

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ НА ПРИМЕРЕ ИОНОВ Cr В КРИСТАЛЛАХ Al₂O₃

© 2020 г. В. Е. Асадчиков^а, Б. С. Роцин^{а,*}, В. А. Федоров^а,
А. Д. Нуждин^а, В. А. Шишков^а

^а Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН
Россия, 119333, Москва, Ленинский просп., 59

*e-mail: ross@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 25.11.2019 г.

После доработки 25.11.2019 г.

Принята к публикации 30.11.2019 г.

Рассмотрен способ измерения концентрации ионов Cr³⁺ в монокристаллах рубина (Al₂O₃ : Cr³⁺) с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Для количественных измерений проведена калибровка лабораторного энергодисперсионного спектрометра методом внешнего стандарта. При построении градуировочной зависимости использована серия тестовых образцов кристаллов рубина, в которых концентрация ионов Cr³⁺ определялась по спектрам длинноволновой U-полосы поглощения рубина с максимумом в области 550 нм. Получена линейная зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации ионов хрома, что свидетельствует об отсутствии матричных эффектов в исследованном диапазоне концентраций Cr³⁺ (от 0.01 до 0.8 вес. %). Отмечена возможность использования рассмотренной методики для измерения концентрации других активаторов в диэлектрических ионных кристаллах.

DOI: 10.31857/S0032816220030015

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный анализ (р.ф.а.) занимает значительное место в аналитических методах исследования состава материалов [1, 2]. Объектами исследований методом р.ф.а. являются минералы, металлы и сплавы, материалы строительной, стекольной и топливной промышленности [3, 4]. Преимущества метода р.ф.а. заключаются в оперативности проведения исследований, относительной простоте подготовки проб, возможности исследования самых разнообразных объектов (твердых, порошкообразных и жидких материалов), а также тонких слоев, пленок и биологических образцов [5, 6].

В частности, ранее нами изучена рентгенофлуоресценция ионов цезия, которая была вызвана рентгеновским пучком, многократно отраженным от поверхности вращающегося кремнеземного гидрозоля, что соответствует так называемому эффекту “шепчущей галереи” [7–9]. Немаловажной особенностью р.ф.а. является неразрушающий характер метода. Рентгенофлуоресцентный анализ также широко применяется в медицине и научно-исследовательских целях [10–13].

Традиционно методом р.ф.а. определяют основные компоненты состава исследуемых объектов. Относительно редко р.ф.а. используется при исследовании содержания примесей (активаторов) в кристаллических материалах [14]. В технологии выращивания кристаллов весьма важной является задача оперативного измерения концентрации активатора, распределения примеси в объеме выращенного кристалла. В этом плане р.ф.а. как экспрессный и неразрушающий метод измерения содержания примеси в кристалле может быть весьма полезным.

В данной работе на примере кристаллов рубина (Al₂O₃ : Cr) рассмотрен способ определения концентрации активатора в синтетических кристаллах с помощью р.ф.а. Использована экспрессная методика измерения содержания ионов Cr³⁺ в концентрационной серии образцов сравнения, необходимых для последующей градуировки р.ф.а.-спектрометра, основанная на регистрации спектров поглощения [15]. Образцы сравнения изготавливались в виде полированных пластин из кристаллов рубина, выращенных методом Вернейля [16]. Методические аспекты работы могут быть использованы для калибровки спектромет-

ров и измерения методом р.ф.а. концентрации ряда других активаторов с незаполненными d - и f -оболочками в диэлектрических кристаллах.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для калибровки в нашей работе использован экспрессный метод определения концентрации хрома в кристаллах рубина, основанный на регистрации спектров поглощения [15]. В основе метода лежит известный закон Бугера–Ламберта–Бера, определяющий ослабление параллельного монохроматического пучка света при его распространении в поглощающей среде:

$$I = I_0 e^{-D(\lambda)} = I_0 e^{-\kappa(\lambda)l}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность входящего пучка; I – интенсивность прошедшего пучка; l – толщина слоя вещества, через которое проходит свет; $D(\lambda)$ и $\kappa(\lambda)$ – спектральная оптическая плотность и спектральный показатель поглощения соответственно.

В свою очередь, спектральный показатель поглощения $\kappa(\lambda)$ в формуле (1) связан с концентрацией активатора (примеси) соотношением:

$$\kappa(\lambda) = \sigma(\lambda)N, \quad (2)$$

где $\sigma(\lambda)$ – поперечное сечение перехода (поглощения) на длине волны λ ; N – число ионов активатора (примеси) в единице объема.

Необходимо отметить, что непосредственное определение концентрации активатора по спектрам поглощения из соотношения (2) невозможно, поскольку априори неизвестно поперечное сечение перехода. Спектральный метод измерения (как и р.ф.а.) не является абсолютным, т.е. нуждается в калибровке по образцам с известной концентрацией ионов хрома. К методам, позволяющим измерить концентрацию примеси, относятся, например, масс-спектральный анализ и метод, основанный на измерении магнитной восприимчивости кристаллов при низких температурах.

В спектрофотометрическом методе определения концентрации хрома в кристаллах рубина, предложенном в работе [15], регистрируется оптическая плотность D образца в максимуме U -полосы ($\lambda = 555$ нм) поглощения обыкновенной волны кристаллов рубина. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометрах Cary 5000 и Specord M40. Концентрация ионов хрома вычислялась по формуле

$$C = \alpha \frac{1}{l} (D_{555} - D_{700}) \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C , вес. % – концентрация ионов хрома; l , см – толщина образца; α – размерный коэффициент.

В общем случае ослабление светового потока в кристаллах рубина обусловлено как поглощением ионами Cr^{3+} , так и дополнительными потерями, в частности, на отражение и рассеяние света в образце. Для исключения последних из полученного в (2) при $\lambda = 555$ нм значения спектральной оптической плотности вычитается значение оптической плотности при $\lambda = 700$ нм, где поглощение, обусловленное ионами хрома, отсутствует.

Для определения коэффициента α в работе [17] были сопоставлены значения оптической плотности в спектрах поглощения образцов рубина со значениями концентрации хрома, полученными по данным исследований анизотропии магнитной восприимчивости при низких температурах (4.2–1.5 К). Магнитный метод измерения концентрации является абсолютным, позволяющим определить концентрацию ионов Cr^{3+} , изоморфно замещающих ионы Al^{3+} в решетке корунда. Для калибровочного коэффициента α получено значение $2.9 \cdot 10^{-4}$ см.

При измерениях на образцах, ориентированных произвольно относительно оптической оси кристалла, нужно пользоваться поляризованным светом, располагая образец так, чтобы оптическая ось была перпендикулярна плоскости колебаний поляризатора. В наших экспериментах оптическая плотность кристаллов рубина измерялась на плоскопараллельных полированных образцах, вырезанных перпендикулярно оптической оси кристалла. В этом случае измерения можно проводить в неполяризованном свете. Поскольку кристаллы, выращенные методом Вернейля, характеризуются высоким уровнем остаточных напряжений и соответственно не очень хорошим оптическим совершенством, при определении концентрации по спектрам поглощения использована процедура прямых многократных измерений.

Рентгенофлуоресценция концентрационной серии образцов рубина регистрировалась на лабораторной установке, схема которой показана на рис. 1. Источником излучения на дифрактометре [18] являлась рентгеновская трубка с медным анодом ($E = 8045$ эВ). Держатель образца обеспечивал идентичное расположение образцов относительно источника рентгеновского излучения и детектора. Угол скольжения составлял 45° . Размер пятна, засвечиваемого пучком на образце, равен ~ 150 мкм по вертикали и ~ 5 мм по горизонтали. Флуоресцентный детектор Amptek X-123 [19] был настроен на измерение интенсивности линии CrK_α и располагался на расстоянии 4 мм от области засветки.

Для построения градуировочного графика (в примененном в настоящей работе методе внешнего стандарта) в качестве образцов сравнения использовалась концентрационная серия полированных пластин из кристаллов рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$)

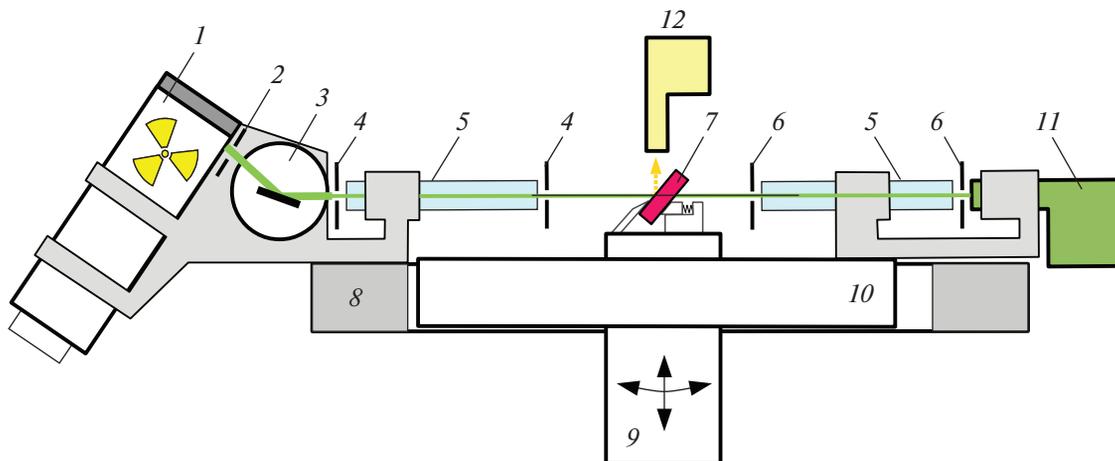


Рис. 1. Схема эксперимента. 1 – рентгеновская трубка; 2 – апертурная щель; 3 – узел кристалла-монокроматора; 4 – коллимирующие щели; 5 – вакуумные пути с рентгенопрозрачными окнами; 6 – приемные щели детектора; 7 – образец; 8 – кольцевая опора источника излучения; 9 – юстировочный столик; 10 – кольцевая опора детектора; 11 – сцинтилляционный детектор; 12 – флуоресцентный детектор-спектрометр.

с концентрацией ионов Cr^{3+} от 0.01 до 0.8 вес. %, которая была определена из спектров поглощения по рассмотренной выше методике. Толщина образцов (0.5–5 мм) обеспечивала выполнение условия регистрации рентгеновской флуоресценции в “насыщенных” слоях (толщина образца существенно больше глубины полного поглощения возбуждающего рентгеновского излучения).

Согласно теоретическим оценкам [4, 20], глубина поглощения в сапфире рентгеновского излучения с энергией 8045 эВ не превышает 100 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно [4], форма зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от измеряемой концентрации вещества в пробе в значительной степени зависит от матричных эффектов: эффектов матричного поглощения и эффектов вторичного возбуждения.

Эффекты вторичного возбуждения в синтетическом рубине ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$) не должны наблюдаться, поскольку кристалл-основа не содержит более тяжелых по сравнению с Cr элементов, флуоресцентное излучение которых способно вызвать возбуждение линии $\text{Cr}K_\alpha$.

При выполнении условия измерений в “насыщенных” слоях форма зависимости интенсивности в общем случае не является линейной и зависит от ослабляющих свойств анализируемой пробы как для первичного возбуждающего излучения, так и для анализируемой рентгеновской флуоресценции [4]. Ослабляющие свойства пробы, в свою очередь, определяются ее химическим составом и концентрацией анализируемого вещества. Однако в нашем случае, при низкой концентрации Cr

(<1 вес. %), влиянием ослабляющих свойств ионов Cr можно пренебречь и эффекты матричного поглощения будут определяться поглощением рентгеновского излучения только кристаллом-основой.

Таким образом, для синтетического рубина ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}$) в наших условиях эксперимента следует ожидать линейной зависимости интенсивности сигнала рентгеновской флуоресценции от концентрации ионов хрома.

Результаты определения концентрации методом внешнего стандарта представлены в табл. 1.

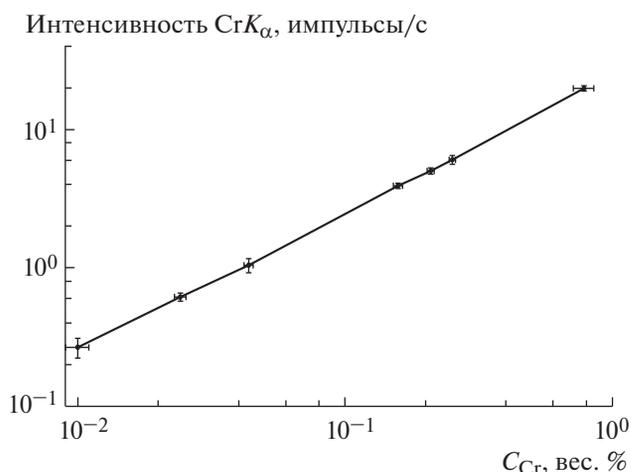


Рис. 2. Зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации ионов Cr^{3+} , изоморфно замещающих ионы Al^{3+} в монокристаллах корунда.

Таблица 1. Результаты определения концентрации ионов хрома и интенсивности флуоресценции в исследованных образцах

№ образца	Толщина образца, мм	Концентрация Cr ³⁺ , вес. % (по семи измерениям)	Интенсивность флуоресценции CrK _α , импульсы/с
1	2.25	0.0112 ± 0.001	0.267 ± 0.044
2	4.93	0.0242 ± 0.0012	0.617 ± 0.041
3	5.10	0.0436 ± 0.0017	1.044 ± 0.122
4	1.28	0.1578 ± 0.0062	3.918 ± 0.175
5	0.85	0.2091 ± 0.0064	5.011 ± 0.261
6	1.02	0.2519 ± 0.0069	6.039 ± 0.438
7	0.52	0.7830 ± 0.0692	19.806 ± 0.573

На основе полученных данных построена градуировочная зависимость (рис. 2).

Как и следовало ожидать, зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации ионов Cr является линейной (в пределах погрешностей измерения концентрации Cr и интенсивности флуоресценции). Необходимо отметить, что, поскольку использованная в настоящей работе оптическая методика определения концентрации относится к ионам Cr³⁺, изоморфно замещающим ионы Al³⁺ в кристаллической решетке корунда, именно к таким ионам хрома относится представленная на рис. 2 градуировочная зависимость. Общее содержание хрома в рубине примерно на 10–20% превышает концентрацию Cr³⁺, поскольку не весь хром входит в решетку корунда изоморфно [17]. Линейный характер полученной градуировочной зависимости также свидетельствует о наличии прямой пропорциональности между общим содержанием хрома и концентрацией ионов Cr³⁺, изоморфно замещающих ионы Al³⁺: $C_{Cr\text{ общ}} = K C_{Cr^{3+}}$. Для определения коэффициента K и получения градуировочной зависимости рентгеновской флуоресценции для общего содержания хрома в рубине необходимо осуществить калибровку спектральных данных по образцу с известной общей концентрацией ионов хрома, которая может быть определена одним из методов прецизионного элементного анализа.

Рассмотренная методика построения калибровочных зависимостей рентгеновской флуоресценции методом внешнего стандарта может быть применена к широкому ряду других синтетических кристаллов, активированных ионами с незаполненной d -оболочкой (ионы группы железа, палладия и платины). В спектрах многих ионов с незаполненной d -оболочкой наблюдаются широкие полосы поглощения [21], которые в определенном диапазоне концентраций подчиняются закону Бугера. По таким спектрам, как и в рассмотренном примере кристаллов Al₂O₃ : Cr³⁺, может быть вы-

полнена калибровка серии тестовых образцов сравнения по концентрации иона-активатора.

Методика может быть применена также к кристаллам с редкоземельными ионами, обладающими широкими f – d -полосами поглощения, в частности к широкому классу сцинтилляционных материалов, активированных ионами Ce и Pr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен способ измерения концентрации ионов Cr³⁺ в монокристаллах рубина (Al₂O₃ : Cr³⁺) по данным р.ф.а. с использованием метода внешнего стандарта. Для построения градуировочной зависимости использована серия тестовых образцов сравнения из кристаллов рубина, в которых концентрация ионов Cr³⁺ определялась экспрессным методом по спектрам длинноволновой U -полосы поглощения рубина с максимумом в области 550 нм. Получена линейная зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации ионов хрома, что свидетельствует об отсутствии матричных эффектов в исследованном диапазоне концентраций Cr³⁺ (от 0.01 до 0.8 вес. %), а также о прямой пропорциональности между общим содержанием хрома и концентрацией ионов Cr³⁺, изоморфно замещающих ионы Al³⁺.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части рентгеновских и спектральных исследований и при поддержке РФФИ (проект № 18-29-12099 мк) в части изготовления тестовых образцов и определения концентраций активатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / Eds. B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R.

- Wedell, H. Wolff. Berlin: Springer, 2006.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>
2. Handbook of X-Ray Spectrometry / Eds. R.E. Van Grieken, A.A. Markowicz. 2nd ed. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2002.
<https://doi.org/10.1021/ja015389k>
 3. Bennett H., Oliver. G. XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Allied Materials. Chichester: Wiley, 1992.
<https://doi.org/10.1002/xrs.1300220512>
 4. Бахтияров А.В., Савельев С.К. Рентгенофлуоресцентный анализ минерального сырья. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2014. С. 58.
 5. A Practical Guide for the Preparation of Specimens for XRF and XRD Analysis / Eds. V.E. Buhke, R. Jenkins, D.K. Smith. N.Y.: Wiley, 1998.
 6. Blank A.B., Eksperiandova L.P. // X-Ray Spectrometry. 1998. V. 27. P. 147.
 7. Goray L.I., Asadchikov V.E., Roshchin B.S., Volkov Yu.O., Tikhonov A.M. // OSA Continuum. 2019. V. 2(2). P. 460.
<https://doi.org/10.1364/OSAC.2.000460>
 8. Goray L.I., Asadchikov V.E., Roshchin B.S., Volkov Yu.O., Tikhonov A.M. // IEEE Proc. of the International Conference "Days on Diffraction 2017". St. Petersburg, June 19–23, 2017. P. 64.
 9. Tikhonov A.M. // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 024512.
<https://doi.org/10.1063/1.3056663>
 10. Paunesku T., Vogt S., Maser J., Lai B., Woloschak G. // J. of Cellular Biochemistry. 2006. V. 99. P. 1489.
<https://doi.org/10.1002/jcb.21047>
 11. Börjesson J., Isaksson M., Mattsson S. // Acta Diabetol. 2003. V. 40. Suppl. 1. P. s39.
<https://doi.org/10.1007/s00592-003-0024-z>
 12. Taylor M., Bytheway R., Tanner B.K., Watanabe M., Isoyama G., Spielmann C. X-ray spectrometry: recent technological advances. / Eds.: T. Kouichi, I. Jasna, R.E. Van Grieken. Chichester: Wiley, 2004.
<https://doi.org/10.1002/0470020431.ch2>
 13. Mantler M., Schreiner M. // X-Ray Spectrometry. 2000. V 29. P. 3.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4539\(200001/02\)29:13.3.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(200001/02)29:13.3.CO;2-F)
 14. Sitko R., Zawisza B., Malicka E. // Spectrochimica Acta. Part B. 2008. V. 63. P. 1303.
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.09.017>
 15. Грум-Гржимайло С.В., Ченцова Л.Г., Шнырев Г.Д. Определение концентрации Cr^{3+} в стержневых кристаллах рубина по спектрам поглощения // Методы и приборы для контроля качества кристаллов рубина. М.: Наука, 1968. С. 50.
 16. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплавов. М.: Физматлит, 2004.
 17. Севастьянов Б.К. Магнитный метод определения концентрации ионов хрома в рубине // Методы и приборы для контроля качества кристаллов рубина. М.: Наука, 1968. С. 41.
 18. Асадчиков В.Е., Бабак В.Г., Бузмаков А.В., Дорохин Ю.П., Глаголев И.П., Заневский Ю.В., Зрюев В.Н., Кривонос Ю.С., Мамич В.Ф., Мосейко Л.А., Мосейко Н.И., Мчедlishvili Б.В., Савельев С.В., Сенин Р.А., Смыков Л.П. и др. // ПТЭ. 2005. № 3. С. 99.
 19. <https://www.amptek.com/products/sdd-x-ray-detectors-for-xrf-eds/x-123sdd-complete-x-ray-spectrometer-with-silicon-drift-detector-sdd>
 20. http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html
 21. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М.: Наука, 1976.