



УКРАЇНА

(19) UA (11) 13972 (13) C1(51) C 30 B 15/00, 29/32ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ШИХТИ ГЕРМАНОВЕВЛИТИНУ

1

(21) 94051448

(22) 04.05.93

(24) 25.04.97

(46) 25.04.97. Бюл. № 2

(56) Исследование процесса формирования примесных фаз при синтезе германозвлитина. Научно-технический отчет № гос.рег. 1860057136. Красноярск, Красноярский гос-университет, 1985.

(72) Бурачас Станіслав Феліксович, Дідаш Інеса Микитівна, Кривошеїн Вадим Іванович, Рижиков Володимир Діомидович, Долгих Тамара Миколаївна, Бондар Валерій Григорович, Пирогов Євген Миколайович, Ткаченко Валентин Федорович

(73) Науково-технологічний центр радіаційного приладобудування науково-техно-

2

логічного концерну "Інститут монокристалів" (UA)

(57) 1. Способ синтеза шихты германозвлитина, предусматривающий обезвоживание исходных оксидов германия и висмута, сухое смешивание их в стехиометрическом соотношении, гомогенизацию, нагрев и двухстадийное твердофазное взаимодействие, отличающийся тем, что стадии твердофазного взаимодействия осуществляют непрерывно: при температуре 730–810°C в течение 3–7 ч до получения фазы силленита и при 870–910°C в течение 12–24 ч до образования фазы германозвлитина.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что нагрев реакционной смеси ведут со скоростью 100–250 град/ч.

Изобретение относится к технологии получения германозвлитина и может быть использовано при промышленном производстве кристаллов для сцинтилляционных β -детекторов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, имеющих широкое применение в физике высоких энергий, ядерной физике, технической томографии и других областях науки и техники.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является способ получения шихты германата висмута из исходных оксидов по керамической технологии [1]. Получение шихты $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ проводят в платиновом тигле из оксидов Bi_2O_3 и GeO_2 , взятых в соотношении 2:3. Исходный оксид Bi_2O_3 марки "осч" и оксид германия (IV) полупроводниковой чистоты подвергали предварительному обезвоживанию при температурах 600 и 950°C соответственно,

затем оксиды смешивали в стехиометрическом соотношении, гомогенизировали и осуществляли твердофазный синтез. Синтез проводили в плановом рабочем тигле при температуре $1022 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Затем тигель охлаждали до комнатной температуры, проводили догрузку ~ 1 кг стехиометрической смеси $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2$ и повторно нагревали до температуры 1022°C и выдерживали при этой температуре 2 ч. После проведения твердофазного синтеза тигель со спеком помещали в ростовую установку и проводили выращивание по методу Чохральского.

Недостатком этого способа является то, что кроме основной фазы германозвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в продукте имеются такие примесные фазы, как $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$, Bi_2GeO_5 . Примеси $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и метастабильной фазы $\text{Bi}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$

(19) UA (11) 13972 (13) C1

образуются при температуре близкой к 1000°C и более.

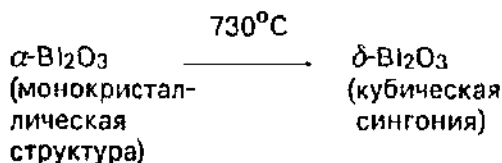
Кроме того, при проведении синтеза при высокой температуре (> 1000°C) имеет место взаимодействие расплавленного оксида висмута с платиной (материалом контейнера). Следствием этого является во-первых, ухудшение сцинтилляционных параметров кристаллов, выращенных из этой шихты, во-вторых, безвозвратные потери платины и высокие энергетические затраты при проведении процесса.

К недостаткам этого способа следует отнести и то, что в указанных условиях образуется очень твердый спек, который практически невозможно выгрузить из рабочего тигля, а измельчение полученного спека приводит к дополнительному загрязнению шихты. Отрицательной особенностью способа является также необходимость дополнительной догрузки стехиометрической смеси оксидов, обусловленная ограниченным объемом рабочего тигля и приводящая к увеличению энергетических затрат и твердоемкости при осуществлении процесса.

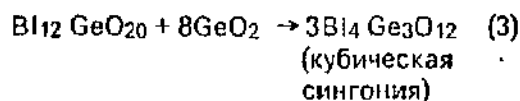
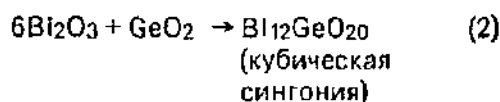
В основу изобретения поставлена задача разработать синтез шихты германозвлитина в котором за счет видоизменения режима и последовательности проведения стадии твердофазного взаимодействия исходных оксидов обеспечивалось бы предотвращение загрязнения шихты, сокращались бы трудоемкость и энергоемкость процесса.

Решение задачи достигается тем, что в способе получения шихты германозвлитина, включающей обезвоживание оксидов германия и висмута, сухое смешивание их в стехиометрическом соотношении, гомогенизацию, нагрев и двухстадийное твердофазное взаимодействие, согласно изобретению твердофазное взаимодействие проводят в две последовательные стадии непрерывно: сначала смесь оксидов подвергают термообработке при температуре 730–810°C в течение 3–7 ч до получения фазы силленита $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, а затем при температуре 870–910°C в течение 12–24 ч до образования монофазы германозвлитина $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Реакционную смесь нагревают со скоростью 100–250 град/ч. Первой стадией является изотермический обжиг стехиометрической смеси оксидов при температуре 730–810°C в течение 3–7 ч, затем температуру повышают до 870–910°C и проводят изотермическое выдерживание в течение 12–24 ч. При изотермической выдержке исходных оксидов висмута и германия в диапазоне температур 730–810°C в течение 3–7 ч имеет место следующее взаимодействие



Образовавшийся в результате полиморфного перехода оксид висмута $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (кубический) обладает максимальной реакционной способностью в момент выделения, что позволяет согласно эффекту Хэвдалла сдвинуть реакцию взаимодействия оксидов висмута и германия в низкотемпературную область. В результате этого явления в системе идут реакции



На данном этапе в диапазоне температур 730–810°C реализуется в основном реакция (2). При этом чрезвычайно реакционноспособный Bi_2O_3 связывается в соединение $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, благодаря чему исключается взаимодействие оксида висмута с платиной.

Образовавшийся в результате полиморфного перехода высокотемпературный $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (кубическая сингония) вступает во взаимодействие с гексагональной модификацией GeO_2 (кварц) с образованием $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (кубической сингонии).

Таким образом, при определении оптимальной температуры 1-ой стадии синтеза принималось во внимание повышение реакционной способности твердых тел во время или в результате кристаллографических превращений (эффект Хэвдалла). Оптимальная температура 2-ой стадии синтеза германата висмута, равная 870–910°C выбиралась с учетом того, что этот процесс лимитируется диффузией оксида висмута к центру зерна оксида германия [4].

Экспериментально, в соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ в качестве оптимальной температуры 2-ой стадии твердофазного синтеза определена температура появления жидкой эвтектики $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12} + \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, равная 880°C. Эта температура является достаточной для интенсивного массопереноса, так как процесс имеет диффузионную природу.

Важным фактором для интенсификации твердофазного взаимодействия является оптимальная скорость нагревания исходной смеси оксидов. Резкое увеличение скорости нагревания приводит к возрастанию дефектности структуры исходных оксидов. Дефекты структуры фиксируются методом РФА в виде дополнительных рефлексов. С увеличением дефектности структуры оксидов, уменьшается их диффузионная вязкость, отмечается ускорение спекания и рекристаллизации. В результате этого увеличение скорости нагрева при твердофазном синтезе $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ приводит к образованию промежуточных примесных фаз типа $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и Bi_2GeO_5 , расположенных хаотично в виде локальных включений. Подбор оптимальной скорости нагрева исходной смеси проводили эмпирическим путем с применением метода РФА.

Проведение процесса получения германоэвлинита в два этапа со связыванием Bi_2O_3 на 1-ом этапе в соединение $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ обусловлено необходимостью предотвращения испарения расплавленного оксида висмута и взаимодействия его с платиной. Уменьшение температуры проведения 1-го этапа менее 730°C недопустимо из-за неполноты реакции (1) и присутствия в системе свободного оксида висмута. Превышение верхнего предела температуры 1-го этапа 810°C нецелесообразно из-за увеличения энергетических затрат при проведении процесса. Время изотермической выдержки 1-го этапа менее 3 часов недостаточно для полного перевода оксида висмута в соединение $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

Увеличение времени отжига более 7 часов нецелесообразно, так как это приведет к увеличению энергетических затрат при получении германоэвлинита. Нижний температурный предел 2-го этапа 870°C является достаточным для нарастания фазы германоэвлинита. Верхний температурный предел 910°C обусловлен тем, что превышение этой температуры приводит к появлению в системе таких посторонних фаз как $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и Bi_2GeO_5 . Время изотермического отжига 2-го этапа менее 12 часов недостаточно для полной реализации реакции (2). Увеличение времени твердофазного взаимодействия более 24 ч нецелесообразно из-за увеличения энергетических и материальных затрат процесса, приводящих в целом, к увеличению себестоимости выращенных кристаллов, без повышения качества.

Уменьшение скорости нагрева реакционной смеси менее $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ нецелесообразно из-за неоправданного увеличения продолжительности процесса и, следова-

тельно, его себестоимости. Увеличение скорости нагрева более $250^\circ\text{C}/\text{ч}$ недопустимо из-за резкого повышения дефектности структуры исходных оксидов и появления в результате этого таких посторонних фаз, как $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и Bi_2GeO_5 .

Таким образом, совокупность всех перечисленных признаков в предлагаемом способе обеспечивает полное протекание твердофазного взаимодействия исходных оксидов Bi_2O_3 и GeO_2 с образованием монофазы германоэвлинита $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Все перечисленные признаки являются новыми и существенными, так как только таким образом, как описано выше, обеспечивается получение монофазы германоэвлинита, уменьшение безвозвратных потерь платины и загрязнение шихты $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ платиной, а так же сокращение энергетических и материальных затрат при проведении процесса получения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Предлагаемый способ получения монофазы германоэвлинита испытан в лабораторных условиях. Ниже способ иллюстрируется примерами.

Пример 1. Оксид висмута и диоксид германия обезвоживали при температурах 600°C и 950°C соответственно в течение 5 часов. Из подготовленных таким образом оксидов брали навески оксида висмута 4488,3 и диоксида германия – 1511,70. Исходные оксиды тщательно перемешивали в барабанах со стержнями из оргстекла, затем перегружали в платиновые контейнеры и подвергали твердофазному взаимодействию при температуре 790°C в течение 5 ч. Скорость нагрева составляла $200^\circ/\text{ч}$. После изотермической выдержки при температуре 790°C , температуру в печи со скоростью $200^\circ/\text{ч}$ повышали до 900°C и выдерживали изотермически в течение 16 ч. Получали спек белого цвета массой 6 кг, легко выгружаемый из контейнера. Содержание германоэвлинита составляло 99,25 %, количество платины не превышало $10^{-4}\%$. Остальные примеры сведены в таблицу.

Проведенные испытания (данные табл.) показали, что предлагаемый способ по сравнению со способом-прототипом имеет следующие преимущества:

- рентгеновский фазовый анализ показал отсутствие посторонних примесных фаз в шихте германоэвлинита в то время как в шихте германоэвлинита, полученной по прототипу, на дифрактограммах отмечены пики, соответствующие фазам $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ и Bi_2GeO_5 ,

- по результатам химического анализа содержание платины в шихте по предлагаемому способу не превышает 10^{-4} мас. %, в то

время как по прототипу содержание платины в шихте составляет 10^{-2} мас %;

— понижение температуры процесса с 1022 до 730–910°C приводит к значительному сокращению энергетических затрат при реализации предлагаемого способа;

— производство германоэвлитина по предлагаемому способу обеспечивает получение спека, легко выгружаемого из контейнера (подочки или тигля) в ростовой тигель, что также очень важно с точки зре-

ния возможного загрязнения шихты и технологичности загрузки (догрузки) ростового тигля.

Таким образом, реализация предложенного способа позволяет получать монофазу германоэвлитина, необходимую для роста кристаллов германата висмута высокого качества, сократить потери платины, уменьшить энергетические затраты на проведение процесса и повысить технологичность процесса в целом.

№№ этапа п/п	Первая стадия			Вторая стадия			Содержа- ние фазы	Содержа- ние плати- ны, мас. %	Примечание
	Т-ра синте- за, °С	Скорость нагрева, о/ч	Время изотерот- жига, ч	Т-ра синте- за, °С	Скорость нагрева, о/ч	Время изотерот- жига, ч			
Заявляемые режимы									
1	790	200	5	900	200	16	99,25	10 ⁻⁴	По способу
2	730	100	3	870	100	12	99,00	10 ⁻⁴	По способу
3	810	250	7	910	250	24	99,08	10 ⁻⁴	По способу
Запредельные режимы									
4	720	200	5	900	200	16	96,65	4 · 10 ⁻⁴	По способу
5	830	200	5	900	200	16	38,8	4 · 10 ⁻⁴	РФА, примесь
6	800	50	5	900	50	16	98,71	10 ⁻⁴	Увеличение энергозатрат в связи с увеличе- нием продолжительности процесса
7	800	300	5	900	300	16	97,5	10 ⁻⁴	РФА, примесь Bi ₂ Ge ₃ O ₉
8	800	200	1,5	900	200	16	98,0	3 · 10 ⁻³	РФА Bi ₂ O ₃ , GeO ₂
9	800	200	1	900	200	16	97,6	10 ⁻⁴	Увеличение энергозатрат
10	800	200	5	850	200	16	97,3	10 ⁻⁴	РФА, примеси Bi ₂ GeO ₂₀
11	800	200	5	930	200	16	95,7	10 ⁻⁴	РФА, примеси Bi ₂ GeO ₅ ; Bi ₂ Ge ₃ O ₉
12	800	200	5	900	200	8	93,4	10 ⁻⁴	РФА, примеси Bi ₂ GeO ₅
13	800	200	5	900	200	30	98,5	10 ⁻⁴	Увеличение энергозатрат
Прототип									
14	1022	60	3	1022	60	2	98,2	10 ⁻²	Примеси Bi ₂ Ge ₂ O ₉ ; Bi ₂ GeO ₅

9

13972

10

Упорядник	Техред М Моргентал	Коректор М Самборська
-----------	--------------------	-----------------------

Замовлення 4133

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент" м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101