

На правах рукописи

ТРИФОНОВ Вячеслав Александрович

**УСЛОВИЯ ВЫРАЩЕНИЯ НИЗКОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ
ЧОХРАЛЬСКОГО, СОСТАВ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ
ЛИТИЙ-ЦИНКОВОГО И ЛИТИЙ-МАГНИЕВОГО МОЛИБДАТОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Павлюк Анатолий Алексеевич

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
зав. кафедрой химии и технологии кристаллов

Аветисов Игорь Христофорович

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева РАН, г. Москва

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник
Кидяров Борис Иванович

ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
г. Новосибирск

Защита состоится «20» декабря 2017 г. в 12.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/ob-yavleniya-o-zashchitakh/>

Автореферат разослан «25» октября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Успешное развитие современного высокотехнологичного производства и приборостроения во многом обеспечивается за счет получения новых эффективных функциональных материалов в виде крупных монокристаллов, значительная часть которых относится к числу сложных оксидов. Среди них важное место занимают простые и двойные молибдаты, такие как β' -Gd₂(MoO₄)₃, Na₅Nd(MoO₄)₄ и другие, которые известны как лазерные, сцинтилляционные, сегнетоактивные, нелинейно-оптические и другие материалы. Быстрое развитие исследований по выращиванию монокристаллов различных молибдатов началось в 1960-х годах, когда проводились интенсивные поиски новых твердотельных лазерных матриц. Разработка и получение таких материалов были бы невозможны без детальных исследований физико-химических свойств соответствующих соединений, развития методов и поиска условий выращивания их кристаллов. Огромное значение имела разработка в 1970-х годах в Институте неорганической химии СО АН СССР низкоградиентной разновидности метода Чохральского (**LTG Cz**) [1, 2], с помощью которой были выращены крупные и совершенные монокристаллы $MR(XO_4)_2$ ($M = Li, Na, K; R = Ln, Bi, Y; X = Mo, W$), PbMoO₄, β' -Gd₂(MoO₄)₃, CdWO₄, LiNbO₃, KTiOPO₄, Bi₄Ge₃O₁₂ и иных сложных оксидов.

К настоящему времени найдены условия роста и выращены крупные кристаллы практически всех технически значимых простых молибдатов двух- и трехвалентных металлов, а также двойных молибдатов щелочных и трехвалентных металлов. Кроме них, в качестве различных функциональных материалов могут также представлять интерес двойные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов, однако исследования по выращиванию таких соединений ранее практически не проводились. Лишь недавно [3, 4, 5] методом top-seeded solution growth (**TSSG**) и **LTG Cz** были выращены кристаллы двойного молибдата $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ (**LZM**). Эти кристаллы рассматриваются как перспективный материал для криогенных сцинтилляционных болометров, применяемых для поиска безнейтринного двойного бета-распада ($0\nu 2\beta$ -распада) ядер ¹⁰⁰Mo [5]. Такие исследования принципиально важны для физики ядра и элементарных частиц, поскольку выявление событий $0\nu 2\beta$ -распада может пролить свет на важные вопросы о природе и свойствах нейтрино. В связи с этим представляет интерес дальнейшее изучение процессов выращивания кристаллов **LZM** и его структурного аналога $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ (**LMM**) с целью получения более крупных и качественных кристаллов этих соединений как возможных сцинтилляционных и других функциональных материалов.

Степень разработанности темы. В качестве кандидатов на роль материалов для криогенных сцинтилляционных болометров с достаточной

концентрацией изотопа ^{100}Mo в единице объема рассматривались кристаллы $M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}$) и Li_2MoO_4 , из них на сегодняшний день активно исследуются кристаллы Li_2MoO_4 , ZnMoO_4 и в меньшей степени CaMoO_4 . В то же время $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) имеют большее число атомов Mo в единице объема по сравнению с ZnMoO_4 , а Li, Zn и Mg, входящие в состав соединений LZM и LMM, не имеют радиоактивных изотопов. Однако к настоящему времени проведены только предварительные исследования по выращиванию и изучению сцинтилляционных свойств кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Исследования по выращиванию кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ до наших работ не проводились.

Цель настоящей работы заключалась в развитии подходов и нахождении оптимальных условий выращивания оптически однородных кристаллов двойных молибдатов LZM и LMM сантиметровых размеров низкоградиентным методом Чохральского, их допировании ионами переходных металлов и исследовании люминесцентных и спектроскопических свойств полученных кристаллов.

Для достижения цели работы поставлены следующие задачи:

- изучение растворимости двойных молибдатов LZM и LMM в расплавах полимолибдатов лития (Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$) и MoO_3 ;
- оптимизация процессов выращивания кристаллов LZM и LMM из различных растворителей путем подбора растворителя, оптимальных составов растворов-расплавов и условий выращивания недопированных и допированных ионами переходных металлов кристаллов выбранных соединений;
- определение дефектов кристаллической структуры выращенных кристаллов LZM и LMM при помощи травления поверхности различных срезов;
- исследование спектроскопических характеристик выращенных кристаллов методами оптической спектроскопии, фотolumинесценции и ЭПР.

Научная новизна работы состоит в том, что

- впервые определена растворимость $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) в расплавах полимолибдатов лития (Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$) и MoO_3 и установлено, что наиболее подходящим растворителем для роста кристаллов LZM и LMM является Li_2MoO_4 ;
- впервые методом LTG Cz из раствора в расплаве Li_2MoO_4 выращены: недопированные и допированные ионами Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} оптически однородные кристаллы LZM сантиметровых размеров, и недопированные и допированные ионами Cu^{2+} , Co^{2+} , Ti^{4+} оптически однородные кристаллы LMM сантиметровых размеров;
- впервые показано, что выращенные кристаллы LZM и LMM являются нестехиометрическими и их составы изменяются по длине кристаллов;
- впервые установлено, что за люминесцентные свойства кристаллов LZM и LMM, допированных ионами переходных металлов, отвечают

катионные вакансии, а интенсивность люминесценции зависит от концентрации и зарядового состояния иона переходного металла; — впервые по данным ЭПР определены электронное состояние и структурные положения ионов переходных металлов в кристаллах LZM и LMM.

Практическая значимость работы: Найдены условия выращивания кристаллов LZM и LMM низкоградиентным методом Чохральского из растворов в расплавах Li_2MoO_4 , которые можно использовать для получения оптически однородных кристаллов этих соединений сантиметровых размеров, в том числе допированных ионами Co^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} . Получен патент на способ выращивания кристаллов LMM № 2487968 (бюллетень изобретения № 20, 2013 г.).

Проведенные исследования свойств кристаллов LZM и LMM показывают возможность создания на их основе новых люминесцентных и сцинтилляционных материалов. Сильная зависимость интенсивности люминесценции кристаллов LZM и LMM от концентрации катионных вакансий, ионов переходных металлов и их зарядов позволяет управлять свойствами этих материалов путем направленного изменения химического состава.

Методология и методы диссертационного исследования. Для определения областей кристаллизации LZM и LMM из растворов в расплавах использовали метод «пробных затравок». В качестве метода выращивания недопированных и допированных кристаллов LZM и LMM выбран LTG Cz с предельно низкими градиентами температуры (меньше 1 К/см), по сравнению с традиционными методами, а также с автоматическим контролем процесса роста, использование которого позволяет получить кристаллы высокого качества.

Для первичной характеристики выращенных кристаллов LZM и LMM использовали химическое травление и методы атомно-эмиссионной спектроскопии, РФА и термического анализа. Для изучения физических свойств кристаллов применяли оптическую спектроскопию, фотолюминесценцию и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

На защиту выносятся:

— подходы и условия выращивания из раствора в расплаве Li_2MoO_4 методом LTG Cz оптически однородных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (LZM) сантиметровых размеров – как недопированных, так и допированных ионами Co^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} ;

— подходы и условия выращивания из раствора в расплаве Li_2MoO_4 методом LTG Cz оптически однородных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (LMM) сантиметровых размеров – как недопированных, так и допированных ионами Co^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} ;

— результаты ЭПР-спектроскопических и спектрально-люминесцентных исследований выращенных кристаллов LZM и LMM, в том числе допированных ионами переходных металлов.

Апробация работы: Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на Региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2010); Второй международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» (Харьков, 2010); Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2011); 14-ом международном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону – пос. Лоо, 2011); Всероссийской научной конференции с международным участием «Первый Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ – п. Максимиха, 2012); Конкурсно-конференции молодых ученых, посвященной 110-летию со дня рождения акад. А.В. Николаева (Новосибирск, 2012); IV Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», ICFM-2017 (Новосибирск, 2017).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 6 статьях, из них 3 – входят в международную базу научного цитирования Web of Science и 3 – опубликованы в рецензируемых российских журналах из списка, рекомендуемых ВАК РФ, в 7 тезисах докладов научных конференций. Получен патент на способ выращивания кристаллов LMM.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии в постановке задач диссертации, разработке плана исследования, подготовке, самостоятельном проведении и оптимизации ростовых экспериментов, подготовке образцов для физико-химических исследований. Анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем и соавторами.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов данной диссертационной работы определяется воспроизводимостью ростовых экспериментов (выращиванием 2–3-х кристаллов подряд с неизменным оптическим качеством), надежностью и точностью использованных методик и оборудования, применением комплекса различных современных и хорошо известных физико-химических методов исследования. Полученные различными методами данные не противоречат друг другу. Основные результаты исследований были представлены на российских и международных конференциях и опубликованы в научных журналах, в том числе входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Тема диссертации, посвященной поиску условий выращивания оптически однородных кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов и исследованию некоторых их физических свойств соответствует п. 7

«Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения и пяти глав (литературный обзор, три главы экспериментальной части и обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 236 наименований. Работа изложена на 122 страницах, содержит 10 таблиц и 111 рисунков.

Диссертационная работа выполнена в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН в рамках бюджетных тем НИР Института по приоритетному направлению П.7.5.5 «Лазерные и сцинтилляционные кристаллические материалы: поиск, совершенствование методов и технологий выращивания». Эксперименты по росту кристаллов выполнены в Технологической группе по выращиванию оксидных кристаллов, характеристика полученных образцов проведена в ИНХ СО РАН: лаборатории физико-химических методов исследования газовых сред (люминесценция кристаллов и ЭПР-исследования), лаборатории эпитаксиальных слоев (оптическое пропускание), аналитической лаборатории (химический состав кристаллов), лаборатории кристаллохимии (рентгенофазовый анализ), лаборатории химии редких платиновых металлов (термический анализ). Отдельные эксперименты проведены в Белорусском национальном техническом университете г. Минска (оптическое пропускание) и Центре ядерной физики и материаловедения, Университет Париж-юг XI, Университет Сакле, г. Орсе, Франция (исследование болометрических и сцинтилляционных свойств).

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность сотрудникам ИНХ СО РАН: д.ф.-м.н. Надолинному В.Н., к.ф.-м.н. Рядуну А.А., к.ф.-м.н. Рахмановой М.И. за исследование кристаллов LZM и LMM методом ЭПР и исследование люминесцентных свойств; Юшиной И.В. за определение оптического пропускания кристаллов LZM и LMM; к.х.н. Поляковой Е.В. за определение химического состава недопированных кристаллов LZM и LMM; Филатовой И.Ю., к.х.н. Плюснину П.Е. за проведение термического анализа; к.х.н. Королькову И.В. за рентгенофазовый анализ; к.х.н. Косякову В.И. за обсуждение результатов по растворимости LZM и консультации при построении примерной схемы триангуляции поверхности ликвидуса системы $ZnMoO_4-Li_2MoO_4-MoO_3$; к.х.н. Золотовой Е.С., к.т.н. Герасимову В.А., Богомолу Ю.Б. за обсуждение различных научных и технических вопросов по теме диссертации. Автор также благодарен д.ф.-м.н. Кулешову Н.В., к.ф.-м.н. Ясюкевичу А.С., Горбачени К.Н. (Белорусского национального технологического университета, г. Минск) за измерение оптического поглощения кристал-

лов LMM:Co²⁺. Даневичу Ф.А. (Институт ядерных исследований НАН Украины, г. Киев), Дегоде В.Я., Дулгеру Л.Л. (Киевский национальный университет), Giuliani A., Marnieros S., P. de Marcillac, Novati V., Olivieri E. (Центр ядерной физики и материаловедения, Университет Париж-юг XI, Университет Сакле, Орсе, Франция), Золотареву А.С., Nones С. (Комиссариат по атомной и альтернативным видам энергии, Исследовательский центр Сакле, Жиф-сюр-Иветт, Франция), Поде Д.В. (ИЯИ НАН Украины, г. Киев) за исследование болометрических и сцинтилляционных свойств кристалла LMM.

Особую благодарность автор выражает к.х.н. Шлегелю Владимиру Николаевичу за рецензирование и обсуждение результатов диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, описаны научная новизна, практическая значимость и методология диссертационного исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по теме работы и разделена на четыре блока, в которых последовательно рассмотрены: — основные функциональные свойства (лазерные, сцинтилляционные и другие) существующих кристаллов молибдатов; — методы и условия выращивания функциональных кристаллов молибдатов; — состав, строение, физические и функциональные свойства двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов.

Показано, что основным методом выращивания кристаллов молибдатов является метод Чохральского, а его низкоградиентная разновидность является наиболее перспективным методом выращивания высококачественных кристаллов молибдатов и других функциональных материалов. В конце обзора литературы проведен анализ литературных данных и на его основе выбраны объекты и задачи исследования.

Выбранные объекты – литий-цинковый и литий-магниевый молибдаты принадлежат к структурному типу ромбического Li₃Fe(MoO₄)₃, пространственная группа *Pnma*, *Z* = 4. В работах [6, 7] найдено, что составы обоих молибдатов отклоняются от стехиометрических в соответствии с формулами Li_{2-2x}M_{2+x}(MoO₄)₃ (*M* = Zn, Mg). В структурах Li_{2-2x}M_{2+x}(MoO₄)₃ (рис. 1) катионы Li⁺ и Zn²⁺ (Mg²⁺) статисти-

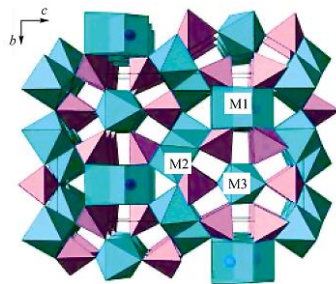


Рис. 1. Проекция структуры Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO₄)₃ на (100) [6]

чески распределены по позициям M1, M2, M3, а катионные вакансии находятся в позиции M3.

Характеристики $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) даны в табл. 1.

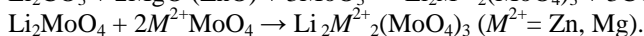
Т а б л и ц а 1

Составы, параметры решеток и температуры инконгруэнтного плавления $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) [6, 7]

Соединение	$\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$
Область гомогенности	$0 \leq x \leq 0.28$	$0 \leq x \leq 0.3$
$a, \text{Å}$	5.1162(2)	5.1030(10)
$b, \text{Å}$	10.4962 (4)	10.511(2)
$c, \text{Å}$	17.6241(6)	17.695(5)
$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	885	1060

Во второй главе приведены методики эксперимента, описаны используемые реактивы, методики синтеза исходных веществ, измерений растворимости и даны описание ростовой установки и методик исследования выращенных кристаллов.

В качестве исходных реактивов использовали Li_2CO_3 , MgO , ZnO (все «ос.ч.») и MoO_3 квалификации «ч.д.а.» и дополнительно очищенный MoO_3 . Исходные соединения и компоненты шихты для кристаллизации готовили методом твердофазных реакций, условия синтеза приведены в табл. 2. Двойные молибдаты $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) получали из стехиометрических смесей соответствующих карбонатов и оксидов, а также простых молибдатов по следующим валовым реакциям:



Т а б л и ц а 2

Условия синтеза и температуры плавления исходных соединений

Соединение	$T_{\text{отж.}}, ^\circ\text{C/ч}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Соединение	$T_{\text{отж.}}, ^\circ\text{C/ч}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
MoO_3	—		ZnMoO_4	450–700/60	1015
Li_2MoO_4	450–600/50	700	MgMoO_4	450–900/65	1330
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$	350–460/50	532	$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$	450–700/60	885
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$	350–460/45	548	$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	450–700/65	1064

Изучение растворимости и фазовых равновесий методом «пробных затравок». Растворимость двойных молибдатов $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) в расплавах Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ и MoO_3 определяли методом «пробных затравок» [8]. Суть метода заключается в определении равновесной температуры насыщения раствора-расплава по поведению небольших кристаллов, периодически вносимых в раствор-расплав. В пересыщенном растворе кристаллы растут и ограничиваются, а в ненасыщен-

ном – растворяются. С помощью этого метода равновесная температура раствора-расплава определяется с достаточно высокой точностью – до $\pm 5^\circ\text{C}$.

Ростовая установка. Направленную кристаллизацию LZM и LMM по низкоградиентному методу Чохральского проводили на установке НХ620Н с автоматическим весовым контролем, предназначенной для выращивания монокристаллов оксидных соединений с температурой плавления не более 1200°C . Для создания необходимых тепловых условий выращивания кристаллов в установке используется трехзонная печь с омическим нагревом.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ поликристаллов (РФА) использовали для идентификации присутствующих в анализируемом образце фаз. Съемка порошковых рентгенограмм проводилась на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S Panalytical ($\text{CuK}\alpha$ излучение).

Химический анализ. Химический состав недопированных кристаллов LZM и LMM определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе iCAP 6500 (Thermo Scientific Corp., USA). Предел обнаружения Li, Zn, Mg и Mo, определяемых при исследовании их растворов, находится на уровне 10^{-7} – 10^{-8} %. Результат для каждой пробы получали из 5–6 параллельных определений. Погрешность определения состава образцов не более 1 %.

Травление кристаллов. Для выявления дислокаций проведено травление отполированных поверхностей кристаллов LZM и LMM, ориентированных по разным кристаллографическим направлениям. В качестве травителей использовали водные растворы HCl , HNO_3 , H_3PO_4 . Время воздействия травителя на поверхность кристаллов составляло 2–4 мин. Результаты травления исследовались при помощи стереоскопического микроскопа МБС-10, снабженного электронным окуляром ScoreTek DCM 510 с Максимальное увеличение такой системы составляет 70 крат.

Исследования фотолюминесценции. Спектры оптического пропускания кристаллов LZM и LMM с линейными размерами от 5×5 до 10×10 мм^2 и толщиной 2–3 мм получены на сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV – 3101 PC в диапазоне 200 – 800 нм. Оптическое поглощение образцов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{:Co}^{2+}$ в видимой и ближней ИК области спектра измерено на спектрофотометре Cary-5000 компании Varian.

Для изучения люминесцентных свойств использовались образцы кристаллов LZM и LMM размером $10 \times 3 \times 3$ мм. Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции при температуре 300К и 77К на спектрофлюориметре Cary Eclipse фирмы Varian. Параллельно спектры фотолюминесценции снимались на флюоресцентном спектрофотометре Edinburgh Instruments FLS920.

Исследование кристаллов методом ЭПР. Кристаллы LZM и LMM, допированные ионами переходных металлов, исследовались методом ЭПР.

Для этого из выращенных кристаллов вдоль определенных кристаллографических направлений вырезали образцы кубической формы объемом 1–2 мм³. Спектры ЭПР сняты на спектрометре фирмы Varian E-109 при температурах 77 и 300К. Для обработки данных и моделирования угловых зависимостей спектров ЭПР исследуемых монокристаллов использовалось программное обеспечение, разработанное к.х.н. Богуславским Е.Г. и к.ф.-м.н. Чернеем Н.В.

Исследование сцинтилляционных свойств кристалла LMM. Образец недопированного кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ массой 10.24 г и размерами 1.9×1.4×1.0 см³ был помещен в специально сконструированный детектор, который в течение 5.7 ч при температуре 19мК регистрировал естественный гамма-фон и космическое излучение.

В третьей главе приведены результаты исследований по выбору растворителя для выращивания и найденные в работе условия роста кристаллов LZM и LMM – как недопированных, так и допированных ионами переходных металлов: Fe^{3+} ; Ce^{3+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} и Ti^{4+} .

В четвертой главе даны результаты изучения оптического качества выращенных кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ с помощью химического травления поверхности, а также рассмотрены спектроскопические характеристики кристаллов как недопированных, так и допированных ионами переходных металлов: Fe^{3+} ; Ce^{3+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Cu^{2+} и Ti^{4+} .

В пятой главе проведено обсуждение полученных в диссертации результатов.

Выращивание и свойства кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Методом «пробных затравок» была изучена растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ и MoO_3 (рис. 2) и установлено, что область 95–50 мол. % $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ соответствует области кристаллизации $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (LZM). На основе этих и литературных данных построена примерная схема триангуляции диаграммы плавкости системы ZnMoO_4 – Li_2MoO_4 – MoO_3 (рис. 3), откуда вытекает существование на фазовой диаграмме обширного поля первичной кристаллизации LZM.

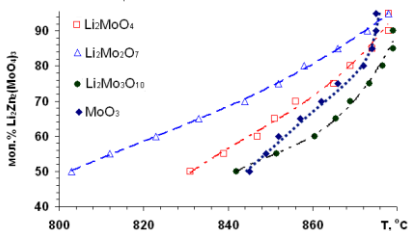


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах молибдата, полимолибдатов лития и MoO_3

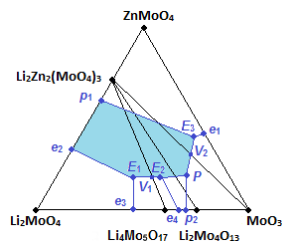


Рис. 3. Примерная схема триангуляции поверхности ликвидуса системы ZnMoO_4 – Li_2MoO_4 – MoO_3

Однако для определения условий выращивания совершенных монокристаллов необходимо знать как ширину области гомогенности LZM, так и координаты тройных эвтектических и перитектической точек диаграммы $ZnMoO_4$ – Li_2MoO_4 – MoO_3 . Всё это сильно усложняет задачу использования этой системы как расплавной среды для выращивания кристаллов LZM, поэтому мы ограничились изучением кристаллизации на отдельных разрезах «соединение-растворитель».

Серия опытов по выращиванию кристаллов LZM методом LTG Cz из растворов в расплавах Li_2MoO_4 , $Li_2O \cdot 2MoO_3$, $Li_2O \cdot 3MoO_3$ и MoO_3 показала, что наиболее подходящим растворителем для выращивания кристаллов LZM является Li_2MoO_4 . В кристаллах, выращенных из расплава MoO_3 , наблюдается образование блоков, хотя сохраняется высокое оптическое качество внутри отдельных блоков. Кристаллы LZM, выращенные из растворов-расплавов $Li_2O \cdot 2MoO_3$ и $Li_2O \cdot 3MoO_3$, имеют многочисленные дефекты по всему объему.

Дальнейшими экспериментами установлено, что оптимальными условиями роста кристаллов LZM из раствора-расплава $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$ – Li_2MoO_4 являются: начальная концентрация растворителя 5–15 мол. %, скорость вытягивания 1.5–5 мм/сутки, скорость вращения – 10–20 об/мин. Массовая скорость кристаллизации менялась в процессе выращивания от 0.3 в начале вытягивания до 10 г/сут при достижении постоянного поперечного сечения кристалла. При данных параметрах роста по кристаллографическим направлениям [100] (рис. 4) и [010] выращены оптически однородные кристаллы LZM, а также кристаллы, допированные ионами Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} и Ti^{4+} (рис. 5).

Допированные и недопированные кристаллы LZM и $LZM:Co^{2+}$ уже получали ранее [3, 4], но их соответствующие размеры $1 \times 0.4 \times 0.3$ см³ и $1.5 \times 1 \times 0.3$ см³, что приблизительно в 10 раз меньше по объему наших кристаллов.



Рис. 4. Кристалл LZM, выращенный из раствора-расплава $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$ – Li_2MoO_4 (5 мол. %) по [100]



Рис. 5. Кристалл LZM: Ti^{4+} (0.02 мол. %), выращенный из раствора-расплава $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$ – Li_2MoO_4 по [010]

Выращенные методом LTG Cz кристаллы LZM, как недопированные, так и допированные ионами переходных металлов, отклоняются от стехиометрического состава и меняются по длине кристалла, что показано как по изменению параметров решетки кристаллических образцов (табл. 3), так и их химическим анализом (табл. 4). Это подтверждает данные [6] о переменном составе LZM и указывает на то, что для воспроизводимости свойств кристалла LZM требуется точное выдерживание условий его роста. С другой стороны, отклонение от стехиометрии приводит к большему числу дефектов, что может, согласно данным спектроскопических исследований, положительно сказаться на люминесцентных свойствах кристаллов LZM. В связи с этим в дальнейшем может быть перспективным выращивание наиболее нестехиометричных кристаллов LZM, которые могут обладать и наиболее сильной люминесценцией.

Т а б л и ц а 3

Параметры решетки выращенных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, лит. данные [6]	5.1162(2)	10.4962(4)	17.6241(6)
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, стехиометр. спек	5.1139(5)	10.4926(13)	17.645(2)
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$ (5 мол. %)	5.0929(7)	10.5613(10)	17.732(3)
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (5мол. %)	5.0791(12)	10.568(3)	17.755(4)
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-p-ритель}$ (40–20 мол. %)	5.1123(5)	10.495(1)	17.626(3)

Т а б л и ц а 4

Элементное содержание и состав кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Кристалл	Li, масс. %	Zn, масс. %	Mo, масс. %	Состав кристалла
верх	1.83±0.01	23.3±0.3	45.0±0.4	$\text{Li}_{1.62}\text{Zn}_{2.19}(\text{MoO}_4)_3$
середина	1.90±0.02	23.7±0.4	45.5±0.1	$\text{Li}_{1.65}\text{Zn}_{2.18}(\text{MoO}_4)_3$
низ	1.99±0.01	24.4±0.1	46.3±0.2	$\text{Li}_{1.67}\text{Zn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$

Далее, методом травления установлено, что число дислокации на исследуемых поверхностях образцов кристаллов LZM варьируется от 10^2 до 10^3 на см^3 .

Спектр оптического пропускания показывает (рис. 6), что кристаллы LZM прозрачны в диапазоне от 350 нм, при этом наблюдается оптическое поглощение в области 400–600 нм. В кристаллах, допированных ионами переходных металлов, наблюдаются полосы поглощения: для хромсодержащих кристаллов наблюдается две полосы поглощения в области 500 нм и 710 нм; для железосодержащих – в области 500 нм, при этом введение ионов железа приводит к существенному ухудшению пропускания в видимом диапазоне длин волн. Для кристаллов LZM, допированных ионами меди, в спектрах оптического пропускания наблюдается полоса поглощения при 500 нм, а для кристаллов LZM, допированных ионами титана, наблюдается оптическое поглощение в области 400–600 нм (рис. 7).

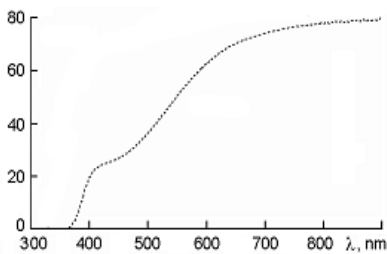


Рис. 6. Спектр оптического пропускания кристалла LZM

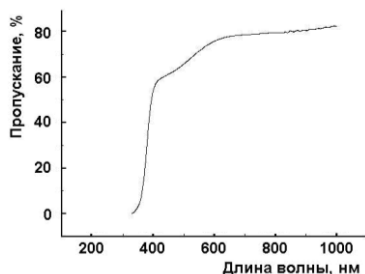


Рис. 7. Спектр оптического пропускания кристалла LZM:Ti⁴⁺ (0.2 мол. %)

Исследование люминесцентных свойств кристаллов LZM при 300К (рис. 8, *а*) показало наличие интенсивной полосы люминесценции с максимумом на длине волны $\lambda_{max}=388$ нм. При 77К (рис. 8, *б*) наблюдается уширение и сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую область с максимумом при $\lambda_{max}=560$ нм. Для кристаллов, допированных ионами Cr³⁺, Cu²⁺ и Ti⁴⁺, спектры люминесценции, снятые при 300К, смещены в длинноволновую область с максимумом на длине волны $\lambda_{max}=560$ нм, а для кристаллов LZM:Fe³⁺ сдвинуты в коротковолновую область с максимумом при $\lambda_{max}=520$ нм. При 77К интенсивность люминесценции увеличивается для всех допированных кристаллов, при этом максимумы длин волн в спектрах люминесценции кристаллов, допированных ионами Cr³⁺, Cu²⁺ и Ti⁴⁺, остаются при 560 нм, а для кристаллов с железом сдвигаются к 520 нм. Как показано на рис. 9, с ростом содержания ионов титана интенсивность люминесценции кристаллов также возрастает.

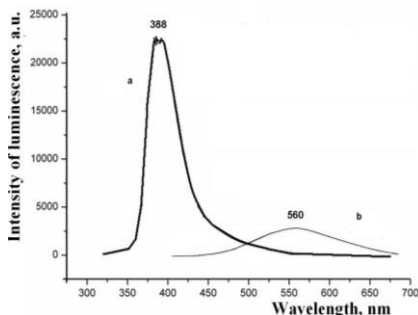


Рис. 8. Спектр люминесценции кристалла LZM: *а* – при 300К, *б* – при 77К

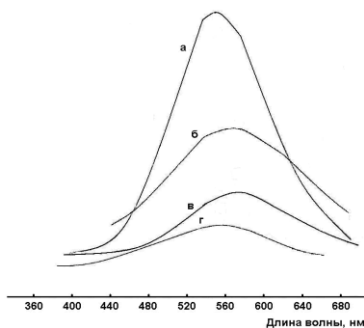


Рис. 9. Спектры люминесценции кристаллов LZM:Ti⁴⁺: *а* – 0.2 % Ti, 77К; *б* – 0.2 % Ti, 300К, *в* – 0.02 % Ti, 77К; *г* – 0.02 % Ti, 300К

Исследования спектров ЭПР кристаллов LZM, допированных ионами переходных металлов, показали, что ионы хрома занимают структурную позицию M3 в состоянии Cr^{3+} , а ионы железа и меди занимают структурную позицию M2 в зарядовом состоянии Fe^{3+} и Cu^{2+} , соответственно. ЭПР кристаллов LZM, допированных титаном, показывает, что он входит в структуру в состоянии Ti^{4+} . Из-за диамагнетизма этого иона очень сложно говорить о его структурном положении, однако на основании данных о строении $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ [9], изоструктурного LZM, можно предположить, что Ti^{4+} входит в позиции M2 и M3 из трех возможных положений цинка, так как интенсивность люминесценции возрастает при увеличении концентрации титана. Это можно связать с параллельным ростом концентрации катионных вакансий, которые локализованы в позициях M3 структур LZM и $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$.

Выращивание и свойства кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Методом «пробных заливок» изучена растворимость $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ (рис. 10). По результатам

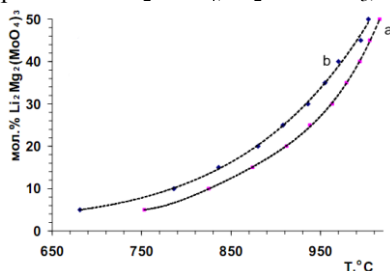


Рис. 10. Температурная зависимость растворимости $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах: а – Li_2MoO_4 ; б – $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$

РФА образцов, полученных в ходе исследования растворимости в расплавах Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$, установлено, что область 50–20 мол. % $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ соответствует области кристаллизации LMM. Согласно данным РФА, из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ - $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ кристаллизуется MgMoO_4 . Серия опытов по выращиванию кристаллов LMM методом LTG Cz из растворов в

расплавах Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ показала, что наиболее подходящим растворителем для выращивания кристаллов LMM является Li_2MoO_4 . Кристаллы LMM, выращенные из растворов-расплавов $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$, имеют многочисленные дефекты по всему объему.

Найдено, что оптимальными условиями роста кристаллов LMM из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ - Li_2MoO_4 являются: начальная концентрация растворителя 40 мол. %, скорость вытягивания 1–3 мм/сут, скорость вращения – 30 об/мин. При данных параметрах роста впервые выращены оптически однородные кристаллы LMM по кристаллографическим направлениям [100], [010] (рис. 11) и [001]. В кристаллах LMM, выращенных по направлению [100], наблюдается образование блоков. Бесцветный кристалл LMM (рис. 12) выращен при использовании дополнительно

очищенного MoO_3 . Были также выращены кристаллы, допированные ионами Co^{2+} , Cu^{2+} и ионами Ti^{4+} , пригодные для исследования свойств.



Рис. 11. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ (67 мол. %) по [010]

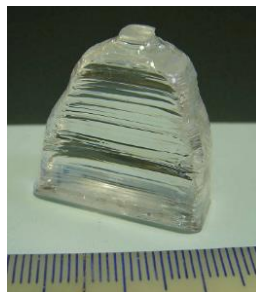


Рис. 12. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ (60 мол. %) по [010]

Выращенные методом LTG Cz недопированные и допированные ионами переходных металлов кристаллы LMM отклоняются от стехиометрического состава и меняются по длине кристалла, что показано как по изменению параметров решетки кристаллических образцов (табл. 5), так и их химическим анализом (табл. 6). Это подтверждает данные [6] о переменном составе LMM и указывает на то, что для воспроизводимости свойств кристалла LMM требуется точное выдерживание условий его роста. При этом выращивание нестехиометричных кристаллов LMM может быть перспективным в связи с их повышенной люминесценцией.

Т а б л и ц а 5

Параметры решетки выращенных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, лит. данные [7]	5.1167(2)	10.4646(4)	17.622(8)
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, стехиом. спек	5.1143(5)	10.4521(9)	17.605(2)
$\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$	5.1030(10)	10.511(2)	17.695(5)
$\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$	5.0899(5)	10.5205(11)	17.716(2)

Т а б л и ц а 6

Элементное содержание и состав кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Кристалл	Li, масс. %	Mg, масс. %	Mo, масс. %	Состав кристалла
верх	2.08±0.02	10.12±0.04	52.5±0.8	$\text{Li}_{1,58}\text{Mg}_{2,21}(\text{MoO}_4)_3$
середина	2.13±0.05	10.06±0.09	52.4±0.6	$\text{Li}_{1,62}\text{Mg}_{2,19}(\text{MoO}_4)_3$
низ	2.17±0.03	10.04±0.08	52.7±0.6	$\text{Li}_{1,64}\text{Mg}_{2,18}(\text{MoO}_4)_3$

Далее, методом травления установлено, что число дислокации на исследуемых поверхностях образцов кристаллов LMM варьируется от 10^2 до 10^3 на см^3 .

На рис. 13 показаны спектры оптического пропускания кристаллов LMM, выращенных как из шихты с использованием MoO_3 марки ч.д.а. (рис. 11), так и с использованием дополнительно очищенного MoO_3 (рис. 12). Для кристаллов $\text{LMM}:\text{Co}^{2+}$ наблюдается две полосы поглощения в области 600 нм и 1500 нм (рис. 14). Интенсивность полос поглощения в зависимости от кристаллографического направления изменяется. Для медьсодержащих кристаллов LMM наблюдается поглощение (рис. 15) в области 350–500 нм. Спектр оптического пропускания (рис. 16) показывает, что кристалл $\text{LMM}:\text{Ti}^{4+}$ прозрачен в диапазоне длин волн выше 300 нм.

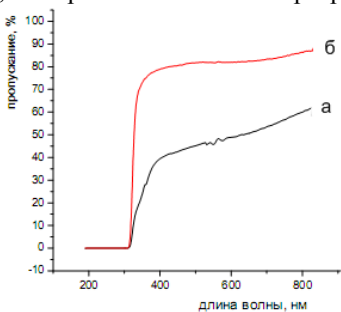


Рис. 13. Спектры оптического пропускания кристаллов LMM, выращенных с использованием: а – MoO_3 (ч.д.а.); б – дополнительно очищенного MoO_3

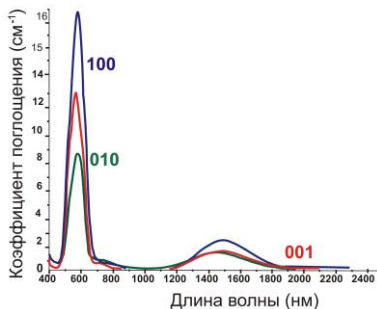


Рис. 14. Спектры поглощения кристалла $\text{LMM}:\text{Co}^{2+}$, снятые в разных кристаллографических направлениях

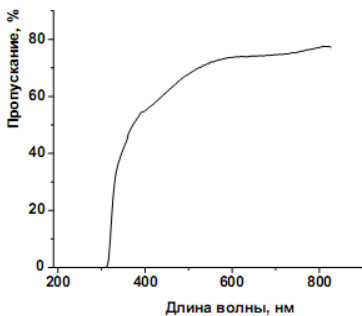


Рис. 15. Спектр пропускания кристалла $\text{LMM}:\text{Cu}^{2+}$

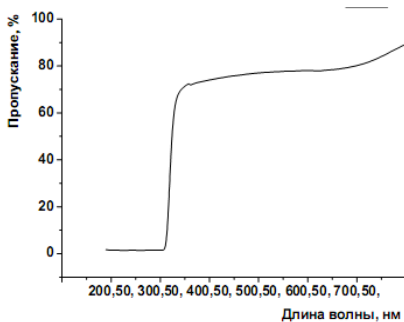


Рис. 16. Спектр пропускания кристалла $\text{LMM}:\text{Ti}^{4+}$

Исследование люминесцентных свойств кристаллов LMM и $\text{LMM}:\text{Cu}^{2+}$ (рис. 17) показало, что при температурах 300К и 77К наблюдается широкие полосы люминесценции с максимумом при $\lambda = 520$ нм. Для кристаллов $\text{LMM}:\text{Ti}^{4+}$ спектр люминесценции при 300К (рис. 18, а) сдвинут в коротковолновую область с максимумом на $\lambda = 510$ нм. Понижение температуры до 77К приводит к смещению спектра (рис. 18, б) в длинноволновую область относительно спектра люминесценции

беспримесного кристалла LMM, максимум в данном случае наблюдается на длине волны $\lambda_{max} = 530$ нм. Установлено, что интенсивность люминесценции при понижении температуры увеличивается для всех кристаллов.

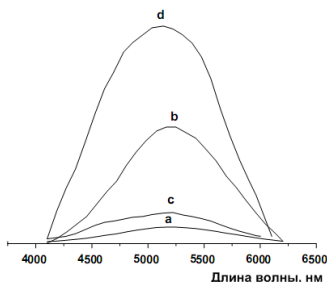


Рис.17. Спектр люминесценции кристаллов LMM: *a* – недопированного, 300К; *b* – недопированного, 77К; *c* – допированного ионами Cu^{2+} , 300К; *d* – допированного ионами Cu^{2+} , 77К

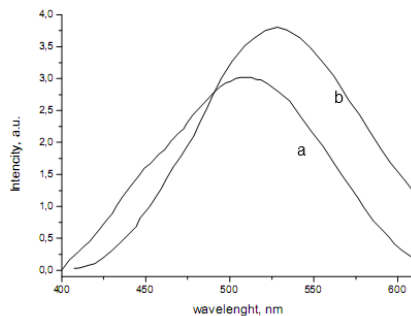


Рис. 18. Спектры люминесценции кристаллов LMM:Ti⁴⁺: *a* – при 77К; *b* – при 300К

При исследовании кристаллов LMM:Ti методом ЭПР установлено, что ионы титана не дают спектров ЭПР, диамагнитны и находятся в кристалле в состоянии Ti^{4+} , что не позволяет получить данные о положении ионов титана в структуре. По аналогии с кристаллами LZM:Ti и на основании строения $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ [9], изоструктурного LMM, можно предположить, что титан входит в позиции M2 и M3.

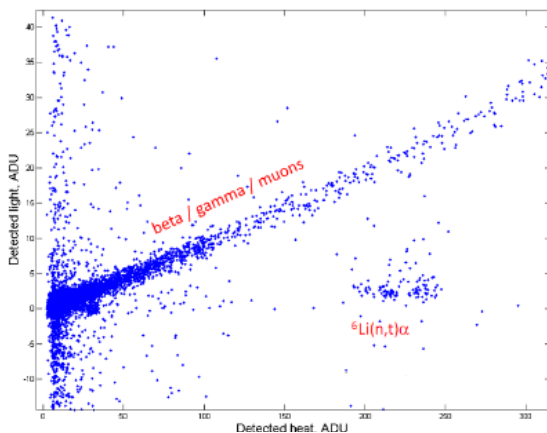


Рис. 19. Двумерное распределение сцинтилляционных и тепловых сигналов, полученное на кристалле $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Исследования кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ при температуре около 19мК показали его хорошие сцинтилляционные и болометрические

свойства (рис. 19), что позволяет предположить возможность применения кристаллов LMM в качестве материала для создания криогенных скинтиляционных болометров. На основе кристаллов LMM можно также получить материал, обогащенный изотопом ${}^6\text{Li}$, который имеет очень высокое сечение захвата тепловых нейтронов (~ 940 миллибар) – это может быть использовано для спектрометрических исследований нейтронов.

Сравнительные характеристики выращенных кристаллов

$\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Проведенные опыты по исследованию растворимости LZM и LMM в полимолибдатах лития и последующее их выращивание показало, что наиболее подходящим растворителем из них является Li_2MoO_4 . Из раствора-расплава LZM(LMM)– Li_2MoO_4 по кристаллографическим направлениям [100], [010], [001] выращены оптически однородные кристаллы LZM и LMM. Однако при выращивании LMM по направлению [100] при данных тепловых условиях и параметрах роста характерно образование блоков, в то время как для LZM такого явления не наблюдается. Кристаллическая структура LZM и LMM позволяет вводить в них катионы переходных металлов разной валентности, в том числе Ti^{4+} , и выращивать соответствующие допированные кристаллы.

Составы выращенных кристаллов LZM и LMM – как недопированных, так и допированных ионами переходных металлов – отклоняются от стехиометрических. Как показывают исследования, химический состав изменяется по длине выращенных кристаллов LZM и LMM. При этом в верхней части кристаллов отклонения от стехиометрических составов LZM и LMM, больше, чем в нижней, что связано с изменением состава раствора-расплава в процессе роста кристаллов.

Кристаллы LZM и LMM прозрачны в диапазоне от 300 нм, а в допированных кристаллах наблюдаются полосы поглощения ионов переходных металлов, характерные для них. Исследование люминесцентных свойств кристаллов LZM при 300К показало наличие интенсивной полосы люминесценции с максимумом на длине волны $\lambda_{max} = 388$ нм, а при 77К наблюдается уширение и сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую область с максимумом при $\lambda_{max} = 560$ нм. При этом интенсивность люминесценции снижается, что характерно только для недопированных кристаллов LZM. Для недопированных кристаллов LMM при понижении температуры с 300 до 77К такое поведение люминесцентных свойств не наблюдается, а интенсивность люминесценции возрастает. При этом максимум спектра люминесценции для кристаллов LMM сдвинут в коротковолновую область и составляет 520 нм.

Стоит отметить, что структурные положения ионов меди в кристаллах LZM и LMM, определенных методом ЭПР, отличаются. Если ионы

Cu^{2+} в кристаллах LZM занимают структурную позицию M2, то в кристаллах LMM – позицию M3.

Отсутствие спектров ЭПР кристаллов LZM и LMM, допированных титаном, показывает, что он диамагнитен и входит в структуру в состоянии Ti^{4+} , поэтому определить его структурное положение нельзя. Однако на основании данных о строении $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ [9], изоструктурного LZM, можно предположить, что Ti^{4+} входит в позиции M2 и M3, так как интенсивность люминесценции возрастает при увеличении концентрации титана. Это можно связать с параллельным ростом концентрации катионных вакансий, которые локализованы в позициях M3 структур LZM, LMM и $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определена растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$ и MoO_3 и пробными опытами по кристаллизации установлено, что наиболее подходящим для выращивания кристаллов литий-цинкового молибдата (LZM) является раствор в расплаве Li_2MoO_4 в области концентраций 5–50 мол. % Li_2MoO_4 .

2. Определена растворимость $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$ и пробными опытами по кристаллизации установлено, что наиболее подходящим для выращивания кристаллов литий-магниевого молибдата (LMM) является раствор в расплаве Li_2MoO_4 при концентрациях 30–50 мол. % Li_2MoO_4 .

3. Определены оптимальные составы и параметры роста из растворов в расплаве Li_2MoO_4 низкоградиентным методом Чохральского оптически однородных кристаллов LZM и LMM сантиметровых размеров – как недопированных, так и допированных ионами Co^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} .

4. Установлено, что составы выращенных кристаллов LZM и LMM – как недопированных, так и допированных ионами переходных металлов – отклоняются от стехиометрических и их химический состав изменяется по длине кристаллов.

5. По данным ЭПР определены электронные состояния примесных ионов Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , введенных в кристаллы LZM и LMM, и показано, что они входят в октаэдрические позиции M2 и M3.

6. Установлено, что за люминесцентные свойства кристаллов LZM и LMM, допированных ионами переходных металлов, отвечают катионные вакансии, а интенсивность люминесценции зависит от концентрации и зарядового состояния иона переходного металла.

7. По результатам исследований люминесценции, сцинтилляционного и болометрического отклика при низких температурах впервые показана

возможность применения кристаллов LMM в качестве материалов для криогенных сцинтилляционных болометров.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Трифонов В.А., Надолинный В.А., Павлюк А.А., Рядун А.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Плюснин В.Ф., Рахманова М.И., Богуславский Е.Г. Влияние примесных ионов переходных металлов на люминесцентные свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Функциональные материалы. – 2011. – Т. 18– № 3. – С 368-374.

2. Трифонов В.А., Павлюк А.А. Растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплаве молибдатов лития и MoO_3 и особенности выращивания монокристаллов низкоградиентным методом Чохральского // Вестник Бурятского государственного университета серия физика и химия. –2012. –№. 3. – С. 13-17.

3. Трифонов В.А., Павлюк А.А., Косяков В.И. Растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в трехкомпонентном расплаве $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{ZnO}$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. –2012. – Т. 9. – №3. – С. 384-387.

4. Трифонов В.А., Надолинный В.А., Павлюк А.А., Рядун А.А. Влияние фотовозбуждения на спектры ЭПР Mo^{5+} в кристаллах $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3: \text{Ce}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$, отожженных в CO_2 атмосфере // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. – №4. – С. 661-665.

5. Трифонов В.А., Павлюк А.А., Горбаченя К.Н., Ясюкевич А.С., Кулешов Н.В. Выращивание и спектроскопические характеристики кристаллов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3: \text{Co}^{2+}$ // Журн. неорг. материалы – 2013. – Т.49. – №5. – С. 544-547.

6. Трифонов В.А., Рядун А.А., Надолинный В.А., Павлюк А.А., Рахманова М.И. Структура и свойства кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ активированных ионами меди // Журн. структур. химии. – 2016. – Т.57. – № 3. – С. 488-491.

7. Трифонов В.А., Павлюк А.А. Способ выращивания монокристаллов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Патент РФ № 2487968 / Бюллетень изобретения. – 2013. – №. 20.

8. Трифонов В.А., Павлюк А.А. Растворимость кристаллов литий-цинкового молибдата в расплаве молибдата лития // Тез. докл. Региональной молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». Улан-Удэ, 2010. С. 58-59.

9. Трифонов В.А., Надолинный В.А., Павлюк А.А., Рядун А.А. Влияние примесных ионов переходных металлов на люминесцентные свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Тез. докл. Второй международной конферен-

ции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии, ИСМАРТ». Харьков, 2010. С. 85

10. Трифонов В.А., Павлюк А.А. Растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплаве молибдатов лития и MoO_3 и особенности выращивания монокристаллов низкоградиентным методом Чохральского // Тез. докл. Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». Улан-Удэ, 2011. С. 55-56.

11. Трифонов В.А., Косяков В.И., Павлюк А.А. Исследование фрагмента поверхности ликвидуса системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3 - \text{ZnO}$ в области кристаллизации $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Тез. докл. 14-го международного симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ростов-на-Дону, 2011. С. 184-187.

12. Трифонов В.А., Павлюк А.А. Выращивание монокристаллов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_2$ в условиях низких градиентов температуры // Тез. докл. Всероссийской научной конференции с международным участием «Первый байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ, 2012. С. 152-153.

13. Трифонов В.А. Исследование выращивания кристаллов двойных молибдатов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Тез. докл. Конкурса-конференции молодых ученых, посвященной «110-летию со дня рождения акад. А.В. Николаева». Новосибирск, 2012. С. 72.

14. Трифонов В. А., Павлюк А. А., Даневич Ф. А., Дегода В. Я., Джулиани А., Дулгер Л. Л., Золотарева А. С., Марниерос С., де Марсильяк П., Новати В., Нонес К., Оливьери Э., Пода Д. В. Кристалл двойного литий-магниевого молибдата, $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, — новый перспективный материал для поиска безнейтринного двойного бета-распада ядра ^{100}Mo // Тез. докл. IV Школы-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы, ICFM-2017». Новосибирск. 2017, С. 88.

Цитируемая литература

[1]. Васильев Я.В., Боровлев Ю.А., Галашов Е.Н., Иванникова Н.В., Кузнецов Ф.А., Павлюк А.А., Стенин Ю.Г., Шлегель В.Н. Низкоградиентная технология роста сцинтилляционных оксидных кристаллов // Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. Харьков: ИСМА, 2011. 320 с.

[2]. Pavlyuk A. A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A. Low Thermal Gradient technique and method for large oxide crystals growth from melt and flux // Proceedings of The APSAM-92, Asia Pacific Society for Advanced Materials, Shanghai, PRC. – 1992. – С. 26-29.

- [3]. Xue L., Lin Z., Huang F., Liang J. Structure and Crystal Growth of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Chin. J. Struct. Chem. – 2007. –V. 26. – P. 1208-1210.
- [4]. Xue L., Wang Y., Lv P., Chen D., Lin Zhang, Liang J., Huang F., Xie Z., Growth, Structures, and Properties of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ and Co-doped $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Cryst. Growth Des. – 2009. –V. 9. – P. 914-920.
- [5]. Bashmakova N.V., Danevich F.A., Degoda V.Ya., Dmitruk I.M., Kutoyi S.Yu., Mikhailin V.V., Kudovbenko V.M., Nagorny S.S., Nisi S., Nikolaiko A.S., Pavlyuk A.A., Pirro S., Savon A.E., Spassky D.A., Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Tretyak V.I., Vatik S.M., Zolotova E.S. $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ crystal as a potential detector for ^{100}Mo 2β -decay search // Functional Materials – 2009. –V. 16. – N. 3. – P. 266-274.
- [6]. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Yudanov L.I., Kardash T.Y., Pavlyuk A.A., Nadolnny V.A., Revised phase diagram of Li_2MoO_4 – ZnMoO_4 system, crystal structure and crystal growth of lithium zinc molybdate // J. Solid State Chem. – 2009. –V. 182. – P. 1935-1943.
- [7]. Sebastian L., Piffard Y., Shukla A.K., Taulelle F., Gopalakrishnan J. Synthesis, structure and lithium-ion conductivity of $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{M}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$) // J. Mater. Chem. – 2003. – V. 13. – N 7. – P. 1797-1802.
- [8]. Козеева Л.П., Павлюк А.А. Выращивание монокристаллов калий-гадолиниевого молибдата, α - $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т.19, №. 10, – С. 1730-1732.
- [9]. Smit J.P., McDonald T.M., Poeppelmeier K.R. $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$: A lyonsite-type oxide // Solid State Sciences. – 2008. – V. 10. – N. 4. – P. 396-400.

ТРИФОНОВ Вячеслав Александрович

**УСЛОВИЯ ВЫРАЩЕНИЯ НИЗКОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ
ЧОХРАЛЬСКОГО, СОСТАВ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ
ЛИТИЙ-ЦИНКОВОГО И ЛИТИЙ-МАГНИЕВОГО МОЛИБДАТОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 18.10.2017

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 373
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090