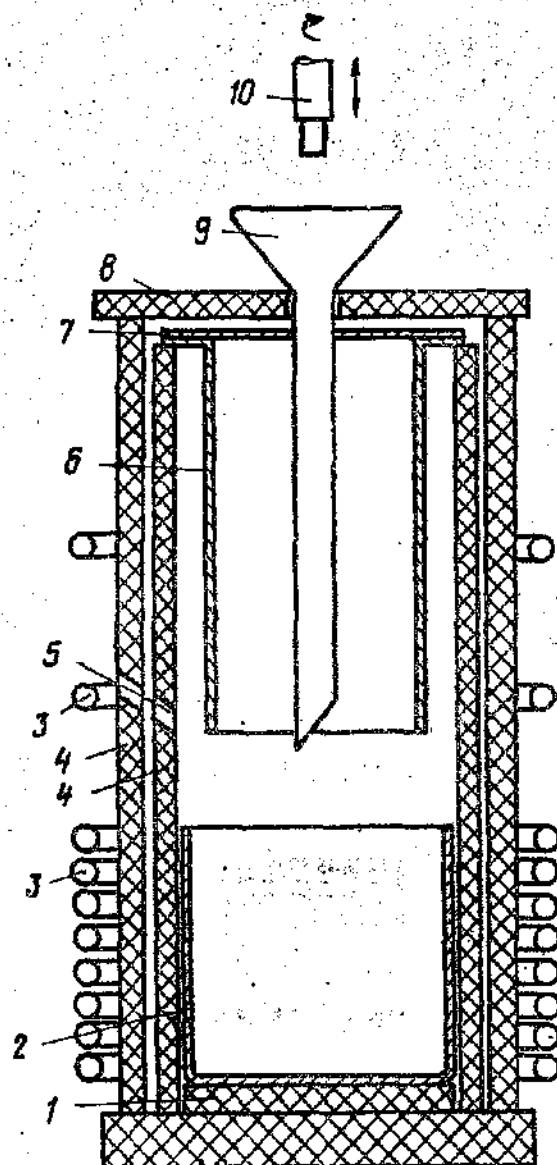
Рентгеновский фазовый анализ показал отсутствие посторонних фаз в монокристалле германата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

По результатам химического анализа содержание платины в расплаве и кристалле не превышает 10^{-4} мас.%. Заметной коррозии тигля не наблюдается. Длительность технологического цикла составила 19,5-21 ч.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения монокристаллов германата висмута со структурой эвлинитина, включающий нагрев и выдержку исходных оксидов германия и висмута, их смешение, загрузку в платиновый тигель, нагрев, гомогенизирующую выдержку в течение 2-3 ч, дозагрузку оксидов и выращивание монокристаллов вытягиванием на затравку, отличающийся тем, что, с целью сокращения длительности процесса и уменьшения загрязнения расплава и кристаллов и коррозии тигля, нагрев оксида германия ведут до $965 \pm 15^\circ\text{C}$, а оксида висмута - до $440 \pm 10^\circ\text{C}$, выдержку проводят 5-6 ч, смесь нагревают со скоростью 100-150 град/мин до $940 \pm 10^\circ\text{C}$, а затем со скоростью 15-20 град/мин до $1175 \pm 25^\circ\text{C}$, дозагрузку проводят перед выдержкой, после чего охлаждают расплав до $1125 \pm 25^\circ\text{C}$ в течение 10-30 мин.

Опыт	Длительность прокаливания		Температура прокаливания		Скорость нагрева V_1 , град/мин	Температура изм. скорости нагрева, T_1 , °C	Скорость нагрева V_2 , град/мин	Максимальная температура расплавления, T_2 , °C	Температура выд. распл., T_3 , °C	Длительность выд. расплава, t , ч	Световой выход S , % от NaI(Te)	Энерг. разреш. R , %	Содержание Pt, мас. %	Примечание
	Bi_2O_3 , t_0 , ч	GeO_2 , t_0 , ч	Bi_2O_3 , T_2 , °C	GeO_2 , T_2 , °C										
1	3	3	300	300	10	1020	10	1100	1100	1	8,3	20,0	$6 \cdot 10^{-2}$	по прототипу
2	4	4	300	300	12	1020	12	1080	1080	3	9,3	18,4	$4 \cdot 10^{-2}$	
3	5	6	430	980	120	930	13	1200	1150	1,5	15,8	14,5	$1,2 \cdot 10^{-4}$	
4	6	6	440	965	130	940	20	1175	1125	2	17,0	13,7	$1 \cdot 10^{-4}$	
5	5	5	450	950	140	950	18	1150	1115	3	15,9	14,1	$1 \cdot 10^{-4}$	за пределами оптимального режима
6	6	5	445	970	150	945	17	1180	1120	2,5	16,1	14,0	$1 \cdot 10^{-4}$	
7	5	6	435	960	145	940	18	1175	1125	2	16,0	14,2	$1 \cdot 10^{-4}$	
8	6	6	445	960	140	945	19	1170	1130	1	16,5	13,9	$1 \cdot 10^{-4}$	
9	8	8	470	1000	150	940	30	1210	1170	5	7,2	25	$1 \cdot 10^{-4}$	
10	4	4	400	920	65	920	10	1130	1080	0,25	9,4	18,1	$3 \cdot 10^{-3}$	



Составитель Н. Пономарева

Редактор Е. Зубиетова

Техред М. Дидык

Корректор С. Черни

Заказ 3674/ДСП

Тираж 213

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101