

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ТРИФОНОВ Вячеслав Александрович

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

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель :

к.т.н. Павлюк Анатолий Алексеевич

Новосибирск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1. Функциональные кристаллы молибдатов.....	13
1.1.1. Лазерные кристаллы молибдатов.....	15
1.1.2. Сцинтилляционные кристаллы молибдатов.....	18
1.1.3. Кристаллы молибдатов с другими функциональными свойствами.....	19
1.2. Методы и условия выращивания кристаллов молибдатов из расплавов..	21
1.2.1. Методы кристаллизации и термическая стабильность молибдатов.	21
1.2.2. Метод Чохральского.....	22
1.2.3. Низкоградиентный метод Чохральского.....	25
1.2.4. Условия выращивания функциональных кристаллов молибдатов.....	27
1.3. Двойные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов.....	30
1.3.1. Двойные молибдаты лития и двухвалентных металлов.....	31
1.3.2. Двойные молибдаты натрия и двухвалентных металлов.....	33
1.3.3. Двойные молибдаты калия и двухвалентных металлов.....	34
1.3.4. Двойные молибдаты двухвалентных металлов с рубидием и цезием..	34
1.3.5. Свойства двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов..	35
1.4. Анализ литературных данных и постановка задач работы.....	37
Глава 2. Методики эксперимента и аппаратура	40
2.1. Исходные вещества. Приготовление шихты.....	40
2.2. Изучение растворимости и фазовых равновесий методом «пробныхзатравок».....	41
2.3. Описание ростовой установки.....	42
2.4. Методы исследования выращенных кристаллов.....	48
2.4.1. Рентгенофазовый анализ.....	48
2.4.2. Термический анализ.....	49
2.4.3. Химический анализ.....	49
2.4.4. Травление кристаллов.....	50
2.4.5. Исследования фотолюминесценции.....	50
2.4.6. Исследование кристаллов методом ЭПР.....	51
2.4.7. Исследование болометрических и сцинтилляционных свойств	

кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$	52
Глава 3. Выращивание кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ и $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$	55
3.1. Выбор растворителей для выращивания кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$..	55
3.1.1. Диаграммы плавкости $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$ –растворитель.....	55
3.1.2. Схематическая фазовая диаграмма системы Li_2MoO_4 – $ZnMoO_4$ – MoO_3 .	56
3.2. Выращивание недопированных и допированных кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ из растворов-расплавов.....	59
3.3. Морфология и дефекты выращенных кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$...	65
3.4. Выбор растворителей для выращивания кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$.	66
3.5. Выращивание недопированных и допированных кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ из растворов-расплавов.....	66
3.6. Морфология и дефекты выращенных кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$.	76
Глава 4. Свойства выращенных кристаллов.....	77
4.1. Травление кристаллов.....	77
4.1.1. Травление кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$	77
4.1.2. Травление кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$	79
4.2. Составы выращенных кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$	81
4.3. Спектры фотолюминесценции и ЭПР выращенных кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$	82
4.3.1. Оптические спектры недопированных кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$	82
4.3.2. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3:Cr^{3+}$..	82
4.3.3. Спектры ЭПР и люминесценции кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3:Fe^{3+}$	84
4.3.4. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3:Ti^{4+}$	85
4.3.5. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3:Cu^{2+}$	86
4.4. Составы выращенных кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$	87
4.5. Спектры фотолюминесценции и ЭПР выращенных кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$	88
4.5.1. Оптические спектры недопированных кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$	88
4.5.2. Оптические спектры кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3:Co^{2+}$	89
4.5.3. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3:Cu^{2+}$..	89
4.5.4. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3:Ti^{4+}$	91
4.6. Боллометрические и сцинтилляционные свойств кристалла	

$\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$	91
Глава 5. Обсуждение результатов	93
5.1. Рост и свойства полученных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$	93
5.2. Рост и свойства полученных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$	96
5.3. Сравнительные характеристики выращенных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$	98
Выводы.....	100
Список литературы.....	101

Принятые в работе сокращения:

БУВ – блок уравнивания весов

БУД – блок управления двигателем

БФЗ – блок формирования задания

БФЗР – блок формирования закона регулирования

ДТА – дифференциальный термический анализ

ЗТА-3 – датчик температуры аналоговый 3-х канальный

K_p – коэффициент распределения

ПИТ-3 – прецизионный изотермический терморегулятор

РПС – регулятор площади поперечного сечения кристалла

РТ-1 – регистратор температуры

РФА – рентгенофазовый анализ

СБ – силовой блок

Т-40 – термостат побочных концов термопар

ТП – термопара

УВМ – установка по выращиванию монокристаллов

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

0ν2β-распад – безнейтринный двойной бета распад

LMM – литий-магниевый молибдат $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$

LTG Cz – низкоградиентный метод Чохральского (low thermal gradient Czochralski technique)

LZM – литий-цинковый молибдат $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$

TSSG (top-seeded solution growth) – метод выращивания кристаллов

ВВЕДЕНИЕ

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' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ и другие, которые известны как лазерные, сцинтилляционные, сегнетоактивные, нелинейно-оптические и другие материалы [1, 2, 3]. 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 гг. в Институте неорганической химии СО АН СССР низкоградиентной разновидности метода Чохральского (LTG Cz) [4], с помощью которой были выращены крупные и совершенные монокристаллы $MR(\text{XO}_4)_2$ ($M = \text{Li, Na, K; R} = \text{Ln, Bi, Y; X} = \text{Mo, W}$), PbMoO_4 , β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, CdWO_4 , LiNbO_3 , KTiOPO_4 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и иных сложных оксидов. Открытие в последующие годы у молибдатов других важных функциональных свойств [1, 2, 3, 5, 6] позволило значительно расширить области применения монокристаллов этих соединений. К настоящему времени найдены условия роста и выращены кристаллы практически всех технически значимых простых молибдатов двух- и трехвалентных металлов, а также двойных молибдатов щелочных и трехвалентных металлов.

Кроме этих соединений, согласно работам [5, 7, 8], 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 в работах [9,10, 11] методами top-seeded solution growth (TSSG) и LTG Cz были выращены кристаллы двойного молибдата $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (LZM). Эти кристаллы могут рассматриваться в качестве перспективного материала для создания криогенных сцинтилляционных болометров, применяемых для поиска безнейтринного двойного бета-распада ($0\nu 2\beta$ -распада) ядер ^{100}Mo [12]. Такие исследования принципиально важны для физики ядра и элементарных частиц, поскольку выявление событий $0\nu 2\beta$ -распада атомных ядер

может пролить свет на важные вопросы о природе и свойствах нейтрино [13]. Исходя из вышесказанного представляет интерес дальнейшее изучение процессов выращивания кристаллов LZM и его структурного аналога $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (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 $\text{Li}_{2-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$) имеют большее число атомов Mo в единице объема по сравнению с ZnMoO_4 , а литий, цинк и магний, 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 $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ [11, 14]. Исследования по выращиванию $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ до наших работ не проводились.

Цель настоящей работы заключалась в развитии подходов к выращиванию 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 этой цели были **решены 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, фотолюминесценции и ЭПР.

Научная новизна работы состоит в том, что

— впервые определена растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 по составу 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), в сравнении с традиционными методами и 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, фотoluminesценцию и ЭПР. Эти методы являются высокочувствительными, неразрушающими и позволяют изучать спектроскопические характеристики, электронное состояние и структурное положение ионов переходных металлов в кристаллах.

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 7 научных конференциях: 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); Конкурсе-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.

Личный вклад автора заключался в непосредственном участии в постановке задач диссертации, разработке плана исследования, подготовке и 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 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 Федеральном государственном бюджетном учреждении науки 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 проведены в Технологической группе по выращиванию оксидных кристаллов, работы по характеристике полученных образцов выполнены в лабораториях 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 кристаллов $\text{LMM}:\text{Co}^{2+}$. 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., Njnes C. (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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Приведенный ниже обзор в своей основной части содержит краткие сведения о составе, строении и некоторых свойствах безводных кристаллов простых и двойных молибдатов с общими формулами $M_xMo_yO_z$ (M – двух- или трехвалентные металлы) или $A_xB_y(MoO_4)_z$ (A и B – щелочные, двух- или трехвалентные металлы), которые известны или перспективны как функциональные материалы. В этой части обзора описаны условия и некоторые особенности выращивания крупных (сантиметровых размеров) монокристаллов молибдатов из собственных расплавов или растворов-расплавов, оставляя за рамками кристаллы, выращенные из водных растворов. Во второй части обзора приведены данные о фазообразовании, составе, синтезе и термической стабильности двойных молибдатов, образующихся в системах A_2MoO_4 – $MMoO_4$ (A – щелочные элементы, M – двухвалентные металлы). В конце обзора проведен анализ литературных данных и сформулированы задачи диссертационной работы.

1.1. Функциональные кристаллы молибдатов

Кристаллы молибдатов различного состава и строения в настоящее время широко используются в различных областях техники и промышленности. Материалы на основе таких соединений обладают важными функциональными свойствами: лазерными, сцинтилляционными, нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими и др. [15, 16, 17, 6, 8] (табл. 1). Наряду с кристаллическими материалами, проявляющими одно функциональное свойство, особое значение представляют материалы с сочетанием нескольких свойств – полифункциональные материалы. Наиболее ярким представителем таких материалов являются кристаллы β' - $Gd_2(MoO_4)_3$, обладающие целым рядом ценных физических свойств [16].

Первые работы по выращиванию крупных кристаллов молибдатов двухвалентных металлов состава $MMoO_4$ ($M = Ca, Pb, Mg, Sr, Ba$) были выполнены в 1960-х гг. [18], когда начали бурно развиваться исследования по получению лазерных материалов. Необходимым условием для практического использования многих материалов с функциональными физическими свойствами, например, лазерными или нелинейно-оптическими, является получение больших однородных монокристаллов этих веществ. Как правило, технически важные кристаллические материалы должны иметь следующие общие качества [19, 17]:

- химический состав и кристаллическая структура вещества обеспечивают требуемое физическое свойство (в ряде случаев допускают введение ионов-активаторов);
- высокая химическая и оптическая однородность кристаллов;
- термическая и химическая стабильность;
- достаточные механическая прочность и твердость.

Т а б л и ц а 1.

Некоторые функциональные кристаллы молибдатов (см. текст)

Пр. гр.	Кристаллы	Свойства	Примечание
$I4_1/a$	$M^{II}MoO_4$ ($M^{II} = Ca, Sr, Pb, Cd$)	Лазерные, сцинтилляционные, акустооптические	В качестве перспективного сцинтилляционного материала рассматривается $CaMoO_4$ и $Ca^{40}Mo^{100}O_4$
	$M^I M^{III}(MoO_4)_2$ ($M^I = Li, Na, K; M^{III} = La, Gd, Y, Lu$).	Лазерные	
	$Na_5Ln(MoO_4)_4$ ($Ln = La-Lu, Y$)	Лазерные	Перспективные матрицы для лазеров с высокой концентрацией иона-активатора
	$Li_2M_4(MoO_4)_7$ ($M=Gd, Tb$)	сегнетоэлектрические	
$Pbcn$	$KLn(MoO_4)_2$ ($Ln = Y, Dy, Ho, Er, Tm$)	Лазерные	Эффект генерации был получен на кристалле $KY(MoO_4)_2:Nd^{3+}$ (2.5 ат. %)
$C2/c$	$BaGd_2(MoO_4)_4$	Лазерные	Как перспективный материал для лазерных микрочипов
$Pba2$	$\beta'-Ln_2(MoO_4)_3$	Лазерные, нелинейно-оптические, электрооптические, пьезоэлектрические, сегнетоэлектрические-сегнетоэластические	В настоящее время наиболее изучен $\beta'-Gd_2(MoO_4)_3$, менее исследован $\beta'-Tb_2(MoO_4)_3$
$P \bar{3}m1$	$M^+ M^{3+}(MoO_4)_2$ ($M^+ = Na, K, Rb, Cs, M^{3+} = Al, In, Sc$)	Лазерные, сегнетоэластические	Перспективный материал в перестраиваемых лазерах, излучающих в видимой и ближней инфракрасной области спектра
$R \bar{3}m$	$M^I_5Ln(MoO_4)_4$ ($M^I = K, Rb; Ln = La-Lu, Y$)	Лазерные	Перспективные матрицы для микролазеров с высокой концентрацией иона-активатора
$P2_1/c$	$Bi_2(MoO_4)_3$	Акустооптические	—
$P \bar{1}$	$ZnMoO_4$	Сцинтилляционные	Используются в криогенных детекторах излучения
$R \bar{3}$	Li_2MoO_4	Сцинтилляционные	
$C2/m$	Pb_2MoO_5	Электрооптические, акустооптические	—

Эти требования могут дополняться и уточняться в зависимости от специфики применения того или иного физического свойства кристаллического материала. Например, сцинтилляционные кристаллы должны обладать высокой радиационной стойкостью [6], а лазерные материалы – высокой оптической однородностью [17]. Кроме того, важным фактором является химическая и термическая устойчивость материала. Поэтому соединения, имеющие в своем составе легко окисляемые или восстанавливаемые ионы (Cu^+ , Fe^{2+} , V^{5+} и др.), термически нестабильные компоненты (например, атомы водорода, органические молекулы), требуют особых условий выращивания, контролируемой атмосферы и т.п., что усложняет как выращивание кристаллов, так и их использование.

Многие простые и двойные молибдаты с различными функциональными свойствами достаточно стабильны и вполне удовлетворяют перечисленным выше требованиям, а также отличаются сравнительно низкими температурами плавления (600–1500°C), малыми гигроскопичностью, токсичностью, вязкостью расплавов и другими достоинствами. Это делает различные молибдаты подходящими кандидатами для выращивания крупных совершенных монокристаллов. Функциональные свойства таких молибдатов и условия выращивания их кристаллов рассмотрены ниже.

1.1.1. Лазерные кристаллы молибдатов

Квантовая электроника широко используется в науке и технике. Во многих областях (силовое воздействие на материалы, медицина, обработка и передача информации, научные исследования) большую роль играют твердотельные лазеры на основе ионных кристаллов. Отличительными чертами таких лазеров является компактность и относительно высокая мощность при высоком качестве излучения (когерентность, направленность). Квантовая электроника позволяет решить задачи усиления слабых сигналов, передачи и обработки информации. В качестве лазерных матриц нашли применение и многие молибдаты.

Спектрально-люминесцентные свойства кристаллического лазерного материала в первую очередь определяются структурой (симметрией) оптических центров и их взаимным расположением, которые зависят от пространственного строения кристалла [20]. В связи с этим спектрально-люминесцентные свойства лазерных кристаллов молибдатов можно классифицировать по типу кристаллической структуры:

- кристаллы типа шеелита CaWO_4 ;
- кристаллы со слоистыми кристаллическими структурами типа $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$;
- кристаллы со структурами, в которых ионы РЗЭ изолированы друг от друга – $\text{K}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ (тип пальмиерита), $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$;
- кристаллы типа β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ГМО);
- кристаллы со структурой типа $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$.

Группа соединений, кристаллизующихся в структурном типе шеелита, наиболее многочисленна. В качестве лазерных матриц используют $M^{\text{II}}\text{MoO}_4$ и $M^{\text{I}}M^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$ ($M^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $M^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $M^{\text{III}} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}$). Ионами-активаторами в лазерных кристаллах со структурой шеелита служат парамагнитные ионы РЗЭ: Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и др. [21]. Наибольшее распространение в качестве иона-активатора получил Nd^{3+} , который используют при выращивании лазерных монокристаллов почти всех соединений данного ряда. В меньшей степени исследованы кристаллы, активированные ионами Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} . Это связано, прежде всего, с особенностью изовалентного замещения ионов-активаторов в различных кристаллических структурах и с предпочтением замещающих ионов к определенной координации. Примером может служить вхождение в кристаллы $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ ионов Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} [22]. Для Nd^{3+} величина $K_p = 0.8$, а для Ho^{3+} и Er^{3+} она составляет около 0.18. Резкое уменьшение K_p для двух последних катионов связано с различием производной от шеелита структуры $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$ и слюдоподобных кристаллов $\text{KHo}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{KEr}(\text{MoO}_4)_2$.

Двойные молибдаты $\text{KLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) относятся к структурному типу $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ [23]. Спектральные исследования, проведенные для $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ [24], показали только один тип активных центров Nd^{3+} . Эти кристаллы отличаются высокой прозрачностью в ИК-области, а их спектры характеризуются малыми температурными и концентрационными смещениями. Эффект генерации был получен на кристалле $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ с концентрацией 2.5 ат. % [25]. В литературе отсутствуют данные об исследовании в качестве лазерных материалов молибдатов этого структурного типа с другими РЗЭ. Нужно отметить, что слоистый (пластинчатый) характер и совершенная спайность соединений этого типа сильно затрудняют как выращивание их кристаллов, так и их использование.

Монокристаллы $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ в настоящее время рассматриваются как перспективный материал для лазерных микрочипов [26, 27, 28]. Как отмечено в [26], в кристаллах $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4:\text{Nd}^{3+}$ генерируется более или менее регулярная пульсация сигнала, что можно объяснить слоистым строением самого лазерного материала.

Соединения состава $M_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$), кристаллизующиеся в структурном типе пальмиерита $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, рассматриваются как перспективные матрицы для микролазеров [29, 30, 31], на их основе можно получить лазерные материалы с высокой концентрацией иона-активатора и аномально слабым эффектом концентрационного тушения люминесценции. Это позволяет создать в этих материалах при оптической накачке значительный коэффициент усиления в ограниченных объемах [32, 33]. Одним из условий, определяющих слабое тушение люминесценции, является большое расстояние между взаимодействующими центрами (например, ионами Nd^{3+}).

Из других двойных молибдатов щелочных и редкоземельных элементов изолированность ионов РЗЭ друг от друга отмечена у $\text{Na}_5\text{Ln}(\text{MoO}_4)_4$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}, \text{Y}$) [34, 35, 36] родственных по структуре шеелиту. Взаимная удаленность ионов Ln^{3+} (более 6 Å) позволяет достичь больших концентраций ионов РЗЭ в твердых растворах $\text{Na}_5\text{Ln}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$ (вплоть до $x = 1$) без значительного концентрационного тушения.

Соединения состава $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ пока изучены недостаточно. Скорее всего, это связано со сложностью интерпретации электронных переходов внутри $4f$ -оболочек, являющихся основными в этих соединениях, а также трудностями учета динамики кристаллического окружения и невыясненной природы воздействия иона-активатора на спектральную активность кристаллов. Наиболее исследованным по сравнению с другими соединениями этого типа является β' - $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (ГМО) [37, 38]. В связи с наличием в кристаллах ГМО доменной структуры, получение стимулированного излучения в обычном оптическом квантовом генераторе возможно лишь на образцах, ориентированных параллельно полярной оси.

Двойные молибдаты $M^+M^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ ($M^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $M^{3+} = \text{Al}, \text{In}, \text{Sc}$), кристаллизующиеся в структурном типе $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$, также представляют большой интерес в качестве лазерных матриц. Кристаллы соединений этого строения, допированные ионами Cr^{3+} , часто используются в перестраиваемых лазерах, излучающих в видимой и ближней инфракрасной области спектра [39]. В работах [40, 41, 42, 43, 44] были выращены кристаллы и определены спектральные характеристики ряда соединений $M^+M^{3+}(\text{MoO}_4)_2$ ($M^+ = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, $M^{3+} = \text{Al}, \text{In}$), выращенные методом TSSG.

1.1.2. Сцинтилляционные кристаллы молибдатов

Сцинтилляционные методы исследования применяются в физике высоких энергий, геофизике, ядерной медицине. Среди сцинтилляционных материалов особое место занимают неорганические диэлектрические кристаллы. Как правило, они обладают достаточным сечением полного поглощения гамма-фотонов, высокой радиационной устойчивостью и прозрачностью в пределах полосы флуоресценции. Это позволяет использовать сцинтилляторы большого объема, что обеспечивает высокую чувствительность детектирования и широкий энергетический диапазон применения. В этом смысле диэлектрические сцинтилляционные материалы имеют существенные преимущества по сравнению с другими. Сцинтилляционные детекторы на основе неорганических диэлектрических кристаллов широко используются в экспериментах, направленных на исследования свойств элементарных частиц. В частности, сцинтилляторы применяются для поиска частиц «тёмной материи»; для изучения редких ядерных распадов (альфа-, бета-, кластерные распады); проверки законов сохранения и поиска новых частиц [45, 46, 47, 48]. Большой интерес представляет поиск процессов 2β -распадов ядер, которые играют центральную роль в физике нейтрино [49]. Исследования $0\nu 2\beta$ -распада могут дать информацию о величине массы нейтрино, определить природу нейтрино (частица Дирака или Майорана), а также проверить закон сохранения лептонного заряда [13, 48].

В настоящее время наиболее перспективным для поиска 2β -распадов является ядро ^{100}Mo из-за его высокой энергии перехода $Q_{2\beta} = 3035$ кэВ [12, 13], высокого содержания этого изотопа в природном молибдене (9.62 %) и возможности производства этого изотопа. Поэтому кристаллы молибдатов рассматриваются как подходящие для этого материалы, совмещающие в себе источник событий и его регистрацию, что позволяет исключить потерю энергии на ее перенос от источника до детектора в физике высоких энергий. Они должны обладать высоким содержанием исследуемого изотопа в единице объема, высоким квантовым выходом при низких температурах 10-20 мК, хорошей прозрачностью, быстрым откликом, низким радиоактивным фоном, эффективным атомным номером [15].

В ряде работ были проведены исследования молибдатов CaMoO_4 [50, 51], CdMoO_4 [52], PbMoO_4 [53, 54], Li_2MoO_4 [55, 56], ZnMoO_4 [57] в качестве перспективных сцинтилляционных материалов. Однако был выявлен ряд недостатков, связанных с наличием радиоактивных изотопов у CaMoO_4 , CdMoO_4 ,

PbMoO₄ и низким квантовым выходом у Li₂MoO₄ и ZnMoO₄. Несмотря на эти недостатки, на сегодняшний день кристаллы Li₂MoO₄, ZnMoO₄ и CaMoO₄ рассматриваются как материалы для исследований 0ν2β-распада [58, 59, 60]. Проблема присутствия радиоактивных примесей решается предварительной очисткой исходных компонентов, а также их обогащением по нужному изотопу, что повысит чувствительность сцинтилляционного детектора, изготовленного из этих материалов [15].

1.1.3. Кристаллы молибдатов с другими функциональными свойствами

Развитие лазерной оптики и квантовой электроники определило потребность в приборах и устройствах, позволяющих управлять лазерным лучом. Управление оптическим излучением – это изменение с помощью внешних воздействий основных характеристик излучения. Такими характеристиками являются: интенсивность света, направление луча в пространстве, фаза, поляризация и длина оптических волн. Влияние внешних воздействий, таких как электрические, магнитные, механические поля, на оптическое излучение проявляется как электро-, магнито-, упругооптические (акустооптические) эффекты. Эти эффекты возникают в результате воздействия соответствующих полей на среду, в которой распространяется свет. Это может быть воздействие на кристалл внешнего электрического поля (электрооптический эффект) или нелинейное взаимодействие электромагнитных полей оптического излучения.

Нелинейно-оптические свойства (НЛО) проявляются у твердых диэлектриков и связаны с нелинейной зависимостью их поляризации от интенсивности света при взаимодействии с лазерным излучением. Наиболее известное НЛО явление – генерация второй гармоники лазерного излучения (удвоение его частоты) [19]. Для получения хорошего эффекта удвоения необходимы высокая прозрачность, оптическая нелинейность и двулучепреломление НЛО кристалла. Этот эффект используют для перевода излучения инфракрасных лазеров в видимый диапазон. НЛО явления и эффект генерации второй гармоники возможны только в нецентросимметричных кристаллах, наиболее ярко они проявляются в сегнетоэлектрических и родственных кристаллах [61]. Отсутствие центра симметрии в кристаллах приводит и к проявлению пьезоэлектрических свойств, связанных с возникновением электрической поляризации диэлектрика при растяжении или сжатии [62,63], так что оптически прозрачные ацентричные кристаллы могут быть полифункциональными.

Среди молибдатов нелинейно-оптические свойства проявляет $Gd_2(MoO_4)_3$ (ГМО) [16], акустооптические свойства имеют также кристаллы $Bi_2(MoO_4)_3$ [16], Pb_2MoO_5 [64, 65, 16], шеелитоподобные $PbMoO_4$ [66, 67], $CaMoO_4$ [68, 19]*, $LiBi(MoO_4)_2$ [69], $NaBi(MoO_4)_2$ [70]. Кроме того, β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ и Pb_2MoO_5 [16] обладают и электрооптическими свойствами. Изучены также пьезоэлектрические свойства кристаллов β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ [16] и $Cs_2Cd_2(MoO_4)_3$ [71].

Сегнетоактивные (сегнетоэлектрические и сегнетоэластические) материалы нашли широкое применение в технике. Одним из важных применений кристаллов сегнетоактивных материалов – это управление лазерным излучением, то есть модуляция лазерного излучения по интенсивности, фазе и поляризации, а также отклонение, преобразование инфракрасного излучения в видимое, а видимое в ультрафиолетовое [71].

Сегнетоэлектриками являются кристаллические диэлектрики, претерпевающие при понижении температуры фазовые переходы типа смещения или порядок-беспорядок, при которых симметрия кристалла меняется от неполярной до полярной [73]. К сегнетоэластикам относят кристаллы, имеющие аналогичные переходы в фазы с небольшой деформацией исходной структуры до более низкой сингонии. Характерным для обоих видов материалов является их разбиение на домены, способные менять свою ориентацию (переключаться) под действием электрического поля (сегнетоэлектрики) или механического напряжения (сегнетоэластики) [73].

Наиболее подробно соединения, которые могут иметь сегнетоэлектрические и сегнетоэластические свойства, рассмотрены в работах [3,74], поэтому ограничимся рассмотрением только тех групп сегнетоактивных молибдатов, для которых выращены крупные кристаллы. Исключим также кристаллы, у которых фазовые переходы происходят при температурах ниже $0^\circ C$, например, $CsLiMoO_4$ [75, 76].

Ромбические β' -модификации $Ln_2(MoO_4)_3$ ($Ln = Pr-Ho$) [77] (пр. гр. $Pba2$) относятся к сегнетоэлектрикам-сегнетоэластикам с фазовыми переходами типа смещения при $134-235^\circ C$ [78, 79, 61], выше которых превращаются в β -парафазу с пр. гр. $P\bar{4}2_1m$. Среди данной группы соединений наиболее исследованными являются β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ ($T_K = 159^\circ C$) [80, 81] и, в значительно меньшей степени, β' - $Tb_2(MoO_4)_3$ ($T_K = 160^\circ C$) [82, 83]. Одинаковая структура и близость параметров ячеек в ряду фаз β' - $Ln_2(MoO_4)_3$ позволяет сделать предположение о наличии сегнетоэлектрических-

* Молибдат кальция не обладает высоким акустооптическим качеством, но благодаря удачному сочетанию свойств оказался перспективным для создания перестраиваемых АО фильтров, основанных на коллинеарном АО взаимодействии света и звука.

сегнетоэластических свойств и у других представителей этой группы, а также их твердых растворов β' - $LnLn'(MoO_4)_3$.

Соединения состава $Li_2Ln_4(MoO_4)_7$ ($Ln = Gd, Ce$) обладают дефектной структурой шеелита (пр. гр. $I4_1/a$). У $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$ при $52^\circ C$ установлен сегнетоэлектрический фазовый переход I-го рода [84], а для $Li_2Ce_4(MoO_4)_7$ получили петли диэлектрического гистерезиса, что свидетельствует о наличии сегнетоэлектрических свойств [85]. Однако дальнейших исследований этого класса соединений не последовало.

Упомянутые выше в п. 1.1.1 двойные молибдаты $M^+M^{3+}(MoO_4)_2$ ($M^+ = Na, K, Rb, Cs, M^{3+} = Al, In, Sc$), кристаллизующиеся в структурном типе $KAl(MoO_4)_2$ (пр. гр. $P\bar{3}m1$) при понижении температуры могут становиться сегнетоэластиками (пр. гр. $C2/c$). Температуры Кюри варьируют от $38^\circ C$ у $KFe(MoO_4)_2$ до $700^\circ C$ у $NaFe(MoO_4)_2$ [86, 87, 88]. В настоящее время этот класс соединений не является до конца изученным.

1.2. Методы и условия выращивания кристаллов молибдатов из расплавов

1.2.1. Методы кристаллизации и термическая стабильность молибдатов

Наиболее распространенным способом получения монокристаллов в промышленности является кристаллизация соединения из собственного расплава. К соединениям, выращиваемым из расплава, предъявляется ряд требований. Они должны иметь конгруэнтный характер плавления и низкую летучесть компонентов расплава, у них, как правило, должны отсутствовать фазовые переходы. Это важные факторы, определяющие совершенство растущего кристалла и его сохранение при охлаждении. В ряде случаев для уменьшения степени разложения расплава используются стабилизирующие примеси.

Кристаллы молибдатов, которые используются в настоящее время как функциональные материалы, также выращивают из собственных расплавов благодаря тому, что они имеют конгруэнтный характер плавления и не имеют полиморфных переходов. Однако для некоторых молибдатов, из-за большой потери в процессе роста MoO_3 , его вводят в шихту в избытке. Более подробно молибдаты, выращиваемые из расплава, будут рассмотрены в разделе 1.2.4.

В тех случаях, когда соединение плавится инконгруэнтно, имеет фазовые переходы или высокие температуры плавления, используется метод кристаллизации

из раствора в расплаве [89, 90], который позволяет понизить температуру кристаллизации. В качестве твердых соединений-растворителей (плавней) для выращивания диэлектрических оксидных кристаллов применяют относительно легкоплавкие соли или оксиды. Выбор растворителя важен для последующего процесса выращивания, в связи, с чем необходимо выполнить ряд требований [91]:

- температура плавления растворителя должна быть ниже температуры плавления (разложения, фазового перехода) растворяемого соединения;
- растворяемое соединение должно иметь значительную растворимость в расплаве растворителя и образовывать с ним простую эвтектическую систему, т.е. без образования соединений и твердых растворов;
- расплав растворителя должен иметь малую вязкость, быть нелетучим при высоких температурах, не взаимодействовать с материалом контейнера.

Для спонтанной раствор-расплавной кристаллизации различных молибдатов чаще всего в качестве растворителей применяют полимолибдаты щелочных металлов, которые также используют и для выращивания многих соединений – от простых оксидов до драгоценных камней, таких как изумруд [89]. Преимущество этих растворителей в случае выращивания сложных молибдатов заключается в близком ионном составе с растворяемым соединением, что позволяет не вносить в кристаллизуемую систему посторонних ионов. Однако крупные кристаллы молибдатов для технических целей из растворов-расплавов на сегодняшний день не выращивают. В то же время для других групп родственных соединений метод выращивания кристаллов из раствора-расплава широко используется. Например, кристаллы лазерного материала $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ выращивают низкоградиентным методом Чохральского из раствора-расплава $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ по направлению [100], [010], [001] и массой до 3 кг [92].

1.2.2. Метод Чохральского

К основным методам выращивания монокристаллов из расплава относятся метод зонной плавки, Вернейля, Бриджмена–Стокбаргера, Киропулоса и Чохральского [93,90]. Методы Киропулоса и Чохральского также используются для выращивания монокристаллов из раствора в расплаве. Для выращивания наиболее важных с практической точки зрения монокристаллов, в том числе молибдатов, в основном используется метод Чохральского [94, 95](см. табл. 2), хотя иногда применяются и другие методы, но в значительно в меньшей степени. Метод Чохральского (рис. 1.)

относится к тигельным методам с большим объемом расплава, что дает ряд преимуществ. Прежде всего, это размер выращиваемых кристаллов (до 100 кг) и скорость выращивания от 1 до 80 мм/ч, а также отсутствие прямого контакта между стенками тигля и растущим монокристаллом, что позволяет избежать остаточных напряжений. Кроме того, имеется возможность извлечения кристалла из расплава на любом этапе выращивания (метод декантации), что очень важно при определении условий выращивания монокристаллов и изменения геометрической формы кристалла при варьировании температуры расплава и скорости выращивания. К преимуществам данного метода можно отнести и то, что он позволяет применять автоматическую систему управления процессом роста [96].

Существенный недостаток метода Чохральского заключается в том, что для его реализации необходим тигель, который может оказаться источником примесей. Еще одним недостатком метода также является и большой аксиальный и радиальный градиент температуры. Наличие большого аксиального градиента температуры в расплаве и кристалле не желательно для соединений с большой анизотропией коэффициентов термического расширения, которые являются основной причиной (наряду с фазовыми переходами) растрескивания кристаллов при охлаждении после роста. В отличие от аксиального градиента температуры, радиальный градиент температуры очень неустойчив и может значительно изменяться в процессе роста. Однако радиальный градиент имеет большое значение при выращивании, поскольку совокупность аксиального и радиального градиентов температуры определяет изотерму границы раздела расплав-кристалл. Наиболее оптимальная форма границы раздела – плоская либо слабовыпуклая, отвечающая наименьшим термическим напряжениям и дефектам в растущем кристалле. Кроме того, сравнительно большие градиенты температуры и объем расплава, характерные для метода Чохральского, способствуют возникновению сложных гидродинамических потоков, которые, в свою очередь, снижают условия стабильности процесса кристаллизации и приводят к неоднородному распределению примесей в монокристаллах.

На качество кристаллов оказывают влияния термические напряжения, причем это влияние на анизотропные кристаллы сильнее, чем на изотропные кристаллы и стекла. Для устранения термических напряжений в кристаллах, возникающих вследствие анизотропии коэффициентов термического расширения и высоких градиентов температуры в зоне кристаллизации, применяется послеростовой отжиг.

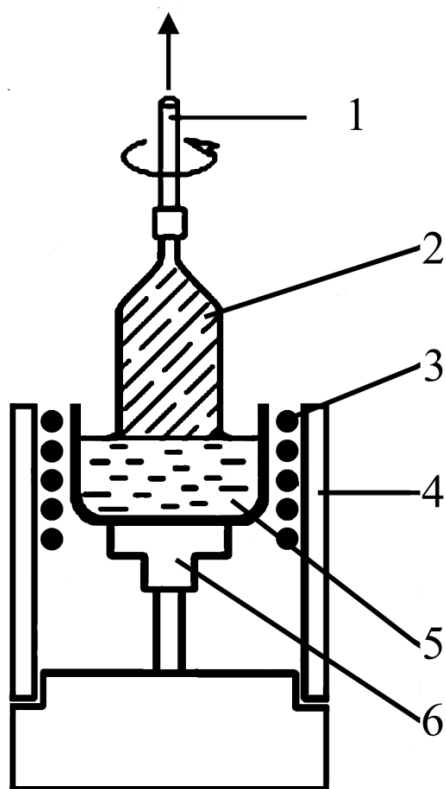


Рис. 1. Схема кристаллизационной ячейки по методу Чохральского:

- 1 – шток затравкодержателя,
- 2 – монокристалл, 3 – нагреватель,
- 4 – теплоизоляция, 5 – расплав,
- 6 – керамический пьедестал.

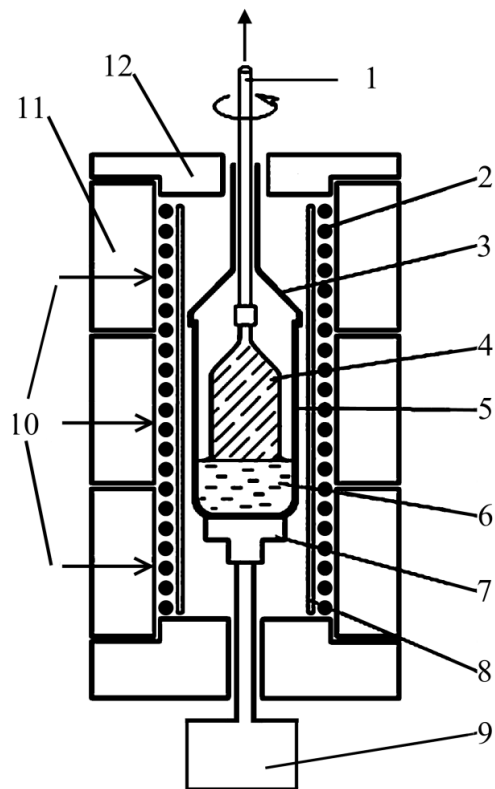


Рис. 2. Схема кристаллизационной ячейки с весовым контролем по низкоградиентному методу Чохральского:

- 1 – шток затравкодержателя,
- 2 – нагреватель,
- 3 – платиновая крышка с патрубком,
- 4 – монокристалл,
- 5 – платиновый тигель,
- 6 – расплав (раствор-расплав),
- 7 – керамический пьедестал,
- 8 – кварцевая труба,
- 9 – блок электронных весов,
- 10 – термопары,
- 11 – теплоизоляция,
- 12 – крышка из теплоизолирующего материала.

Отжиг кристаллов осуществляется после отделения кристалла от расплава в непосредственной близости от его поверхности. Время отжига и скорость охлаждения кристалла выбирается в зависимости от размера кристалла и его теплофизических свойств.

Выращенные кристаллы могут быть окрашены. Окраска кристаллов вызывается различными причинами [97]. Одной из причин может быть присутствие примесных ионов, в том числе ионов-активаторов (например, Nd^{3+} придает фиолетовую, а Eu^{3+} – розовую окраску). В этом случае достаточно использовать вещества высокой степени

очистки. Другой причиной может быть частичное восстановление Mo^{6+} и образование кислородных вакансий в кристалле в процессе роста. Для устранения этого применяется отжиг кристалла на воздухе или в атмосфере кислорода. Температура отжига должна составлять 70–80 % от температуры плавления соединения. Продолжительность отжига подбирается индивидуально в зависимости от коэффициента диффузии кислорода в кристалле и его размеров и составляет от пары часов до нескольких суток.

1.2.3. Низкоградиентный метод Чохральского

Те или иные перечисленные выше недостатки метода Чохральского устраняются в различных его модификациях [98] с учетом физико-химических особенностей выращиваемых кристаллов. Одной из таких модификаций является низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz), который позволяет получать наиболее совершенные кристаллы функциональных оксидных материалов [99].

Низкоградиентный метод Чохральского был разработан в Институте неорганической химии СО РАН [99] для выращивания молибдатов (вольфраматов) состава $M^+R^{3+}[\text{Mo(W)O}_4]_2$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$; $R = \text{Ln, Bi, Y}$). Попытки вырастить кристаллы этого класса соединений традиционными методами оказались безрезультатными. Поскольку у молибдатов в большинстве случаев большая анизотропия коэффициентов термического расширения [100], для их выращивания требуются системы с низким аксиальным градиентом температуры ($\sim 5 - 10$ °C/см). Для метода Чохральского характерны большие градиенты температуры в расплаве и в кристалле ($\sim 50-100$ °C/см), которые являются ответственными за плотность и распределение дислокаций, внутреннее напряжения и оптическую однородность растущего кристалла [101].

Схема кристаллизационной ячейки по низкоградиентному методу Чохральского с весовым контролем приведена на рис. 2 [99]. Как видно из схемы, расплав (или раствор-расплав) и кристалл полностью находятся в тигле, закрываемом крышкой с узким патрубком, через который опускается штوك кристаллодержателя с затравкой. Тигель помещается на керамическую платформу, соединенную керамическим штоком с грузоприемной площадкой весов, находящийся в трехзонной печи с омическим нагревом. Тигель изолирован от нагревателя кварцевой трубой, а нагреватель от окружающей среды – слоем теплоизоляции. Печь также снабжена крышкой из

теплоизоляционного материала. За счет существенной модернизации кристаллизационной ячейки в низкоградиентном методе Чохральского удалось достичь снижения аксиального и радиального градиента температуры в расплаве до величин порядка меньше 1 К/см. Такое существенное снижение градиентов температуры приводит к следующим преимуществам [4]:

- колебания температуры в расплаве, приводящие к неоднородности кристалла, становятся пренебрежимо малыми;
- термические напряжения снижаются до уровня, при котором они не приводят к образованию дефектов в кристаллах;
- ввод штока затравки через патрубок, играющий роль “диффузного затвора”, а также уменьшение максимальной температуры расплава подавляет процессы разложения и испарения расплава;
- преобладающим становится слоевой механизм роста, при этом фронт кристаллизации может быть полностью ограниченным;
- отрыв кристалла от расплава не приводит к значительному тепловому удару, поэтому не требуется участка сужения.

Перечисленные выше преимущества позволяют выращивать монокристаллы высокого оптического качества. Так, сравнение кристаллов Li_2MoO_4 (рис. 3), выращенных традиционным методом и низкоградиентным методом Чохральского, показало более высокое качество у последнего [102, 103], как и в случаях других кристаллов ZnMoO_4 (рис. 4) [104,105] и Pb_2MoO_5 [106].



Рис. 3. Кристаллы Li_2MoO_4 , выращенные методом LTG Cz



Рис. 4. Кристаллы ZnMoO_4 , выращенные методом LTG Cz

В этот перечень можно добавить кристаллы CdWO_4 [107] (рис. 5) и $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [4] (рис. 6), для которых достигнуты высокие показатели как по качеству, так и по размерам.



Рис. 5. Кристаллы CdWO_4 , выращенные методом LTG Cz



Рис. 6. Кристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, выращенные методом LTG Cz

Таким образом, низкоградиентный метод Чохральского является перспективным для выращивания как новых, так и хорошо известных функциональных кристаллов.

1.2.4. Условия выращивания функциональных кристаллов молибдатов

В табл. 2 приведены основные параметры выращивания функциональных кристаллов молибдатов из расплава методом Чохральского. В качестве шихты использовалась либо механическая смесь исходных компонентов (оксиды или карбонаты) взятых в стехиометрических соотношениях, либо предварительно приготовленные методом твердофазного синтеза соединения. Шихта помещалась в платиновый тигель, который нагревался индукционным способом (в LTG Cz используют омический способ нагрева). Атмосфера выращивания – воздух, в некоторых случаях использовался азот.

Из-за высоких температур плавления представленных в таблице молибдатов в процессе роста наблюдается испарение наиболее летучего компонента – MoO_3 , что приводит к нарушению стехиометрии расплава и, как следствие, ухудшению качества выращиваемых кристаллов. Для минимизации потерь MoO_3 в процессе роста в шихту вводят избыток MoO_3 в количестве 1–8 масс. % сверх стехиометрии. Количество добавки зависит от температуры плавления соединения и параметров процесса роста. К ним относятся температурные градиенты в зоне кристаллизации, площадь свободной поверхности, продолжительность процесса роста кристалла.

**Условия выращивания функциональных кристаллов молибдатов
методом Чохральского**

Кристалл	Пр. гр.	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Направление выращивания	Размер $\varnothing: L$	Скорость		Ссылки
					Враще- ния, об./мин	Вытяги- вания, мм/ч	
CaMoO_4	$I4_1/a$	1449	[100], [001]	10: 50	25	5–10	[108,109]
$^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$	$I4_1/a$	1445	25° к [100], [001]	49: 103	5–12	2–3	[110]
SrMoO_4	$I4_1/a$	1468	[100], [001]; [001]	10: 15	25; 7.2–12.8	9; 1.1–1.2	[108,109; 111; 112]
PbMoO_4	$I4_1/a$	1060	[100], [010], [001], 30° к [001]	38: 130	40–50	1.5–12	[113,114, 115, 116]
$\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$	$I4_1/a$	1080	—	21: 33	20–35	0.7–1.5	[117]
$\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$	$I4_1/a$	1035	—	22: 36	30–40	0.5–0.9	[118]
$\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$	$I4_1/a$	1350	90° к [001]; [001]	15: 20; 25:40	15–20 —	1–2 —	[119, 120, 121]
$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	$I4_1/a$	1182	[001]	17: 30	10–30	0.5–1	[122, 123]
$\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$	$I4_1/a$	1125	—	22: 35	10–30	0.5–1	[124, 125]
$\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2^*$	$I4_1/a$	645	[001]	33×33: 70	12	3.5 мм/сут	[69]
$\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$	$Pbcn$	980	—	—	10–20	0.8–1.5	[126,127]
$\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$	$C2/c$	1076	[001]	20:28	20–30	1–2	[128, 27] [28]
$\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$	$I4_1/a$	795	[001]	15: 50	30	1.5	[129]
$\beta'\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	$Pba2$	1165	[001]	10: 50	35–150; 100	5; 3–8	[130,108; 131]
$\beta'\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3^*$	$Pba2$	1165	—	—	—	—	[132]
$\beta'\text{-Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$	$Pba2$	1160	[001]	20: 20	8–15	1–3	[133]
$\beta'\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3^{**}$	$Pba2$	T_{Ln}	—	$\sim \varnothing 13$	80–120	0.5–0.8	[134]
$\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$	$P2_1/c$	670	—	40: 70	20	2	[135]
ZnMoO_4	$P \bar{1}$	1003	—	15: 40	30	3	[136]
ZnMoO_4^*	$P \bar{1}$	1003	[100], [010], [001]	—	20–30	0.4–1.2	[104]
Li_2MoO_4	$R \bar{3}$	702	—	50: 60 25: 35	—	4	[137, 102]
$\text{Li}_2\text{MoO}_4^*$	$R \bar{3}$	702	[100], [010], [001]	50: 100	20–30	0.4–1.2	[102]
Pb_2MoO_5	$C2/m$	955	—	—	50	3	[138,139]
$\text{Pb}_2\text{MoO}_5^*$	$C2/m$	955	—	50: 100	—	1.5–2.5	[106]
$\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$	$I4_1/a$	1080	—	20: 30	10–20	0.5–2	[140]
$\text{Li}_2\text{Tb}_4(\text{MoO}_4)_7$	$I4_1/a$	1046	[001]	20: 26	10–20	1–1.2	[141]

* Соединения выращены низкоградиентным методом Чохральского.

** $T_{Ln} = 1045$ (Pr), 1081 (Nd), 1122 (Sm), 1144 (Eu), 1186 (GdDy), 1222 (Dy), 1260 (Ho) $^\circ\text{C}$.

Отметим индивидуальные особенности роста кристаллов молибдатов. Выращенные кристаллы CaMoO_4 имеют темно-синюю окраску из-за восстановления Mo^{6+} до Mo^{5+} в процессе роста. Отжиг кристаллов в атмосфере кислорода значительно уменьшает интенсивность окраски, но не устраняет ее полностью. Чтобы избежать окрашивания кристаллов, в расплав вводят $\sim 1\%$ Nb_2O_5 и, вследствие замещения Mo^{5+} на Nb^{5+} , окрашивание исчезает [109]. При введении в кристалл молибдата кальция ионов-активаторов Ln^{3+} окрашивание происходит вследствие компенсации их заряда, что приводит к дополнительному восстановлению Mo^{6+} до Mo^{5+} . Поэтому РЗЭ вводят в расплав в виде LnNbO_4 (концентрация должна быть выше 0.5 %) [142, 143]. Изотопообогатенные кристаллы $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ также окрашены. Для устранения окраски использовался только длительный отжиг в атмосфере кислорода, так как введение каких-либо примесей в данном случае было недопустимо.

В кристаллах SrMoO_4 и PbMoO_4 , выращенных методом Чохральского, не происходит восстановления Mo^{6+} до Mo^{5+} . Отличительной особенностью кристаллов SrMoO_4 и PbMoO_4 является более низкое сопротивление к тепловому удару, из-за чего возникают трудности при выращивании больших монокристаллов. Более устойчивые к растрескиванию кристаллы были выращены в направлении [100], когда плоскость спайности {001} перпендикулярна поверхности раздела кристалл-расплав. При выращивании активированных кристаллов SrMoO_4 для компенсации избыточного заряда иона-активатора в расплав вводили ионы Na^+ [144].

Для двойных молибдатов $\text{LiM}(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{La, Gd, Bi}$) и $\text{NaM}(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{La, Gd, Y}$) характерны те же сложности при выращивании кристаллов, что и для простых молибдатов со структурой шеелита, т. е. растрескивание кристаллов по плоскости спайности {001} и возникновение кислородных вакансий [95].

Кристаллы $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ [145] были выращены модифицированным методом Чохральского из раствора в расплаве $\text{Cs}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ на затравки, ориентированные по кристаллографическим направлениям [100], [010] и [001]. Параметры процесса выращивания не указаны, при этом отмечается, что выращивание по направлениям [010] и [001] предпочтительно, так как кристаллы $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ обладают значительной анизотропией теплопроводности и совершенной спайности по плоскости {100}.

Число работ, посвященных выращиванию кристаллов соединений типа $\beta'\text{-Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$, очень мало. Значительная их часть относится к выращиванию

кристаллов β' -Gd₂(MoO₄)₃, в меньшей степени – к β' -Tb₂(MoO₄)₃. Некоторые особенности выращивания кристаллов β' -Ln₂(MoO₄)₃ описаны в [134]. Для Eu₂(MoO₄)₃ характерно восстановление Eu³⁺ до Eu²⁺ при плавлении, что придает кристаллам окраску, которую можно легко убрать отжигом в атмосфере кислорода при температуре ниже 1100°C. Кристаллы β' -Dy₂(MoO₄)₃ хорошо растут, однако при температуре 1030°C наблюдается фазовый переход с разрушением кристаллов даже при медленном охлаждении. β' -Ho₂(MoO₄)₃ является довольно сложным объектом для выращивания: кристаллы гигроскопичны, обладают «разрушающим» фазовым переходом при 853°C, а также наблюдается заметное испарение MoO₃ из расплава. Даже если кристаллы β' -Ho₂(MoO₄)₃ будут выращены, их гигроскопичность значительно сузит область практического применения.

Соединения, представленные в табл. 1.1, можно разделить на несколько разных по численности групп. К наиболее представительной группе соединений со структурой шеелита относятся простые молибдаты двухвалентных металлов и двойные молибдаты щелочных и трехвалентных металлов. Гораздо менее многочисленна группа простых молибдатов трехвалентных металлов со структурой β' -Gd₂(MoO₄)₃. Особенности роста, как общие, так и индивидуальные, кристаллов этих групп соединений в литературе достаточно хорошо описаны, несмотря на то, что количество соответствующих статей довольно мало. Остальные соединения не составляют представительных групп, принадлежат к разным структурным типам и часто являются их единственными представителями. В литературе особенности выращивания кристаллов данных соединений описаны недостаточно.

Стоит отметить, что в большинстве статей основное внимание уделяется описанию исследования физических свойств монокристаллов, а не особенностям их выращивания, так как приоритетом является получение материала с определенным набором функциональных свойств, а не то, как и каким методом его получили. Однако, как показано в разделе 1.2.1, усовершенствование метода получения материала значительно повышает характеристики получаемого материала.

1.3. Двойные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов

Кроме перечисленных в табл. 1.1 двойных молибдатов щелочных и трехвалентных металлов, представители других групп двойных молибдатов в качестве функциональных кристаллов используются редко. В виде исключений можно назвать лишь названные

выше кристаллы $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$. Последний из них принадлежит к широкой группе двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов, включающей в себя более 70 соединений (табл. 1.3) [7, 8]. Согласно [7, 8, 74], эти соединения могут представлять интерес как различные функциональные материалы. Ниже кратко рассмотрены данные о фазообразовании, термической стабильности и физических свойствах этой группы соединений.

1.3.1. Двойные молибдаты лития и двухвалентных металлов

Системы молибдата лития с молибдатами двухвалентных металлов можно разделить на две группы. В первую группу входят простые эвтектические системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}, \text{Pb}$), в которых промежуточные двойные соединения не образуются [146]. Ко второй группе принадлежат системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), где по данным [147, 148, 149, 150, 151, 152] образуются соединения $\text{Li}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$, изоструктурные $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ [147] и относящиеся к семейству лайонсита [153, 154]. Однако для литий-марганцевого и литий-магниевого молибдатов показано, что их составы отклоняются от стехиометрических в соответствии с формулами $\text{Li}_{2-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Mg}$) [149, 152].

Из последней группы соединений наиболее изучен литий-цинковый молибдат. Впервые $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ был получен как побочный продукт при гидротермальной кристаллизации ZnMoO_4 из водного раствора LiCl [155]. Позже для характеристики стехиометрический $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ получали твердофазным синтезом. В работе [156] была построена T - x фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{ZnMoO}_4$ и установлено образование единственного промежуточного соединения $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, что согласуется с результатами работ [156, 157, 158, 159, 160]. Позднее данные работы [156] были уточнены в [11] (рис. 7), где установлено, что литий-цинковый молибдат имеет переменный состав в диапазоне 66,7–76 мол. % ZnMoO_4 . Изменение состава можно представить в виде общей формулы $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.28$ при температуре 600°C) [11, 161, 162, 163]. Переменный состав объясняется гетеровалентным замещением-вычитанием по схеме $2A^+ \rightarrow M^{2+} + \square$ (\square – катионная вакансия), при этом катионы лития и цинка статистически распределены по позициям M1, M2 и M3 кристаллической структуры двойного молибдата (рис. 8).

Согласно фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{ZnMoO}_4$ [11], перитектическая точка соответствует температуре 885°C и составу 67 мол. % ZnMoO_4 , в то время как

авторы [**Ошибка! Залкадка не определена.**] дали тот же состав, но при температуре 925°C. Температура плавления соединения растет с ростом значения x и достигает перитектической температуры при составе приблизительно 76-77 мол. % ZnMoO_4 .

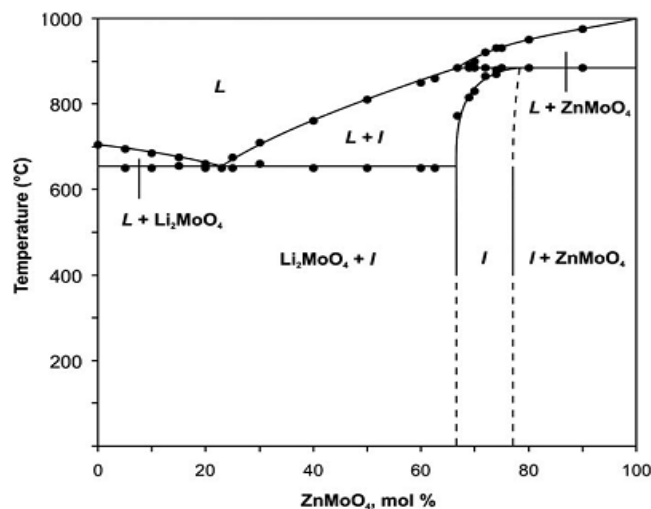


Рис. 7. Фазовая T - x диаграмма системы Li_2MoO_4 - ZnMoO_4 [11]

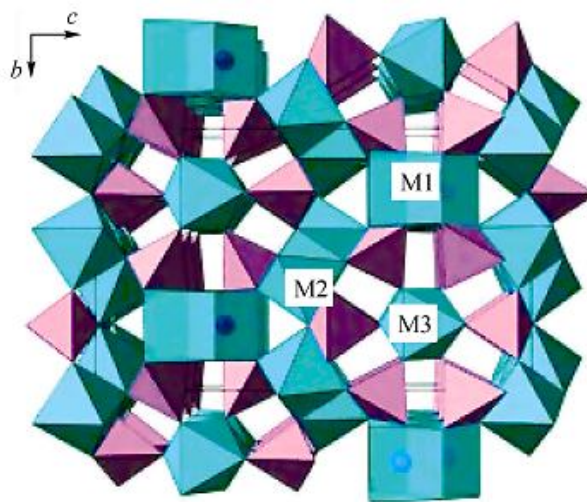


Рис. 8. Проекция структуры $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ на плоскость (100) [11]

Кристаллы литий-цинкового молибдата можно получить спонтанной кристаллизацией из собственного расплава [156, 157, 158]. В работе [160] были выращены прозрачные и хорошо ограненные призматические кристаллы до 5-7 мм в длину из раствора-расплава димолибдата лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{MoO}_3$), состав раствора-расплава 1:2, соответственно. Рентгенофазовым анализом установлено, что при исследовании методом ДТА образцы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ плавилась с разложением. Среди продуктов разложения были обнаружены фазы относящиеся к ди- и тримолибдатам лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{MoO}_3$) и ZnMoO_4 . Более крупные кристаллы были выращены из раствора-расплава методом TSSG [164, 162]. В качестве растворителя использовался Li_2MoO_4 с соотношением компонентов 1:1. В этих условия также выращен кристалл $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, допированный ионами Co^{2+} . Размеры выращенных кристаллов $10 \times 4 \times 3$ мм³ и $15 \times 10 \times 3$ мм³, соответственно. Отметим, что выращивание кристаллов в этих экспериментах основывалось на неточной фазовой диаграмме.

На основе уточненной фазовой диаграммы Li_2MoO_4 - ZnMoO_4 [11] методами спонтанной кристаллизации и низкоградиентным методом Чохральского были выращены кристаллы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$. При спонтанной кристаллизации были получены хорошо ограненные бесцветные кристаллы в виде псевдогексагональных призм удлинённых по направлению [100] с размерами 0.5 мм в ширину и 5 мм в длину. Наиболее крупные кристаллы хорошего качества выросли из

нестехиометрических расплавов системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$ в диапазоне около 70-75 мол. % ZnMoO_4 . При использовании низкоградиентного метода Чохральского выращены на затравку большие кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ по направлению [100] и [010] размерами 30-40 мм² в сечении и 75 мм в длину. Окраска кристаллов выращенных при использовании реактивов марки «ч.д.а.» практически исчезает при замене на дополнительно очищенный MoO_3 .

Были также определены некоторые физические свойства кристаллов LZM – как недопированных, так допированных ионами переходных металлов. В статье [162] определено оптическое поглощение, электронные свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$, а для кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$ изучены магнитные свойства. Методом ЭПР были исследованы недопированные кристаллы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ [165] и кристаллы, допированных ионами Cu^{2+} и Cr^{3+} [166]. В работе [167] исследованы спектроскопические и сцинтилляционные характеристики кристаллов LZM, выращенных низкоградиентным методом Чохральского, изучены упругие свойства [168]. Измерено время затухания люминесценции кристалла $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}^{3+}$ [169].

1.3.2. Двойные молибдаты натрия и двухвалентных металлов

Для систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Mn}$) характерно образование нестехиометрических двойных молибдатов (рис. 9), причем они более разнообразны по составу в отличие от систем с литием.

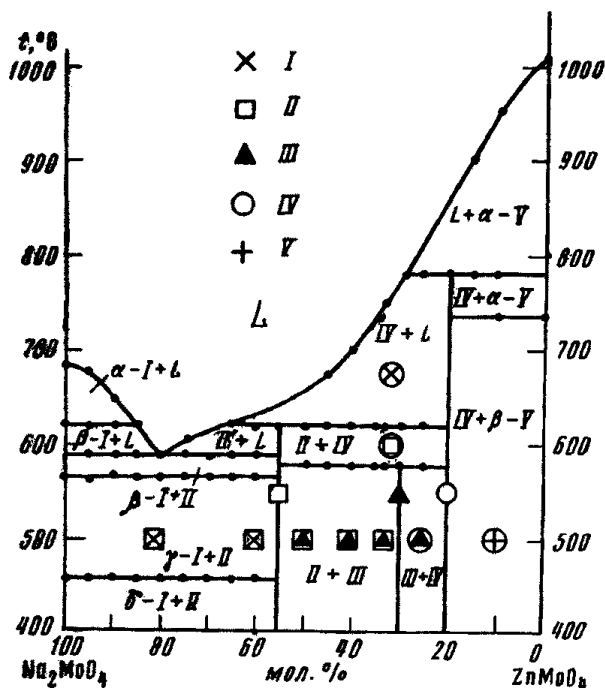


Рис. 9. Фазовая T - x диаграмма системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$ [140]: I – Na_2MoO_4 , II – $\text{Na}_{4-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, III – $\text{Na}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$, IV – $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$, V – ZnMoO_4 .

Моноклинные фазы примерного состава 2:1 правильнее описываются формулами $\text{Na}_{4-2x}M_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) и принадлежат к структурному типу аллюодита $(\text{Na}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca})(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Li})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_2(\text{PO}_4)_3$ [170]. Соединения с составами, близкими к 1:2, имеют формулы $\text{Na}_{2-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) и относятся к структурным типам ромбического $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ [171] и триклинного $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ [172]. Соединения со структурой $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ отсутствуют в системах с магнием, а соединения типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ – в системах с никелем. В системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) двойные молибдаты не образуются.

1.3.3. Двойные молибдаты калия и двухвалентных металлов

В системах с молибдатом калия наблюдается изменение в характере взаимодействия с молибдатами Sr, Ba и Pb. Эвтектической является только система $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{CaMoO}_4$, в других же обнаружены единственные промежуточные соединения $\text{K}_2M(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{Sr, Ba, Pb}$), структурно родственные пальмиериту $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ [173]. Более разнообразны по составу двойные молибдаты калия с другими двухвалентными металлами. Соединения 1:1 с общей формулой $\text{K}_2M(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{Ni, Mg}$) относятся к типу $\text{K}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ [174]. Соединения $\text{K}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$) имеют структуру $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ [175], а $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ кристаллизуется в собственном типе структуры [176]. Двойные молибдаты $\text{K}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Mn, Co}$) [177] изоструктурны $\alpha\text{-K}_4\text{Zn}(\text{WO}_4)_3$ [178], а $\text{K}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Cu, Zn}$) имеют структуру типа $\alpha\text{-K}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ [179]. Уникальный состав и строение имеет $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)_3$ [180]. В отличие от двойных молибдатов двухвалентных металлов с литием и натрием, двойные молибдаты с калием имеют постоянные стехиометрические составы, исключением является аллюодитоподобный $\text{K}_{4-x}\text{Cd}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$.

1.3.4. Двойные молибдаты двухвалентных металлов с рубидием и цезием

В системах $A_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($A = \text{Rb, Cs}; M = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) двойные соединения типа пальмиерита образуются только с Ba и Pb. В системах $A_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($A = \text{Rb, Cs}; M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd}$) самой многочисленной группой являются соединения состава 1:2. Большая часть из них изоструктурна кубическому лангбейниту $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ [181], лишь $\text{Rb}_2M_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Ni, Zn}$) имеют структурный тип $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, а $A_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Rb, Cs}$) кристаллизуются в собственной структуре [182]. Еще одной группой являются двойные молибдаты состава 1:1, образующиеся в системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--}$

$M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$). Соединения $\text{Rb}_2M(\text{MoO}_4)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) изоструктурны $\text{K}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$, а $A_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2$ имеют собственные структурные типы. Соединения $\text{Rb}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cd}$) и $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$) кристаллизуются в структуре $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$ [183]. Низкотемпературные модификации $\text{Rb}_4M(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}$) имеют структуру $\alpha\text{-K}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$, а их высокотемпературные формы изоструктурны $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$. Все двойные молибдаты с рубидием и цезием имеют стехиометрические составы.

Данные о фазообразовании двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов подытожены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Фазообразование двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов

Ион	Ni^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Cd^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Pb^{2+}	Ba^{2+}
Li^+	1:2*	1:2*	1:2*	1:2*	1:2*	1:2*	эвт.	эвт.	эвт.	эвт.	эвт.
Na^+	2:1**	2:1**	2:1	2:1**	2:1**	2:1**	2:1**				
	1:2*	1:2***	1:2*	1:2*	1:2*	1:2*		эвт.	эвт.	эвт.	эвт.
K^+		2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1				
	1:1 1:2	1:1 1:2	1:3	1:2	1:2	1:2	2:1**	эвт.	1:1	1:1	1:1
Rb^+			2:1	2:1	2:1	2:1	2:1				
	1:1 1:2	1:1 1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	1:2	эвт.	эвт.	1:1	1:1
Cs^+			2:1	2:1							
	1:2	1:2	1:1 1:2	1:1 3:5	1:2	1:2	1:2	эвт.	эвт.	1:1	1:1

* Соединения типа $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ с пределами составов $A_{2-2x}M_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0,30$).

** Соединения типа аллюодита с пределами составов $A_{2+2y}M_{2-y}(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq y \leq 0,30$).

*** Соединения типа $\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{MoO}_4)_6$ с пределами составов $A_{2-z}M_{2+z}(\text{MoO}_4)_3$ ($0 \leq z \leq 0,75$).

1.3.5. Свойства двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов

Термическая стабильность двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов невелика, большинство из них плавятся при 560–1000°C и имеют инконгруэнтный характер плавления [8, 184], кроме $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$, который плавится конгруэнтно при 550°C [185]. Среди продуктов термического разложения двойных молибдатов лития и натрия с двухвалентными металлами наряду с молибдатами соответствующих металлов встречаются также оксиды двухвалентных металлов и

полимолибдаты лития и натрия [186, 187, 188]. Ряд соединений при нагревании распадается в твердой фазе: $\text{Na}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ [189]; $\text{K}_4\text{Mg}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Mg}(\text{MoO}_4)_2$ [177, 190], $A_2\text{Ni}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [191, 192, 193], $\text{Rb}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ [194] и $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ [195]. Узкими температурными интервалами стабильности обладают $\text{Rb}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$, имеющие нижние температурные границы существования [185, 195]. При плавлении рубидий- и цезий-марганцевых молибдатов образуется $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [196]. Информация о продуктах плавления других двойных молибдатов рубидия и цезия в литературе отсутствует. При взаимодействии компонентов в системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$ [185] и $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MgMoO}_4$ [197] наблюдается расслаивание в жидкой фазе.

Полиморфные переходы для двойных молибдатов лития и двухвалентных металлов отсутствуют. Известны фазовые переходы между ромбической и триклинной фазами для двойных молибдатов натрия с Zn, Co и Mn [198], а фазовые переходы двойных молибдатов натрия с другими двухвалентными металлами практически не изучены. Полиморфизм двойных молибдатов калия и двухвалентных 3d-элементов достаточно развит. Примером может служить реконструктивный переход $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ при 480–520°C [199, 175, 191] из моноклинной фазы типа $\text{K}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в кубическую типа $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$. Однако обратный процесс перехода весьма затруднителен. У $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ наблюдается реконструктивный переход из ромбической фазы в фазу типа лангбейнита [200], а $\text{K}_4\text{Co}(\text{MoO}_4)_2$ претерпевает полиморфное превращение из триклинной в ромбическую фазу [177]. Менее резко выражено изменение в строении высоко- и низкотемпературной модификаций при фазовом переходе у $\text{K}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ [179, 201], который сопровождается некоторой ромбической деформацией гексагональной структуры высокотемпературной фазы. Полиморфизм двойных молибдатов магния, марганца, кобальта, никеля и цинка с рубидием и цезием имеет нереконструктивный характер. Деформационные фазовые переходы найдены у $\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$ [184, 202], $\text{Rb}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ [203] и $\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$ [184, 204, 205, 206, 195].

Следует отметить возрастание гигроскопичности по ряду двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов при переходе от лития к цезию. Если двойные молибдаты лития и натрия с двухвалентными металлами негигроскопичны и достаточно устойчивы на воздухе, то двойные молибдаты с калием, рубидием и цезием гигроскопичны и разлагаются при воздействии влаги [8, 190, 191]. Среди двойных молибдатов калия гигроскопичность особенно выражена у богатых калием соединений.

Физические свойства двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов пока изучены недостаточно. Однако в ряде соединений были обнаружены фазовые переходы, которые относятся к сегнетоэластическим. В $K_2Pb(MoO_4)_2$ [207] и $Cs_2Zn(MoO_4)_2$ [7] наблюдаются сегнетоэластические фазовые переходы при 175 и 140°C, соответственно. В работе [7] наблюдали фазовые переходы у $Rb_2Mn_2(MoO_4)_3$ при 12°C и у $Rb_2Cd_2(MoO_4)_3$ – при 190°C. Сегнетоэластические фазовые переходы $P2_12_12_1 \rightarrow P2_1$ при 365°C обнаружены у $K_4Zn(MoO_4)_3$ [208] и $Rb_4Zn(MoO_4)_3$ [209]. Результаты исследования физических свойств кубического кристалла $Cs_2Cd_2(MoO_4)_3$ позволяют считать его пьезоэлектриком, в котором присутствует направленная акустическая мода продольной волны вдоль направления оси третьего порядка [210].

1.4. Анализ литературных данных и постановка задач работы

Выше были рассмотрены свойства и условия выращивания функциональных кристаллов молибдатов, которые применяют в виде лазерных сред, сцинтилляционных, сегнетоэлектрических, электрооптических материалов и др. Для получения лазерных кристаллических материалов чаще всего используют простые молибдаты двух- и трехвалентных металлов, а также двойные молибдаты щелочных и трехвалентных металлов, имеющих в основном структуру шеелита (либо с производной от него структурой), а также структуру β' - $Gd_2(MoO_4)_3$ или $KAl(MoO_4)_2$. Для сцинтилляторов главным образом применяют простые молибдаты двухвалентных металлов $M MoO_4$ ($M = Ca, Zn, Pb$), а также Li_2MoO_4 . Отдельные молибдаты обладают и другими важными свойствами – сегнетоэлектрическими, сегнетоэластическими, акустооптическими, электрооптическими и пьезоэлектрическими (см. табл. 1.1). Особое значение имеют материалы с сочетанием нескольких свойств – полифункциональные материалы. Наиболее известным из них является β' - $Gd_2(MoO_4)_3$, сочетающий нелинейно-оптические, электрооптические, пьезоэлектрические и лазерные свойства.

Для выращивания кристаллов упомянутых выше молибдатов в основном используется метод Чохральского и в меньшей степени низкоградиентный метод Чохральского (см табл. 1.2). Использование метода Чохральского позволяет выращивать кристаллы с достаточно большой скоростью роста из расплава, которая для разных молибдатов может варьироваться от 1 до 12 мм/ч. В отличие от метода Чохральского в низкоградиентной его разновидности скорость роста из расплава

варьируется от 1 до 4.5 мм/ч [211], но при этом достигается более высокое качество выращенных кристаллов.

Как видно из раздела 1.3, кроме вышеупомянутых групп молибдатов определенный интерес в качестве функциональных кристаллов представляют также двойные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов, которые обладают пьезоэлектрическими, сегнетоэластическими и другими свойствами. Одно из наиболее интересных и актуальных направлений применения этих соединений связано с поиском безнейтринного двойного бета-распада ($0\nu2\beta$) у ядер ^{100}Mo в физике высоких энергий (см. раздел 1.1.2), поскольку кристалл-детектор, содержащий молибден, может совмещать в себе источник событий и его регистрацию в одном блоке.

При выборе предполагаемых соединений для исследования 2β -распада нужно принять во внимание требования, предъявляемые к таким материалам: высокое содержание исследуемого изотопа ^{100}Mo в единице объема, прозрачность, удовлетворительные сцинтилляционные свойства, а также низкий радиоактивный фон. Также важно отсутствие ионов переходных металлов, которые имеют полосы поглощения в видимой части спектра и могут тушить люминесценцию.

Среди двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов наиболее подходящими кандидатами являются соединения, содержащие литий, натрий и цезий, так как они не содержат радиоактивных изотопов в отличие от калия (изотоп ^{40}K) и рубидия (изотоп ^{87}Rb) [212]. Из них определенное преимущество имеют литийсодержащие соединения, поскольку для двойных молибдатов натрия и двухвалентных металлов наблюдается сильная нестехиометричность состава, а цезийсодержащие молибдаты имеют более высокую плотность, но низкую термическую стабильность и высокую гигроскопичность. Что касается двойных молибдатов лития и двухвалентных металлов (Mg, Zn, Ni, Cu, Co, Mn), в качестве сцинтилляционных материалов не могут быть использованы соединения, содержащие Cu, Co и Mn потому, что катионы этих металлов имеют полосы поглощения в видимой части спектра. К тому же кобальт и никель имеют радиоактивные изотопы. Таким образом, наиболее подходящими являются двойные молибдаты лития с цинком и магнием с общей формулой $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Zn}, \text{Mg}$). Кроме того, кристаллы этих соединений не гигроскопичны и легко поддаются механической обработке.

Следует отметить, что исследования по росту кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ и их использованию как сцинтилляторов проводились ранее. Так, в работе [11] из раствора в расплаве Li_2MoO_4 были выращены крупные кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$, измерены их оптические и сцинтилляционные свойства [167]; на основании полученных данных выдвинуто предположение о возможности применения этих кристаллов в качестве криогенных сцинтилляционных детекторов. В отличие от $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ крупные кристаллы $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ до выполнения данной работы не выращивались. Исходя из того, что $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ являются изоструктурными соединениями, можно ожидать у них и близких физических свойств.

Таким образом, в данной диссертационной работе предполагалось решить следующие задачи.

1. Определение растворимости двойных молибдатов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах полимолибдатов лития и MoO_3 .

2. Оптимизация процессов выращивания кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (LZM) и $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (LMM) из различных растворителей, выбор на основании полученных результатов наиболее подходящих из них.

3. Поиск оптимальных составов растворов-расплавов и условий выращивания недопированных и допированных кристаллов LZM и LMM.

4. Определение дефектов кристаллической структуры выращенных кристаллов LZM и LMM при помощи травления поверхности срезов.

5. Исследование спектроскопических характеристик выращенных кристаллов методами оптической спектроскопии, фотолюминесценции и ЭПР, установление взаимосвязей состав–структура–свойства.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА И АППАРАТУРА

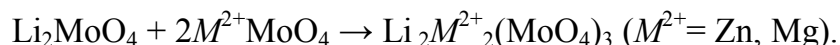
2.1. Исходные вещества. Приготовление шихты

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 . Все реактивы просушивали в сушильном шкафу при 200°C в течение суток (некоторые затем прокаливали в печи для наплавления при $450\text{--}600^\circ\text{C}$ в течение 3–24 ч для удаления остатков влаги), и проверяли их однофазность с помощью рентгенофазового анализа.

Все исходные соединения и компоненты шихты для кристаллизации готовили методом твердофазного синтеза, который наиболее часто используется для приготовления простых и сложных молибдатов [213]. Твердофазный синтез соединений проводили в керамических тиглях объемом 100 мл. Двойные молибдаты лития с цинком и магнием готовили отжигом стехиометрических смесей соответствующих карбонатов и MoO_3 в температурном интервале $450\text{--}700^\circ\text{C}$.

Полученную шихту засыпали в керамический тигель, который помещали в холодную печь (25°C). Затем печь разогревали до температуры 450°C со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{ч}$. Вытаскивали тигель из печи и охлаждали тигель на воздухе в течение 20-30 мин. Полученный спек шихты растирали в фарфоровой ступке до образования однородной массы, засыпали в тигель и помещали в разогретую печь. Выдерживали в печи 5-8 ч и повторяли перетирание. Температуру отжига постепенно поднимали от 450°C до 550°C с шагом 25°C до момента, когда цвет шихты становился белым. Дальнейшее повышение температуры от 550°C до 700°C осуществляли с шагом 50°C .

Из тех же компонентов в температурном интервале $350\text{--}460^\circ\text{C}$ получали полимолибдаты лития составов $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$, которые использовали как растворители (флюсы) для раствор-расплавной кристаллизации. 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:



Условия твердофазного синтеза всех соединений приведены в табл. 4. Рентгенографические характеристики всех полученных веществ соответствовали литературным данным.

Условия синтеза и температуры плавления исходных соединений

Соединение	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C/ч}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Соединение	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C/ч}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
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

2.2. Изучение растворимости и фазовых равновесий методом «пробных затравок»

При исследовании растворимости двойных молибдатов лития с цинком и магнием в расплавах полимолибдатов лития за основу был взят метод определения растворимости, описанный в работе [89]. 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 ограняются, а в ненасыщенном – растворяются. С помощью этого метода равновесная температура растворимости веществ в растворах-расплавах определяется с достаточно высокой точностью – до $\pm 5^\circ\text{C}$. В наших экспериментах вместо предварительно выращенных методом спонтанной кристаллизации кристаллов использовали друзы кристаллов, образующиеся непосредственно на спае термопары [214]. Еще одним отличием наших экспериментов по определению растворимости от стандартного метода является то, что направление процессов роста (растворения) кристаллов находили не визуально, а с помощью датчика веса. Используемая термопара перед измерениями была откалибрована по веществам с определенными температурами плавления.

Для изучения растворимости 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 (в случае с $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$) соединение и растворитель, полученные твердофазным синтезом (см. раздел 2.1), смешивали в определенной пропорции и помещали в платиновый тигель, тигель закрывали крышкой с патрубком и устанавливали в печь. Исследования растворимости проводили непосредственно в установке по выращиванию кристаллов НХ620Н. После разогрева подбирали такую температуру, при которой раствор-расплав был бы перегретым на 10-20 градусов, затем устанавливали платиновую мешалку и в течение 30-40 мин раствор-расплав перемешивался до полной гомогенизации. После этого вместо мешалки устанавливали термопару. Затем термопару опускали к поверхности раствора-расплава так, чтобы между ними был зазор 5 мм, и выдерживали так в

течение 10 мин для того, чтобы температура термопары сравнялась с температурой раствора-расплава. После того, как температура устанавливалась, опускали термопару до соприкосновения с поверхностью раствора-расплава, и под действием капиллярной силы часть раствора-расплава заполняла пространство между проволочками. Затем поднимали термопару в «холодную» зону тигля, где происходила кристаллизация раствора-расплава, находящегося между проволочками. Одновременно с помощью терморегулятора понижали температуру системы так, чтобы при следующем соприкосновении термопары и поверхности раствора-расплава наблюдался небольшой рост. После того как пробная затравка достигала массы 100 мг, температуру поднимали так, чтобы затравка находилась в равновесии с раствором-расплавом в течение 30 мин. Затем с помощью компаратора напряжения, к которому подсоединена термопара, определяли термоэдс, а по ней и температуру равновесия. Полученный образец отдавали на РФА. После добавления растворителя процедуры повторяются.

2.3. Описание ростовой установки

Установка НХ620Н (рис. 10) предназначена для выращивания монокристаллов оксидных соединений с температурой плавления не более 1200°C низкоградиентном методом Чохральского с автоматическим весовым контролем поперечного сечения монокристаллов.



Рис. 10. Установка по выращиванию кристаллов НХ620Н

Установка применяется как в лабораторных, так и в опытно-промышленных условиях для выращивания таких кристаллов как PbMoO_4 , $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, LiNbO_3 , $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ и др.

Основные узлы кристаллизационной аппаратуры показаны на рис. 11. Камера установки по выращиванию монокристаллов (УВМ) служит для ослабления влияния внешних условий на процесс выращивания. Камера – водоохлаждаемый корпус 1, выполненный из нержавеющей стали, снабжен двумя симметрично расположенными крышками 7 и 8.

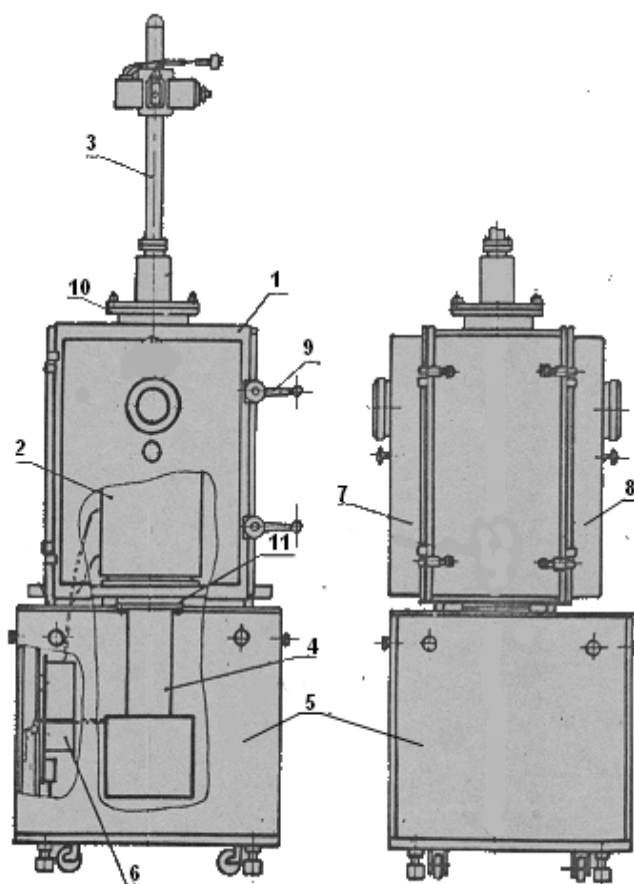


Рис. 11. Схема установки по выращиванию кристаллов $\text{NH}_6\text{20H}$: 1 – камера; 2 – тигельная печь; расположенная внутри камеры, 3 – механизм вращения и вытягивания; 4 – механизм датчика массы; 5 – корпус; 6 – термостат для стабилизации температуры побочных спаев термопар; 7 и 8 – крышки; 9 – винт; 10 и 11 – фланцы.

Герметизация кристаллизационной камеры достигается поджатием крышек к резиновым прокладкам корпуса с помощью восьми винтов 9. Охлаждение корпуса и крышек камеры происходит независимо друг от друга. Сверху и снизу корпуса камеры расположены фланцы 10 и 11. На верхнем фланце устанавливают механизм вращения и вытягивания 3, на нижнем фланце закрепляют корпус механизма датчика веса 4.

Одним из достоинств аналогичной конструкции является соосность в системе «ось вращения кристалла – тепловое поле нагревателя».

Механизм вращения и вытягивания. Механизм вращения и вытягивания (рис. 12) кристалла обеспечивает достаточно плавный подъем штока со скоростью от 1 мм/сут до 10 мм/ч при скоростях вращения от 2 до 130 об/мин. Вытягивание и вращение осуществляется электродвигателями: СД-54 (2 об/мин) и РД-09 (1.8-192 об/мин). Также реализуется возможность реверсивного вращения штока через 30-90 с.

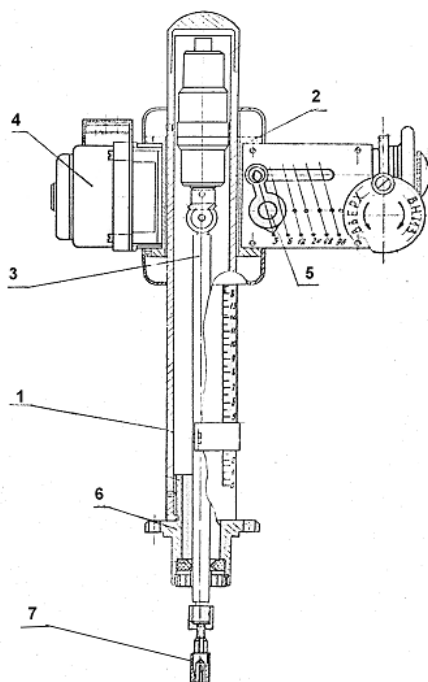


Рис. 12. Схема механизм вращения и вытягивания:

- 1 – направляющая труба;
- 2 – каретка;
- 3 – вал механизма;
- 4 – электродвигатель привода вращения (РД-09);
- 5 – переключатель передач редуктора;
- 6 – фланцевое соединение; 7 – цанговый зажим.

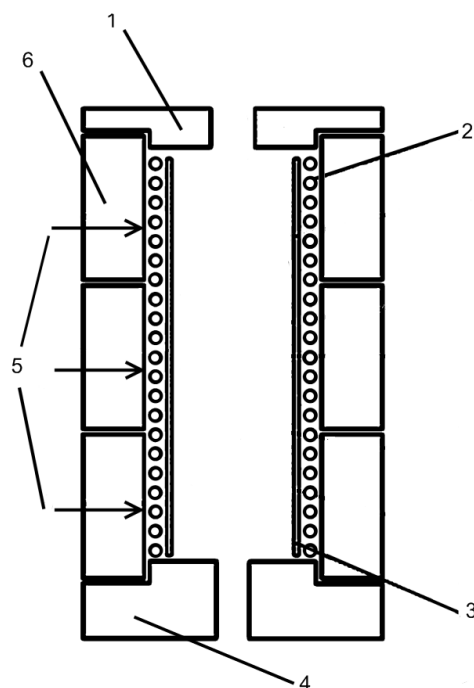


Рис. 13. Схема печи:

- 1 – крышка из теплоизолирующего материала;
- 2 – нагреватель,
- 3 – кварцевая труба,
- 4 – нижняя теплоизоляция,
- 5 – термопары,
- 6 – боковая теплоизоляция.

Конструкция печи. Для создания необходимых тепловых условий выращивания кристаллов используется трехзонная печь с омическим нагревом (рис. 13). По сравнению с высокочастотным нагревом он является более экономичным и технически простым, что и обуславливает широкое применение при высокотемпературной кристаллизации до 1200°C. Сравнительно невысокие температуры кристаллизации двойных молибдатов LZM и LMM позволяют использовать нагреватель, изготовленный из жаропрочных сплавов, стабильно работающий в атмосфере воздуха при температурах до 1200°C достаточно продолжительное время. Нагреватель

изготовлен в виде двойной спирали 2 (\varnothing 10 мм) наитой из проволоки (\varnothing 1.6÷2.2 мм), которую укладывают вокруг кварцевой трубы 3. Каждый последующий виток изолировали пористой прокладкой из Al_2O_3 толщиной 3 мм. Кварцевая труба диаметром 80 мм и толщиной 2 мм является конструкционным элементом печи, а также служит для защиты нагревателя от атмосферы рабочей зоны печи. Однако применение кварцевой трубы снижает рабочую температуру до $1200^\circ C$ из-за возможности размягчения SiO_2 . Теплоизоляция печи выполнена из кирпича 4 марки «ШЛ-0.6», применение которого позволяет обеспечить достаточную теплоизоляцию нагревателя (теплопроводность при температуре $650\pm 25^\circ C$ составляет 0.25 Вт/м·К) и рабочей зоны от среды кристаллизационной камеры. Для уменьшения тепловых потерь сверху печь закрывается крышкой 1, которая также сделана из кирпича марки «ШЛ-0.6».

Датчики веса. В ростовом оборудовании использованы автокомпенсационные весы с магнитоэлектрическим уравниванием. В установках НХ620 установлен механизм весового датчика массы ДШТ-026, имеющий максимальную номинальную нагрузку 50 кг и выпускавшийся в СССР Опытным заводом СО АН СССР, а позднее – Феодосийским приборостроительным заводом. В качестве шарниров 2 в весах применены ленточные упругие опоры из прецизионного сплава. Конструкция весов обеспечивает возможность изменения передаточного отношения коромыслового рычага за счет перестановки положения упругих опор (рис. 14).

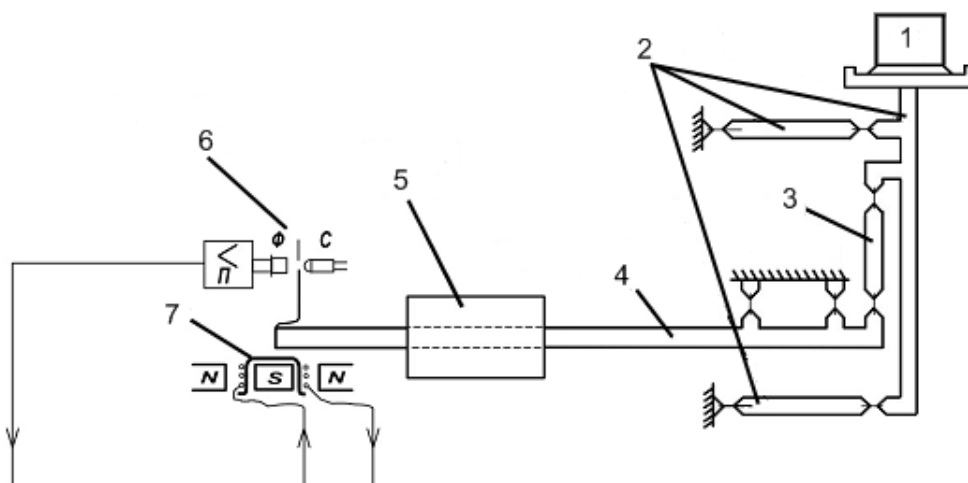


Рис. 14. Автокомпенсационные весы: 1 – нагрузка, 2 – звенья шарнирного параллелограмма, 3 – тяга, 4 – рычаг коромысла, 5 – рейтерный механизм, 6 – оптический датчик положения коромысла, 7 – электромагниты.

Начальный вес тигля с расплавом 1 уравнивается рейтерным механизмом 5, за счет чего снижается дрейф весов при затравления и на участке разращивания конуса, т. е. когда требуется максимальная чувствительность.

В зависимости от положения опор датчик массы 6 имеет диапазоны электронного уравнивания в пределах 0–5 кг и 0–25 кг. Разрешающая способность весов для этих диапазонов ± 0.01 г и ± 0.05 г соответственно.

Контрольно-регулирующая аппаратура. Общий вид контрольно-регулирующей стойки показан на рис. 10. Блок схема контрольно-регулирующей аппаратуры установки представлена на рис. 15.

В состав стойки входят следующие блоки. Блоки управления двигателями (БУД) механизма вытягивания и вращения БУД-2, при помощи которых задаются параметры скорости вращения и вытягивания. В наших опытах БУД работали независимо от контрольно-регулирующей аппаратуры.

Электронные блоки регулятора поперечного сечения (РПС) – блок уравнивания весов (БУВ), блок формирования задания веса (БФЗ) и блок формирования закона регулирования (БФЗР).

БУВ предназначен для уравнивания коромысла весов 4 (рис. 14). На вход БУВ поступает сигнал от датчика положения коромысла весов 6, а с выхода БУВ на электромагниты весов 7 поступает ток, протекание которого приводит к уравниванию коромысла весов. Ток пропорционален контролируемой массе раствора-расплава (расплава). В измерительной схеме БУВ производится сравнение веса фактического с сигналом задания, формируемого блоком БФЗ. Разностный сигнал поступает на БФЗР, где формируется сигнал управления температурой подается по трем одинаковым каналам кондуктивного разделенным каналам одновременно на три терморегулятора ПИТ-3.

БФЗ формирует сигнал, пропорциональный весу кристалла, заданному как функция времени. БФЗ позволяет задавать следующие параметры роста:

- весовую скорость на начальном сечении (при затравлении);
- время разращивания конуса (участок кристалла с переменным поперечным сечением);
- номинальную весовую скорость (на участке роста кристалла постоянного поперечного сечения).

БФЗР выполняет следующие функции:

- преобразование сигнала рассогласования по весу в выходной сигнал управления по температуре (ПИД закон регулирования);
- автоматическое повышение коэффициента передачи в начале процесса и плавное его возвращение к номинальному значению по мере выхода поперечного размера кристалла до максимального диаметра;
- безударное включение и выключение обратной связи по весу и безударное переключение режимов;
- разделение верхнего и нижнего уровня выходного сигнала;
- кондуктивное разделение входного и выходного сигнала.

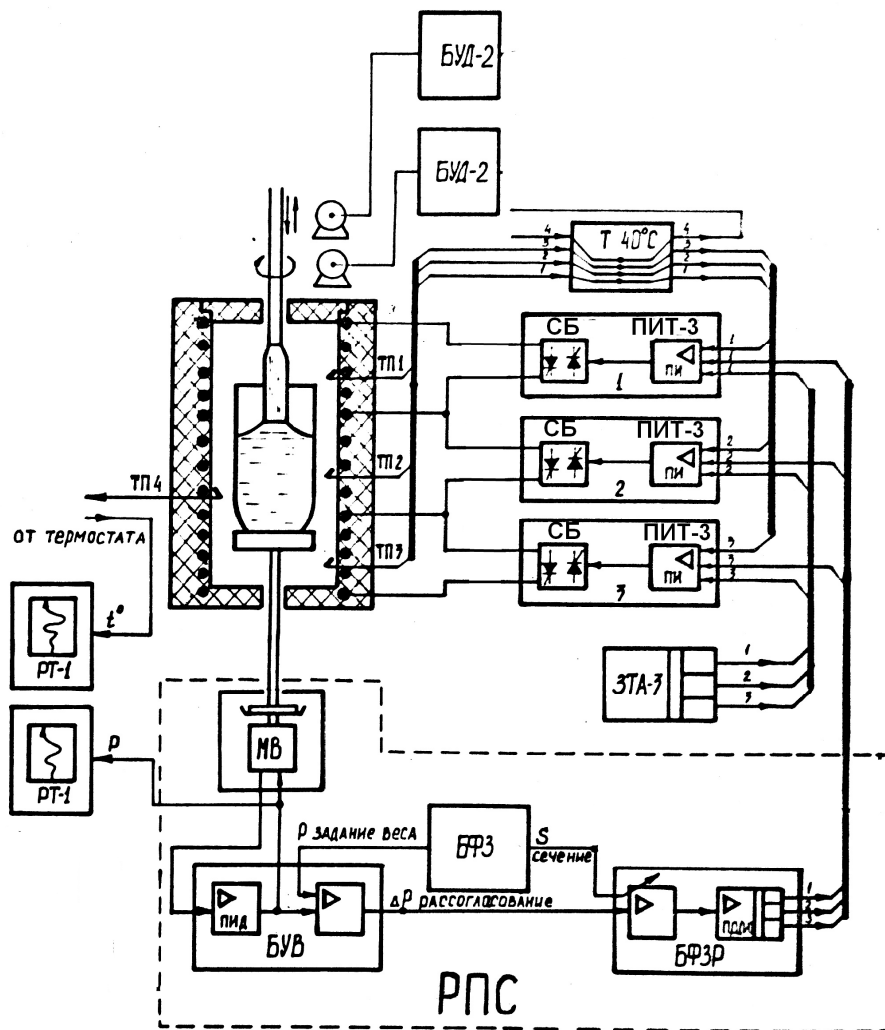


Рис. 15. Блок схема контрольно-регулирующей аппаратуры установки.

Термостат Т-40 предназначен для поддержания температуры побочных спаев термопар равной $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Сигнал с термопары поступает на регулятор температуры ПИТ-3, где он сравнивается с ЭДС внутреннего датчика, усиливается и преобразуется в соответствии с выбранным законом регулирования в выходное

напряжение управления силовым блоком (СБ). На выходе ПИТ-3 получается преобразованный сигнал, который поступает на СБ.

Задатчик температуры аналоговый (ЗТА) позволяет повышать и понижать температуру в печи до заданного уровня по линейному закону с минимальной скоростью $0.03^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

Регистраторы (РТ-1) предназначены для контроля режима работы установки, на которых в ходе процесса выращивания кристаллов записываются:

- температуру в выбранной точке печи;
- вес тигля с раствором-расплавом (расплавом).

2.4. Методы исследования выращенных кристаллов

2.4.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ поликристаллов (РФА) в основном использовали для идентификации присутствующих в анализируемом образце фаз. Так как чувствительность РФА при его обычном применении составляет около 1–3 мол. % примеси, это позволяет с достаточной точностью определять однофазность образца или наличие в нем примесных фаз [215, 216, 217].

Съемка порошковых рентгенограмм проводилась к.х.н. И.В. Корольковым (Лаборатория кристаллохимии, ИНХ СО РАН) при комнатной температуре и атмосферном давлении на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S. Прибор оборудован медной трубкой Panalytical ($\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni фильтр). Стандартная съемка образца проводится в диапазоне $2\theta = 5\text{--}60^{\circ}$ с шагом 0.03° и длится 30 мин. Образцы для исследования готовились следующим образом: поликристаллы растирали в агатовой ступке с добавлением гептана (инертная среда); полученную суспензию наносили на полированную сторону кварцевой кюветы; после высыхания гептана образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной около 100 мкм.

2.4.2. Термический анализ

Температуры плавления полученных образцов определяли с помощью дифференциального термического анализа и синхронного термического анализа.

Дифференциальный термический анализ проведен Филатовой И.Ю. (Лаборатория синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН) на оригинальной

установке по кривым нагревания и ДТА. Нагрев со скоростью 10 град/мин проводили от комнатной температуры до 900°C. Температуру образца и ее разницу с температурой эталона (Al₂O₃, «х.ч.») измеряли простой и дифференциальной хромель-алюмелевыми термопарами, на горячие спаи которых помещали кварцевые тигли со специальными углублениями, соответственно с исследуемым веществом (0.2–0.3 г) и эталоном, холодные концы термостатировали при 0°C. Погрешность измерения не более ± 10°C.

Синхронный термический анализ (совмещенный термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия) выполнен к.х.н. Плюсниным П.Е. в (Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН) на приборе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Pt-тигель, скорость нагрева 10 град/мин в токе гелия, навеска 10–15 мг). Погрешность измерения не более ± 2°C.

2.4.3. Химический анализ

Химический состав недопированных кристаллов LZM и LMM определен к.х.н. Поляковой Е.В. (Аналитическая лаборатория ИНХ СО РАН) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES, от англ. Inductively Coupled Plasma). Данный метод основан на использовании для возбуждения характеристического спектра нагрева мелкодисперсного аэрозоля анализируемого вещества в аргоновой плазме высокочастотного индукционного разряда. Предел обнаружения Li, Zn, Mg и Mo, определяемых в спектральном анализе элементов при исследовании их растворов, находится на уровне 10⁻⁷–10⁻⁸ %.

Пробоподготовка осуществлялась следующим образом. Фрагмент кристалла обрабатывали спиртом, высушивали под ИК-лампой, травили поверхность раствором соляной кислоты, промывали деионизованной водой и снова высушивали. Обработанный кристалл помещали между слоями фторопластовой пленки и измельчали. Для анализа выбирали кусочки массой около 25-60 мг. Пробы помещали в мерные колбы, добавляли определенное количество азотной и соляной кислоты (ос.ч.), нагревали до полного растворения кристаллов. Охлажденный раствор доводили до метки деионизованной водой.

Растворы сравнения готовили из кислых одноэлементных растворов цинка, лития, молибдена и магния. В качестве внутреннего стандарта использовали магний, для построения градуировочной зависимости использовали метод «основной состав», в котором суммарное содержание аналитов приравнивается 100 %. Анализ выполняли

на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 (Thermo Scientific Corp., USA). Результат для каждой пробы получали из 5–6 параллельных определений. Погрешность определения состава образцов не более 1 %.

2.4.4. Травление кристаллов

Одним из способов изучения совершенства кристаллических материалов служит химическое травление. Подготовленную поверхность кристалла обрабатывают подходящим растворителем или травителем, которые избирательно воздействуют и делают видимыми деформированные участки, малоугловые межзеренные границы, области с высоким содержанием примесей и даже отдельные дислокации. Кроме того, химическое травление часто выявляет дисперсные включения и вторичные фазы. Травитель для того или иного кристалла обычно подбирается эмпирически.

Нами в качестве наиболее подходящего травителя для кристаллов LZM был выбран 20 %-ный водный раствор HCl, а для травления кристаллов LMM – водный раствор HNO₃ и H₃PO₄, приготовленный смешиванием 50 %-ных водных растворов HNO₃ и H₃PO₄, соответственно.

Образцы были вырезаны из кристаллов LZM и LMM по разным кристаллографическим направлениям. Поверхность образца шлифовали и полировали. На полированную поверхность образца кристалла наносили травитель. В течение 2-4 мин на поверхности образца наблюдались ямки травления, затем оставшийся травитель нейтрализовали раствором карбоната натрия. Результаты травления поверхностей образцов исследовались при помощи стереоскопического микроскопа МБС-10, снабженного электронным окуляром ScopeTek DCM 510. Максимальное увеличение такой системы составляет 70 крат.

2.4.5. Исследования фотолюминесценции

Для исследования оптического пропускания использовали образцы кристаллов LZM и LMM с линейными размерами от 5×5 до 10×10 и толщиной 2-3 мм. Торцы образца полировались. Спектры оптического пропускания кристаллов LZM и LMM получены И.В. Юшиной (Лаборатория эпитаксиальных слоев ИНХ СО РАН) на сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV – 3101 PC в диапазоне 200 – 800 нм.

Оптическое поглощение образцов Li₂Mg₂(MoO₄)₃:Co²⁺ в видимой и ближней ИК области спектра было измерено д.ф.-м.н. Кулешовым Н.В., к.ф.-м.н. Ясюкевичем А.С.,

Горбаченя К.Н. (Кафедра «Лазерная техника и технология» Белорусского национального технологического университета) с использованием спектрофотометра 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 сняты к.ф.-м.н. Рахмановой М.И. (Лаборатория физико-химических методов исследования газовых сред ИНХ СО РАН) при $T = 300$ К на приборе Cary Eclipse фирмы Varian – спектрофлюориметре с двумя сверхбыстрыми сканирующими монохроматорами, построенном на основе пульсирующей ксеноновой лампы и оптики Шварцшильда. Чувствительность Cary Eclipse позволяет определять пикомольные концентрации в пробах малого (0.5 мл в стандартной кювете) объема. Геометрия горизонтального пучка обеспечивает максимальную эффективность светоотдачи освещенной части пробы, а применение оптики Шварцшильда – максимальную эффективность использования источника света. Параллельно спектры фотолюминесценции снимались на флюоресцентном спектрофотометре Edinburgh Instruments FLS920 д.х.н. В.Ф. Плюсниным (НГУ).

2.4.6. Исследование кристаллов методом ЭПР

Метод ЭПР даёт уникальную информацию о парамагнитных центрах, позволяя однозначно отличить примесные ионы, изоморфно входящие в структуру, от микровключений. При этом получается полная информация о данном ионе в кристалле: его валентность, координация, локальная симметрия, электронное состояние, сколько и в какие структурные положения входит, ориентация осей кристаллического поля в месте расположения этого иона, полная характеристика кристаллического поля и детальные сведения о химической связи. Очень важно, что метод позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

Для исследования методом ЭПР из выращенных кристаллов вдоль определенных кристаллографических направлений были вырезаны образцы кубической формы объемом $1-2$ мм³. Спектры ЭПР сняты к.ф.-м.н. Рядуном А.А. (Лаборатория физико-химических методов исследования газовых сред ИНХ СО РАН) на автоматизированном спектрометре фирмы Varian E-109 при температурах 77 и 300 К. В качестве эталона для расчета g-факторов использовалсяДФПГ (1,1-дифенил-2-пикрил-гидрозил). Для

обработки данных и моделирования угловых зависимостей спектров ЭПР исследуемых монокристаллов использовалось программное обеспечение, разработанное в той же лаборатории к.х.н. Богуславским Е.Г. и к.ф.-м.н. Чернеем Н.В.

2.4.7. Исследование болометрических и сцинтилляционных свойств кристалла

$Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$

Образец недопированого кристалла LMM был исследован на болометрические и сцинтилляционные свойства Даневичем Ф.А., Джулиани А., Золотаревой А.С., Марниерос С., де Марсильяк П., Новати В., Нонес К., Оливьери Э., Пода Д.В. (Центр ядерной физики и материаловедения, Университет Париж-юг XI, Университет Сакле, Орсе, Франция) в криостате «Ulysse».

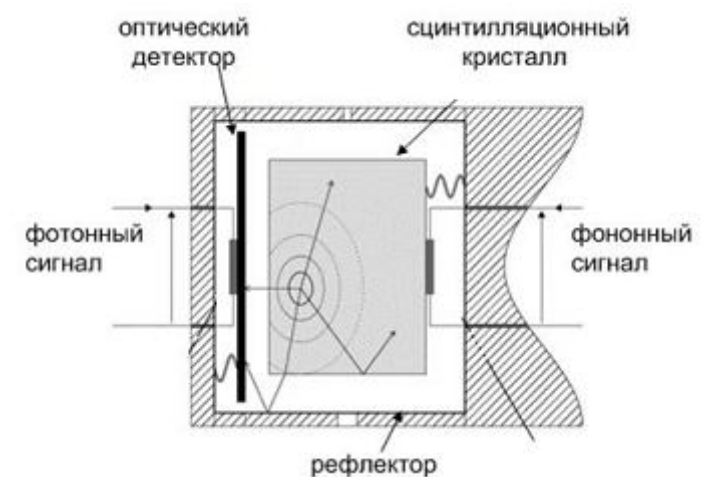


Рис. 16. Схема криогенного сцинтилляционного болометра

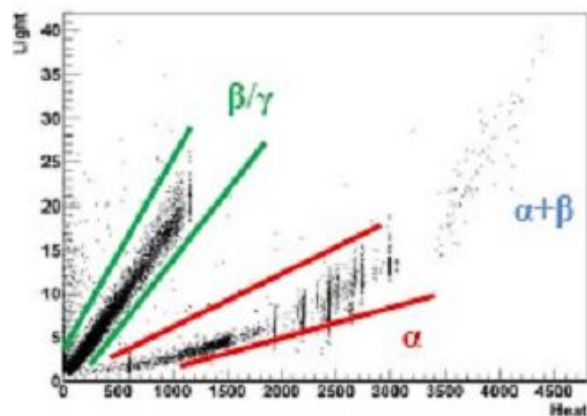


Рис. 17. Типичное двумерное распределение сцинтилляционных и тепловых сигналов

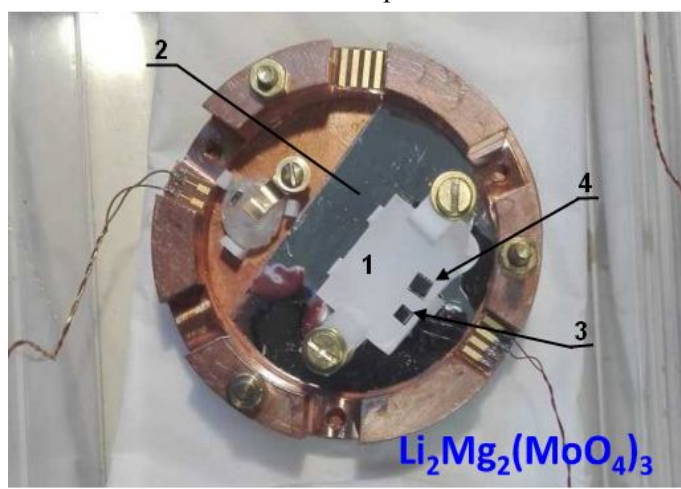


Рис. 18. Сцинтилляционный болометр

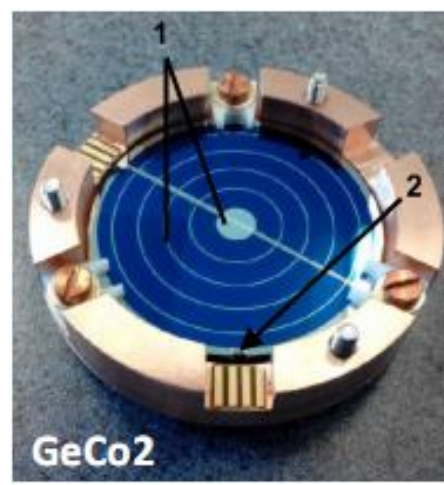


Рис. 19. Оптический детектор

Схема криогенного сцинтилляционного болометра дана на рис. 16. На рис. 17 представлено типичное двумерное распределение сцинтилляционных и тепловых

сигналов, полученных в сцинтилляционной болометре. При этом для каждого сцинтиллятора амплитуды сцинтилляционных и тепловых сигналов будут индивидуальными, величина сигнала зависит от сцинтилляционной эффективности сцинтиллятора и его температурных свойств (в первую очередь, от теплоемкости при низких теплофизических свойств (в первую очередь, от теплоемкости при низких температурах: чем она меньше, тем больше изменятся температура на датчике температуры при поглощении в нем фоонов, порожденных процессами изучаемого распада ядра и фоновых посторонних процессов, а значит, сигнал будет большей амплитуды).

Кристалл и оптический детектор закреплены на охлаждаемом медном каркасе с помощью элементов из ПТФЭ медных винтов. Вокруг кристалла 1 (рис. 18) закреплена светоотражающая фольга 2 (3M Enhanced Specular светоотражающая пленка с повышенным отражением света) для улучшения сбора сцинтилляционного света. NTD (neutron transmutation doped) Ge-термистор 3 массой ~ 50 мг наклеен на кристалл при помощи эпоксидной смолы для регистрации импульсов температуры, вызванных поглощением частиц в кристалле. На кристалл наклеена также кремниевая пластинка – нагреватель 4, на который подаются электрические импульсы с целью контроля стабильности отклика детектора к температурным сигналам. Оптический детектор (рис. 19), изготовленный в CSNSM (Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière), состоит из Ge-диска диаметром 44 мм и толщиной 0.17 мм, на который нанесены концентрические электроды 1 из алюминия с шагом 3.7 мм. Ge-диск и электроды полностью покрыты антиотражающей пленкой SiO толщиной 70 нм. На Ge-диске также был прикреплен NTD Ge-термистор снижения для съема тепловых сигналов (которые вызваны поглощением сцинтилляционных световых сигналов).

Плотность материала образца кристалла LMM массой 10.24 г и размерами $1.9 \times 1.4 \times 1.0 \text{ см}^3$ оценена как $3.82(2) \text{ г/см}^3$, концентрация Mo составляет 54 %. Для сравнения плотность Li_2MoO_4 $3.02\text{--}3.07 \text{ г/см}^3$, концентрация молибдена 56%.

Большая плотность материала представляет собой преимущество, поскольку в тот же криостат (ограниченный размером существующей установки CUORE) можно поместить больше исследуемого изотопа и достичь большей чувствительности к двойному бета-распаду ядра ^{100}Mo . Детектор исследовали в течение 5.7 ч при температуре 19 мК. Специального источника излучения не было, детектор

регистрировал естественный гамма-фон (до энергии 2615 кэВ, также там могут быть бета-частицы от радиоактивной загрязненности кристалла) и космическое излучение: главным образом – мюоны, а также гамма-кванты и электроны.

3.1. Выбор растворителей для выращивания кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

В качестве растворителей для исследования растворимости и последующих опытов по выращиванию кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (первоначально отклонение от нестехиометрии не учитывали) были выбраны следующие молибдаты: 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 . Выбор этих соединений основан на предъявляемых к растворителям требованиях (см. раздел 1.2.1). Ионный состав данных растворителей полностью соответствует составу растворяемого соединения, и не вносит в систему посторонних ионов. Температура плавления выбранных соединений Li_2MoO_4 (700°C), $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ (532°C), $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$ (548°C) значительно ниже температуры плавления $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (885°C). Выбор в качестве растворителя MoO_3 был сделан на основе данных статьи [218], согласно которым в тройной системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--MoO}_3$ существует квазибинарный разрез $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--MoO}_3$.

Из фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ (рис. 7) [11] видно, что система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ является простой эвтектической. Эвтектическая точка системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ соответствует 650°C и 15 мол. % Li_2MoO_4 , что свидетельствует о хорошей растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплаве Li_2MoO_4 . Фазовые диаграммы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ с другими растворителями в литературе отсутствуют.

3.1.1. Диаграммы плавкости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--растворитель}$

Растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в растворителях 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 по описанной выше методике «пробных затравок» (раздел 2.2) в пределах концентрации 95–50 мол. % $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ с шагом 5 мол. %. Полученные кривые растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах молибдатов и MoO_3 представлены на рис. 20. В процессе определения растворимости через каждые 10 мол. % отбирали образцы раствора-расплава. По результатам РФА образцов установлено, что область 95–50 мол. % $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, представленная в виде кривых растворимости в расплавах молибдатов и MoO_3 , соответствует области кристаллизации $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$.

По кривым растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ видно, что в пределах концентрации 95–75 мол. % растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ одинакова. При дальнейшем снижении концентрации $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ растворимость в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ постепенно повышается и при 845°C составляет 60 мол. % вместо 50 мол. % в случае

Li_2MoO_4 . Растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$ при 845°C составляет 70 мол. %, что на 20 мол. % больше, чем в Li_2MoO_4 и на 10 мол. % больше, чем в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$. Растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в MoO_3 делится на два участка. В области от 100 до 85 мол.% при увеличении концентрации MoO_3 температура раствора-расплава не изменяется и остается равной 880°C . При дальнейшем увеличении концентрации MoO_3 температура раствора-расплава начинает понижаться, однако, растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в MoO_3 остается ниже, чем растворимость в Li_2MoO_4 . Полученные данные можно представить в виде зависимости концентрации от температуры (табл. 5).

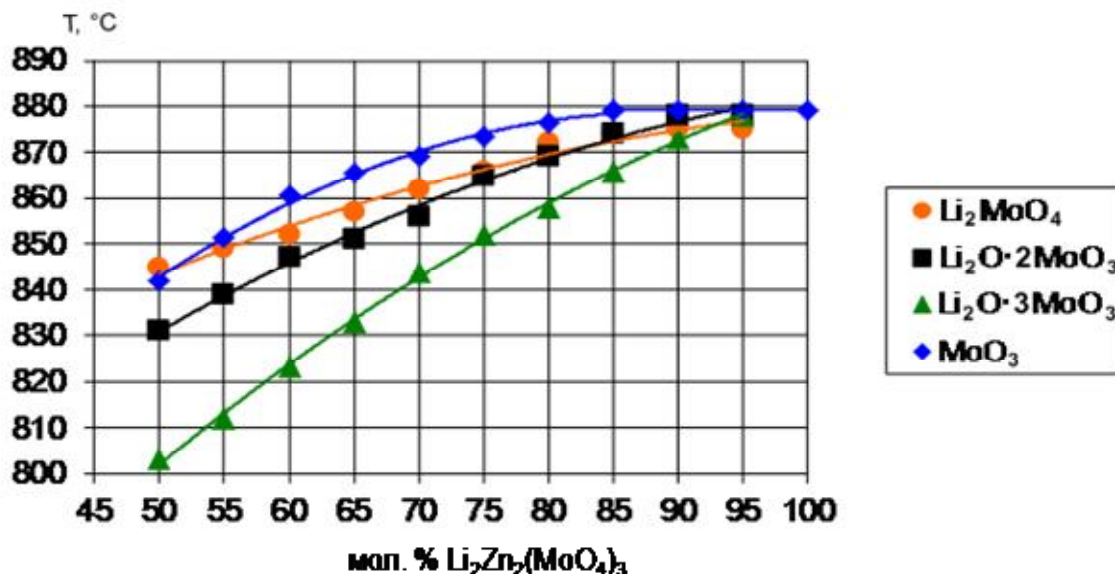


Рис. 20. Температурная зависимость растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах молибдата, полимолибдатов лития и MoO_3 .

Т а б л и ц а 5

Температурная зависимость растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в растворах-расплавах

Раствор – расплав	Аналитическая зависимость
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в Li_2MoO_4	$C = -0.0087T^2 + 1.9999T + 765.2$
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$	$C = -0.0117T^2 + 2.7765T + 721.37$
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$	$C = -0.0137T^2 + 3.6815T + 652.19$
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в MoO_3 до 85 мол.%	$C = -0.0237T^2 + 4.2137T + 691.31$

3.1.2. Схематическая фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--MoO}_3$

Использованные нами растворители для кристаллизации $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ фактически соответствуют кристаллизации трехкомпонентного расплава в системе $\text{Li}_2\text{O--MoO}_3\text{--ZnO}$. Добавление MoO_3 к расплаву, образованному из Li_2MoO_4 и ZnMoO_4 , должно приводить к уменьшению температуры кристаллизации, снижению

вязкости расплава, увеличению выхода кристаллов с составом, близким к стехиометрическому. Всё это должно способствовать улучшению качества объемных кристаллов. Для выбора условий роста кристаллов необходимо знать диаграмму плавкости системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4\text{--MoO}_3$, которая пока не исследована.

Нами на основе литературных и собственных данных построена предполагаемая схема триангуляции диаграммы плавкости системы $\text{ZnMoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$.

Система $\text{ZnMoO}_4\text{--MoO}_3$ является простой эвтектической, эвтектическая точка e_1 соответствует 705°C и 68,2 мол.% MoO_3 [219]. В системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ эвтектика e_2 соответствует температуре и составу 650°C и 23 мол. %, а перитектическая точка p_1 соответствует 885°C и 67 мол. % ZnMoO_4 [11], соответственно. Более подробно система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$ описана в разделе 1.3.1. В системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ образуются два стехиометрических полимолибдата – $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ и $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$. Соединение $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ плавится конгруэнтно при 560°C , а $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ плавится инконгруэнтно при 580°C . Согласно фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ [220] эвтектические точки соответствуют: e_3 – 530°C и 47 мол. % MoO_3 , e_4 – 540°C и 67 мол.% MoO_3 , а перитектической точке p_2 соответствует 580°C и 70 мол. % MoO_3 .

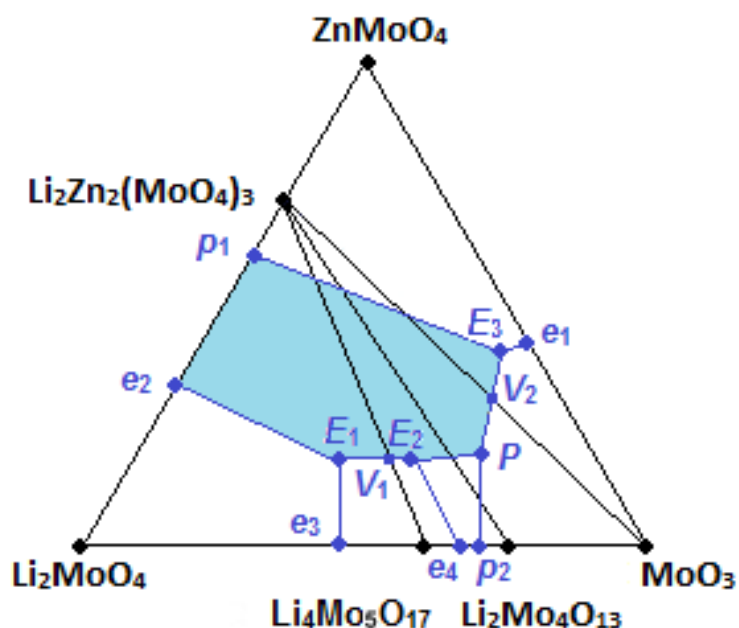


Рис. 21. Примерная схема триангуляции поверхности ликвидуса системы $\text{ZnMoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ и возможные положения инвариантных точек и моновариантных линий.

Построенная нами схема триангуляции диаграммы плавкости системы $\text{ZnMoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ (рис. 21) соответствует изотермическому сечению системы $\text{Li}_2\text{O--MoO}_3\text{--ZnO}$, изученной в [218]. Поверхность солидуса системы $\text{ZnMoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$,

разделена на 4 трехфазных области: $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$, $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}\text{--Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$, $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{--MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--MoO}_3\text{--ZnMoO}_4$.

В соответствии с приведенной схемой триангуляции на поверхности ликвидуса должны присутствовать 4 инвариантных точки, три тройных эвтектики E_1, E_2, E_3 и одна перитектика P , соответствующая реакции $L + \text{MoO}_3 = \text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. В соответствии с расположением этих эвтектик и перитектик и со схемой триангуляции на рис. 21 показана вероятная схема расположения моновариантных линий и инвариантных точек на поверхности ликвидуса. При такой схеме можно ожидать также присутствия двух точек Ван Рейна V_1 и V_2 , соответствующих квазибинарным эвтектикам $L = \text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ и $L = \text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3 + \text{MoO}_3$.

Из представленной схемы вытекает возможность существования на фазовой диаграмме обширного поля первичной кристаллизации соединения $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, что показывает перспективность использования системы $\text{ZnMoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ для выращивания его кристаллов. Для уточнения области варьирования составов расплава были использованы данные по растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ 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 . Для каждой из кривой используется своя координата состава $x = n_C / (n_C + n_R)$, где n_C – количество молей $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, n_R – количество бинарной смеси $\text{Li}_2\text{O}\cdot m\text{MoO}_3$, использованной в качестве растворителя, либо MoO_3 при изучении растворимости в MoO_3 . На рис. 22 по этим результатам построены зависимости логарифма растворимости от обратной температуры $\ln x = f(1000/T)$. Видно, что линейные функции можно использовать как для аппроксимации экспериментальных данных, так и для сглаживания всей совокупности экспериментальных результатов.

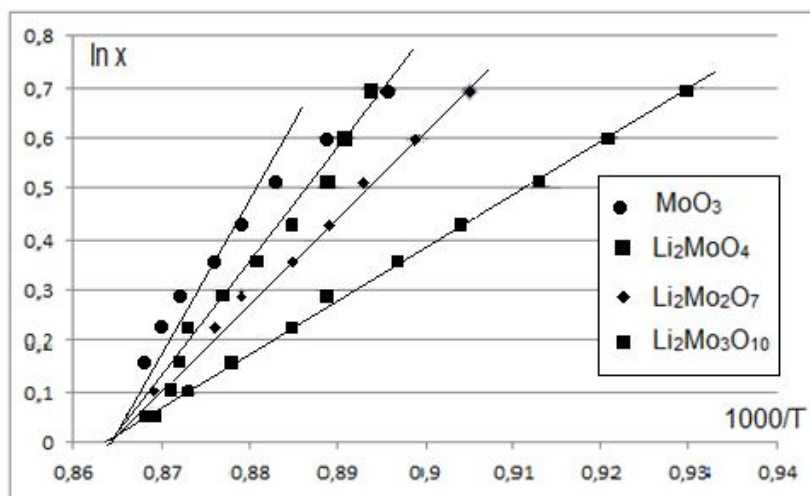


Рис. 22. Функции $\ln x = f(1000/T)$ вдоль разрезов $C\text{--MoO}_3$, $C\text{--Li}_2\text{O}\cdot\text{MoO}_3$, $C\text{--Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$, $C\text{--Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$.

На рис. 23 показан изученный участок фазовой диаграммы системы $ZnMoO_4$ – Li_2MoO_4 – MoO_3 . Изотермы проведены по сглаженным зависимостям из рис. 23. Эти результаты предполагалось использовать для планирования эксперимента по росту кристаллов $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$. Хотя положение моновариантных линий на поверхности ликвидуса, ограничивающих область первичной кристаллизации $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$, неизвестны, приведенная на рис. 23 совокупность изотерм кристаллизации позволяет сделать грубые оценки предельного выхода кристаллов из расплава заданного состава.

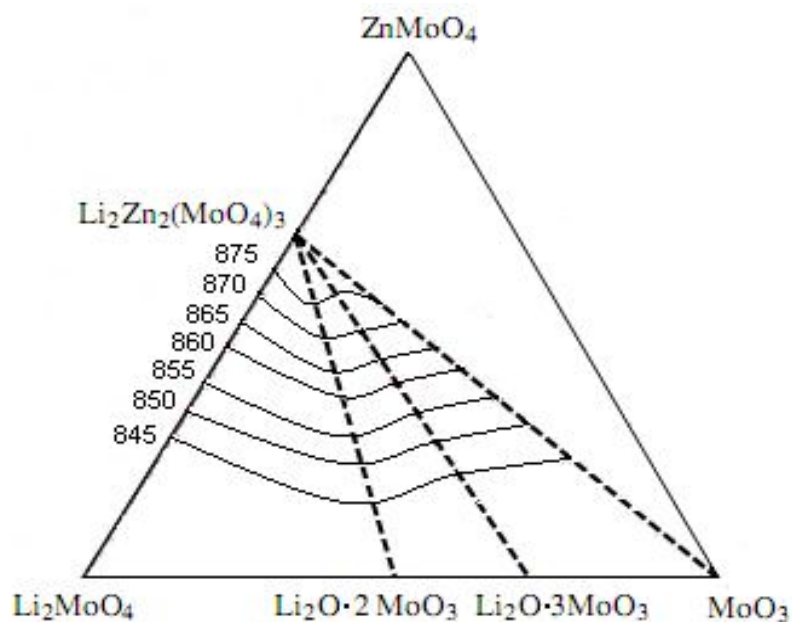


Рис. 23. Изотермы в исследованной области фазовой диаграммы системы $ZnMoO_4$ – Li_2MoO_4 – MoO_3

3.2. Выращивание недопированных и допированных кристаллов

$Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ из растворов-расплавов

Выращивание кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ (LZM) проводили методом LTG Cz из растворов в расплавах молибдатов Li_2MoO_4 , $Li_2O \cdot 2MoO_3$, $Li_2O \cdot 3MoO_3$ и MoO_3 на установке УВМ НХ-620Н (см. раздел 2.3) из платинового тигля диаметром 70 мм и высотой 120 мм, сверху плотно закрытый платиновой крышкой с узким патрубком. В качестве шихты использовали механическую смесь Li_2CO_3 , ZnO и MoO_3 общим весом 200–500 г. Для кристаллизации использовали затравки размером $5 \times 5 \times 25$ мм³, ориентированные по кристаллографическим направлениям [100] и [010] с точностью ± 1.0 угловых градуса. Скорость вытягивания составляла 1.5–5 мм/сутки, скорость вращения – 10–20 об/мин. Массовая скорость кристаллизации менялась в процессе выращивания от 0.3 г/сут в начале вытягивания до 10 г/сут при достижении постоянного

поперечного сечения кристалла. Регулятор поперечного сечения по сигналу датчика массы обеспечивал поддержание массовой скорости роста с точностью $\pm 3\%$ по специально задаваемой программе.

Для характеристики теплового поля при выращивании кристалла был измерен осевой градиент температуры в тигле над поверхностью раствора-расплава рис. 24. Радиальный градиент температуры в растворе-расплаве не измерялся. Как видно из рисунка, осевой градиент температуры на высоте до 30 мм над поверхностью раствора-расплава составляет меньше $1^\circ\text{C}/\text{см}$. Это позволяет предположить, что градиент температуры в самом растворе-расплаве имеет приблизительно такие же значения.

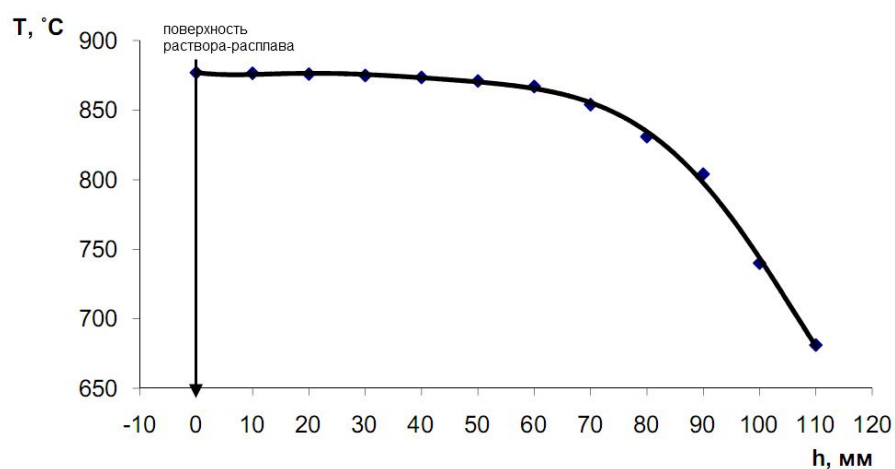


Рис. 24. Осевое распределение температуры в тигле над поверхностью раствора-расплава



Рис. 25. Кристалл LZM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (5 мол. %) по направлению [100].



Рис. 26. Кристалл LZM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (15 мол. %) по [010].

Кристаллы LZM, выращенные из раствора в расплаве Li_2MoO_4 при начальных концентрациях растворителя 5 и 15 мол. % на кристаллические затравки, ориентированные по направлению [100] и [010], показаны на рис. 25 и 26.

Поскольку концентрация $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в растворе-расплаве в процессе выращивания кристалла уменьшается, для поддержания постоянной скорости кристаллизации температуру раствора-расплава понижали со скоростью 0.7-1 °C/сут. в соответствии с кривой растворимости. Процесс выращивания кристаллов длился 15 дней. Выращенные кристаллы по качеству соответствуют кристаллам, которые были выращены в работе [11].

Кристаллы, выращенные при параметрах роста (скорость вытягивания затравки 1-5 мм/сут, скорость вращения 10-20 об./мин, массовая скорость кристаллизации 0.3-10 г/сут) в диапазоне концентрации $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в растворе-расплаве 5–15 мол. %, хорошего качества, оптически однородны по всему объему, без включений, трещин и блоков. Выращивание LZM при концентрации в растворе-расплаве ниже 40 мол. % приводит к образованию в объеме кристалла включений (рис. 27). Причиной появления включений является большая скорость кристаллизации для низких концентраций LZM в растворе-расплаве. Снижение скорости роста кристалла в области концентрации 50-30 мол. % приводит к уменьшению числа и размера включений, но не устраняет их полностью. Еще одна причина образования включений, возможно, связана с вогнутым фронтом кристаллизации. Дальнейшее снижение концентрации при большой скорости кристаллизации приводит к неустойчивому росту кристалла и захвату раствора-расплава (рис. 28).

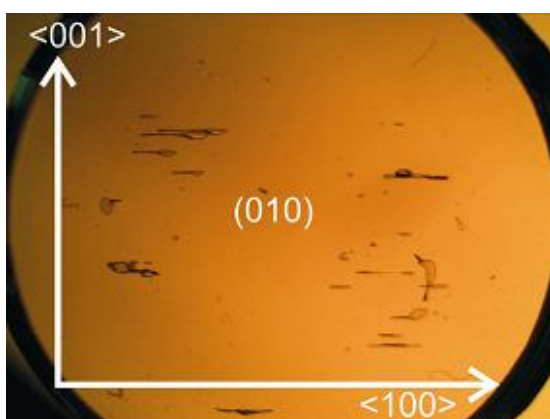


Рис. 27. Включения в кристалле LZM ($\times 3$)



Рис. 28. Включения в нижней части кристалла LZM

Кристаллы LZM, выращенные из раствора в расплаве MoO_3 при начальных концентрациях растворителя 5 и 15 мол. % на кристаллические затравки, ориентированные по направлению [010], показаны на рис. 29 и 30.



Рис. 29. Поперечный срез кристалла LZM, выращенного из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$ (5 мол. %) по направлению [010]



Рис. 30. Кристалл LZM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$ (15 мол. %) по [010]

Особенностью выращивания кристаллов LZM из раствора в расплаве MoO_3 (5 мол. %) является то, что температура раствора-расплава в процессе роста в пределах концентрации растворителя от 5 до 15 мол. % MoO_3 изменяется менее резко, чем при большей концентрации MoO_3 (рис. 30). Характерной особенностью кристаллов, выращенных из растворов в расплаве MoO_3 , также является образование блоков с углом разориентации от нескольких минут до нескольких градусов (рис. 29 и 30). Как видно из рис. 30, образование блоков наиболее выражено в кристаллах, выращенных из раствора-расплава с высокой концентрацией растворителя, т.е. более 15 мол. % MoO_3 . При этом сохраняется высокая однородность в отдельных блоках кристалла.

Кристаллы LZM, выращенные из растворов-расплавов состава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ и $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ при концентрации растворителя 10 мол. % на затравки, ориентированные по [010], показаны на рис. 31 и 32. Видно, что кристаллы, выращенные в этих условиях, имеют многочисленные дефекты по всему объему: включения и трещины. Уменьшение скорости вытягивания кристаллов до 1-2 мм/сут при достижении постоянного поперечного сечения кристалла и при одинаковых тепловых условиях, не привели к положительным результатам.

Все кристаллы, выращенные из растворов 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 , окрашены. Цвет кристаллов связан с наличием примесных ионов, которые в основном присутствуют в MoO_3 марки ч.д.а., что подтверждается в работе [11], в которой при использовании очищенного MoO_3 удалось вырастить практически бесцветный кристалл LZM.



Рис. 31. Кристалл LZM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ (10 мол. %) по [010]



Рис. 32. Кристалл LZM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$ (10 мол. %) по [010]

Для кристаллов LZM, выращенных из раствора-расплава, характерен вогнутый фронт роста (рис. 33). Такой фронт роста кристаллов, возможно, связан с конвективными потоками, возникающими в растворе-расплаве при вращении кристалла (вынужденной конвекции) (рис. 34). Так как в условиях низких градиентов температуры в растворе-расплаве естественная конвекция практически невелика, то в таких условиях за перемешивание раствора-расплава, перенос кристаллизующего вещества к фронту роста кристалла и удаления примесей от него отвечает именно динамическая конвекция, возникающая из-за вращения кристалла.



Рис. 33. Продольный срез кристалла LZM, выращенного из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

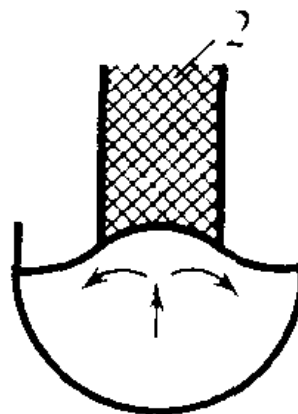


Рис. 34. Предполагаемая схема конвективного потока в растворе-расплаве, образующегося при вращении кристалла

Выращивание кристаллов LZM, допированных ионами Cr^{3+} (рис. 35), Cu^{2+} (рис. 36), Fe^{3+} (рис. 37), Ce^{3+} (рис. 38) и Ti^{4+} (рис. 39 и 40), проводили из растворов в

расплаве Li_2MoO_4 на установке УВМ НХ-620Н из платинового тигля диаметром 70 мм и длиной 120 мм. Начальная концентрация растворителя составляла 10-15 мол. %. В качестве шихты использовали механическую смесь реактивов Li_2CO_3 , ZnO и MoO_3 . Для введения в $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ необходимого иона в смесь добавляли соответствующий оксид. Масса шихты составляла 200–500 г. Затравки были ориентированы по кристаллографическому направлению [010].

Параметры роста кристаллов LZM, допированных ионами переходных металлов были аналогичны параметрам роста недопированных кристаллов LZM, т.е. скорость вытягивания затравки 1-5 мм/сут, скорость вращения 10-20 об/мин. и массовая скорость кристаллизации 0.3-10 г/сут.



Рис. 35. Кристалл LzM:Cr³⁺ (0.1 мол. %), выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – Li_2MoO_4 по [010]



Рис. 36. Кристалл LzM:Cu²⁺ (0.03 мол. %), выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – Li_2MoO_4 по [010]



Рис. 37. Кристалл LzM:Fe³⁺ (0.01 мол. %), выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – Li_2MoO_4 по [010]



Рис. 38. Кристалл LzM:Ce³⁺, (0.5 мол. %), выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ – Li_2MoO_4 по [010]



Рис. 39. Кристалл LZM:Ti⁴⁺ (0.02 мол. %), выращенный из раствора-расплава Li₂Zn₂(MoO₄)₃-Li₂MoO₄ по [010]



Рис. 40. Кристалл LZM:Ti⁴⁺ (0.2 мол. %), выращенный из раствора-расплава Li₂Zn₂(MoO₄)₃-Li₂MoO₄ по [010]

3.3. Морфология и дефекты выращенных кристаллов Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO₄)₃

Формы роста кристаллов LZM, выращенных из растворов в расплаве Li₂MoO₄, представлены округлыми и гранными поверхностями, обусловленными характером формообразования кристаллов при выращивании и кристаллографическими особенностями соединения (рис. 41). Схема образования граней на боковой и торцевой поверхности кристалла, выращенного по кристаллографическому направлению [010], показана на рис. 42.



Рис. 41. Грани на поверхности кристалла LZM, выращенного по направлению [010].

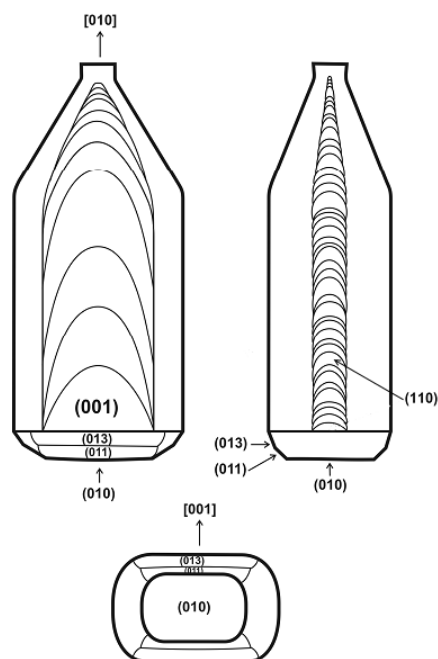


Рис. 42. Схема расположения граней на поверхности кристалла LZM, выращенного по направлению [010].

Для кристаллов, выращенных из растворов-расплавов по направлению [010], характерна совокупность гранных форм, из которых наиболее выражены на боковой поверхности кристалла пинакоид (001), а менее выражен пинакоид (100). Изменение направления роста приводит к изменению формы (габитуса) кристалла. Так, для кристаллов, выращенных по [100], характерна округлая форма сечения кристалла с выраженными гранями на боковой поверхности кристалла, которые являются пинакоидом (001).

3.4. Выбор растворителей для выращивания кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

В качестве растворителей для исследования растворимости и последующих опытов по выращиванию кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (LMM) были выбраны Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$. Выбор этих соединений основан на аналогии с LZM, а также требованиях, предъявляемых к растворителям (см. раздел 1.2.1, с. 22). Ионный состав данных растворителей соответствует составу растворяемого соединения, что позволяет не вносить в систему посторонних ионов. Температуры плавления выбранных соединений Li_2MoO_4 (700°C), $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ (532°C), $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$ (548°C) значительно ниже температуры плавления $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ (1064°C). Растворимость $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в MoO_3 не изучали, так как из-за более высокой температуры плавления $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ температура раствора-расплава в этом случае тоже достаточно высокая, что вызывает значительное испарение MoO_3 из раствора-расплава.

Фазовая диаграмма $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$ в литературе отсутствует, как и диаграммы с другими растворителями. Однако, по аналогии с фазовой диаграммой $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$, можно предположить, что система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ является простой эвтектической.

Растворимость $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в выбранных растворителях определяли по описанной выше методике «пробных затравок» в пределах концентрации 50–20 мол. % $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ с шагом 5 мол. %. Такая область концентрации $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ была выбрана из следующих соображений: как было показано выше для $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, при высоких концентрациях растворителя (около 40 мол. %) состав кристаллов более стехиометричен; а так же более низкая температура растворов-расплавов в пределах концентрации 50–20 мол. % $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ приводит к меньшему испарению компонентов растворов-расплавов. Следует отметить, что при исследовании методом

РФА образцов, полученных в ходе исследования растворимости $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$, вместо $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ была найдена фаза MgMoO_4 . Поэтому дальнейшие исследования растворимости $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$ не проводили. Полученные кривые растворимости $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ представлены на рис. 43. По результатам РФА образцов, полученных в ходе исследования растворимости, установлено, что область 50–20 мол. % $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$, представленная в виде кривых растворимости в расплавах Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$, соответствует области кристаллизации $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$.

По кривым растворимости $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ видно, что в пределах концентрации 50–20 мол. % растворимость $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ неодинакова. Растворимость $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ в пределах концентрации 50–20 мол. % на 5 мол.% больше, чем в Li_2MoO_4 . Полученные данные также можно представить в виде зависимости концентрации от температуры (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Температурная зависимость растворимости $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в растворах-расплавах

Раствор – расплав	Аналитическая зависимость
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в Li_2MoO_4	$C = 0.0013T^3 - 0.21T^2 + 12.974T + 725.43$
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$	$C = 0.0006T^3 - 0.1157T^2 + 10.093T + 720.05$

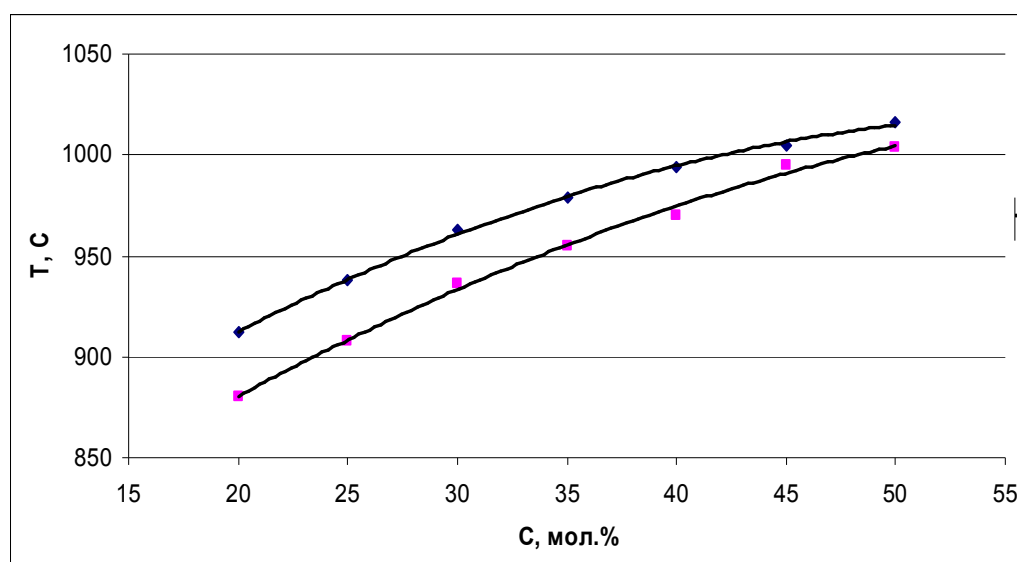


Рис. 43. Температурная зависимость растворимости $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$

3.5. Выращивание недопированных и допированных кристаллов

$\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ из растворов-расплавов

Выращивание кристаллов LMM проводили из растворов в расплавах молибдатов Li_2MoO_4 и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ на установке УВМ НХ620Н (см. раздел 2.3) из платинового тигля диаметром 70 мм и высотой 120 мм, сверху плотно закрытый платиновой крышкой с узким патрубком. В качестве шихты использовали смесь реактивов Li_2CO_3 , MgO и MoO_3 общим весом 200 г.

Для характеристики теплового поля при выращивании кристалла был измерен осевой градиент температуры в тигле над поверхностью раствора-расплава (рис. 44). Радиальный градиент температуры в растворе-расплаве не измерялся. Как видно из рисунка, осевой градиент температуры на высоте до 30 мм над поверхностью раствора-расплава составляет меньше $1^\circ\text{C}/\text{см}$. Это позволяет предположить, что градиент температуры в самом растворе-расплаве имеет приблизительно такие же значения.

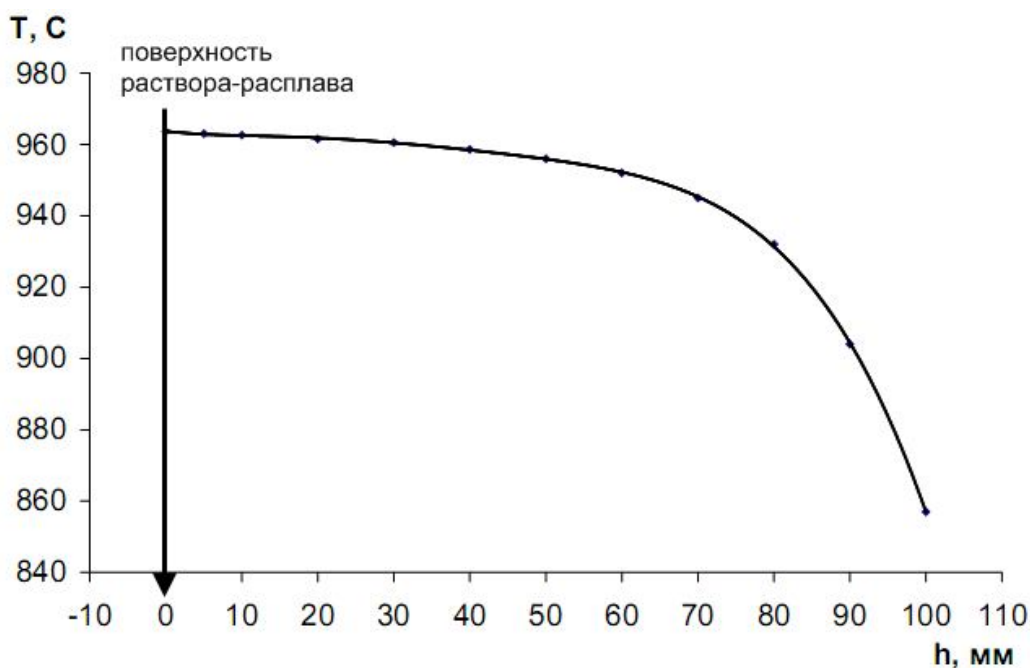


Рис. 44. Осевое распределение температуры в тигле над поверхностью раствора-расплава

Информация об условиях выращивания крупных кристаллов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в литературе отсутствует, так как до настоящего времени соответствующие работы не проводились. Однако есть сведения о выращивании кристаллов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$

размерами несколько миллиметров методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ (отношение соединение-растворитель 1:2) [187].

На первом этапе нами были поставлены опыты по выращиванию кристаллов LMM, пригодных для изготовления затравок. Для этого на платиновую проволоку из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ с соотношением компонентов 1:2 был выращен поликристалл LMM (рис. 45). Параметры роста имели минимальные значения, т.е. скорость вытягивания составляла 0.5 мм/сут, скорость вращения 20 об/мин без реверса, скорость охлаждения $0.5^\circ\text{C}/\text{сут}$ в начале и $1^\circ\text{C}/\text{сут}$ в конце процесса выращивания. Изменение значения скорости охлаждения осуществлялась при помощи прибора ЗТА-3. Далее из поликристалла был выбран наиболее однородный кристалл достаточного размера, чтобы из него можно было вырезать затравку. Так как на внешнем торце выбранного кристалла была сформирована грань, обработка кристалла производилась таким образом, чтобы после закрепления затравки в кристаллодержатель грань была параллельна поверхности раствора-расплава.



Рис. 45. Кристалл LMM, выращенный на платиновую проволоку из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (67 мол. %)

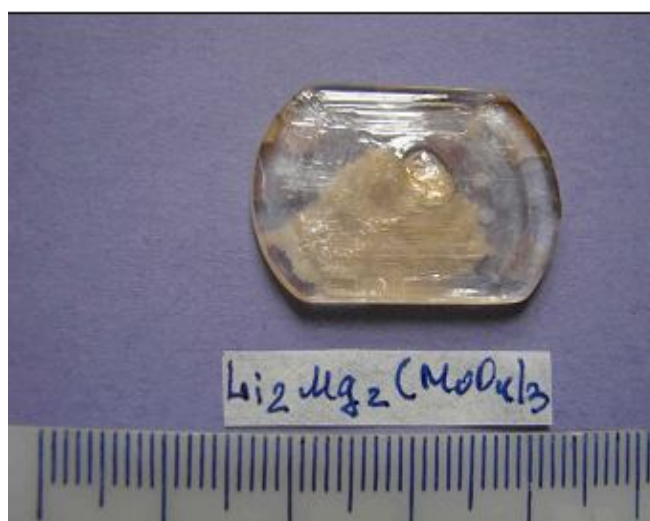


Рис. 46. Кристалл LMM, выращенный на «неориентированную» затравку из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (67 мол. %)

В данном случае кристаллографическое направление затравки не устанавливалось, поэтому в дальнейшем будем использовать определение «неориентированная» затравка.

Кристалл LMM (рис. 46) выращен на «неориентированную» затравку из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$. Параметры процесса роста кристалла соответствуют предыдущему опыту. В полученном кристалле отсутствуют трещины, включения и другие видимые дефекты. На боковых поверхностях кристалла

наблюдается образование граней, которые относятся к пинакоиду (001), соответственно, кристалл был выращен по кристаллографическому направлению [010]. Следующим этапом было масштабирование кристалла для получения нужного количества материала для изготовления затравок. Для этого на ориентированную по направлению [100] затравку, вырезанную из кристалла LMM (рис. 47), без изменения параметров роста был выращен кристалл, представленный на рис. 45.



Рис. 47. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (67 мол. %) на затравку по [100]

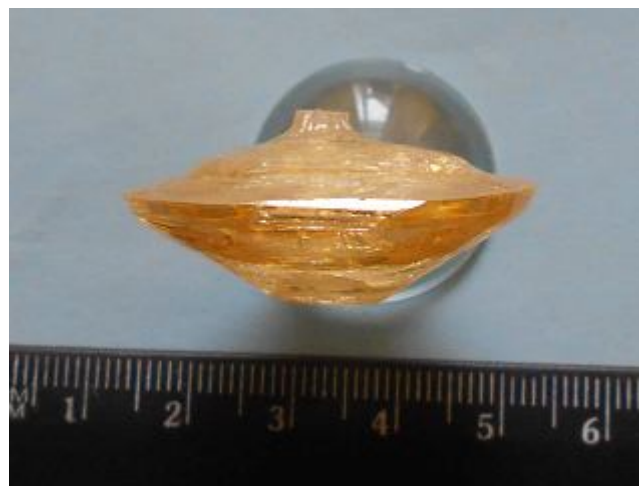


Рис. 48. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (67 мол. %) по направлению [010]

Далее провели серию опытов по определению оптимальных параметров роста кристаллов LMM в автоматическом режиме. В этих опытах в качестве растворителя использовался Li_2MoO_4 . Состав раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ составлял 1:2 или 67 мол. % Li_2MoO_4 , а в некоторых случаях 60 мол. % Li_2MoO_4 . Затравки были ориентированы по направлению [010]. Массовая скорость кристаллизации, а, следовательно, скорость охлаждения раствора-расплава в процессе выращивания кристаллов регулировалась в автоматическом режиме в соответствии с программой. Скорости вытягивания и вращения в ходе процесса выращивания кристаллов были постоянными и задавались при помощи блоков БУД. Во всех опытах использовался реверс вращения затравки, который так же задавался при помощи блока БУД.

Кристалл LMM (рис. 48) был выращен при минимальных параметрах скорости вытягивания (менее 1 мм/сут) и скорости вращения (20 об/мин). В кристалле наблюдается образование многочисленных трещин по направлению [100]. При увеличении скорости вращения до 30 об/мин был выращен кристалл LMM (рис. 49) с меньшим количеством трещин.

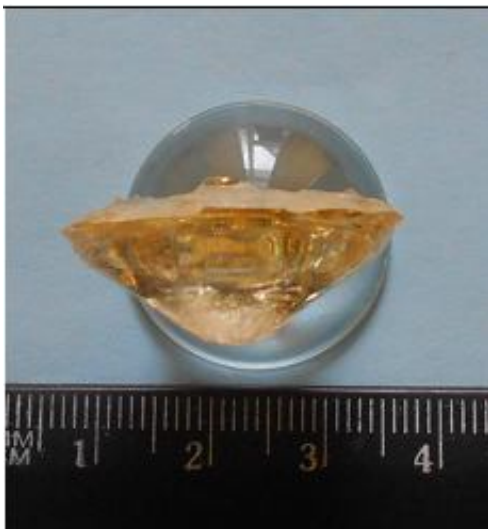


Рис. 49. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (67 мол. %) по направлению [010]



Рис. 50. 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 направлению [010]



Рис. 51. 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 направлению [010]

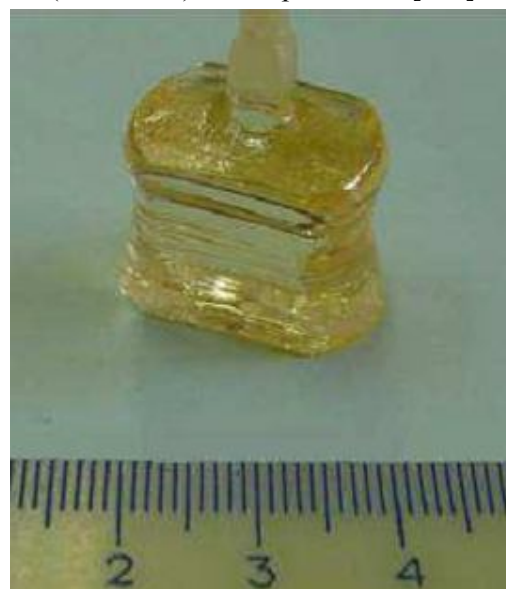


Рис. 52. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (67 мол. %) по направлению [010]

В последующих опытах провели выращивание кристаллов при разных скоростях вытягивания затравки. Скорость вытягивания варьировалась в диапазоне от 1 до 5 мм/сут при постоянной скорости вращения затравки 30 об/мин. По результатам опытов установлено, что при значениях скоростей вытягивания кристаллов от 1 до 3 мм/сут, выращенные кристаллы LMM оптически однородны. Кристалл LMM, выращенный при скорости вытягивания 2 мм/сут, не имеет включений и трещин (рис. 50). Увеличение скорости вытягивания кристаллов более 3 мм/сут приводит к образованию концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации и, как следствие, захвату растворителя, образованию блоков и других дефектов (рис. 51).

На рис. 52 и 53 показаны кристаллы LMM, выращенные из раствора в расплаве $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ на кристаллические затравки ориентированные по направлениям [010] и [001]. Скорость вытягивания кристаллов составляла 2 мм/сут.



Рис. 53. 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 направлению [001]



Рис. 54. 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 направлению [100]

Из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ с использованием дополнительно очищенного MoO_3 были выращены кристаллы LMM по направлению [100] и [010] (рис. 54 и 55). При этом концентрация растворителя в растворе-расплаве была уменьшена до 60 мол. % Li_2MoO_4 . Следует отметить, что выращивание кристаллов LMM по направлению [100] сопровождается образованием блоков (рис. 54), ориентированных по разным кристаллографическим направлениям. Из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ с использованием еще более чистых реактивов Li_2MoO_4 , MgO и MoO_3 по направлению [010] был выращен неокрашенный кристалл LMM (рис. 56).

Кристаллы LMM, выращенные при заданных параметрах роста (скорость вытягивания затравки, скорость вращения и массовая скорость кристаллизации) по направлению [010] и [001] в диапазоне концентрации $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в растворе-расплаве от 40 до 25 мол. %, хорошего качества, оптически однородны по всему объему, без включений, трещин и блоков. Выращивание кристаллов LMM при концентрации в растворе-расплаве ниже 25 мол. % приводит к образованию в объеме кристалла включений (рис. 57 и 58). Дальнейшее снижение концентрации приводит к неустойчивому росту кристалла (рис. 55).



Рис. 55. 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 направлению [010]

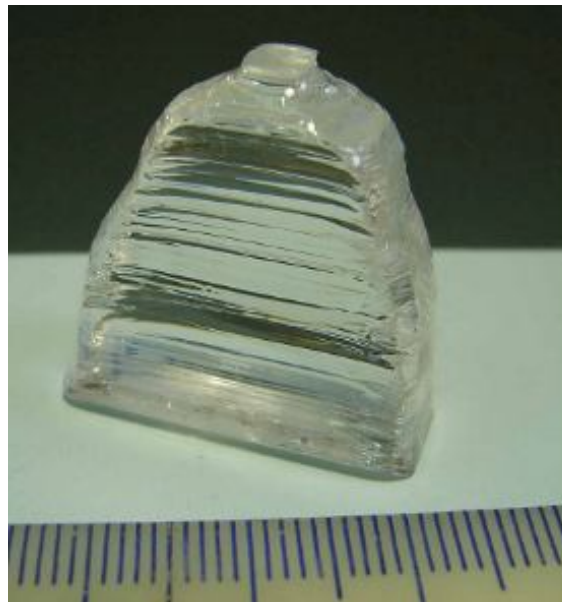


Рис. 56. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (67 мол. %) по направлению [010]

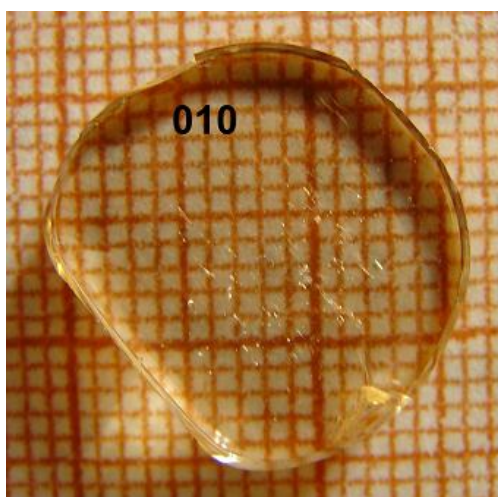


Рис. 57. Включения в кристалле LMM, выращенного из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (60 мол. %) по направлению [010].

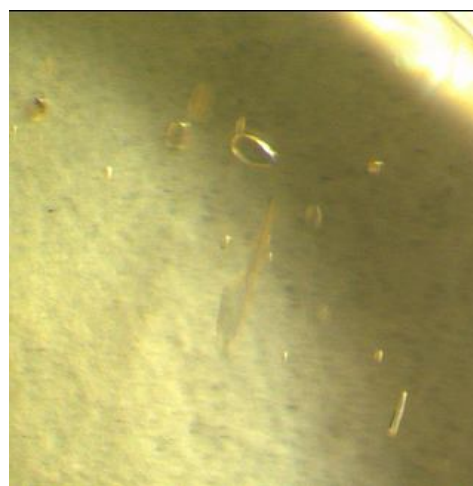


Рис. 58. Включения в нижней части кристалла LMM, выращенного из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ (60 мол. %) по направлению [010], 3-х кратное увеличение

Кристаллы LMM, выращенные из растворов-расплавов $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ при концентрации растворителя 67 мол. % на кристаллические затравки, ориентированные по направлению [010], показаны на рис. 59 и 60. Как видно из этих рисунков, кристаллы, выращенные в описанных выше условиях кристаллизации, имеют многочисленные дефекты по всему объему, включения и трещины. Уменьшение скорости вытягивания кристаллов до 1 мм/сут при одинаковых тепловых условиях, не привели к положительным результатам (рис. 60).

Все кристаллы, выращенные из растворов в расплаве Li_2MoO_4 , окрашены в светло-желтый цвет. Цвет кристаллов связан с наличием примесных ионов, которые в основном присутствуют в MoO_3 марки ч.д.а. При использовании очищенного MoO_3 удалось вырастить кристалл LMM с менее выраженной окраской.



Рис. 59. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ (67 мол. %) по направлению [010], скорость вытягивания 2 мм/сут



Рис. 60. Кристалл LMM, выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ (67 мол. %) по направлению [010], скорость вытягивания 1 мм/сут



Рис. 61. Участок фронта роста кристалла LMM, образованного гранью (010)



Рис. 62. Продольный срез кристалла LMM, выращенного из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

Для кристаллов LMM, выращенных из раствора-расплава при скорости вращения 20 об/мин и скорости вытягивания 1 мм/сут, характерен выпуклый фронт кристаллизации (рис. 61), состоящий из округлого участка и участка, образованного гранью (010). А для кристаллов LMM, выращенных при скорости вращения 30 об/мин, фронт кристаллизации вогнутый (рис. 62). Как отмечалось выше в разделе 3.2, такой фронт кристаллизации кристаллов, возможно, связан с конвективными потоками,

возникающими в растворе-расплаве при вынужденной конвекции (рис. 34, с. 61), вызванной вращением кристалла.

Выращивание кристаллов LMM, допированных Co^{2+} (рис. 63), Cu^{2+} (рис. 64) и Ti^{4+} (рис. 65), проводили из растворов в расплаве Li_2MoO_4 на установке УВМ НХ-620Н из платинового тигля диаметром 70 мм и высотой 120 мм. Начальная концентрация растворителя составляла 40 мол. %. В качестве шихты использовали механическую смесь реактивов Li_2CO_3 , ZnO и MoO_3 . Для введения в структуру LMM необходимого иона в смесь добавляли соответствующий оксид металла. Масса шихты составляла 200 г. Затравки были ориентированы по кристаллографическим направлениям [010].

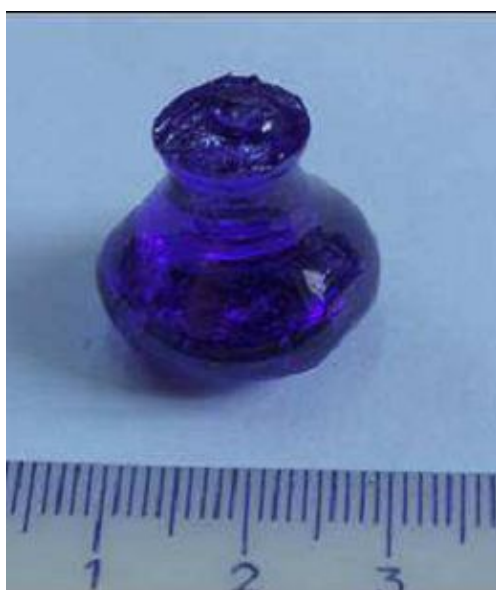


Рис. 63. Кристалл LMM: Co^{2+} (1 ат. %), выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ по [010]

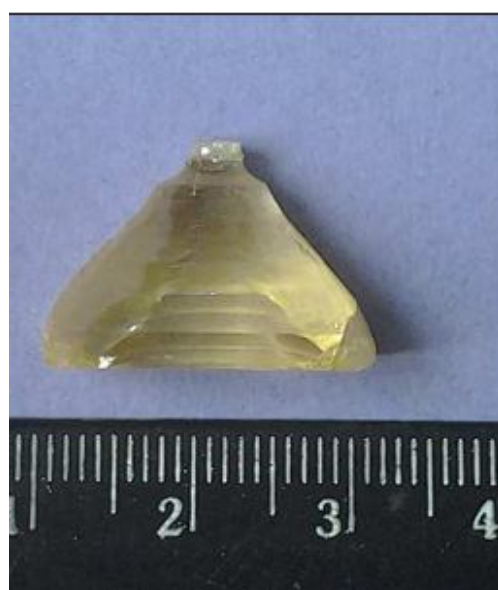


Рис. 64. Кристалл LMM: Cu^{2+} (1 ат. %), выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ по [010]



Рис. 65. Кристалл LMM: Ti^{4+} (1 ат. %), выращенный из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ по [010]

3.6. Морфология и дефекты выращенных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Габитус кристалла кристаллов LMM, выращенных из растворов в расплаве Li_2MoO_4 , преимущественно представлены гранными поверхностями, обусловленными характером формообразования кристаллов при выращивании и кристаллографическими особенностями соединения. Схема образования граней на боковой и торцевой поверхности кристалла, выращенного по кристаллографическому направлению $[010]$, показана на рис. 66.

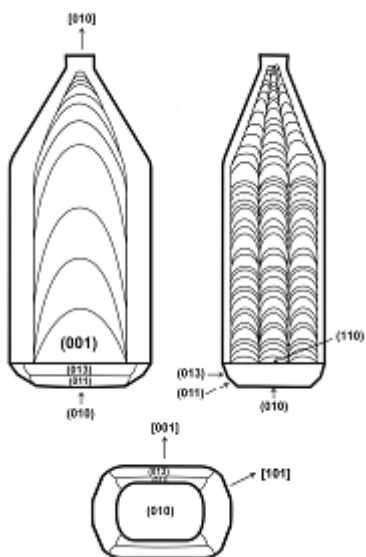


Рис. 66. Схема расположения граней на поверхности кристалла LMM, выращенного по направлению $[010]$



Рис. 67. Грани на поверхности кристалла LMM, выращенного по направлению $[010]$

Для кристаллов LMM, выращенных из растворов-расплавов по направлению $[010]$, характерна совокупность гранных форм, из которых наиболее выражены на боковой поверхности кристалла пинакоид (001) , а менее выражен пинакоид (100) и ромбическая призма $\{101\}$ (рис. 67).

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА ВЫРАЩЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ

4.1. Травление кристаллов

Полированные поверхности образцов кристаллов LZM и LMM подвергались действию 20 %-ных водных растворов HCl, HNO₃, H₃PO₄. В качестве составного травителя использовали раствор, приготовленный смешиванием 50 %-ных растворов кислот HNO₃, H₃PO₄. Процесс травления проводили в течение 5-15 мин на поверхностях образцов, ориентированных по разным кристаллографическим направлениям.

4.1.1. Травление кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$

Воздействие 20 %-ных водных растворов кислот HNO₃, H₃PO₄ на полированные поверхности образцов (100) кристаллов LZM показано на рис. 68 и 69.



Рис. 68. Поверхность кристалл LZM после травления 20 %-ным раствором кислоты HNO₃: плоскость (100), увеличение 40х

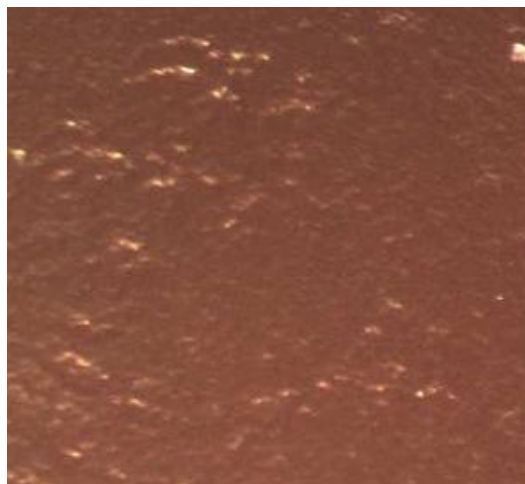


Рис. 69. Поверхность кристалл LZM после травления 20 %-ным раствором кислоты H₃PO₄: плоскость (100), увеличение 40х

Время процесса травления 5 и 10 мин для растворов кислот HNO₃ и H₃PO₄, соответственно. На рис. 68 и 69 хорошо видно, что под воздействием раствора HNO₃ поверхность образца растравливается намного сильнее, чем под воздействием раствора H₃PO₄. Воздействие растворов кислот HNO₃ и H₃PO₄ на поверхности образцов (101) и (110) также вызвало растравливание поверхности.

Воздействие смеси растворов HNO₃ и H₃PO₄ на полированные поверхности образцов кристаллов LZM проявляется на плоскости (001) (рис. 70). На плоскости образца (001) после травления хорошо видны фигуры (ямки) травления.

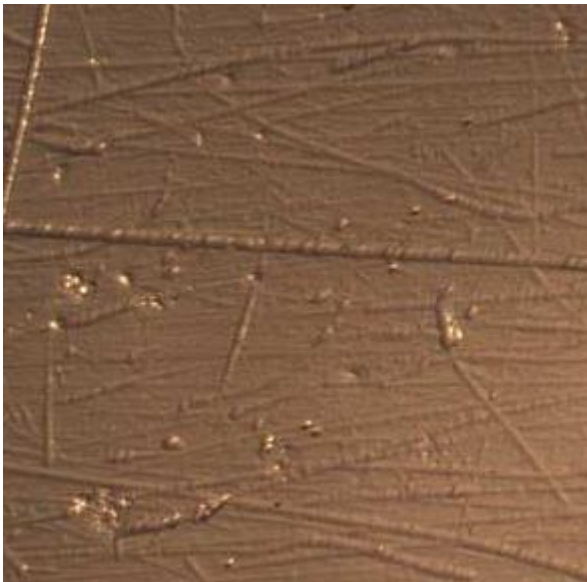


Рис. 70. Поверхность кристалл LZM после травления смесью растворов кислот HNO_3 и H_3PO_4 : плоскость (001), увеличение 40x

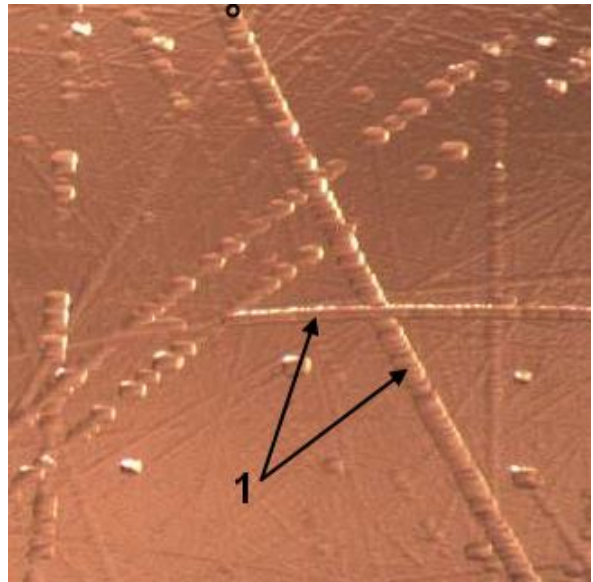


Рис. 71. Поверхность кристалл LZM после травления 20 %-ным раствором кислоты HCl : плоскость (010), увеличение 40x

Лучшим травителем поверхности кристалла среди выбранных растворов кислот является 20 %-ный водный растворов HCl . Результат воздействия раствора HCl на поверхность образцов показана на рис. 71, 72 и 73.



Рис. 72. Поверхность кристалл LZM после травления 20 %-ным раствором кислоты HCl : плоскость (100), увеличение 40x

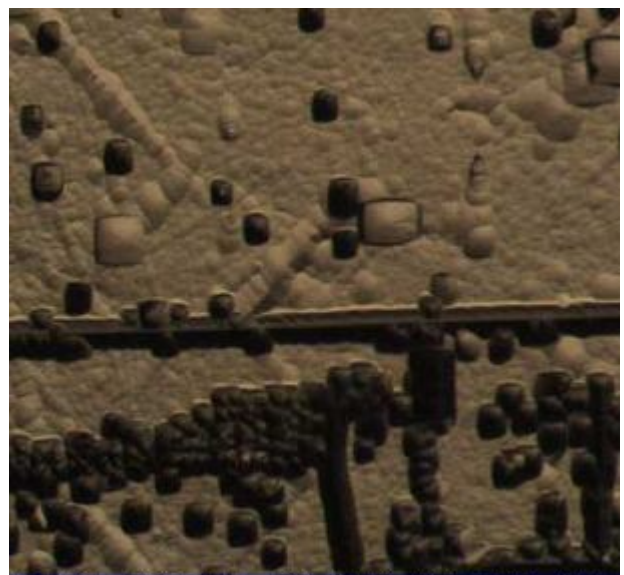


Рис. 73. Поверхность кристалл LZM после травления 20 %-ным раствором кислоты HCl : плоскость (001), увеличение 40x

Ямки травления на поверхности (010) (рис. 71) имеют форму прямоугольника, вытянутого по направлению $[100]$, в отличие от ямок на поверхностях (100) и (001) (рис. 72 и 73). Также на рис. 71 и 73 хорошо видны границы блоков 1 (рис. 71).

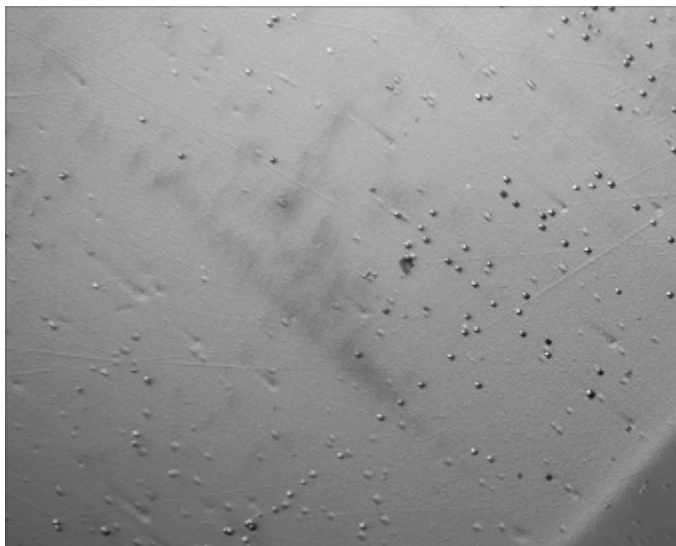


Рис. 74. Поверхность кристалл LZM после травления 20 %-ным раствором кислоты HCl: плоскость (100), увеличение 10х

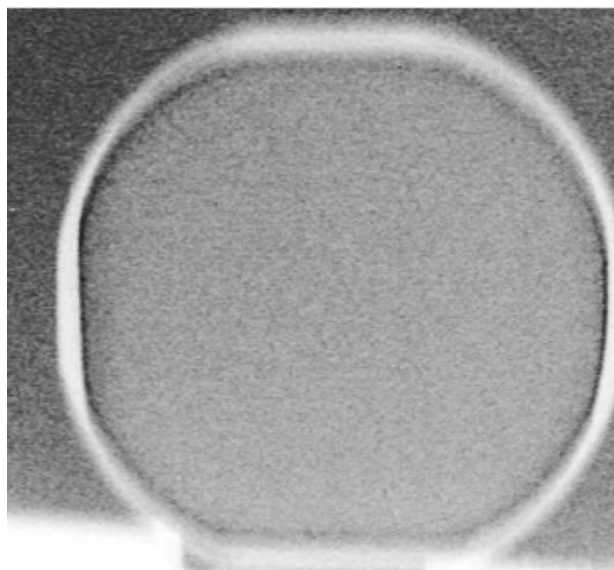


Рис. 75. Теневое фото среза выращенного кристалла LZM

На рис. 74 показано распределение ямок травления на поверхности. Число ямок травления на разных участках варьируется от нескольких тысяч до 4-6 сотен на см^2 .

Теневое фото среза выращенного кристалла LZM представлено на рис. 75, на котором не наблюдается термических напряжений в кристалле, что соответствует низким температурным градиентам не только в растворе-расплаве, но и в самом кристалле на протяжении всего процесса роста.

4.1.2. Травление кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Воздействие 20 %-ных водных растворов кислот HNO_3 , H_3PO_4 и HCl на полированные поверхности образцов (100) кристаллов LMM показано на рис. 76, 77 и 78. Время процесса травления 5 и 10 мин для растворов HNO_3 и HCl , соответственно, а для H_3PO_4 – 20 мин. Воздействие растворов кислот HCl , HNO_3 , H_3PO_4 на поверхности образцов (101) и (110) также вызвало растравливание поверхности.

Воздействие смеси растворов HNO_3 и H_3PO_4 на полированные поверхности кристаллов LMM проявляется на плоскостях (100), (010) и (001) (рис. 79, 80 и 81). На рис. 79 и 80 хорошо видны границы блоков, на рис. 81 фигуры травления проявились недостаточно четко. Возможно, это связано с недостаточным временем воздействия травителя на поверхность кристалла или с иными факторами. Например, это может быть связано с концентрацией смеси растворов HNO_3 и H_3PO_4 или его составом. Число ямок травления на разных участках варьируется от нескольких тысяч до 4-6 сотен на см^2 .



Рис. 76. Поверхность кристалл LMM после травления 20 %-ным раствором кислоты HNO_3 : плоскость (100), увеличение 40х

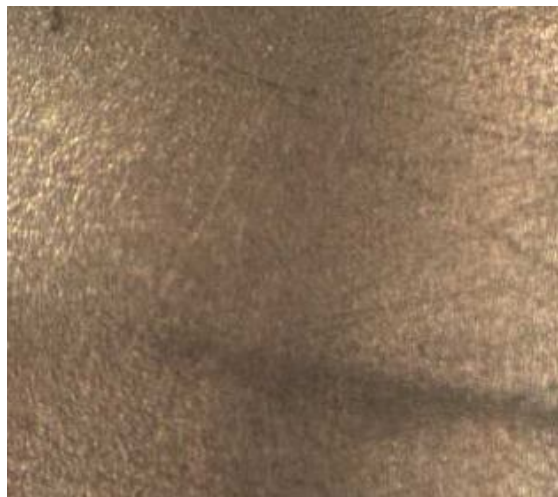


Рис. 77. Поверхность кристалл LMM после травления 20 %-ным раствором кислоты H_3PO_4 : плоскость (100), увеличение 40х

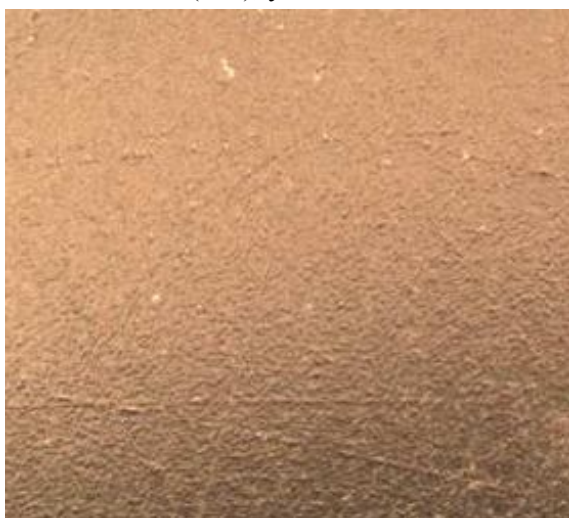


Рис. 78. Поверхность кристалл LMM после травления 20 %-ным раствором кислоты HCl : плоскость (100), увеличение 40х



Рис. 79. Поверхность кристалл LMM после травления смесью растворов кислот HNO_3 и H_3PO_4 : плоскость (100), увеличение 70х

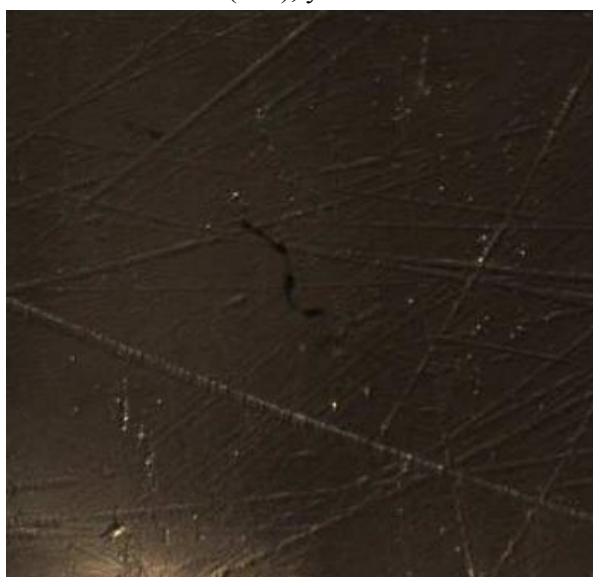


Рис. 80. Поверхность кристалл LMM после травления смесью растворов кислот HNO_3 и H_3PO_4 : плоскость (010), увеличение 40х

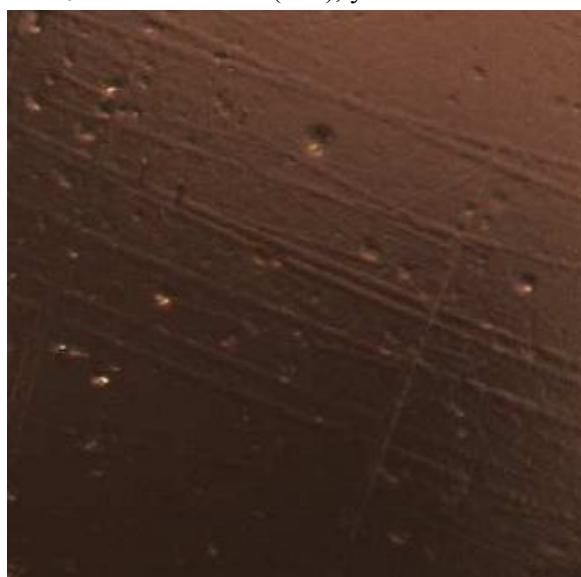


Рис. 81. Поверхность кристалл LMM после травления смесью растворов кислот HNO_3 и H_3PO_4 : плоскость (001), увеличение 40х

4.2. Составы выращенных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определены параметры элементарных ячеек кристаллов LZM, выращенных из растворов-расплавов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ (5 мол. %) и $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--MoO}_3$ (5 мол. %) (табл. 7). Наиболее близкие к литературным значениям [11] параметры ячейки получены для кристаллов, выращенных из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--MoO}_3$ (5 мол. %).

У кристаллов LZM, выращенных из $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ (5 мол. %) и обладающих самой высокой однородностью, параметры элементарной ячейки заметно отличаются от литературных значений.

Следует заметить, что значения параметров элементарной ячейки кристаллов, выращенных из раствора в расплаве с разными растворителями с меньшими концентрациями $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (40–20 мол. %), где рост кристаллов сопровождался образованием включений, свидетельствуют о различных степенях отклонения состава таких кристаллов от стехиометрии.

Т а б л и ц а 7

Параметры элементарных ячеек 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 [11]	5.1162(2)	10.4962(4)	17.6241(6)
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ стехиом. 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)
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ (5 мол.%)	5.0791(12)	10.568(3)	17.755(4)
$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--растворитель}$ (40–20 мол.%)	5.1123(5)	10.495(1)	17.626(3)

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой был проведен количественный химический анализ образцов кристалла LZM. Образцы были вырезаны из верхней, средней и нижней части кристалла, выращенного из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ (5 мол. %). На основе полученных данных по химическому анализу разных частей кристалла LZM были рассчитаны составы верхней, средней и нижней части кристалла (табл. 8).

Отклонение химического состава растущего кристалла от стехиометрического уменьшается по мере его роста, т.е. с уменьшением концентрации $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в растворе-расплаве в процессе выращивания.

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	$\text{Li}_{1.67}\text{Zn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$

4.3. Спектры фотолюминесценции и ЭПР выращенных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ 4.3.1. Оптические спектры недопированных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Спектр оптического пропускания показал, что кристаллы LZM прозрачны в диапазоне от 350 нм (рис. 82), при этом наблюдается поглощение при 450 нм. Исследование люминесцентных свойств кристаллов LZM показало, что при возбуждении зона-зона (300 нм) при 300 К наблюдается интенсивная полоса люминесценции с максимумом на длине волны $\lambda_{max} = 388$ нм (рис. 83, а). При 77 К наблюдается уширение и сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую область с максимумом на длине волны $\lambda_{max} = 560$ нм (рис. 83, б). Время спада люминесценции при температуре 77 К составило $\tau = 100$ нс.

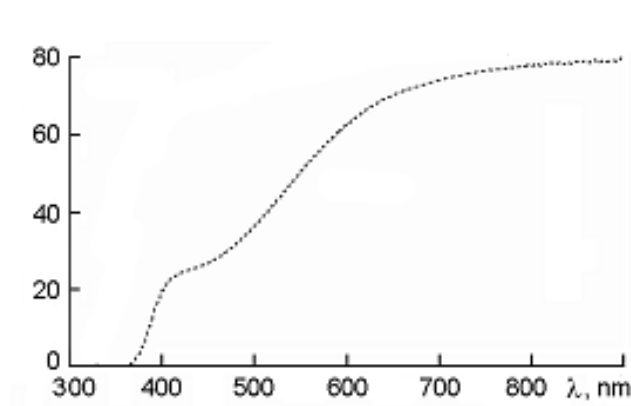


Рис. 82. Спектр оптического пропускания кристалла LZM.

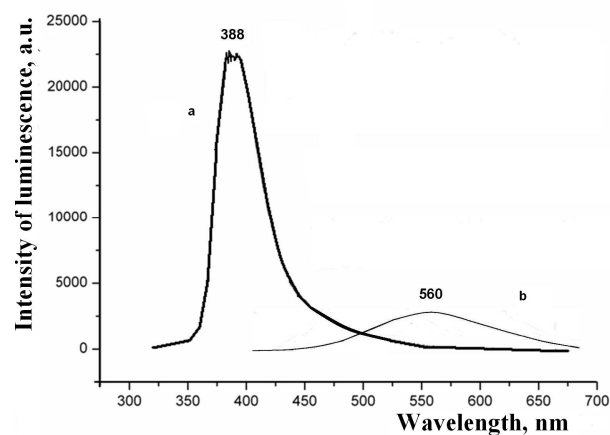


Рис. 83. Спектр люминесценции кристалла LZM: а – при 300 К, б – при 77 К.

4.3.2. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Cr}^{3+}$

При допировании кристаллов LZM ионами Cr^{3+} (0.02 вес. %) в оптических спектрах наблюдаются полосы поглощения в области 500 нм и 710 нм (рис. 84). Спектр люминесценции кристаллов $\text{LZM}:\text{Cr}^{3+}$, полученный при 300 К, смещен в длинноволновую область относительно спектра люминесценции беспримесного

кристалла, максимум в данном случае наблюдается на длине волны $\lambda_{max} = 560$ нм (рис. 85, б). Понижение температуры до 77 К приводит к увеличению интенсивности люминесценции кристаллов LZM:Cr^{3+} с максимумом при $\lambda = 560$ нм (рис. 85, а). На рис. 86 представлен спектр возбуждения люминесценции кристаллов LZM:Cr^{3+} .

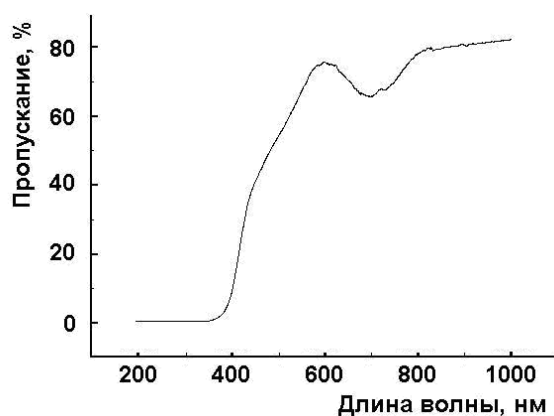


Рис. 84. Спектр оптического пропускания кристалла LZM:Cr^{3+} .

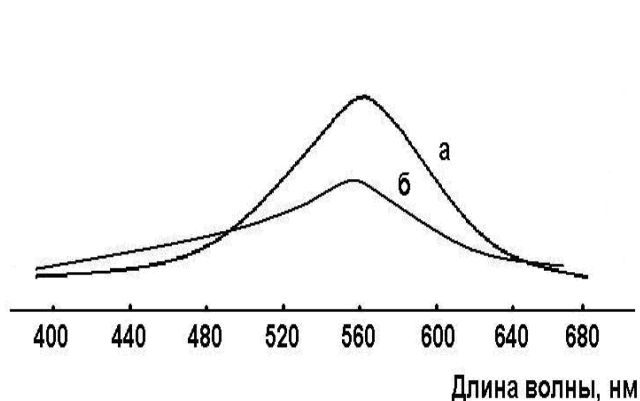


Рис. 85. Спектры люминесценции кристалла LZM:Cr^{3+} : а – при 77 К, б – при 300 К.

Для кристаллов LZM:Cr^{3+} наблюдается анизотропный спектр ЭПР с эффективным спином $S_{эфф} = 1/2$ и g -факторами $g_{||} = 1.9646$ и $g_{\perp} = 3.9394$ (рис. 87). Наблюдаемые параметры соответствуют случаю сильного кристаллического поля ($h\nu < D$) для спинового состояния ионов Cr^{3+} с $S = 3/2$ и $g_{||} = 1.9646$ и $g_{\perp} = 1.9696$. Исследование угловой зависимости кристаллов LZM:Cr^{3+} показало, что в спектре наблюдается два магнитно неэквивалентных положения с углом разориентации между ними 7° , что соответствует разориентации призм кислородного окружения ионов цинка в позиции М3, т.е. ионы хрома занимают эту позицию. Возможность вариации расположения ионов лития и цинка по позициям М1-М3 в кристалле LZM позволяет вводить в его структуру трехвалентные ионы, обеспечивая зарядовую компенсацию заменой цинка на литий в соседнем кислородном октаэдре.

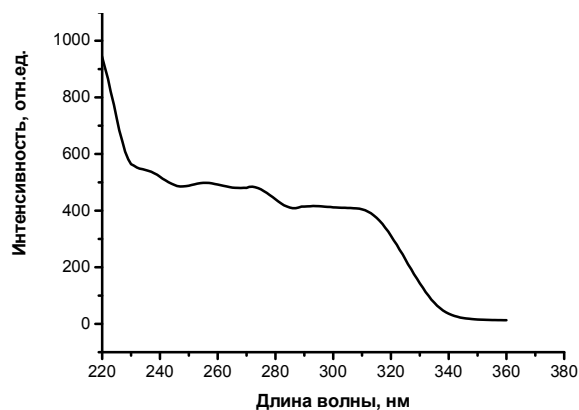


Рис. 86. Спектр возбуждения люминесценции кристаллов LZM:Cr^{3+}

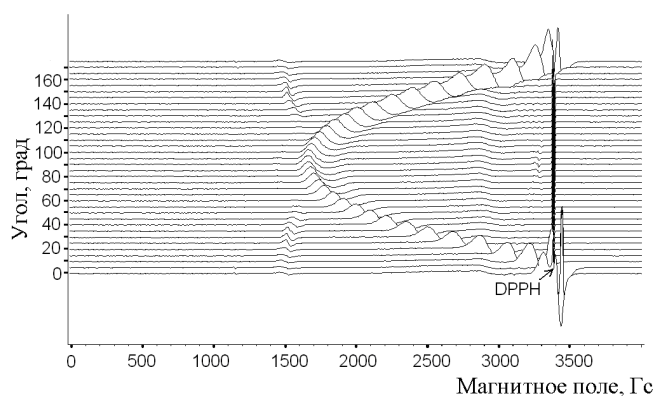


Рис. 87. Угловая зависимость спектра ЭПР ионов Cr^{3+} в кристалле LZM:Cr^{3+}

4.3.3. Спектры ЭПР и люминесценции кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3:Fe^{3+}$

Допирование кристаллов LZM ионами Fe^{3+} (0.01 вес. %) приводит к существенному ухудшению пропускания в видимом диапазоне длин волн. Кроме того, в области 500 нм в оптических спектрах появилась интенсивная полоса поглощения (рис. 89). Полоса люминесценции кристаллов LZM: Fe^{3+} сдвигается в коротковолновую область относительно спектра люминесценции беспримесного кристалла как при 300 К, так и при 77 К, максимум в данном случае наблюдается на длине волны $\lambda_{max} = 520$ нм (рис. 90). Понижение температуры до 77 К также приводит к увеличению интенсивности спектра люминесценции. На рис. 91 представлен спектр возбуждения люминесценции кристаллов LZM, допированных ионами железа.

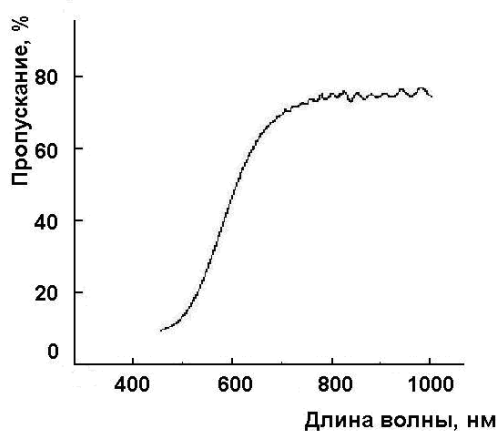


Рис. 89. Спектр оптического пропускания кристалла LZM: Fe^{3+}

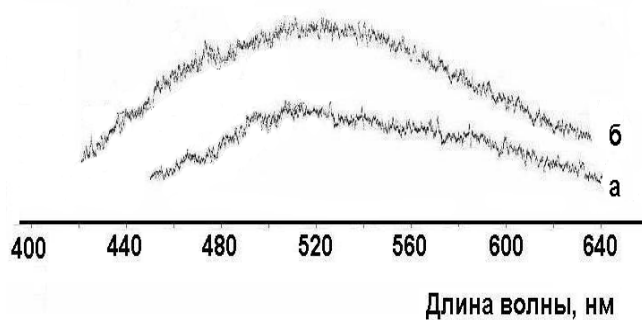


Рис. 90. Спектры люминесценции кристаллов LZM: Fe^{3+} : а – при 300 К, б – при 77 К.

Исследование спектров ЭПР кристаллов LZM: Fe^{3+} в диапазоне 9.5 и 35 ГГц показало, что ионы железа входят в структурное положение M2 структуры LZM (рис. 92) в зарядовом состоянии Fe^{3+} .

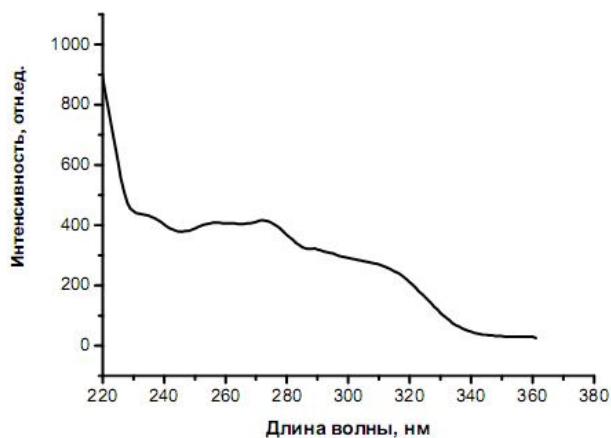


Рис. 91. Спектр возбуждения люминесценции кристаллов LZM: Fe^{3+}

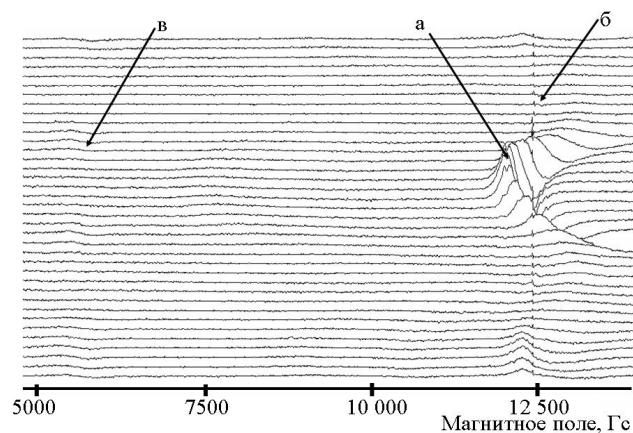


Рис. 92. Угловая зависимость спектра ЭПР ионов Fe^{3+} в кристалле LZM: а – переходы в «половинных» полях; б – сигнал от ДФП, в – сигнал с $g \sim 2$

4.3.4. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3:Ti^{4+}$

Для исследования спектров использованы кристаллы LZM, допированные ионами титана с концентрацией 0.02 и 0.2 мол. %. На рис. 93 приведен спектр пропускания кристаллов LZM, допированных ионами титана с концентрацией 0.2 мол. %.

Исследования люминесцентных свойств кристаллов LZM:Ti показывают интенсивную люминесценцию с максимумом на длине волны $\lambda = 560$ нм (рис. 94), причем с увеличением концентрации титана интенсивность люминесценции возрастает. Это дает основание предположить, что, как и в случае других ионов переходных металлов, ионы титана преимущественно входят в положения Zn с образованием дополнительных катионных вакансий. Интенсивность люминесценции также растет с понижением температуры. На рис. 95 приведены спектры возбуждения люминесценции кристаллов LZM:Ti при 300 К для разных концентраций титана.

При исследовании кристаллов LZM:Ti методом ЭПР установлено, что ионы титана диамагнитны и входят в структуру кристалла LZM в состоянии Ti^{4+} . Ввиду отсутствия спектров ЭПР очень сложно говорить о структурном положении ионов титана. Можно было бы предположить, что титан входит в положения молибдена. Однако это приводило бы к уменьшению интенсивности люминесценции, т.к. в этом случае для компенсации заряда необходимо избыточное количество Zn^{2+} в позициях лития. Так как интенсивность люминесценции возрастает при увеличении концентрации титана, можно сделать вывод, что титан входит в положение цинка, создавая при этом соответствующее число катионных вакансий.

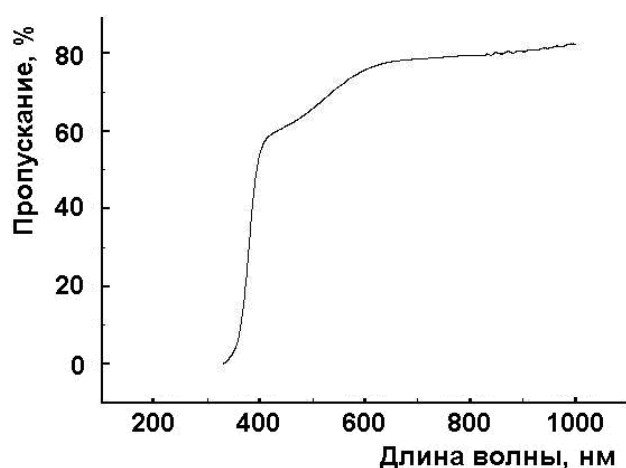


Рис. 93. Спектр оптического пропускания кристалла LZM:Ti⁴⁺ (0.2 мол. %)

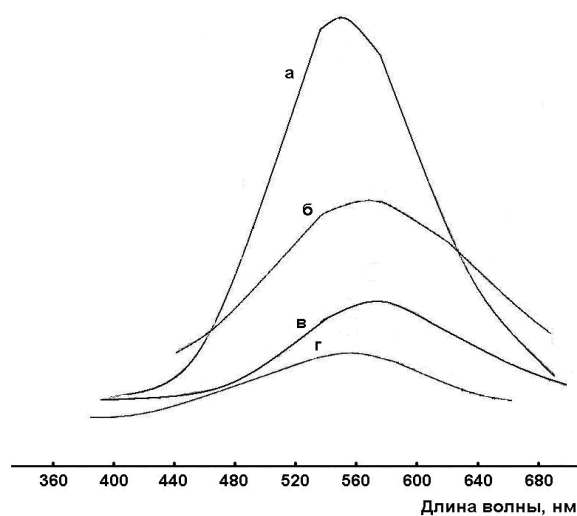


Рис. 94. Спектры люминесценции кристаллов LZM:Ti⁴⁺: а – 0.2 % Ti, T = 77 К; б – 0.2 % Ti, T = 300 К, в – 0.02 % Ti, T = 77 К; г – 0.02 % Ti, T = 300 К.

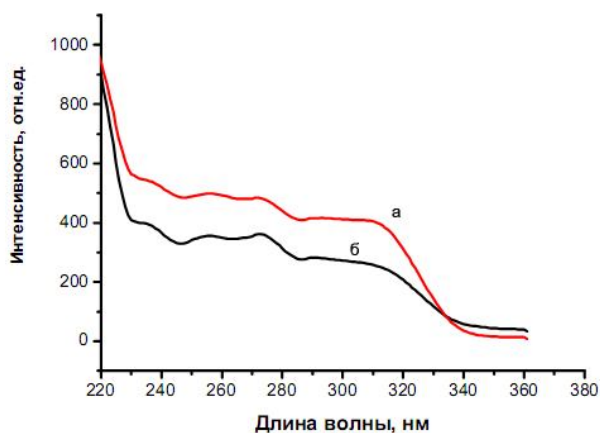


Рис. 95. Спектр возбуждения люминесценции кристаллов LZM:Ti⁴⁺: а – 0.2 %, б – 0.02 %

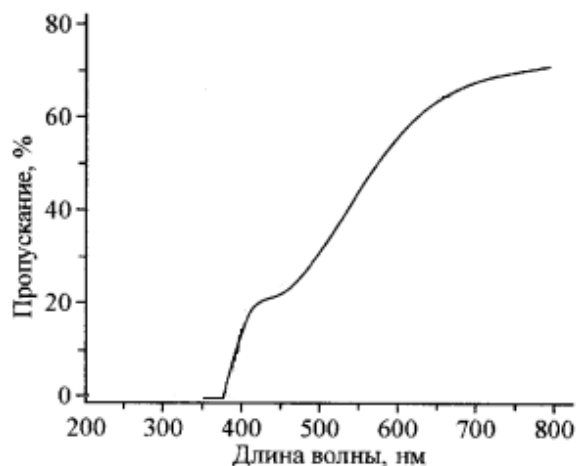


Рис. 96. Спектр оптического пропускания для кристалла LZM:Cu²⁺

4.3.5. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3:Cu^{2+}$

На рис. 96 представлен спектр пропускания кристалла LZM:Cu²⁺ (0.2 мол. %), в котором появляется дополнительная полоса поглощения с максимумом на длине волны 500 нм. Спектр люминесценции кристалла LZM:Cu²⁺ при 77 К имеет максимум при $\lambda_{max} = 560$ нм (рис. 97). Следует отметить, что увеличение концентрации ионов меди, как и в случае с титаном, приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Для проверки сцинтилляционных свойств кристаллов LZM:Cu²⁺ была исследована их катодолюминесценция. На рис. 98 приведены спектры катодолюминесценции образца LZM:Cu²⁺, записанные при 77 и 300 К, из которых следует, что интенсивность люминесценции в области 560 нм возрастает при понижении температуры.

На рис. 99 представлен спектр возбуждения люминесценции кристаллов LZM:Cu²⁺. Проведенные исследования угловой зависимости спектра ЭПР кристалла LZM:Cu²⁺ (0.2 вес. %) (рис. 100) показали, что ионы меди замещают ионы цинка преимущественно в одном из трех возможных структурных положений – М2, имеют основное состояние $3d^9$ с электронным спином $S = 1/2$. При этом направления главных значений $g_{||}$ и $A_{||}$ совпадают и соответствуют направлению кислород – кислород в кислородном октаэдре ионов цинка в положениях М2. Их значения характерны для октаэдрического кислородного окружения ионов меди.

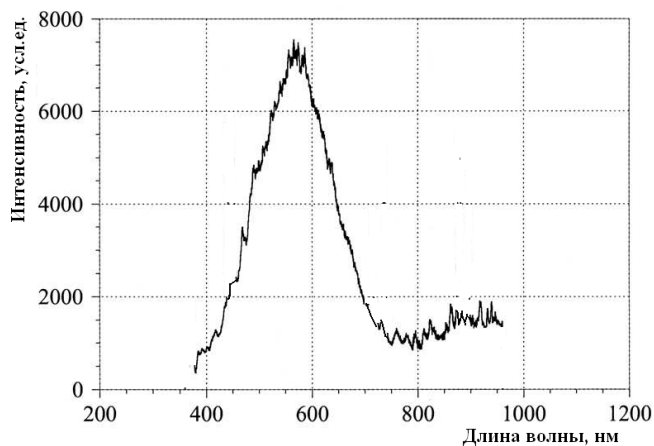


Рис. 97. Спектр люминесценции кристалла LZM:Cu²⁺ при 77К

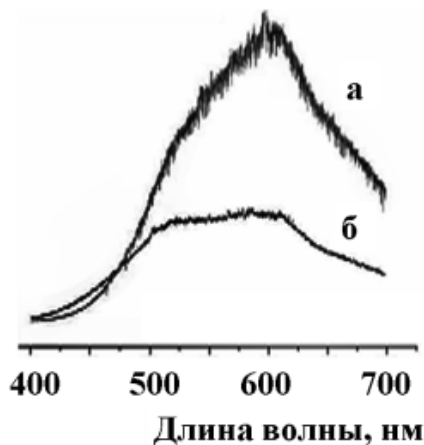


Рис. 98. Катодолуминесценция кристалла LZM:Cu²⁺: а – при 77 К, б – при 300 К

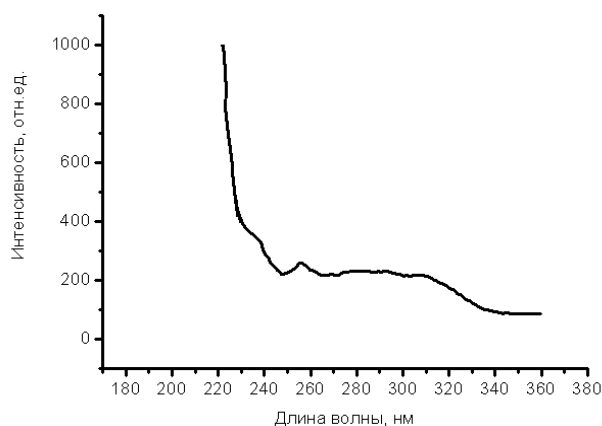


Рис. 99. Спектр возбуждения люминесценции кристаллов LZM:Cu²⁺

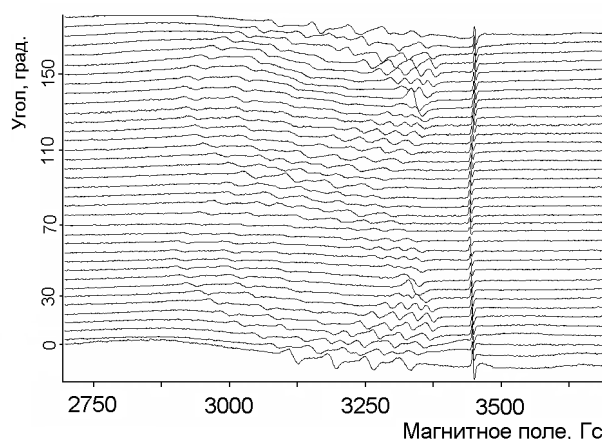


Рис. 100. Угловая зависимость спектров ЭПР для ионов меди в кристалле LZM:Cu²⁺

4.4. Составы выращенных кристаллов Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃

Методом РСА определены параметры элементарных ячеек кристаллов LMM и LMM:Co²⁺, выращенных из растворов-расплавов Li₂Mg₂(MoO₄)₃–Li₂MoO₄ (67 мол. %) (табл. 7). Наиболее близкие к литературным значениям [221] параметры ячейки получены для недопированных кристаллов LMM.

Т а б л и ц а 9

Параметры элементарных ячеек выращенных кристаллов Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃

Образец	a, Å	b, Å	c, Å
Li ₂ Mg ₂ (MoO ₄) ₃ лит. данные [221]	5.1167(2)	10.4646(4)	17.622(8)
Li ₂ Mg ₂ (MoO ₄) ₃ стехиом. спек	5.1143(5)	10.4521(9)	17.605(2)
Li _{2-2x} Mg _{2+x} (MoO ₄) ₃	5.1030(10)	10.511(2)	17.695(5)
Li _{2-2x} Mg _{2+x} (MoO ₄) ₃ :Co ²⁺	5.0899(5)	10.5205(11)	17.716(2)

Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой был проведен количественный химический анализ образцов кристалла LMM. Образцы были вырезаны из верхней, средней и нижней части кристалла, выращенного из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ (5 мол. %). На основе полученных данных по химическому анализу разных частей кристалла LMM были рассчитаны составы верхней, средней и нижней части кристалла (табл. 10).

Т а б л и ц а 10

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	$\text{Li}_{1.64}\text{Mg}_{2.18}(\text{MoO}_4)_3$

Отклонение химического состава растущего кристалла от стехиометрического уменьшается по мере его роста, т.е. с уменьшением концентрации $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в растворе-расплаве в процессе выращивания.

4.5. Спектры фотолюминесценции и ЭПР выращенных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

4.5.1. Оптические спектры недопированных кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Согласно спектрам оптического пропускания, кристаллы LMM прозрачны в диапазоне длин волн выше 300 нм (рис. 101). Исследование люминесцентных свойств кристаллов LMM показало, что при комнатной температуре наблюдается одиночная широкая полоса люминесценции с максимумом вблизи 520 нм (рис. 102, а).

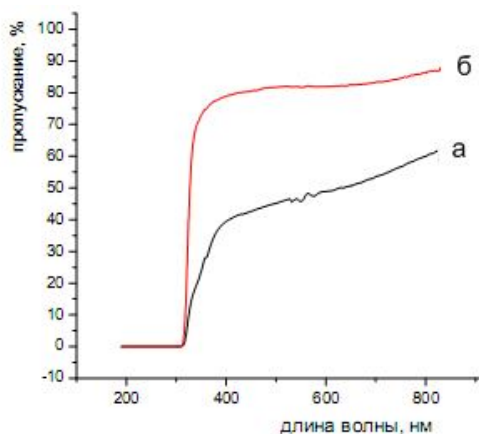


Рис. 101. Спектр оптического пропускания кристалла LMM

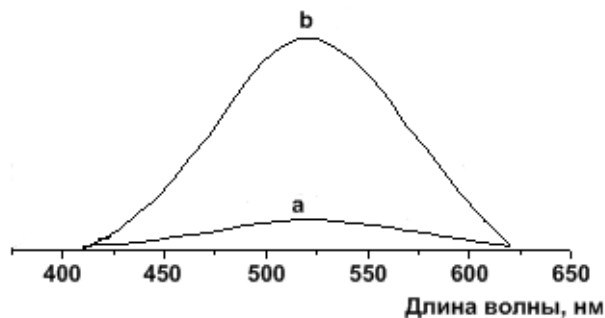


Рис. 102. Спектр люминесценции кристалла LMM: а – при 300 К, б – при 77 К.

При 77 К спектр люминесценции также представляет собой одиночную широкую линию с тем же максимумом на $\lambda_{\max} = 520$ нм, но интенсивность люминесценции при понижении температуры с 300 К до 77К повышается в 8 раз (рис. 102, b).

4.5.2. Оптические спектры кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$

Спектры поглощения кристалла $\text{LMM}:\text{Co}^{2+}$ в поляризованном свете в спектральном диапазоне 400–2000 нм показаны на рис. 103. В спектрах наблюдаются две широких интенсивных полосы поглощения около 600 нм и 1500 нм и очень слабая полоса около 750 нм. Интенсивность полос поглощения в зависимости от кристаллографического направления изменяется. Наблюдаемые спектры оптического поглощения типичны для ионов Co^{2+} , имеющих электронную конфигурацию $3d^7$.

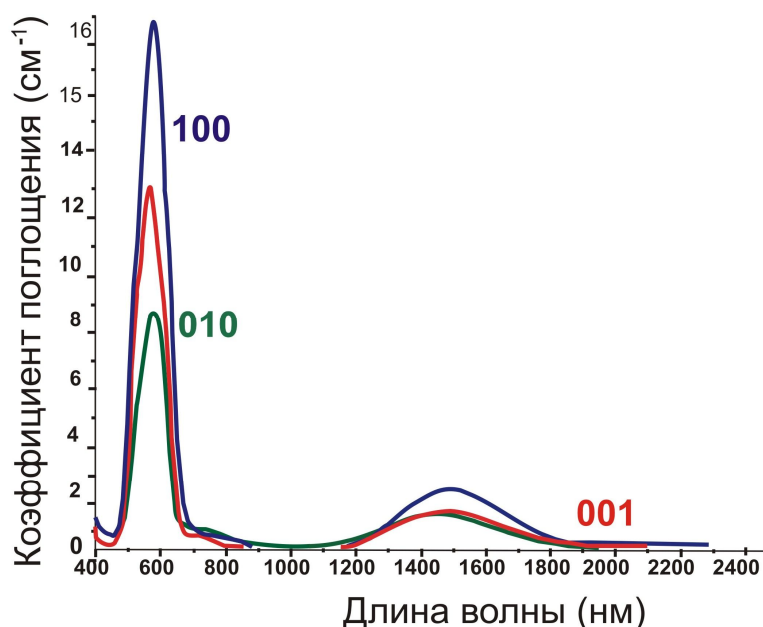


Рис. 103. Спектры поглощения $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$

4.5.3. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3:\text{Cu}^{2+}$

На рис. 104 представлен спектр пропускания кристалла $\text{LMM}:\text{Cu}^{2+}$ (1 ат. %), в котором появляется дополнительная полоса поглощения в области 350-500 нм. Исследование люминесцентных свойств кристаллов LMM показало, что при комнатной температуре наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом на длине волны вблизи 520 нм (рис. 105, а). При температуре 77 К спектр люминесценции также представляет собой одиночную широкую линию с тем же

максимумом на $\lambda_{\max} = 520$ нм, но интенсивность люминесценции при понижении температуры с 300К до 77 К повышается в 8 раз (рис. 105, b).

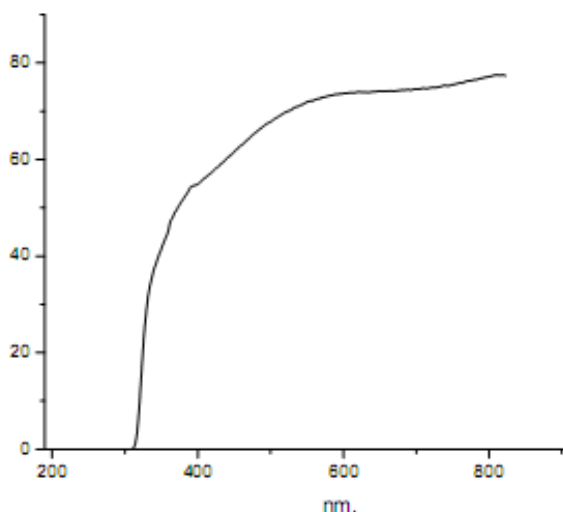


Рис. 104. Спектр пропускания кристалла LMM:Cu²⁺

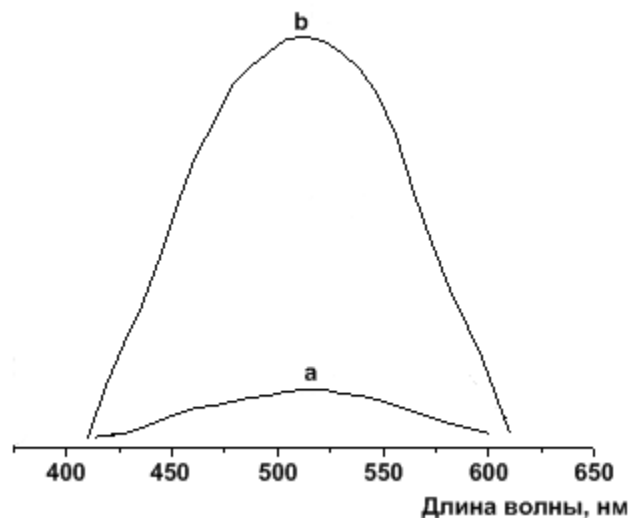


Рис. 105. Спектр люминесценции кристалла LMM:Cu²⁺ : *a* – при 300 К; *b* – при 77 К

Проведенные исследования угловой зависимости спектра ЭПР кристалла LMM:Cu²⁺ (1 ат. %) (рис. 106.) показали, что ионы меди замещают ионы цинка преимущественно в одном из трех возможных структурных положений – М3, имеют основное состояние $3d^9$ с электронным спином $S = 1/2$. Направления главных значений $g_{||}$ и $A_{||}$ совпадают и соответствуют направлению кислород – кислород в кислородном октаэдре вокруг позиции ионов цинка М3, а их значения характерны для октаэдрического кислородного окружения ионов меди.

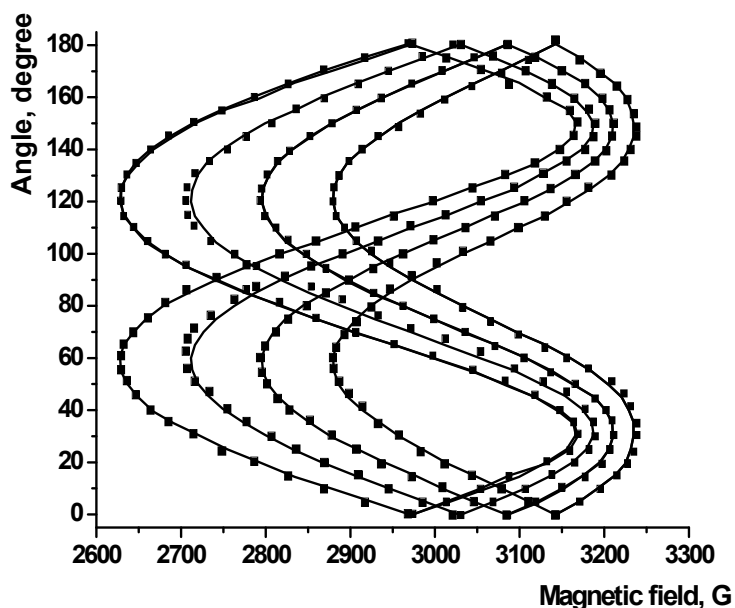


Рис. 106. Угловая зависимость спектров ЭПР для ионов меди в кристалле LMM:Cu²⁺

4.5.4. Спектры люминесценции и ЭПР кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3: \text{Ti}^{4+}$

На рис. 107 приведен спектр пропускания кристаллов $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$, допированных ионами титана с концентрацией 1 ат. %.

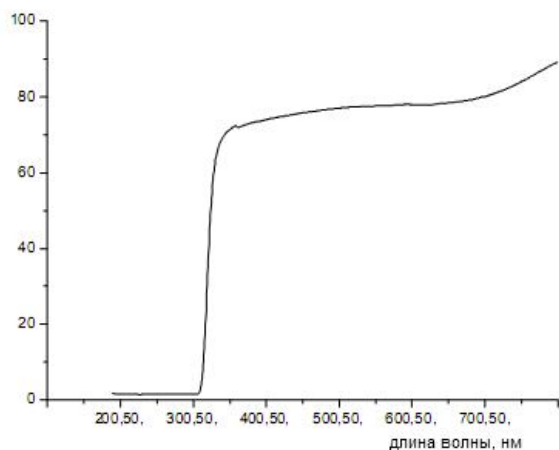


Рис. 107. Спектр пропускания кристалла LMM:Ti⁴⁺

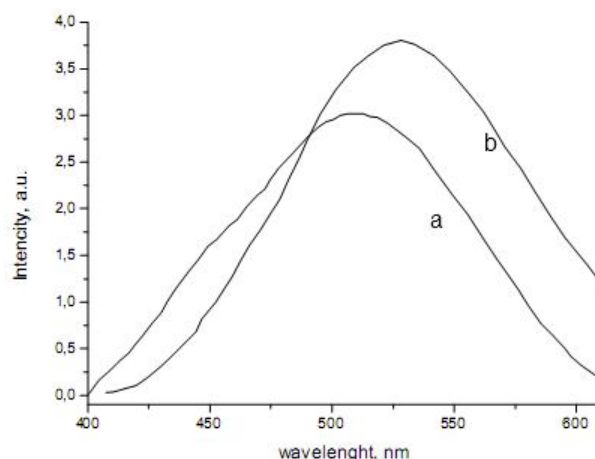


Рис. 108. Спектры люминесценции кристаллов LMM:Ti⁴⁺: a - при 77 К; b – при 300К

Исследования люминесцентных свойств кристаллов LMM:Ti при 300 К показывают широкую полосу люминесценции с максимумом на длине волны $\lambda = 510$ нм (рис. 108, а). При этом спектр люминесценции сдвинута в коротковолновую область относительно спектра люминесценции недопированного кристалла LMM. Понижение температуры до 77 К приводит к незначительному увеличению интенсивности люминесценции (рис. 108, b) и смещению в длинноволновую область относительно спектра люминесценции беспримесного кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$, максимум в данном случае наблюдается на длине волны $\lambda_{max} = 530$ нм.

При исследовании кристаллов LMM:Ti методом ЭПР установлено, что титан диамагнитен и входит в структуру кристалла LMM в состоянии Ti^{4+} . Ввиду отсутствия спектров ЭПР очень сложно говорить о положении ионов титана в структуре кристалла LMM. По аналогии с кристаллами LZM:Ti и на основании строения $\text{Li}_3\text{Ti}_{0,75}(\text{MoO}_4)_3$ [222], изоструктурного LMM, можно предположить, что титан входит в позиции M2 и M3.

4.6. Болومترические и сцинтилляционные свойства кристалла $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

Кристалл $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ показал хорошие сцинтилляционные и болومترические свойства при температуре около 19 мК.

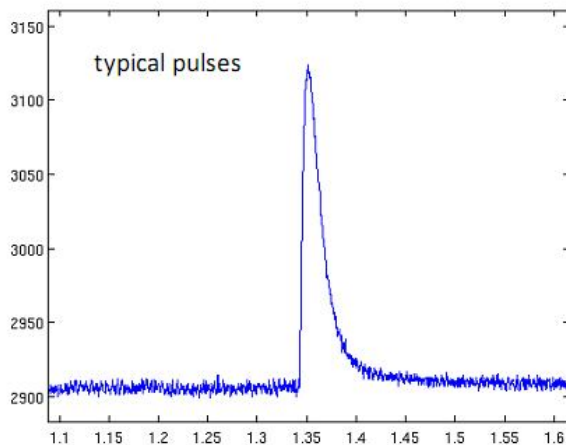


Рис. 109. Болометрический отклик.

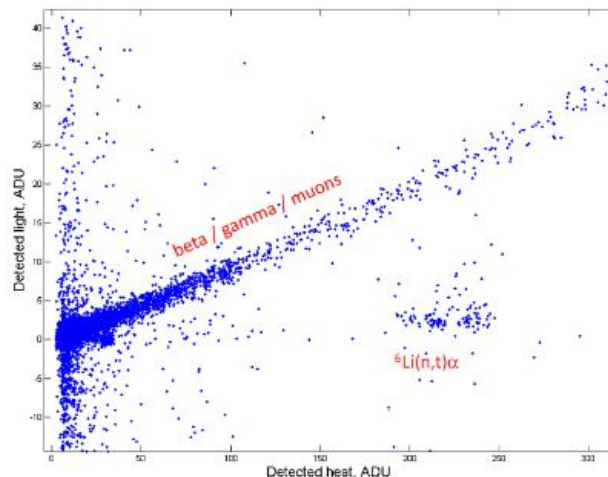


Рис. 110. Двумерное распределение сцинтилляционных и тепловых сигналов полученное кристаллом $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$

На рис. 109 показан типичный тепловой сигнал, измеренный с помощью приклеенного на поверхность кристалла NTD термистора. По оси X отложено время в секундах, по Y – амплитуда сигнала в условных единицах. На рис. 110 представлено двумерное распределение сцинтилляционных и тепловых сигналов полученное на кристалле $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$. Единицы измерения по обеим осям – относительные единицы (ADU: Analog-to-Digital Unit). На графике можно определить две основные области. Наиболее обширная область содержит β , γ и космические мюонные события. Область события между 200 и 250 ADU наблюдается во всех сцинтилляционных болометрах на основе Li и обусловлен захватом тепловых нейтронов изотопом ${}^6\text{Li}$. Изотоп ${}^6\text{Li}$ (содержание 7,5%) имеет очень высокое сечение захвата тепловых нейтронов порядка 940 миллибар. Известно, что энергия реакции захвата нейтрона ядром ${}^6\text{Li}$ с испусканием тритона и альфа-частицы: ${}^6\text{Li} + n \rightarrow t + \text{альфа}$, составляет 4783 кэВ.

ГЛАВА 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

В результате наших исследований 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 [222, 223, 224]. По результатам РФА образцов, полученных в ходе этого исследования, 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 нами построена примерная схема триангуляции диаграммы плавкости системы $\text{ZnMoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$ [225, 226] (рис. 21). Из данной схемы вытекает существование на фазовой диаграмме обширного поля первичной кристаллизации LZM, что в принципе дает возможность выращивания его кристаллов из трехкомпонентного расплава с высоким выходом однородного материала. Однако для определения условий выращивания совершенных монокристаллов необходимо оценить изменение ширины области гомогенности при понижении температуры в субсолидусной области, что позволит определить возможность частичного распада твердого раствора, который может привести к образованию включений второй фазы. Кроме того, остаются не определенными координаты тройных эвтектических и перитектической точек диаграммы $\text{ZnMoO}_4\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--MoO}_3$. 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.

Для проверки достоверности полученных нами результатов по растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в Li_2MoO_4 было проведено их сравнение с литературными данными по фазовой диаграмме системы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ [11], где кривая растворимости в то же время является линией ликвидуса диаграммы. Для этого дополнительно была изучена растворимость $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в Li_2MoO_4 в области 5–50 мол. % $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ с шагом 5 мол. %. Как видно из рис. 111, кривая растворимости $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в Li_2MoO_4 соответствует линии ликвидуса фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$. Отличие по температуре можно объяснить, прежде всего, тем, что методом ДТА фиксируется температура плавления смеси $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ и Li_2MoO_4 , где состав $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ не отклоняется от стехиометрии, а в методе «пробных затравок» фиксируется температура кристаллизации LZM из раствора-расплава, в

котором состав $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ отклоняется от стехиометрии. Разница значений температур может быть также связана с погрешностями их определения этими методами. Так, для метода ДТА точность определения температуры составляет $\pm 10^\circ\text{C}$, а для метода «пробных затравок» точность составляет $\pm 5^\circ\text{C}$.

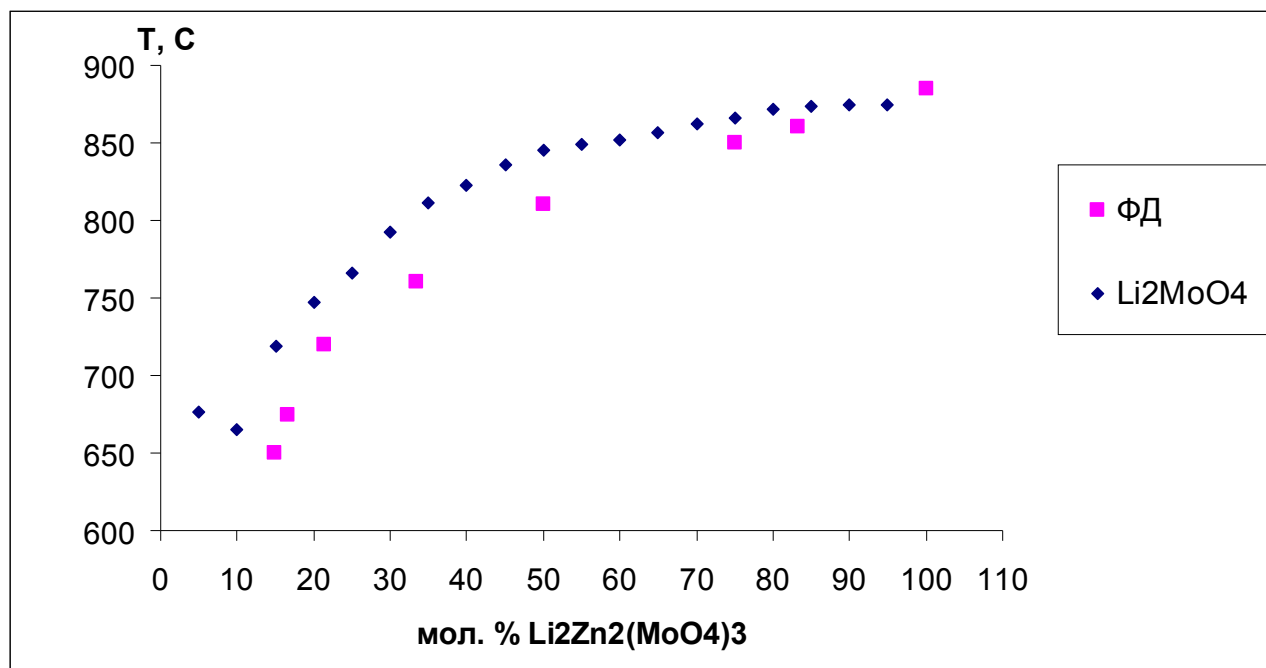


Рис. III. Сравнение кривой растворимости и линии ликвидуса фазовой диаграммы системы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$

Метод «пробных затравок» является эффективным и достоверным методом определения температур и области кристаллизации соединения из раствора-расплава в тех случаях, когда отсутствует фазовая диаграмма соединение-растворитель. Кривая растворимости, построенная по данным метода «пробных затравок», более удобна для расчета процесса роста кристалла, так как они были получены в тех же тепловых условиях, в которых осуществляется рост кристаллов.

Серия опытов по выращиванию кристаллов LZM методом LTG Cz из растворов 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 показала, что не все взятые растворители оптимальны. Так, в кристаллах, выращенных из расплава MoO_3 , наблюдается образование блоков. Чем больше концентрация MoO_3 в растворе-расплаве, тем сильнее выражена граница блоков в кристалле, хотя сохраняется высокое оптическое качество отдельных блоков. Попытки вырастить кристаллы LZM из растворов-расплавов $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$ не привели к положительным результатам. Кристаллы имеют многочисленные дефекты по всему объему. Исходя из

полученных результатов опытов по выращиванию установлено, что наиболее подходящим растворителем для выращивания кристаллов LZM является Li_2MoO_4 .

Найдено, что оптимальными условиями роста кристаллов LZM из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ 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/сутки при достижении постоянного поперечного сечения кристалла. При данных параметрах роста по кристаллографическим направлениям [100] и [010] были выращены оптически однородные кристаллы LZM [223, 224], а также кристаллы, допированные ионами Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} и ионами Tl^{4+} [227, 228, 229].

Хотя чистые и допированные кристаллы LZM и LZM:Co^{2+} уже получали ранее [230, 162], их соответствующие размеры $1 \times 0.4 \times 0.3 \text{ см}^3$ и $1.5 \times 1 \times 0.3 \text{ см}^3$, что приблизительно в 10 раз меньше по объему наших кристаллов.

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, так и их химическим анализом. Это подтверждает данные [11] 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.

Спектры оптического поглощения показывают [227, 228], что кристаллы LZM прозрачны в диапазоне от 300 нм, а в допированных кристаллах наблюдаются полосы поглощения ионов переходных металлов: 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.

Исследование люминесцентных свойств [227, 228] кристаллов LZM при 300К показало наличие интенсивной полосы люминесценции с максимумом на длине волны $\lambda_{max} = 388$ нм. При 77К наблюдается уширение и сдвиг полосы люминесценции в длинноволновую область с максимумом при $\lambda_{max} = 560$ нм. Для кристаллов, допированных ионами Cr^{3+} , Cu^{2+} и Ti^{4+} , спектры люминесценции, измеренные при 300 К, смещены в длинноволновую область с максимумом на длине волны $\lambda_{max} = 560$ нм, а для кристаллов LZM: Fe^{3+} 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 хрома, меди и титана, остаются при 560 нм, а для кристаллов с железом сдвигаются к 520 нм. Надо отметить, что увеличение концентрации иона-активатора приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Исследования спектров ЭПР кристаллов LZM [227, 228], 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 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$ [231], 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 $\text{Li}_3\text{Ti}_{0.75}(\text{MoO}_4)_3$.

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

В результате описанных выше исследований нами методом «пробных затравок» изучена растворимость $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ в расплавах Li_2MoO_4 , $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{MoO}_3$ [232, 233]. По результатам 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 не все взятые растворители оптимальны. Так, попытки вырастить кристаллы LMM из растворов-расплавов $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{MoO}_3$ не привели к положительным результатам. Кристаллы имеют многочисленные дефекты по всему объему. Исходя из полученных результатов кристаллизационных опытов установлено, что наиболее подходящим растворителем для выращивания кристаллов LMM является Li_2MoO_4 .

Найдено, что оптимальными условиями роста кристаллов LMM из раствора-расплава $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ являются: начальная концентрация растворителя 40 мол. %, скорость вытягивания 1–3 мм/сутки, скорость вращения – 30 об/мин. При данных параметрах роста впервые были выращены оптически однородные кристаллы LMM, а также кристаллы, допированные ионами Co^{2+} , Cu^{2+} и ионами Ti^{4+} , пригодные для исследования свойств [234, 235, 236].

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, так и их химическим анализом. Как и в случае LZM, это подтверждает данные [231] 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.

Спектры оптического поглощения показывают [234, 235], что кристаллы LMM прозрачны в диапазоне от 300 нм, а в допированных кристаллах наблюдаются полосы поглощения ионов переходных металлов: для кобальтсодержащих кристаллов наблюдается две полосы поглощения в области 600 нм и 1500 нм; для медьсодержащих – в области 350-500 нм.

Исследование люминесцентных свойств кристаллов LMM и $\text{LMM}:\text{Cu}^{2+}$ показало [235], что при температуре 300 К и 77 К наблюдается широкие полосы люминесценции с максимумом на длине волны $\lambda = 520$ нм. Для кристаллов $\text{LMM}:\text{Ti}^{4+}$ спектр люминесценции при температуре 300 К сдвинут в коротковолновую область с максимумом на длине волны $\lambda = 510$ нм. Понижение температуры до 77 К приводит к

смещению спектра 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.

5.3. Сравнительные характеристики выращенных кристаллов



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.

Состав выращенных кристаллов LZM и LMM – как недопированных, так и допированных ионами переходных металлов – отклоняется от стехиометрических формул. 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.

Спектры оптического поглощения показывают, что кристаллы LZM и LMM прозрачны в диапазоне от 300 нм, а в допированных кристаллах наблюдаются полосы поглощения ионов переходных металлов, характерные для них.

Как было отмечено выше, исследование люминесцентных свойств кристаллов LZM при 300 К показало наличие интенсивной полосы люминесценции с максимумом на длине волны $\lambda_{max} = 388$ нм, а при 77 К 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 77 К 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.

Структурные положения ионов переходных металлов в кристаллах LZM и LMM были определены методом ЭПР. Стоит отметить, что структурное положение ионов меди в кристаллах LZM и LMM отличается. Так, ионы меди в кристаллах LZM занимают структурную позицию M2, а в кристаллах LMM – позицию M3.

ЭПР кристаллов LZM и LMM, 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 $Li_3Ti_{0.75}(MoO_4)_3$ [221], 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, LMM и $Li_3Ti_{0.75}(MoO_4)_3$.

Исследования кристалла $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ при температуре около 19 мК показали его хорошие сцинтилляционные и болометрические свойства [236], что позволяет предположить возможность применения кристаллов LMM в качестве материала для создания криогенных сцинтилляционных болометров. На основе кристаллов LMM можно также получить материал, обогащенный изотопом 6Li , который имеет очень высокое сечение захвата тепловых нейтронов (~ 940 миллибар) – это может быть использовано для спектрометрических исследований нейтронов.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокимов, А.А., Ефремов, В.А., Трунов В.К., Клейнман И.А. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы // Отв. ред. И.В. Тананаев, В.К. Трунов – М.: Наука, 1991. 267 с.
2. Мохосоев, М.В., Базарова, Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. / Отв. ред. Ф.П. Алексеев. – М.: Наука, 1990. 256 с.
3. Isupov V.A. Binary Molybdates and Tungstates of Mono- and Trivalent Elements as Possible Ferroelastics and Ferroelectrics // *Ferroelectrics*. – 2005. – V. 321. – P. 63-90.
4. 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.
5. Isupov V.A. Ferroelectric and Ferroelastic phase transitions in molybdates and tungstates of monovalent and bivalent elements // *Ferroelectrics*. – 2005. – V. 322. – P. 83-114.
6. Глобус М.Е., Гринев Б.В. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. Х.:Акта, 2000. 480 с.
7. Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. Взаимосвязь строения и некоторых физических свойств двойных молибдатов (вольфраматов) одно- и двухвалентных металлов // *Журн. структ. химии.* – 1994. – Т. 35. – № 6. – С. 145-157.
8. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I—IV групп. М.: Наука, 1990. 256 с.
9. 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.
10. 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.
11. 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 $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$ system, crystal structure and crystal growth of lithium zinc molybdate // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V. 182 . – P. 1935-1943.
12. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. The AME 2003 atomic mass evaluation: (II). Tables, graphs and references // *Nucl. Phys. A.* – 2003. – V. 729. – P. 337-343.

13. Beeman J.W., Danevich F.A., Degoda V.Ya., Galashov E.N., Giuliani A., Kobychhev V.V., Mancuso M., Marnieros S., Nones C., Olivieri E., Pessina G., Rusconi G., Shlegel V.N., Tretyak V.I., Vasiliev Ya.V. A next-generation neutrinoless double beta decay experiment based on $ZnMoO_4$ scintillating bolometers // *Phys. Lett. B.* – 2012. –V. 710. – P. 318-323.

14. 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., Vatnik S.M., Zolotova E.S. $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$ crystal as a potential detector for ^{100}Mo 2β -decay search // *Functional Materials* – 2009. –V. 16. – N. 3. – P. 266-274.

15. Щербань А.П. Получение высокочистых металлов для производства низкофоновых сцинтилляционных детекторов редких событий // *Вопросы атомной науки и техники, Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники.* –2011. –№ 6. – С. 3-10.

16. Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. *Акустические материалы. Справочник.* М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982. 632 с.

17. Рябцев Н.Г. *Материалы квантовой электроники.* М.: Советское радио, 1972. 384 с.

18. Van Uiter L.G., Rubin J.J., Bonner W.A. Preparation of single crystal of tungstates and molybdates of a number of divalent metal ions // *J. Am. Ceram. Soc. – Discussions and Notes* – 1963. – V. 46. – N. 10. – P. 512.

19. Блистанов А.А. *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. Учебное пособие для вузов.* – М.: МИСИС, 2000. 432 с.

20. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К., Клейнман И.А., Джурицкий Б.Ф. *Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы* – М.: Наука, 1991. 267 с.

21. Каминский А.А., Осико В.В. Неорганические лазерные материалы с ионной структурой // *Изв. АН СССР, Сер. неорган. матер.*–1965. –Т. 1. –№ 12. –С. 2049–2087.

22. Kaminskii A.A., Kozeeva L.P., Pavlyuk A.A. Stimulated emission of Er^{3+} and Ho^{3+} ions in $KLa(MoO_4)_2$ crystals // *Phys. Status. Solidi A.* – 1984. –V. 83.– P. K65-K67.

23. Бандуркин Г.А., Джурицкий Б.Ф., Тананаев И.В. *Особенности кристаллохимии соединений переходных соединений.* М.: Наука, 1984. 232 с.

24. Каминский А.А., Павлюк А.А., Клевцов П.В. Спектроскопические свойства монокристаллов $KY(MoO_4)_2$, активированных ионами Nd^{3+} // Оптика и спектроскопия –1970. –Т. 28. –С. 292-296.
25. Kaminskii A.A., Klevtsov P.V., Pavlyuk A.A. Stimulated emission from $KY(MoO_4)_2-Nd^{3+}$ crystal laser // Phys. Status. Solid a. – 1970. – V1. – P. K91- K94.
26. Balakireva T. P., Briskina C. M., Vakulyuk V. V., Vasil'ev E. V., Zolin V. F., Maier A. A., Markushev V. M., Murashov V. A., Provotorov M. V. Luminescence and stimulated emission from $BaGd_{2-x}Nd_x(MoO_4)_4$ crystals // Sov. J. Quantum Electron. – 1981. – V. 11. – P. 398-400.
27. Zhu H.M., Chen Y.J., Lin Y.F., Gong X.H., Luo Z.D., Huang Y.D. Polarized spectral properties and laser demonstration of $Nd^{3+}:BaGd_2(MoO_4)_4$ cleavage crystal // J. Opt. Soc. Am. B. – 2007. –V. 24. – P. 2659-2665.
28. Naomiao Zhu, Yujin Chen, Yanfu Lin, Xinghong Gong, Qiguang Tan, Zundu Luo, Yidong Huang Growth, spectral properties, and laser demonstration of $Yb^{3+}:BaGd_2(MoO_4)_4$ cleavage crystal // J. Appl. Phys. – 2007. –V. 101. – P. 063109-1-063109-8.
29. Березина Т.А., Васильев Е.В., Евдокимов А.А. Диэлектрические материалы радиоэлектроники. М.: МРИЭА, 1977. с. 132-135.
30. Васильев Е.В., Евдокимов А.А., Ефремов В.А. Лазорьяк Б.И., Папуловский В.Ф., Свиридова Р.К., Солоха А.Ф., Трунов В.К. Спектральные и структурные свойства $K_5Nd(MoO_4)_4$ // Журн. прикл. спекр. – 1978. – Т. 29. – С. 846-849.
31. Васильев Е.В., Евдокимов А.А., Елисеев А.А. Современные материалы радиоэлектроники .М.: МРИЭА, 1981. 15-24 с.
32. Arsenev P.A., Kamenskii E.J., Potyemrin A.V.// Krist. und Techn. 1975/Bd/10/S/643-655
33. Blatte M., Dadielmeyer M.G., Ulrich R. Energy transfer and complete level system of $NdUP$ // J. Phys. D: Appl. Phys.— 1973. – V. 1. – P. 275-280.
34. Трунов В.К., Березина Т.А., Евдокимов А.А., Ишунин В.К., Кронгауз В.Г. О двойных молибдатах и вольфраматах натрия и Р.З.Э. //Журн. неорган. химии.–1978. – Т.23. –№.10. –С.2645-2649.
35. Ефремов В.А., Березина Т.А., Аверина И.М., Трунов В.К. Строение кристаллов $Na_5Tb(MoO_4)_4$, $Na_5Lu(MoO_4)_4$, $Na_5Lu(WO_4)_4$ // Кристаллография. – 1980. – Т. 25. –№. 2. –С.254-260.

36. Ефремов В.А., Березина Т.А., Трунов В.К. О тонких измерениях в строении шеелитоподобных $\text{Na}_5\text{TR}(\text{ЭO}_4)_4$ при вариации их элементного состава // Кристаллография. – 1982. – Т.27. №.1. – С.134-139.

37. Каминский А.А., Осико В.В. Неорганические лазерные материалы с тонной структурой // Изв. АН СССР. неорган. матер. – 1967. – Т.3. – С. 417-463.

38. Каминский А.А. Лазерные и спектроскопические свойства активированных сегнетоэлектриков // Кристаллография. – 1972. – Т. 17.– С. 231-246.

39. Guofu Wang, Han T. P. J., Gallagher H. G., Henderson B. Novel laser gain media based on Cr^{3+} -doped mixed borates $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V. 67. – P. 3906 -3909.

40. Guojian Wang, Lizhen Zhang, Zhoubin Lin, Guofu Wang Growth and spectroscopic characteristics of $\text{Cr}^{3+}:\text{CsAl}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // J. Alloys Comps. – 2010. – V. 489. – P. 293- 296.

41. Guojian W., Xiumei H., Mingjun S., Zhoubin L., Guofu W., Xifa L. Growth and spectral properties of $\text{Cr}^{3+}:\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // Mater. Lett. – 2007. – V. 61. – P. 3886-3889.

42. Pena A., Sole R., Gavalda Jna, Massons J., Diaz F., Aguilo Primary M. Crystallization region of $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$, Cr^{3+} doping, crystal growth, and characterization // Chem. Mater. – 2006. – V. 18. – P. 442 - 448.

43. Hermanowicz K., Maczka M., Deren P.J., Hanuza J., Strek W., Drulis H. Optical properties of chromium (III) in trigonal $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$ and monoclinic $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ hosts // Luminescence. – 2001. – V. 92. – P. 151-159.

44. Maczka M., Hermanowicz K., Tomaszewski P.E., Zawadzki M., Hanuza J. Vibrational and luminescence studies of $\text{MIIn}(\text{MoO}_4)_2$ (MI= K, Rb) and $\text{MAl}(\text{MoO}_4)_2$ (MI = K, Na) molybdates doped with chromium(III) prepared via the Pechini method // Opt. Mater. – 2008. – V. 31. – P. 167-175.

45. Brown A., Henry S., Kraus H., McCabe C. Extending the CRESST-II commissioning run limits to lower masses // Phys. Rev. D – 2012. – V. 85. – P. 021301-1-021301-5.

46. Cozzini C., Angloher G., Bucci C., von Feilitzsch F., Hauff D., Henry S., Jagemann Th., Jochum J., Kraus H., Majorovits B., Mikhailik V., Ninkovic J., Petricca F., Potzel W., Pröbst F., Ramachers Y., Rau W., Razeti M., Seidel W., Stark M., Stodolsky L.,

Tolhurst A.J. B., Westphal W., Wulandari H. Detection of the natural α -decay of tungsten // Phys. Rev. C. – 2004. – V. 70. – P. 064606-1-064606-6.

47. Beeman J.W., Bellini F., Cardani L., Casali N., Dafinei I., Di Domizio S., Ferroni F., Gironi L., Giuliani A., Nagorny S., Orio F., Pattavina L., Pessina G., Piperno G., Pirro S., Previtali E., Rusconi C., Tomeic C., Vignatic M. Performances of a large mass ZnSe bolometer to search for rare events // J. Instr. – 2013. – V. 8. – P. 05021.

48. Vergados J. D., Ejiri H., Simkovik F. Neutrinoless double beta decay and neutrino mass // Int. J. Mod. Phys. E 1630007 – 2016. – V. 25. – P. 1-63.

49. Tretyak V.I., Zdesenko Yu.G. Tables of double beta decay data – an update // Atom. Data and Nucl. Data Tables – 2002. – V. 80. – P. 83-116.

50. Belogurov S., Kornoukhov V., Annenkov A., Borisevich A., Fedorov A., Korzhik M., Ligoun V., Missevitch O., Kim S. K., Kim S. C., Kim S. Y., Kwak J. W., Lee H. S., Lee J., Myung S. S., Lee M. J., Kim Y. D., Lee J. Y., Lee J. I., Kim H. J., Kwon Y. J., Hwang M. J., Zhu J. J. CaMoO₄ Scintillation Crystal for the Search of 100-Mo Double Beta Decay // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2005. – V. 52. – P. 1131-1135.

51. Annenkov A.N., Buzanov O.A., Danevich F.A., Georgadze A.Sh., Kim S.K., Kim H.J., Kim Y.D., Kobychhev V.V., Kornoukhov V.N., Korzhik M., Lee J.I., Missevitch O., Mokina V.M., Nagorny S.S., Nikolaiko A.S., Poda D.V., Podviyanuk R.B., Sedlak D.J., Shkulkova O.G., So J.H., Solskyh I.M., Tretyak V.I., Yurchenko S.S. Development of CaMoO₄ crystal scintillators for a double beta decay experiment with 100-Mo // Nucl. Instrum. Meth. A. – 2008. – V. 584. – P. 334-345.

52. Mikhailik V.B., Kraus H. Cryogenic scintillators in searches for extremely rare events // J. Phys. D. – 2006. – V. 39. – P. 1181-1191.

53. Pirro S., Beeman J. W., Capelli S., Pavan M., Previtali E., Gorla P. Scintillating double-beta-decay bolometers // Phys. Atom. Nucl. – 2006. – V. 69. – P. 2109-2116.

54. Danevich F.A., Grinyov B.V., Henry S., Kosmyna M.B., Kraus H., Krutyak N., Kudovbenko V.M., Mikhailik V.B., Nagornaya L.L., Nazarenko B.P., Nikolaiko A.S., Polischuk O.G., Puzikov V.M., Shekhovtsov A.N., Tretyak V.I., Vostretsov Yu.Ya. Feasibility study of PbWO₄ and PbMoO₄ crystal scintillators for cryogenic rare events experiments // Nucl. Instrum. Meth. A. – 2010. – V. 622. – P. 608-613.

55. Barinova O.P., Cappella F., Cerulli R., Danevich F.A., Kirsanova S.V., Kobychhev V.V., Laubenstein M., Nagorny S.S., Nozzoli F., Tretyak V.I. Intrinsic radiopurity of a Li_2MoO_4 crystal // Nucl. Instrum. Meth. A. – 2009. – V. 607. – P. 573-575.

56. Barinova O.P., Danevich F.A., Degoda V.Ya., Kirsanova S.V., Kudovbenko V.M., Pirro S., Tretyak V.I. First test of Li_2MoO_4 crystal as a cryogenic scintillating bolometer // Nucl. Instrum. Meth. A. – 2010. – V. 613. – P. 54-57.

57. Gironi L., Arnaboldi C., Beeman J.W., Cremonesi O., Danevich F.A., Degoda V.Ya., Ivleva L.I., Nagornaya L.L., Pavan M., Pessina G., Pirro S., Tretyak V.I., Tupitsyna I.A. Performance of ZnMoO_4 crystal as cryogenic scintillating bolometer to search for double beta decay of molybdenum // J. Instrum. – 2010. – V. 5. – P. 11007.

58. Bhang H., Boiko R.S., Chernyak D.M., Choi J.H., Choi S., Danevich F.A., Efendiev K.V., Enss C., Fleischmann A., Gangapshev A.M., Gastaldo L., Gezhaev A.M., Hwang Y.S., Jiang H., Kang W.G., Kazalov V.V., Khanbekov N.D., Kim H.J., Kim K.B., Kim S.K., Kim S.C., Kim Y.D., Kim Y.H., Kobychhev V.V., Kornoukhov V.N., Kuzminov V.V., Mokina V.M., Lee H.S., Lee J.I., Lee J.M., Lee K.B., Lee M.J., Lee M.K., Lee S.J., Li J., Li X., Myung S.S., Nikolaiko A.S., Olsen S., Panasenko S.I., Park H., Poda D.V., Podvyanuk R.B., Polischuk O.G., Polozov P.A., Ratkevich S.S., Satou Y., So J.H., Tanida K., Tretyak V.I., Yakimenko S.P., Yue Q., Yuryev Y. AMoRE experiment: a search for neutrinoless double beta decay of ^{100}Mo isotope with $^{40}\text{Ca}(\text{MoO}_4)$ ^{100}Mo cryogenic scintillation detector // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 375. – P. 042023.

59. Mikhailik V.B., Henry S., Kraus H., Solskii I. Temperature dependence of CaMoO_4 scintillation properties // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. – 2007. – V. 583. – P. 350-355.

60. Bekkera T.B., Coronb N., Danevich F.A., Degodad V.Ya, Giuliani A., Grigorievah V.D., Ivannikovah N.V., Mancusoe M., de Marcillace P., Morozd I.M., Nones C., Olivieri E., Pessinag G., D.V.Podac, Shlegel V.N., Tretyak V.I., Velazquezj M. Aboveground test of an advanced Li_2MoO_4 scintillating bolometer to search for neutrinoless double beta decay of ^{100}Mo // Astroparticle Physics. – 2016. – V. 72. – P. 38 - 45.

61. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.:Мир, 1981. 736 с.

62. Прохоров А.М. Физическая энциклопедия в 5 томах. Т.4. М: «Большая Российская энциклопедия». С. 188-189. 1994.
63. Shiv Halasyamani P., Poeppelmeier K.R. Noncentrosymmetric Oxides // Chem. Mater. – 1998. – V. 10. – P. 2753 - 2769.
64. Uchida N., Miyazawa S., Ninomiya K. Refractive indices of Pb₂MoO₅ single crystal // J. Opt. Soc. Am. – 1970. – V. 60. – P. 1375-1377.
65. Мильков М.Г., Волдянский М.Д., Антоненко А.М., Волошина В.Б. Акустические свойства двухостного кристалла двойного свинца Pb₂MoO₅ // Акустический журнал. – 2012. – Т. 58. – №2. – С. 206–214.
66. Pinnow D.A., Van Uitert L.G., Warner A.W., Banner W.A. Lead molybdate: a melt-grown crystal with a high figure of merit for acousto-optic device applications // Appl. Phys. Lett. – 1969. – V. 15. – N. 3. – P. 83-86.
67. Chesler R.B., Pinnow D.A., Benson W.W. Suitability of PbMoO₄ for Nd:YAlG intracavity acoustooptic modulation // Appl. Opt. – 1971. – V. 10. – P. 2562-2562.
68. Парыгин В.Н., Вершубский А.В., Холостов К.А. Управление характеристиками коллинеарного акустооптического фильтра на молибдате кальция // Журн. техн. физ. – 1999. – Т. 69. – № 12. – С. 76-81.
69. Цыдыпова Б.Н., Мазур М.М., Павлюк А.А. Акустооптические свойства монокристаллов LiBi(MoO₄)₂, выращенных при низких значениях градиента температуры // Неорган. материалы – 2012. – Т. 48. – № 9. – С. 1058-1061.
70. Хусравбеков Л., Чарная Е.В., Васильков С.Д., Рахимов И.К., Салахутдинов М.И., Холлов А. Фазовый переход в кристалле NaBi(MoO₄)₂ – акустические исследования // Физика твердого тела – 2007. – Т. 49. – № 3. – С. 493-495.
71. Цыренова Г.Д., Гыпылова С.С., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С. фазовые диаграммы систем M₂MoO₄-CdMoO₄ // Журн. неорган. химии. – 2000. – V. 45. – N. 12. – P. 2057-2063.
72. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит-ры, 1982. 400 с.
73. А.М. Прохоров, Физическая энциклопедия в 5 томах. Т.4. М: «Большая Российская энциклопедия». С. 475-481. 1994
74. Isupov V.A. Ferroelectric and Ferroelastic Phase Transitions in Molybdates and Tungstates of Monovalent and Bivalent Elements // Ferroelectrics. – 2005. – V. 322. – P. 83–114.

75. Aleksandrov K.S., Anistratov A. T., Melnikova S.V., Klevtsov P.V., Kruglik A.I., Voronov V.N. Ferroelectricity in caesium lithium molybdate CsLiMoO_4 and related crystals CsLiWO_4 and RbLiMoO_4 // *Ferroelectrics* – 1981. –V. 36. – P. 399-402.
76. Aleksandrov K. S., Blat D. H., Zinenko V. I., Iskornev I. M., Klevtsova R. F., Klevtsov P. V., Kruglik A. I., Flerov I. N. Successive phase transitions in the MeLiBO_4 type crystals // *Ferroelectrics* – 1985. –V. 63. – P. 13-28.
77. Brixner L.H., Barkley J.R. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. North-Holland Publishing Company, 1979. P. 610.
78. Brixner L.H., Bierstedt P.E., Sleight A.W., Lics M.S. Precision parameters of same $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ -type rare earth molybdates // *Mat. Res. Bull.* – 1971. –V. 6. – P. 545-554.
79. Borchardt H. J., Bierstedt P. E. Ferroelectric Rare-Earth Molybdates // *J. Appl. Phys.* – 1967. –V. 38. – N. 5. – P. 2057-2060.
80. Keve E.T., Abrahams S.C., Bernsten J.L. Ferroelectric Ferroelastic Paramagnetic Beta- $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. VI. // *J. chem. phys.* – 1971. –V. 54. – P. 3185-3194.
81. Jeitschko W.A. A Comprehensive X-ray study of the ferroelectric-ferroalastic and paraelectric – paraelastic Phases of $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Acta Cryst. B.* – 1972. –V. 28 . – P. 60-76.
82. Егоров В.М., Есяян С.Е., Леманов В.В., Полховская Т.М. Теплоемкость кристалла молибдата тербия в области фазового перехода // *Физика твердого тела.* – 1981. – Т. 23.– № 8. – С. 2482-2483.
83. Keve E.T., Abrahams S.C., Nassau K., Glass A.M., Ferroelectric ferroelastic paramagnetic terbium molybdate $\beta\text{-Tb}_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Solid State Commun.* – 1970. –V. 8. – N. 19. – P. 1517-1520.
84. Pandey R.K., Castellanos-Guzman A. G. Ferroelectric and paramagnetic properties of $\text{Li}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ single crystals // *Solid Stade Commun.* – 1978. –V. 25. – P. 283-288.
85. Егорова А.Н., Провоторов М.В., Майер А.А. Тез. докл. III Всесоюз. конф. По физ-хим. основам технологии сегнетоэлектрикам и родственным материалов (Звенигород): М. Наука, 1988. 235 с.
86. Otko A.I., Nesterenko N.M., Povstyanyi L.V. Phenomenological approach to structural phase transitions in trigonal double Molybdates and tungstates // *Phys. Status Solidi A.* – 1978. –V.46. – P. 577-587.

87. Брилингас А., Григас И., Гурскас А., Звягин А.И., Калесинскас В., Пехин Л.Н. Диэлектрические свойства слоистых кристаллов $\text{CsBi}(\text{MoO}_4)_2$ на СВЧ // Физика твердого тела. – 1980. – Т. 22. – №. 11. – С. 3477-3479.
88. Кислов И.А., Миткевич В.В., Нестеренко Н.М., Третьяк С.М. Рентгеновские и оптические исследования сегнетоэластика $\text{KSe}(\text{MoO}_4)_2$ // Кристаллография. – 1991. – Т. 36. – № 5. С. 1298-1300.
89. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов М.: Наука. 1978. 268 с.
90. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянцев Л.Н., Лобачев А.Н. Современная кристаллография (в 4-х томах). Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
91. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы: Учебное пособие. М.: МГУ, 1991. 221 с.
92. Павлюк А.А., Юданова Л.И., Потапова О.Г. Фазовые диаграммы систем $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ – $\text{KNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbGd}(\text{WO}_4)_2$ – $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ и выращивание монокристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$ активированных неодимом // Журн. неорган. матер. – 1997. – Т. 33. – №. 1. – С. 72-75.
93. Лодис Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
94. Müller G. Review: The Czochralski Method - where we are 90 years after Jan Czochralski's invention // Cryst. Res. Technol. – 2007. – V. 42. – N. 12. – P. 1150-1161.
95. Zharikov E.V., Lis D.A., Subbotin K.A., Dudnikova V.B., Zaitseva O.N. Growth of Oxide Laser Crystals by Czochralski Method // Acta Phys. Pol. A. – 2013. – V. 124. – P. 274-285.
96. Kyle T. R., Zydzik G. Automated crystal puller // Mater. Res. Bull. – 1973. – V. 8. – N. 4. – P. 443-450.
97. Кузьминов Ю.С. Окраска оксидных кристаллов как характеристика дефектной структуры // РАН Труды ИОФ им. Прохорова. – 2008. – Т. 64. – С. 118-126.
98. Zharikov E. V. Problems and recent advances in melt crystal growth technology // J. Crystal Growth. – 2012. – V. 360. – P. 146-154.
99. 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.

100. Мороз А.М., Селезнева А. М. // Изв. АН СССР, неорган. матер. – 1966. –Т. 2. –С. 2084.

101. Scott R.A.M. The temperature distribution in ZnWO₄ crystals during growth from in melt // J. Crystal Growth. – 1971. – V. 10. – N. 1. – P. 39-44.

102. Spassky D.A., Nagirnyi V., Savon A.E., Kamenskikh I.A., Barinova O.P., Kirsanova S.V., Grigorieva V.D., Ivannikova N.V., Shlegel V.N., Aleksanyan E., Yelisseyev A.P., Belsky A. Low temperature luminescence and charge carrier trapping in a cryogenic scintillator Li₂MoO₄ // J. Lumin. – 2015. –V. 166. – P. 195-202.

103. Bekker T.B., Coron N., Danevich F.A., Degoda V.Ya., Giuliani A., Grigorieva V.D., Ivannikova N.V., Mancuso M., de Marcillace P., Moroz I.M., Nones C., Olivieri E., Pessina G., Poda D.V., Shlegel V.N., Tretyak V.I., Velazquez M. Aboveground test of an advanced Li₂MoO₄ scintillating bolometer to search for neutrinoless double beta decay of ¹⁰⁰Mo // Astroparticle Phys. –2016. –V. 72. –P. 38-45.

104. Галашов Е.Н., Галкин П.С., Плюснин П.Е., Шлегель В.Н. Особенности фазообразования, синтеза и роста кристаллов ZnMoO₄ // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – №. 2. – С. 329-331.

105. Spassky D.A., Mikhailin V.V., Savon A.E., Galashov E.N., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V. Low temperature luminescence of ZnMoO₄ single crystals grown by low temperature gradient Czochralski technique // Opt. Mater. – 2012. – V. 34. – N. 11. – P. 1804-1810.

106. Spassky D.A., Shlegel V.N., Ivannikova N.V., Yelisseyev A.P., Belsky A.N. Luminescent properties of Pb₂MoO₅ single crystals // Opt. Mater. – 2015. – V. 42. – P.430-434.

107. Atuchin V.V., Galashov E.N., Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Pokrovsky L.D., Borovlev Yu.A., Zhdankov V.N. Low Thermal Gradient Czochralski growth of large CdWO₄ crystals and electronic properties of (010) cleaved surface // J. Solid State Chem. – 2016. – V. 236. – P. 24-31.

108. Рябцев Н. Г. Материалы квантовой электроники. М.:Советское радио, 1972, 384 с.

109. Каминский А.А., Осико В.В. Неорганические лазерные материалы с ионной структурой // Изв. АН СССР, Сер. неорган. матер. – 1967. – Т. 3. – №. 3. – С. 417–462.

110. Alennkov V.V., Buzanov O.A., Khanbekov N., Kim S.K., Kim H.J., Kornoukhov V.N., Kraus H., Mikhailik V.B. Growth and characterization of isotopically enriched $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ single crystals for rare event search experiments // *Cryst. Res. Technol.* – 2011. – V. 46. – N. 12. – P. 1223-1228.
111. Xinghua Ma, Zhenyu You, Zhaojie Zhu, Jianfu Li, Baichang Wu, Yan Wang, Chaoyang Tu. Thermal and optical properties of $\text{Tm}^{3+}:\text{SrMoO}_4$ crystal // *J. Alloys Compds.* – 2008. – V. 465. – N. 1. – P. 406-411.
112. Jiang H., Rooh G., Kim H. J., Park H., So J. H., Kim S., Kim S. K., Kim Y. D., Zhang W. Growth and scintillation characterizations of SrMoO_4 single crystals // *J. Korean Phys. Soc.* – 2013. – V. 63. – N. 10. – P. 2018-2023.
113. Van Uitert G., Swanekamp F. W., Preziosi S. Single-crystal Molybdates for resonance and emission studies // *J. App. Phys.* – 1961. – V. 32. – N. 6. – P. 1176-1176.
114. Bonner W. A., Zydzik G. J. Growth of single crystal lead molybdate for acousto-optic applications // *J. Crystal Growth.* – 1970. – V. 7. – N. 1. – P. 65-68.
115. Loiacono G. M., Balascio J.E., Bonner R., Savage A. Crystal growth and characterization of lead molybdate // *J. Crystal Growth.* – 1974. – V. 21. – №. 1. – P. 1-11.
116. Pfeifer E., Rudolph P. Investigations of the crystal growth of PbMoO_4 by the Czochralski method // *Cryst. Res. Technol.* – 1990. – V. 25. – №. 1. – P. 3-9.
117. Huang X., Wang G. Growth and optical characteristics of $\text{Er}^{3+}:\text{LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 475. – №. 1. – P. 693-697.
118. Huang X., Wang G. Growth, thermal and spectroscopic characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V. 41. – №. 22. – P. 225401.
119. Voron'ko Yu.K., Subbotin K.A., Shukshin V.E., Lis D.A., Ushakov S.N., Popov A.V., Zharikov E.V. Growth and spectroscopic investigations of Yb^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ —new promising laser crystals // *Optic. Mater.* – 2006. – V. 29. – №. 2. – P. 246-252.
120. Воронько Ю.К., Жариков Е.В., Лис Д.А., Попов А.В., Смирнов В.А., Субботин К.А. Спектроскопия кристаллов $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ и $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}^{3+}$ – перспективных лазерных материалов // *Физика твердого тела.* – 2008. – V. 50. – №. 9. – P. 1547 - 1551.
121. Mandrik A.V., Troshin A.E., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Klavsut G.N., Kuleshov N.V., Pavlyuk A.A. CW and Q-switched diode-pumped laser operation of

- $\text{Yb}^{3+}:\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ // Appl. Phys. B: Lasers and Optics. – 2005. – V. 81. – №. 8. – P. 1119-1121.
122. Li X., Lin Z., Zhang L., Wang G. Growth, thermal and spectral properties of Nd^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // J. Crystal Growth. – 2006. – V. 290. – №. 2. – P. 670-673.
123. Guo W., Chen Y., Lin Y., Gong X., Luo Z., Huang Y. Spectroscopic analysis and laser performance of $\text{Tm}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – V. 41. – N. 11. – P. 115409.
124. Li X., Lin Z., Zhang L., Wang G. Growth and spectral properties of Yb^{3+} -doped $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // Optic. Mater. – 2007. – V. 29. – N. 6. – P. 728-731.
125. Li X., Lin Z., Zhang L., Wang G. Growth, thermal and spectroscopic characterization of $\text{Er}^{3+}:\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // J. Crystal Growth. – 2006. – V. 293. – N. 1. – P. 157-161.
126. Kaminskii A. A., Verdun H. R. New high power, high efficient quasi-CW and CW single-mode $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Nd}^{3+}$ laser end-pumped by a GaAlAs laser-diode array // Phys. Status Solidi A. – 1993. – V. 138. – N. 1. – P. K 49- K 53.
127. Guo W., Lin Y., Gong X., Chen Y., Luo Z., Huang Y. Spectroscopic properties of $\text{Pr}^{3+}:\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ crystal as a visible laser gain medium // J. Phys. Chem. Solids. – 2008. – V. 69. – N. 1. – P. 8-15.
128. Zhao D., Lin Z., Zhang L., Wang G. Growth and spectroscopic characterizations of Nd^{3+} -doped $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ crystal // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2007. – V. 40. – N. 4. – P. 1018.
129. Majchrowski A., Swirkowicz M., Jaroszewicz L., Piasecki M., Kityk I.V., Brik M.G. Crystal growth and spectroscopic studies of novel Yb-doped $\text{K}_5\text{Nd}(\text{MoO}_4)_4$ single crystals // Mater. Letters. – 2010. – V. 64. – N. 21. – P. 2363-2365.
130. Bunkin A. Y. Capture of inclusions during Czochralski growth of lead germanate and gadolinium molybdate crystals // J. Crystal Growth. – 1992. – V. 123. – N. 3-4. – P. 459-464.
131. Red'kin B. S., Kurlov V.N., Pet'kov L.S., Rossolenko S.N. Investigation of the growth conditions of gadolinium molybdate crystals // J. Crystal Growth. – 1990. – V. 104. – N. 1. – P. 77-79.
132. Каминский А.А., Уеда К., Багаева С.Н., Павлюк А.А., Сонг Д., Нишиока Х., Уехара Н., Муша М. Ромбический молибдат гадолия – новый нелинейный кристалл

для удвоения частоты непрерывного одномикронного лазерного излучения // Квантовая электроника. –1996. –Т.23. – № 5. С. 389-390.

133. Xu Min, Yu Yonggui, Zhang Huaijin, Wang Jiyang. Growth and characterization of ferroelectric $Tb_2(MoO_4)_3$ crystal // J. rare earths. – 2009. – V. 27. – N. 2. – P. 192-195.

134. Brixner L. H. Single crystal growth of the $Ln_2(MoO_4)_3$ -type rare earth molybdates //J. Crystal Growth. – 1973. – V. 18. – N. 3. – P. 297-302.

135. Marinova V., Veleva M. Refractive index measurements and transmission spectra of $Bi_2(MoO_4)_3$ single crystals // Optic. Mater.. – 2002. – V. 19. – N. 3. – P. 329-333.

136. Л.И. Ивлева, И.С. Воронина, Л.Ю. Березовская, П.А. Лыков, В.В. Осико, Л.Д. Исхакова Рост и свойство монокристаллов $ZnMoO_4$ // Кристаллография. –2008. – Т. 53. –№6 –С.1122-1125

137. Barinova O., Kirsanova S., Sadovskiy A., Avetissov I. Properties of Li_2MoO_4 single crystals grown by Czochralski technique //J. Crystal Growth. – 2014. – V. 401. – P. 853-856.

138. Ohmachi J., Uchida N. Acoustic and acousto- optical properties of Pb_2MoO_5 single crystal // J. Appl. Phys. –1974. – V.45. –N.2.–P. 521-524

139. Nedilko S., Chornii V., Hizhnyi Yu., Trubitsyn M., Volnyanskaya I. Luminescence spectroscopy and electronic structure of the $PbMoO_4$ and Pb_2MoO_5 single crystals // Optic. mater. – 2014. – V. 36. – N. 10. – P. 1754-1759.

140. Zhao W., Zhang L., Wang G. Growth, thermal and spectral characterization of Er^{3+} -doped $Li_2Gd_4(MoO_4)_7$ crystal //J.Crystal Growth. – 2009. – V. 311. – N. 8. – P. 2336-2340.

141. Guo F., Zhang R., Cui Z., Liu C., Chen J. Growth and FR characteristics of $Li_2Tb_4(MoO_4)_7$ crystal // Optic. Mater. – 2012. – V. 35. – N. 2. – P. 227-230.

142. Flournoy P. A., Brixner L. H. Laser characteristics of niobium compensated $CaMoO_4$ and $SrMoO_4$ // J. Electrochem. Soc. – 1965. – V. 112. – N. 8. – P. 779-781.

143. Rubin J. J., Thomas R. A. Preparation and fabrication of molybdate single crystals for optical maser studies // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – V. 48. – N. 2. – P. 100-102.

144. Sattler J. P., Nemanich J. Electron Paramagnetic Resonance of Yb^{3+} in Scheelite Single Crystals // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 1. – N. 11. – P. 4249.

145. Иванкова Н.В., Козеева Л.П., Павлюк А.А. Исследование растворимости и выращивание монокристаллов CsGd(MoO₄)₂ // Изв. РАН, неорган. матер. —1988. —Т. 24. —№. 3. С. 466-469.
146. Беляев И. Н. Диаграммы состояния систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и свинца // Журн. неорг. химии. – 1961. – Т. 6. – № 5, С. 1178-1188
147. Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. Кристаллическая структура литий-железистых молибдатов Li₃Fe^{***}(MoO₄)₃ и Li₂Fe₂^{**}(MoO₄)₃ // Кристаллография – 1970. – Т. 15. – №. 4. – С. 710-715.
148. Ozima M., Sato S., Zoltai T. The crystal structure of a lithium–nickel molybdate, Li₂Ni₂Mo₃O₁₂, and the systematics of the structure type //Acta Crystallog. Sect. B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1977. – V. 33. – №. N. – P. 2175-2181.
149. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Клевцов П.В., Золотова Е.С. Синтез, характеристика и рентгеноструктурное исследование двойного молибдата лития и марганца (II) // Журн. структ. химии. – 1994. – Т. 35. – №. 6. – С. 871–878.
150. Wiesmann M., Geselle M., Weitzel H., Fuess H. Crystal structure of lithium copper molybdate, Li₂Cu₂(MoO₄)₃ // Z. Kristallogr. – 1994. – V. 209. – N. 7. – P. 615-615.
151. Wiesmann M., Svoboda I., Weitzel H., Fuess H. Crystal structure of lithium cobalt molybdate, Li₂Co₂(MoO₄)₃ // Z. Kristallogr. – 1995. – V. 210. – P. 525-525.
152. Sebastian L., Piffard Y., Shukla A.K., Taulelle F., Gopalakrishnan J. Synthesis, structure and lithium-ion conductivity of Li_{1-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃ and Li₃MIII(MoO₄)₃ (MIII = Cr, Fe) // J. Mater. Chem. – 2003. – V. 13. – N. 7. – P. 1797-1802.
153. Hughes J.M., Starkey S.J., Malinconico M.L., Malinconico L.L. Lyonsite, Cu₃²⁺Fe₄³⁺(VO₄)₆³⁻, a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador: Descriptive mineralogy and crystal structure // Am. Mineral. – 1987. – V. 72. – P. 1000–1005.
154. Smith J.P., Stair P.C., Poeppelmeier K.R. The adaptable lyonsite structure // Chem. Eur. J. – 2006. – V. 12. – N. 23. – P. 5944-5953.
155. Демьянец Л.Н. О гидротермальной кристаллизации в системах MeMoO₄–LiCl–H₂O // Кристаллография – 1969. – Т. 14. – С. 955–958.

156. Ефремов В.А., Трунов В.К. Фазовые диаграммы систем $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$, $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-ZnMoO}_4$ и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-ZnWO}_4$ // Журн. неорган химии.– 1975. – Т. 12. –№. 20. – С. 2200–2203.

157 Ефремов В.А., Трунов В.К. О двойных молибдатах щелочных и двухвалентных элементов // Журн. неорган. химии. –1972. –Т.17. –№.7. –С. 2034–2039.

158. Gicquel C., Mayer C., Pezez G., Bouaziz R. Molybdates of formula $\text{M}_2(\text{I})\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ // Comptes rendus hebdomadaires des seances de l academie des sciences serie C. – 1972. – V. 275. – N. 4. – P. 265-267.

159. Ефремов В.А., Трунов В.К. Двойные вольфраматы и молибдаты некоторых щелочных и двухвалентных элементов // Изв. АН СССР. Сер. неорган материал. – 1975. –Т.11. –№.2. –С. 273–277.

160. Пенкова В.Г., Клевцов П.В. Синтез кристаллов двойных молибдатов лития с двухвалентными металлами Mg, Ni, Co, Fe и Zn // Журн. неорган. химия. – 1977. – Т. 22. – С. 1713-1715.

161 S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, A.A. Pavlyuk, E.S. Zolotova, L.I. Yudanov, in: Proceedings of the First Russian–German Seminar on Thermo-dynamics and Materials Science, Novosibirsk, September 23–25, 2008, p. 90.

162. Xue L., Wang Y., Lv P., Chen D., Lin Z., Liang J., Huang F., Xie Z. Growth, structures, and properties of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ and Co-doped $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Crystal Growth and Design. – 2008. – V. 9. – N. 2. – P. 914-920.

163. S.F. Solodovnikov, D.Sc. Chemistry, Thesis, Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia, 2000.

164. 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. – N. 10. – P. 1208-1210.

165. Надолинный В. А., Черней Н. В., Сеницын А. В., Павлюк А. А., Солодовников С. Ф. Исследование методом ЭПР природы примесных центров, отвечающих за сцинтилляционные свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. структ. химии. – 2008. – Т. 49. – №. 5. – С. 891-895.

166. Надолинный В.А., Павлюк А.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Небогатикова Н.А., Плюснин В.Ф., Рядун А.А. Структура и свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, активированных ионами меди и хрома // Журн. структ. химии. – 2011. – Т. 52. – №. 4. – С. 730–734.

167. Bashmakova N.V., Danevich F.A., Degoda V.Ya., Dmitruk I.M., Kudovbeko V.M., Kutovoi S.Yu., Mirhailin V.V., 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., Vatnik 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.

168. Мазур Л.И., Мазур М.М., Павлюк А.А., Солодовников С.Ф. Упругие свойства монокристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Журн. неорган. матер.* – 2010. – Т.46, № 12. – С. 1488-1493.

169. Курильчик С.В., Кисель В.Э., Кулешов Н.В., Павлюк А.А. Измерение времени затухания люминесценции ионов Yb^{3+} в кристаллах $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ с использованием метода, устраняющего влияния перепоглощения излучения // *Приборы и методы измерений.* – 2011. – Т. 2. – №. 1. – С. 59- 63.

170. Moore P.B. Crystal chemistry of the alluaudite structure type: contribution to the paragenesis of pegmatite phosphate giant crystals // *Am. Miner.* – 1971. – V. 56. – P. 1955–1975.

171. Клевцова Р.Ф., Магарилл С.А. Кристаллическая структура литий-железистых молибдатов $\text{Li}_3\text{Fe}''(\text{MoO}_4)$ и $\text{Li}_2\text{Fe}''_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Кристаллография.* – 1970. – V. 15. – N. 4. – P. 710-715

172. Клевцова Р.Ф., Ким В.Г., Клевцов П.В. Рентгеноструктурное исследование двойных молибдатов $\text{Na}_2\text{R}_{2+5}(\text{MoO}_4)_6$, R = Mg, Co, Zn // *Кристаллография.* – 1980. – V. 25. – N. 6. – P.1148-1154.

173. Tissot R.G., Rodriguez M.A., Sipola D.L., Voigt J.A. X-ray powder diffraction study of synthetic Palmierite, $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ // *Powder diffraction.* – 2001. – V. 16. – N2. – P. 92-97.

174. Клевцова Р.Ф., Клевцов П.В. Кристаллическая структура двойного молибдата $\text{K}_2\text{Ni}(\text{MoO}_4)_2$ // *Кристаллография.* – 1978. – V. 23. – N. 12. – P. 261-265.

175. Gicquel C., Mayer C., Perez G. Etude structurale de molybdates de formule $\text{K}_2\text{M}_2^{\text{II}}(\text{MoO}_4)_3$ pour $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Cu}$ et Co // *Rev. chim. miner.* – 1975. – V. 12. – N. 6. – P. 537-545.

176. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. Синтез и кристаллическая структура $\text{K}_2\text{Mn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Кристаллография.* – 1988. – Т. 33. – № 6. – С. 440-445.

177. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Солодовникова З.А., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. Двойные молибдаты $K_4M^{2+}(MoO_4)_3$ ($M^{2+} = Mg, Mn, Co$) и кристаллическая структура $K_4Mn(MoO_4)_3$ // Журн. структ. химии. – 1998. – Т. 39. – № 2. – С. 282-291.
178. Клевцова Р.Ф., Иванникова Н.В., Клевцов П.В. Кристаллическая структура и полиморфизм калий-цинкового вольфрамата $K_4Zn(WO_4)_3$ // Кристаллография. – 1979. – Т. 24. – № 2. – С.257-264.
179. Gicquel-Mayer C., Mayer M., Perez G. Etude structurale du molybdate double $K_4Zn(MoO_4)_3$ // Rev. chim. miner. – 1980. – V. 17. – N. 5. – P. 445-457.
180. Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф., Ким В.Г., Клевцов П.В. Синтез и кристаллическая структура двойного молибдата $K_2Cu_3(MoO_4)_4$ // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 254. – № 5. – С. 1122-1126.
181. Zemann A., Zemann J. Die Kristallstruktur von Langbeinit, $K_2Mg_2(SO_4)_3$ // Acta crystallogr. – 1957. – V. 10. – N. 6. – P. 409-413.
182. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А. Новый тип строения в морфотропном ряду $A_2M^{2+}_2(MoO_4)_3$: кристаллическая структура $Rb_2Cu_2(MoO_4)_3$ // Журн. структ. химии. – 1997. – Т.38. – №5. – С.913-920.
183. Солодовников С.Ф., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Клевцов П.В. Синтез и кристаллоструктурное исследование $Rb_4Mn(MoO_4)_3$ и $Cs_4Cu(MoO_4)_3$ // Кристаллография. – 1988. – Т. 33. – № 6. – С. 1380-1386.
184. Солодовников С.Ф. Особенности фазообразования и кристаллохимии двойных молибдатов и вольфраматов щелочных и двухвалентных металлов и сопутствующих им фаз: Автореф. дис. ... докт. химии. наук.: 02.00.01 / Ин-т неорганической химии. – Новосибирск, 2000.-40 с.
185. Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г., Мохосоев М.В. Закономерности изменения фазовых диаграмм систем M_2MoO_4 - $AMoO_4$ ($M = Cs, Tl$; $A = Ba, Ni, Zn$) // Журн. неорганической химии. – 1990. – Т. 35. – №12. – С. 3164-3167.
186. Ефремов В. А., Трунов В. К. Фазовые диаграммы систем Li_2MoO_4 - $ZnMoO_4$, K_2MoO_4 - $ZnMoO_4$ и K_2WO_4 - $ZnWO_4$ // Журн. неорганической химии. – 1975. – Т. 20. – № 8. – С. 2200-2203.
187. Пенкова В.Г., Клевцов П.В., Синтез кристаллов двойных молибдатов лития с двухвалентными металлами Mg, Ni, Co, Fe и Zn // Журн. неорганической химии. – 1977. – Т. 22. – № 6. – С. 1713-1715.

188. Солодовников С. Ф., Солодовникова З.А., Клевцова Р.Ф. Синтез, характеристика и рентгеноструктурное исследование двойного молибдата лития и марганца (II) // Журн. структ. химии.– 1994. – Т. 35. – № 6. – С. 136-144.

189. Ефремов В. А., Трунов В. К. Двойные вольфраматы и молибдаты некоторых щелочных и двухвалентных элементов // Изв. АН СССР. Сер. неорган. матер.– 1975. – Т. 11. – № 2. – С. 273-277.

190. Козеева Л.П., Клевцова Р.Ф., Иванникова Н.В., Клевцов В.П. Синтез и кристаллизация двойного молибдата калия и магния // Журн. неорган. химии – 1977.– Т.22. – № 10. – С. 2729-2733.

191. Клевцов П.В., Ким В.Г., Клевцова Р.Ф. Термическая стабильность, синтез кристаллов двойных молибдатов $K_2R_2^{2+}(MoO_4)_3$ (R=Mg, Ni, Co, Zn) и кристаллическая структура β - $K_2Mg_2(MoO_4)_3$ // Кристаллография. – 1980. – Т.25. – № 2. – С. 301-311.

192. Клевцов П.В., Ким В.Г., Клевцова Р.Ф. и др. Двойные молибдаты $Rb_2Me_2^{2+}(MoO_4)_3$ и кристаллическая структура $Rb_2Ni_2(MoO_4)_3$ // Кристаллография – 1988. – Т.13. – № 1. – С. 57- 62.

193. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Ким В.Г., Клевцова Р.Ф. Двойные молибдаты состава $Cs_2R_2^{2+}(MoO_4)_3$ (R=Ni, Co, Mg, Mn, Cd) и кристаллическая структура $Cs_2Co_2(MoO_4)_3$ // Журн. структ. химии. – 1986. – Т.27. – № 6. – С. 100-106.

194. Klevsova R.F., Glinskaja L.A., Solodovnikov S.F., Klevsjv V.P. Synthesis and X-ray study of double Molybdates $Rb_2M^{2+}(MoO_4)_2$, M=Ni, Co. 12th Eur. Crystallogr. Meet., Moscow, 1989: Coll. Abstr.-Vol. 2. – Z. Kristallogr.-1990.-Suppl. 2. – P. 98.

195. Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г, Мохосоев М.В. Фазовые диаграммы системы Cs_2MoO_4 - $ZnMoO_4$ // Журн. неорган. химии. –1988. –Т. 33. – № 2. – С. 452-464.

196. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В., Золотова Е.С. Синтез и свойство двойных молибдатов марганца (II) с рубидием и цезием // Ж. неорган. химии. – 1995. – Т. 40. – №2. – С. 223-226.

197. Мохосоев М.В., Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г, Базаров Б.Г. Некоторые особенности взаимодействия молибдатов и вольфраматов цезия и магния (кадмия) // Док. АН СССР . – 1990. – Т. 313. – № 6. – С. 1471-1474.

198. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В., Золотова Е.С. Исследование субсолидусной области системы Na_2MoO_4 - $MnMoO_4$ // Журн. неорган. химии – 1995. – Т. 40. – № 2. – С. 305-311.

199. Ильина А.А., Стенина И.А., Харитоновна Е.П., Ярославцев А.Б. Фазовые

переходы в двойных молибдатах состава $K_2M_2^{II}(MoO_4)_3$ ($M=Mg, Co$) // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т.52. – № 11. – С. 1749-1754.

200. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Клевцов П.В., Золотова Е.С. Твердофазный синтез, кристаллизация и свойства двойных молибдатов калия и марганца (II) // Журн. структ. химия. – 1994. – Т.39. – № 12. – С. 1942-1947.

201. Дудник Е.Ф., Манушкина И.Е., Катков В.Ф. Фазовый переход в монокристаллах $K_4Zn(MoO_4)_3$ // Редкол. журн. «Изв. высш. учеб. завод сер. физика». – Томск, 1978. – 6с. – Деп. в ВИНТИ 6.05.78, № 1551-78 Деп.

202. Ефремов В. А., Трунов В. К., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов Отв. Ред. Смолин Ю.И. –Л. Наука, 1986.-173с.

203. Müller M., Hildmann V.O., Hahn Th. Kristallchemie der Molibdän-Langbeinite $M_2^IM_2^{II}(MoO_4)_3$ // Z. Kristallog. –1986. – Bd 174. –N. 1-4. –P. 152-153.

204. Цыренова Г.Д. Взаимодействие молибдатов рубидия и цезия с молибдатами двухвалентных элементов: Автореф. дис. ... канд. химии. наук.: 02.00.01./Ин-т общей и неорган. химии им. Н.С. Курнакова.- М., 1989. 22 с.

205. Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г., Мохосоев М.В. Двойные молибдаты цезия и двухвалентных элементов // Док. АН СССР. –1987. –Т. 294. –№2. – С. 387-389.

206. Цыренова Г.Д., Базарова Ж.Г., Архинчеева С.И. Твердофазное взаимодействие молибдата цезия, талия (I) с молибдатами двухвалентных металлов // Ж. неорган. Химии. – 1988. – Т. 33. – №2. – С. 449-452.

207. Дудник, Е.Ф., Мнушкина, И. Е. Доменная структура и фазовый переход в монокристаллах $K_2Pb(MoO_4)_2$ и изоморфных ему соединениях // Ж. неорг. химии. – 1977. – Т. 22. - № 10. – С. 1737-1738.

208. Дудник Е.Ф., Мнушкина И.Е. Доменная структура и фазовый переход в монокристаллах $K_4Zn(MoO_4)_3$ // Физика твердого тела. –1976. –Т.18. – №.10. –С. 3150-3151 .

209. Е.Ф. Дудник, Е.В. Синяков Сегнетоэластики и их физические свойства. // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1977. –Т.41. –№ 4. – С.663-711.

210. Цыренова Г.Д., Гыпылова С.С., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С. Фазовые диаграммы систем $M_2MoO_4-CdMoO_4$ // Журн. неорган. матер. – 2000. – Т.45. – №12. – С. 2057-2063.

211. Иванникова Н.В., Шлегель В.Н., Васильев Я.В. Оптимизация скорости кристаллизации при росте кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ низкоградиентным методом Чохральского // Кристаллография. – 2014. – Т.59. – №.4. с. 676-680.
212. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H. The Nubase evaluation of nuclear and decay properties // Nucl. Phys. A. – 2003. – V. 729. – P. 3–128.
213. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Бутуханов В.Л. Двойные молибдаты и вольфраматы. Новосибирск: Наука, 1981. 135 с.
214. Козеева Л.П., Павлюк А.А. Выращивание монокристаллов калий-гадолиниевого молибдата, α - $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ // Изв. АН СССР. неорган. матер. – 1983. – Т.19, №. 10, – С. 1730-1732.
215. Герасимов В.Н., Доливо-Добровольская Е.М., Каменцев И.Е., Кондратьев В.В., Косой А.Л., Лесюк Г.И., Рождественская И.В., Строганов Е.В., Филатов С.К., Франк-Каменеука О.В. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов // Под ред. Франк-Каменецкого В.А. – Л.: Недра, 1975. 399 с.
216. Ковба, Л.М., Трунов, В.К. Рентгенофазовый анализ. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: изд-во МГУ, 1976. 232 с.
217. Васильев, Е.К., Нахмансон, М.С. Качественный рентгенофазовый анализ // Отв. ред. С.Б. Брандт. – Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.
218. Xue L., Chen D. Subsolidus phase relation in the system $\text{ZnO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ // Journal of alloys and compounds. – 2007. – V. 430. – N. 1. – P. 67-70.
219. Кунев Д. К., Белявская Л. Б., Зеликман А. Н. Системы $\text{MoO}_3 - \text{CaMoO}_4$, $\text{MoO}_3 - \text{PbMoO}_4$, $\text{MoO}_3 - \text{ZnMoO}_4$ // Журн. неорг. химий. –1966. –Т. 11. –№ 8. –С. 1989.
220. Солодовников С.Ф., Базаров Б.Г. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{MoO}_3$ и кристаллическая структура $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ // Журн. неорг. химии. – 1999. – Т. 44, – № 6, – С. 1016 – 1023.
221. 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 $\text{Li}_3\text{M}(\text{MoO}_4)_3$ (MIII= Cr, Fe) // J. Materials Chemistry. – 2003. – V. 13. – N. 7. – P. 1797-1802.
222. 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.

223. 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.

224. 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.

225. 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.

226. 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.

227. Надолинный В.А., Павлюк А.А., Рядун А.А., Трифонов В.А. Влияние примесных ионов переходных металлов на люминесцентные свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ // Тез. докл. Второй международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии, ИСМАРТ». Харьков, 2010. С. 85

228. Надолинный В.А., Павлюк А.А., Рядун А.А., Трифонов В.А., Солодовников С.Ф, Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Плюсин 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.

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

230. 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. – Т. 26. – С. 1208–1210.

231. 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. – Т. 10. – №. 4. – С. 396-400.
232. 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.
233. 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.
234. 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. мат.* – 2013. – Т.49. – №5. – С. 544-547.
235. 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.
236. 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.