

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ГРИГОРЬЕВА Вероника Дмитриевна

**РОСТ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  И  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ИЗ  
РАСПЛАВА В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУР, ИХ  
ФОРМООБРАЗОВАНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И БОЛОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
к.х.н. Шлегель Владимир Николаевич

Новосибирск – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1. Бета-распад	15
1.2. Безнейтринный двойной бета-распад	18
1.3. Проекты по поиску безнейтринного двойного бета-распада	20
1.4. Сцинтилляторы	20
1.5. Люминесценция кристаллов молибдатов	22
1.6. Болометры	23
1.7. Кристаллические сцинтилляторы	26
1.8. Молибдат цинка $ZnMoO_4$	30
1.9. Молибдат лития $Li_2MoO_4$	32
1.10. Димолибдат натрия $Na_2Mo_2O_7$	35
1.11. Прекурсоры для выращивания кристаллов	37
1.12. Низкоградиентный метод Чохральского	40
1.13. Критерий Джексона	40
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	43
2.1. Установки для выращивания кристаллов НХ620Н-М	43
2.2. Методы исследования кристаллов $Li_2MoO_4$ и $Na_2Mo_2O_7$	45
2.3. Очистка прекурсоров	48
2.3.1. Подготовка прекурсоров для выращивания низкофоновых кристаллов $Li_2MoO_4$ и $Na_2Mo_2O_7$	48
2.3.2. Уровень чистоты прекурсоров для выращивания низкофоновых кристаллов $Li_2MoO_4$ и $Na_2Mo_2O_7$	53
2.4. Синтез шихты для выращивания кристаллов $Li_2MoO_4$ и $Na_2Mo_2O_7$	53
2.4.1. Синтез шихты $Li_2MoO_4$	54
2.4.2. Синтез шихты $Na_2Mo_2O_7$	56
2.5. Выращивание кристаллов методом LTG Cz	57
2.5.1. Выращивание кристаллов $Li_2MoO_4$ , $Li_2^{100}MoO_4$ и $Li_2^{100depl}MoO_4$	58
2.5.2. Выращивание кристаллов $Na_2Mo_2O_7$	61

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	63
3.1. Выращивание кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ и $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$	63
3.2. Особенности формообразования кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	65
3.3. Выращивание кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	70
3.4. Особенности формообразования кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	71
3.5. Примесный состав и радиационный фон кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	74
3.6. Примесный состав и радиационный фон кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	78
3.7. Оптические и люминесцентные свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	79
3.7.1. Рентгенолюминесценция кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	80
3.7.2. Спектроскопия комбинационного рассеивания $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ и $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$	82
3.7.3. БолOMETрическое тестирование кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	85
3.8. Оптические и люминесцентные свойства кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	88
3.8.1. Спектроскопия комбинационного рассеивания $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	91
3.8.2. Фотолюминесценция кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	92
3.8.3. Температурные зависимости фотолюминесценции $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	94
3.9. Уровень разработки методики получения кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	96
3.10. Уровень разработки методики выращивания $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	102
Список литературы	104
Приложения	117

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

**Cz** – метод Чохральского

**LTG Cz** - низкоградиентный метод Чохральского

**CUORE** – проект «Криогенная Подземная Обсерватория для регистрации Редких Событий», который изучает одного из кандидатов – изотоп  $^{130}\text{Te}$ , с помощью болометров на базе  $^{130}\text{TeO}_2$

**CUORE-0** – нулевой этап проекта CUORE

**CUPID** – CUORE Upgrade with Particle ID, преемник проекта CUORE, нацеленный на выбор ядра атома для поиска  $0\nu 2\beta$ -распада из кандидатов:  $^{130}\text{Te}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{82}\text{Se}$  и  $^{116}\text{Cd}$

**CUPID-Mo** – международный проект по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада на ядре молибден-100

**AMoRE** - международный проект по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада

**BGO** - ортогерманат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

**$2\nu 2\beta$ -распад** – двойной бета-распад

**$0\nu 2\beta$ -распад** – безнейтринный двойной бета-распад

**ПВА** – паравольфрамат аммония

**МВА** – метавольфрамат аммония

**РФА** – рентгенофазовый анализ

**ДСК** - дифференциально-сканирующая калориметрия

**ФЛ** – фотолюминесценция

**КР** – комбинационное рассеивание

**ФЭУ** – фотоэлектронный умножитель

**СВЛ** – спектр возбуждения люминесценции

**ТСЛ** – термостимулированная люминесценция

**FWHM** – полная ширина на полувысоте

**НWHM** – полуширина на полувысоте

**ICP-AES** – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой

**ЕС, е-захват** – (electron capture) захват электрона

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Сложность экспериментов по регистрации редких радиационных событий накладывает более высокие требования к качеству кристаллов, используемых в этих проектах. Традиционные методы выращивания кристаллов из расплава с высоким градиентом температуры не позволяли достичь требуемых размера и качества кристаллов. Кроме того, при применении традиционных методов коэффициент использования исходной загрузки по отношению к массе полученного кристалла достаточно низкий (20-40%), что является существенным недостатком при работе с труднодоступными и дорогими изотопно-обогащенными исходными веществами. Развиваемый в диссертационной работе подход к выращиванию кристаллов выгодно отличается от методов, широко используемых в мировой практике. Кардинальное уменьшение градиентов температуры на два порядка существенно изменяет условия и механизмы роста кристаллов. Метод выращивания в таких условиях не получил большого распространения, несмотря на то, что он имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным методом Чохральского и позволяет получать совершенные кристаллы. Использование такого подхода для выращивания кристаллов  $ZnWO_4$ ,  $CdWO_4$ , и некоторых других, позволило получить кристаллы весом более 8 кг с рекордными оптическими и сцинтилляционными характеристиками [1].

В настоящее время нейтрино считается одним из наиболее вероятных составляющих темной материи. Поиск безнейтринного двойного бета-распада атомных ядер является одной из наиболее актуальных проблем физики ядра и элементарных частиц, поскольку эти исследования способны определить природу нейтрино (частица Дирака или Майораны) и проверить закон сохранения лептонного числа. Регистрация безнейтринного двойного бета-распада ( $0\nu 2\beta$ -распада) позволит вычислить разницу энергий этих двух процессов, из нее рассчитать энергию нейтрино, определить массу нейтрино. Этот процесс является одним из немногих, позволяющих вести поиск эффектов вне Стандартной модели элементарных частиц [2, 3]. Исследование безнейтринного двойного бета-распада является приоритетным направлением во всех «дорожных картах» по физике частиц и присутствует в списке наиболее важных задач всех агентств, финансирующих фундаментальные исследования в области физики

элементарных частиц. В настоящее время осуществляются два масштабных международных проекта, нацеленных на поиск и регистрацию безнейтринного двойного бета-распада: **CUPID-Mo** и **AMoRE**.

Безнейтринный двойной бета-распад ядра теоретически предположен для 35 ядер, наиболее перспективными из которых считаются ядра молибден-100 ( $^{100}\text{Mo}$ ), кадмий-116 ( $^{116}\text{Cd}$ ), селен-82 ( $^{82}\text{Se}$ ). Предпочтение отдается ядру  $^{100}\text{Mo}$  в связи с его более высокой энергией перехода ( $3034\pm 6$  кэВ по сравнению с  $2082\pm 4$  кэВ для  $^{116}\text{Cd}$  и  $2995\pm 6$  кэВ для  $^{82}\text{Se}$ ) [3, 5]. Важна и более высокая природная распространенность  $^{100}\text{Mo}$  по сравнению с  $^{116}\text{Cd}$  и  $^{82}\text{Se}$  - 9.67%, 7.58% и 9.19%, соответственно [6], а также наличие методик изотопного обогащения с помощью газоцентрифужного метода до уровня 99.5% по разумной стоимости.

В настоящее время молибдаты двухвалентных металлов уже используются для создания сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений, как для технических, так и для научно-исследовательских целей, в том числе для поиска безнейтринного двойного бета-распада ( $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{ZnMoO}_4$ ). Из-за чрезвычайной редкости события двойного бета-распада (период нейтринного полураспада ядра  $^{100}\text{Mo}$   $T_{1/2}^{2\nu} = 7.12 \pm 0.10 \times 10^{18}$  лет [7]), существенным недостатком двухвалентных металлов является наличие радиоактивных изотопов, и, как следствие, существование неустранимого радиационного фона в сцинтилляционном кристалле, способного затруднить регистрацию двойного бета-распада. Другим важным параметром, увеличивающимся с переходом к легким щелочным катионам, является содержание молибдена на единицу объема болометрического элемента.

Объектами исследования диссертационной работы являются молибдат лития  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и димолибдат натрия  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Отличительная особенность этих двух материалов – большое различие значений критерия Джексона, что существенно может влиять на формирование и рост кристаллов в целом. На этих примерах можно оценить возможность выращивания кристаллов в условиях низких градиентов температуры с различными свойствами. К тому же молибдаты легких щелочных металлов считаются перспективными болометрическими материалами благодаря высокому содержанию молибдена (55.2 масс.% для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и 54.9 масс.% для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ), относительно низкой температуре плавления и низкому собственному

радиационному фону [8, 9]. На перспективность использования этих соединений также указывает зарегистрированная собственная люминесценция их структурных аналогов, а также молибдатов двухвалентных металлов [10].

### Степень разработанности темы

На нулевом этапе выполнения проектов LUMINEU и AMoRE в качестве кандидатов на роль кристаллических криогенных сцинтилляционных болометров с достаточной концентрацией изотопа  $^{100}\text{Mo}$  на единицу объема рассматривались кристаллы молибдатов двухвалентных металлов  $\text{M}\text{MoO}_4$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}$ ). В ИНХ СО РАН были выращены из стехиометрического расплава кристаллы молибдата цинка  $\text{ZnMoO}_4$ , в том числе изотопно-обогащенные  $^{100}\text{Mo}$  [11, 12].

Кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  длиной до 100мм и диаметром 25 мм ранее были выращены в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева под руководством к.т.н. О.П. Бариновой и протестированы в Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (г. Орсе, Франция) [13]. Кристалл был немного меньше, чем обычно болометрические элементы требуются на первой стадии тестирования. Типичный размер цилиндра  $40 \times 40 \text{ мм}^3$ . Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  были получены в Center for Underground Physics (г. Тэджон, Ю. Корея) [14]. Во всех случаях для выращивания кристаллов из расплава использовался традиционный высокоградиентный метод Чохральского. Из выращенных кристаллов были изготовлены тестовые образцы размерами  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$  ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ) и  $10 \times 10 \times 8 \text{ мм}^3$  ( $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ), на которых была зарегистрирована рентгенолюминесценция при низких температурах и показана их перспективность в качестве криогенных болометров [15, 16]. Однако, с применением традиционного метода Чохральского не удалось получить кристаллы необходимого размера с сохранением высокого оптического качества по всему объему, пригодные для изготовления болометрических элементов. Радиоактивный фон был достаточно высок.

### Цели и задачи

**Целью диссертационной работы** является развитие научных основ роста кристаллов в условиях низких градиентов температуры и на этой платформе получение предельно высокого качества низкофоновых кристаллов молибдатов с заданными свойствами, рабочих элементов криогенных сцинтилляционных болометров,

предназначенных для решения фундаментальных задач современной физики по регистрации редких событий.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучение закономерностей формообразования кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с различной тенденцией к образованию граней в условиях низких градиентов температуры, определение параметров ростового процесса, существенно влияющих на форму фронта кристаллизации и, как следствие, на структурное и оптическое качество выращиваемых кристаллов.

2. Оптимизация основных параметров процесса выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с различными значениями критерия Джексона заданной геометрии в условиях низких градиентов температуры.

3. Получение тестовых кристаллических образцов, полученных с использованием различных методик глубокой очистки прекурсоров  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а также из  $\text{MoO}_3$ , извлеченного из шламов и остатков, для проверки на соответствие требованиям по химической и радиационной чистоте, предъявляемым к криогенным болометрам, и оптимизации схемы подготовки исходных веществ и методики рекуперации дорогостоящего изотопно-обогащенного материала.

4. Оценка коэффициентов распределения основных вредных примесей в системе кристалл-расплав и разработка методики дополнительной очистки кристаллизацией кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

5. Комплексное исследование оптических и люминесцентных характеристик кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

6. Получение опытной партии кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  высокого оптического качества с заданными свойствами и размерами, необходимыми для изготовления элементов криогенных сцинтилляционных болометров и последующим тестированием в подземных лабораториях.

### **Научная новизна**

Работа направлена на развитие научных основ выращивания кристаллов методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры, расширению представлений о

преимущества такого подхода и возможностях получения соединений с различными свойствами, на примере выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (в том числе, изотопно-обогащенных и изотопно-обедненных) и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Данный метод, разработанный в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), предназначен для получения крупных оксидных кристаллов высокого оптического качества и еще не получил широкого использования, не достаточно освоен [12, 17, 18].

В ходе выполнения диссертационной работы:

– Впервые выращены кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (в том числе, изотопно-обогащенные и изотопно-обедненные) в условиях низких и предельно низких градиентов температуры.

– Изучены особенности формообразования кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , характеризующихся существенным различием значений критерия Джексона, установлена взаимосвязь дефектообразования и формы фронта кристаллизации при росте в условиях низких и предельно низких градиентов температуры.

– Определены простые формы граней, проявляющиеся в огранке кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  в условиях низких градиентов температуры. В монокристаллах  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  подтверждено наличие двух плоскостей спайности (010) и (001), обнаружена третья плоскость спайности (021). Установлено, что при выращивании  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  выбор направления роста является критическим для получения монокристаллов высокого качества, оптимальным направлением является [001].

– Установлены существенные различия в формообразовании кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  при выращивании их в условиях низких градиентов температуры, определены оптимальные параметры процесса и форма фронта кристаллизации с учетом величины значения критерия Джексона.

– Разработаны методики воспроизводимого получения кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с предельно высокими оптическими характеристиками низкоградиентным методом Чохральского для использования в криогенных болометрах. Впервые получены монокристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  размером  $\varnothing 56 \times 120$  мм и монокристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  размером  $\varnothing 46 \times 90$  мм.

– Проведено исследование оптических, спектроскопических, сцинтилляционных и болометрических свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Полученные результаты способствуют развитию научных основ низкоградиентного метода Чохральского, расширению применимости метода и номенклатуры получаемых кристаллов. В ходе работы выявлено влияние структуры выращиваемых материалов и параметров ростового процесса, механизма кристаллизации на качество кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , определены оптические, люминесцентные и болометрические свойства, которые в полном объеме соответствуют требованиям экспериментов по регистрации редких радиационных событий. Разработаны методики получения кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  размером жостаточным для изготовления рабочих элементов криогенных болометров, высокого оптического качества и объемной однородности.

Болометрические элементы из выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  успешно используются в пилотных вариантах международных проектов CUPID-Mo (преемник проекта LUMINEU) и AMoRE по изучению свойств нейтрино. Идея проектов основана на использовании большого количества болометрического изотопно-обогащенного материала в криогенных условиях подземных лабораторий GranSasso (Италия), Modane (Франция) и YangYang (Ю. Корея) для регистрации безнейтринного двойного бета-распада на ядре молибден-100.

Кристалл  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  признан коллаборациями CUPID-Mo и AMoRE главным кандидатом на осуществление крупномасштабных проектов по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада на ядре молибден-100.

### **Методология и методы исследования**

Кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  были выращены в условиях низких градиентов температуры методом LTG Cz из прекурсоров, прошедших дополнительную глубокую очистку, в том числе, из обогащенных и обедненных изотопом молибден-100, и исследованы с применением комплексного подхода.

Учитывая особенность конечного назначения кристаллических элементов болометров, был использован комплексный подход к решению поставленных задач, включая очистку прекурсоров и получение кристаллических образцов для оценки их чистоты и собственного радиационного фона, поиск оптимальных параметров ростового процесса каждого из кристаллов низкоградиентным методом Чохральского на основе экспериментальных исследований отдельно для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , детальное изучение оптических, спектроскопических, сцинтилляционных и болометрических свойств, получение кристаллов, отвечающих предъявляемым к криогенным болометрам требованиям, изготовления готовых элементов детектора из прекурсоров, изотопно-обогащенных  $^{100}\text{Mo}$ , и их тестирование в условиях реального эксперимента.

Для решения поставленных задач применяли следующие методы: атомно-эмиссионный анализ, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, оптическая спектроскопия, фото-, термо- и рентгенолюминесценция, комбинационное рассеяние света.

Тестирование болометрических и сцинтилляционных свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  в реальном эксперименте было проведено в сотрудничестве с международными группами и проектами по поиску нейтрино и темной материи в подземных лабораториях Modane (Франция) и YangYang (Ю. Корея).

### **Положения, выносимые на защиту**

На защиту выносятся:

1. Закономерности формообразования, подходы и условия выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , в том числе изотопно-обогащенных и обедненных  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ , низкоградиентным методом Чохральского из расплава;
2. Закономерности формирования, подходы и условия выращивания кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  низкоградиентным методом Чохральского из расплава;
3. Различный характер достижения высокого структурного совершенства кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , при нормальном механизме роста в первом случае и при послойном механизме роста с полностью ограниченным фронтом во втором;

4. Результаты люминесцентных и болометрических исследований выращенных методом LTG Cz кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ;
5. Воспроизводимость выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  заданного размера и качества.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов, представленных в данной работе, подтверждается их воспроизводимостью, использованием оборудования, сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами, согласованностью результатов, полученных на различном исследовательском оборудовании.

Полученные результаты обеспечили изготовление опытной партии кристаллов и участие российских научных групп в международных проектах по поиску нейтрино с ведущими лабораториями мира: LUMINEU (завершен), CUPID-Mo и AMoRE. Болометрические элементы, изготовленные из изотопно-обогащенных кристаллов  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ , уже более двух лет успешно применяются в реальном эксперименте на установке EDELWEISS в подземной лаборатории Modane (Франция).

**Апробация результатов работы.** Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и российских научных конференциях. Основные мероприятия на которых представлялись результаты работы:

- Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures", 2017, Сендай, Япония / **poster presentation award**
- INSTR17: Instrumentation for Colliding Beam Physics, 2017, Новосибирск, Россия
- 6<sup>th</sup> International Workshop on Low Radioactivity Techniques, 2017, Сеул, Ю. Корея
- III Байкальский Материаловедческий Форум, 2018, Улан-Удэ / **диплом I степени**
- Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора Валентина Михайловича Шульмана, 2018, Новосибирск / **диплом II степени**
- 6<sup>th</sup> European Conference on Crystal Growth, 2018, Варна, Болгария / **IUCr travel grant**
- Russia-Japan Joint Seminar "Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling", 2018, Новосибирск, Россия

- 3<sup>rd</sup> German-Polish Conference on Crystal Growth, 2019, Познань, Польша
- XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 2019, Санкт-Петербург
- 13-й симпозиум с международным участием «Термодинамика и Материаловедение», 26-30 октября 2020, Новосибирск

**Личный вклад автора** заключался в непосредственном участии в постановке задач диссертации, разработке плана исследования, подготовке, самостоятельном проведении и оптимизации ростовых экспериментов методом LTG Cz, подготовке образцов для исследований оптических и болометрических свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научными руководителями и соавторами.

Автором лично было проведено 80 опытов по выращиванию из расплава кристаллов молибдата лития  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и 100 опытов по выращиванию кристаллов димолибдата натрия  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 18 статей в профильных рецензируемых международных журналах, входящих в список ВАК, а также 11 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях. Все опубликованные статьи проиндексированы в международной базе данных Web of Science. Список публикаций приведен в конце диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав с выводами, списка литературы и приложения. Общий объем работы 122 страницы. Диссертация содержит 45 рисунков и 15 таблиц. Список цитируемой литературы включает 120 наименований.

Работа выполнена в рамках Государственных заданий, грантов фонда РФФИ (№ 18-12-00003, № 19-19-00095, № 21-19-00097), проектов LUMINEU, CUPID-Mo и AMoRE, в выполнении которых участвовал соискатель за время своей трудовой деятельности в ИНХ СО РАН.

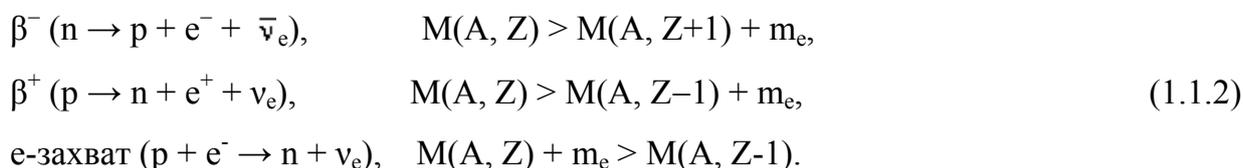
# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Бета-распад

Событие бета-распада ( $\beta$ -распада) заключается в том, что некое ядро  $(A, Z)$  самопроизвольно испускает лептоны первого поколения – электрон либо позитрон и электронное нейтрино либо электронное антинейтрино, переходя в ядро с тем же массовым числом  $A$ , но с атомным номером, на единицу большим или меньшим исходного,  $Z \pm 1$ . При электрон-захвате ( $e$ -захват) ядро поглощает один из электронов атомной оболочки (обычно из ближайшей к нему  $K$ -оболочки), испуская нейтрино. Существуют три типа  $\beta$ -распада – отрицательный  $\beta^-$ -распад, положительный  $\beta^+$ -распад и электронный захват ( $e^-$ -захват) [19]:



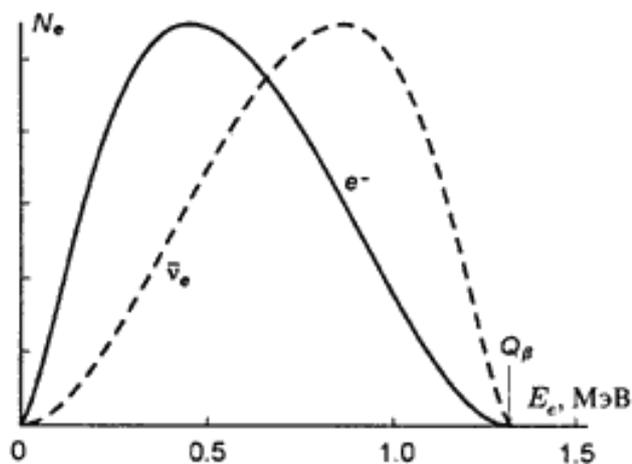
Главной особенностью  $\beta$ -распада является то, что он обусловлен слабым взаимодействием. Бета-распад – процесс не внутриядерный, а внутринуклонный. Если предположить массу нейтрино равной нулю, происходящие при этом внутри ядра превращения нуклонов и энергетические условия  $\beta$ -распада имеют вид:



На рис. 1.1.1. показаны спектры электронов и антинейтрино, образующихся при  $\beta^-$ -распаде изотопа  $^{40}\text{K}$ :



Выдвинута гипотеза, что при  $\beta$ -распаде не выполняется закон сохранения энергии. В конечном состоянии после бета-распада образуется ядро  $(A, Z \pm 1)$ , электрон и лёгкая нейтральная частица – нейтрино или антинейтрино. Вследствие того, что масса ядра  $(A, Z \pm 1)$  гораздо больше масс электрона и нейтрино, энергия  $\beta$ -распада уносится лёгкими частицами. Распределение энергии  $\beta$ -распада  $Q_\beta$  между электроном и этой нейтральной частицей приводит к непрерывному  $\beta$ -спектру электрона [20].



**Рис. 1.1.1.** Спектры электронов и антинейтрино, образующихся при  $\beta^-$ -распаде изотопа  $^{40}\text{K}$  [19].

Из закона сохранения энергии следует, что спектр антинейтрино зеркально симметричен спектру электронов:

$$N_{\bar{\nu}}(E) = N_e(Q_{\beta} - E),$$

где  $N_{\bar{\nu}}(E)$  – число антинейтрино с энергией  $E$ ,  $N_e(Q_{\beta} - E)$  – число электронов с энергией  $(Q_{\beta} - E)$ ,  $Q_{\beta}$  – энергия  $\beta$ -распада, равная суммарной энергии, уносимой электроном и антинейтрино (энергия ядра отдачи  $^{40}\text{Ca}$  не учитывается).

Наряду с законами сохранения энергии, импульса, момента количества движения, в процессе  $\beta$ -распада выполняются законы сохранения барионного  $B$  и электронного лептонного  $L_e$  квантовых чисел.

- Электроны, нейтрино имеют  $B = 0$ ,  $L_e = +1$ .
- Позитроны, антинейтрино имеют  $B = 0$ ,  $L_e = -1$ .
- Каждый нуклон, входящий в состав ядра, имеет  $B = +1$ ,  $L_e = 0$ .

Исходя из этого, появление электрона при  $\beta^-$ -распаде всегда сопровождается образованием антинейтрино. При  $\beta^+$ -распаде образуются позитрон и нейтрино. При  $e$ -захвате из ядра вылетают нейтрино. Так как  $e$ -захват – двухчастичный процесс, спектры нейтрино и ядра отдачи являются дискретными. Наблюдение дискретного спектра ядер отдачи, образующихся при  $e$ -захвате, было первым подтверждением правильности гипотезы Паули.

За счет того, что интенсивность слабых взаимодействий, ответственных за  $\beta$ -распад, на много порядков меньше ядерных, периоды полураспада  $\beta$ -радиоактивных ядер в среднем имеют порядок минут и часов. Для того, чтобы выполнялись законы

сохранения энергии и углового момента при распаде нуклона внутри ядра, оно должно перестраиваться. Поэтому период, а также другие характеристики  $\beta$ -распада в сильной степени зависят от того, насколько сложна эта перестройка. В результате периоды  $\beta$ -распада варьируются почти в столь же широких пределах, как и периоды  $\alpha$ -распада. Они лежат в интервале  $T_{1/2}(\beta) = 10^{-6} \text{ с} - 10^{17} \text{ лет}$ .

На малую интенсивность слабых взаимодействий указывает большое среднее время жизни нейтрона ( $\tau \approx 15 \text{ мин}$ ).  $\beta$ -распад разрешен при выполнении соотношений (1.1.2). В этих соотношениях фигурируют массы исходного и конечного ядер, лишенных электронных оболочек, т.к. в масс-спектроскопических измерениях определяются не массы ядер, а массы атомов  ${}^{\text{ат}}M$ . Массы исходного и конечного атомов связаны с массами ядер соотношениями:

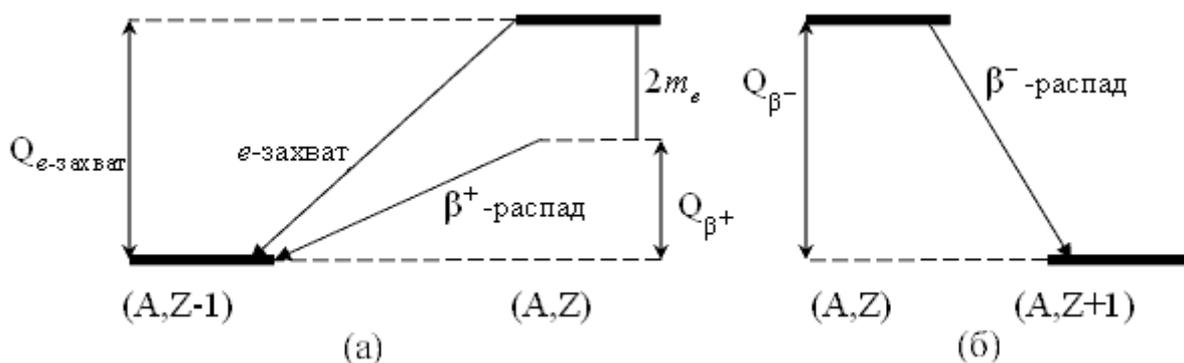
$${}^{\text{ат}}M(A,Z) = M(A,Z) + Zm_e \quad (1.1.3)$$

В (1.1.3) не учитываются энергии связи электронов в атомах, так как они находятся на границе точности самых прецизионных измерений. Подставив (1.1.3) в (1.1.2), получим условия нестабильности атома по отношению к  $\beta$ -распаду:

$$\begin{aligned} \beta^-: & \quad {}^{\text{ат}}M(A, Z) > {}^{\text{ат}}M(A, Z+1), \\ \beta^+: & \quad {}^{\text{ат}}M(A, Z) > {}^{\text{ат}}M(A, Z-1) + 2m_e, \\ e: & \quad {}^{\text{ат}}M(A, Z) > {}^{\text{ат}}M(A, Z-1). \end{aligned} \quad (1.1.4)$$

Кулоновский барьер при  $\beta$ -распаде несущественен. Это обусловлено тем, что у позитрона и у электрона, массы, а следовательно, и импульсы, малы. Поэтому, образовавшись в результате распада нуклона, они не могут долго находиться в ядре в соответствии с соотношением неопределенности. Кроме того, между образовавшейся при  $\beta^+$ -распаде заряженной частицей  $e^+$  действуют кулоновские силы, а не ядерные силы, как в случае  $\alpha$ -распада. Из-за более слабой зависимости от энергии  $\beta$ -распада по сравнению с  $\alpha$ -распадом,  $\beta$ -распад часто происходит на возбужденные состояния конечного ядра. При  $\beta$ -распаде существенную роль играет полный момент количества движения  $J$ , уносимый лептонами. Процесс  $e$ -захвата сопровождается испусканием характеристического рентгеновского излучения атомом  $(A, Z-1)$  [21].

На рис. 1.1.2 видно, что  $\beta^-$ -распад возможен, если масса исходного атома  ${}^{\text{ат}}M(A,Z)$  больше массы атома  ${}^{\text{ат}}M(A,Z+1)$ , образующегося в результате  $\beta^-$ -распада.  $Q_{\beta^-}$  – энергия, выделяющаяся в результате  $\beta^-$ -распада, равна верхней границе  $\beta$ -спектра, максимальной энергии, которую имеет электрон в результате  $\beta^-$ -распада.



**Рис. 1.1.2.** Энергетические диаграммы масс атомов  $(A, Z)$ ,  $(A, Z-1)$  и  $(A, Z+1)$  при  $\beta^+$ -распаде, e-захвате и  $\beta^-$ -распаде [21].

## 1.2. Безнейтринный двойной бета-распад

Двойной бета-распад впервые был зарегистрирован в 1950 году при геохимическом эксперименте на теллуре-130 ( $^{130}\text{Te}$ ) [2]. Классический нейтринный двойной бета-распад, в ходе которого излучаются два электрона и два нейтрино:



Теоретически возможно существование безнейтринного двойного бета-распада, который является превращением четно-четного ядра в более легкую изобару, содержащую еще два протона, с эмиссией лишь двух электронов, что приводит к нарушению сохранения лептонного числа на две единицы [21]:



Впервые об обнаружении процесса второго типа было заявлено в 2003 году в работе Heidelberg-Moscow на ядре германия, переходящего в селен  $^{76}\text{Ge} \Rightarrow ^{76}\text{Se}$  (период полураспада  $T_{1/2} \geq 1,9 \times 10^{25}$  лет) [3]. Однако до настоящего времени этот эксперимент еще не был воспроизведен.

Этот гипотетический переход энергетически разрешен для 35 ядер, приведенных в таблице 1.2.1 [23]. Обнаружение  $0\nu 2\beta$ -распада оказало бы сильное влияние на наше понимание окружающей природы, доказывая, что нейтрино являются майорановскими фермионами, то есть своими собственными античастицами, фиксируя абсолютную шкалу массы нейтрино, и предлагая ключ создания материи в первичной вселенной [21, 23]. Следует отметить, что этот процесс является гораздо большим, чем эксперимент по нейтринной физике, поскольку  $0\nu 2\beta$ -распад является мощным,

инклюзивным тестом нарушения лептонного числа. Несохранение полного числа лептонов так же важно, как нарушение барионного числа, и включено во многие теории, выходящие за рамки Стандартной Модели физики частиц.

Табл. 1.2.1. Изотопы элементов, на ядрах которых происходит двойной бета-распад [23]

Распад	Q (кэВ)	Изотопное содержание, %
$^{46}\text{Ca} \rightarrow ^{46}\text{Ti}$	$987 \pm 4$	0.004
$^{48}\text{Ca} \rightarrow ^{48}\text{Ti}$	$4271 \pm 4$	0.187
$^{70}\text{Zn} \rightarrow ^{70}\text{Ge}$	$1001 \pm 3$	0.6
$^{76}\text{Ge} \rightarrow ^{76}\text{Se}$	$2040 \pm 0.9$	7.8
$^{80}\text{Se} \rightarrow ^{80}\text{Kr}$	$130 \pm 9$	50
$^{82}\text{Se} \rightarrow ^{82}\text{Kr}$	$2995 \pm 6$	9
$^{86}\text{Kr} \rightarrow ^{86}\text{Sr}$	$1259 \pm 5$	17.3
$^{94}\text{Zr} \rightarrow ^{94}\text{Mo}$	$1145 \pm 2.5$	17.4
$^{96}\text{Zr} \rightarrow ^{96}\text{Mo}$	$3350 \pm 3$	2.8
$^{98}\text{Mo} \rightarrow ^{98}\text{Ru}$	$112 \pm 7$	24.1
$^{100}\text{Mo} \rightarrow ^{100}\text{Ru}$	$3034 \pm 6$	9.6
$^{104}\text{Ru} \rightarrow ^{104}\text{Pd}$	$1299 \pm 2$	18.6
$^{110}\text{Pd} \rightarrow ^{110}\text{Cd}$	$2013 \pm 19$	11.7
$^{114}\text{Cd} \rightarrow ^{114}\text{Sn}$	$534 \pm 4$	28.7
$^{116}\text{Cd} \rightarrow ^{116}\text{Sn}$	$2802 \pm 4$	7.5
$^{122}\text{Sn} \rightarrow ^{122}\text{Te}$	$364 \pm 4$	4.6
$^{124}\text{Sn} \rightarrow ^{124}\text{Te}$	$2288 \pm 1.6$	5.8
$^{128}\text{Te} \rightarrow ^{128}\text{Xe}$	$868 \pm 4$	31.7
$^{130}\text{Te} \rightarrow ^{130}\text{Xe}$	$2528 \pm 1$	33.9
$^{134}\text{Xe} \rightarrow ^{134}\text{Ba}$	$847 \pm 10$	10.4
$^{136}\text{Xe} \rightarrow ^{136}\text{Ba}$	$2479 \pm 8$	8.9
$^{142}\text{Ce} \rightarrow ^{142}\text{Nd}$	$1418 \pm 2.5$	11.1
$^{146}\text{Nd} \rightarrow ^{146}\text{Sm}$	$56 \pm 5$	17.2
$^{148}\text{Nd} \rightarrow ^{148}\text{Sm}$	$1928 \pm 1.9$	5.8
$^{150}\text{Nd} \rightarrow ^{150}\text{Sm}$	$3367 \pm 2.2$	5.6
$^{154}\text{Sm} \rightarrow ^{154}\text{Gd}$	$1252 \pm 1.4$	22.1
$^{160}\text{Gd} \rightarrow ^{160}\text{Dy}$	$1729 \pm 1.4$	21.9
$^{170}\text{Eu} \rightarrow ^{170}\text{Yb}$	$654 \pm 1.6$	14.9
$^{176}\text{Yb} \rightarrow ^{176}\text{Hf}$	$1079 \pm 2.7$	12.7
$^{186}\text{W} \rightarrow ^{186}\text{Os}$	$490 \pm 2.2$	26.6
$^{192}\text{Os} \rightarrow ^{192}\text{Pt}$	$417 \pm 4$	41
$^{198}\text{Pt} \rightarrow ^{198}\text{Hg}$	$1048 \pm 4$	7.2
$^{204}\text{Hg} \rightarrow ^{204}\text{Pb}$	$416 \pm 1.1$	6.8
$^{232}\text{Th} \rightarrow ^{232}\text{U}$	$860 \pm 6$	100
$^{238}\text{U} \rightarrow ^{238}\text{Pu}$	$1146 \pm 1.7$	99.27

### 1.3. Проекты по поиску безнейтринного двойного бета-распада

Существует ряд предложенных экспериментов следующего поколения по поиску  $0\nu 2\beta$ -распада, основанных на усовершенствованиях наиболее перспективных современных технологий [22,29-32]. Цель исследований состоит в том, чтобы улучшить на два порядка текущие наилучшие пределы периода полураспада с помощью чувствительности к эффективной массе майорановских нейтрино (мера абсолютной шкалы масс нейтрино) на уровне 10–20 мэВ, покрывая условно называемую область перевернутой иерархии структуры массы нейтрино. Боллометрический подход является одним из самых мощных методов исследования  $0\nu 2\beta$ -распада. В частности, одно из самых строгих ограничений на эффективную массу майорановских нейтрино [22] было установлено по результатам проектов *Cuoricino* и *CUORE-0*, предшественников проекта Криогенной Подземной Обсерватории для Редких Событий (*CUORE*) [31], который изучает одного из кандидатов – изотоп  $^{130}\text{Te}$ , с помощью болометров на базе  $^{130}\text{TeO}_2$ . Проект *CUORE*, представляющий собой  $0\nu 2\beta$ -эксперимент с тоннажным масштабом, в данный момент работает на сбор данных в Национальной лаборатории *Gran-Sasso* (Италия), и будет собирать их в течение нескольких последующих лет. Большая группа заинтересованных сторон предложила боллометрический эксперимент следующего поколения, *CUORE Upgrade with Particle ID (CUPID)* [32-34], чтобы продолжить *CUORE* после завершения его первого этапа. В качестве кандидатов для выполнения программы *CUPID* по поиску  $0\nu 2\beta$ -распада рассматриваются ядра  $^{130}\text{Te}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{82}\text{Se}$  и  $^{116}\text{Cd}$ .

### 1.4. Сцинтилляторы

**Сцинтилляторы** — это вещества, обладающие способностью излучать фотоны при поглощении ионизирующего излучения (например, гамма-квантов, электронов, альфа-частиц). Как правило, излучаемое количество фотонов для данного типа излучения пропорционально поглощенной энергии, что позволяет получать энергетические спектры излучения [35].

Основное применение сцинтилляторы находят в сцинтилляционных детекторах ядерных излучений. В сцинтилляционном детекторе свет, излучаемый при сцинтилляции, собирается на фотоприёмнике (как правило, это фотокатод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ), реже используются фотодиоды и другие

фотоприёмники), затем преобразуется в импульс тока, усиливается и записывается регистрирующей системой.

### **Основные характеристики сцинтилляторов по ГОСТ 23077 78:**

- Световой выход (световыход) — это количество фотонов, излучаемых сцинтиллятором при поглощении 1 МэВ энергии. У широко распространенного сцинтиллятора  $PbWO_4$ , используемого в Большом адронном коллайдере, световыход равен 200 фотонов на 1 МэВ. Сцинтилляторы с высоким световыходом могут достигать величин 50—70 тыс. фотонов на 1 МэВ.
- Энергетическое разрешение сцинтиллятора – это точность регистрации и дифференциации конкретных событий друг от друга. Энергетическое разрешение описывается сигмой (квадратным корнем из дисперсии) и полной шириной линии на половине высоты пика (FWHM). Стандартно энергетическое разрешение материала указывают для энергии гамма-линии цезия-137, равной 661,7 кэВ. При расчете энергетического разрешения спектр высвечивания должен быть оптимально согласован со светочувствительностью используемого фотоприёмника, чтобы исключить световые потери.
- Время высвечивания - интервал времени, в течение которого интенсивность испускания фотонов компонента сцинтилляции после однократного возбуждения уменьшается в  $e$  раз.
- Время затухания – интервал времени, в течение которого интенсивность испускания фотонов сцинтилляции после однократного возбуждения уменьшается от 90 до 10 % ее максимального значения.
- Радиационная стойкость – это доза облучения, которую может выдержать сцинтиллятор без существенного ухудшения свойств.

Сцинтилляторы делятся на органические и неорганические, твердые (кристаллические и керамические), жидкие и газообразные. Чаще всего в качестве сцинтилляторов используются неорганические монокристаллы (табл. 1.4.1). Сцинтилляция кристаллов бывает двух типов – собственная, происходящая на узлах и вакансиях кристаллической решетки, и примесная, вызванная введением в кристаллическую решетку легирующей добавки-активатора. Так, сцинтилляционные свойства  $NaI(Tl)$  обусловлены введением в кристаллическую матрицу иодида натрия легирующей добавки таллия на уровне сотых долей процента (табл. 1.4.2).

Сцинтилляторы, излучающие фотоны без легирующих добавок, называются **собственными**. Например, широко применяемый органический сцинтиллятор антрацен (бесцветные кристаллы,  $t_{пл} = 218 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [36]. Следует отметить, что распространены эксперименты по введению легирующих добавок и в кристаллы, обладающие собственной люминесценцией, с целью увеличения световыхода сцинтиллятора.

Табл. 1.4.1. Собственные неорганические сцинтилляторы [36]

Формула	Механизм	Плотность, г/см <sub>3</sub>	Световой выход, Фотон/МэВ	Время затухания, нс	Пик эмиссии, нм
Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (BGO)	Bi <sup>3+</sup>	7,13	8000	300	485
CaWO <sub>4</sub>	(WO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	6,1	15000-25000	8,000	425
PbSO <sub>4</sub>	Pb <sup>2+</sup>	6,4	4900	425	335
PbWO <sub>4</sub>	(WO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	8,28	200	6	420

Табл. 1.4.2. Неорганические сцинтилляторы с легирующими добавками [36]

Формула	Время затухания, нс	Пик эмиссии, нм	Коэффициент эффективности (по отношению к антрацену)	Примечание
NaI(Tl)	250	410	2,0	гигроскопичен
CsI(Tl)	500	560	0,6	фосфоресценция
LiI(Sn)	1200	450	0,2	очень гигроскопичен
ZnS(Ag)	1000	450	2,0	порошок
CdS(Ag)	1000	760	2,0	небольшие монокристаллы

### 1.5. Люминесценция кристаллов молибдатов

В кристаллах молибдатов и вольфраматов наблюдается экситоноподобная люминесценция. Кристалл молибдатов представляет собой соединение MeMoO<sub>4</sub> (где Me - Cd, Ca, Sr, Pb). Для молибдатов, также как и для вольфраматов, характерны две перекрывающиеся широкие полосы свечения. Коротковолновая полоса возбуждается в

области фундаментального поглощения, тогда как длинноволновая - на краю области фундаментального поглощения. Их достаточно сложно разрешить, поэтому чаще всего наблюдаются широкие асимметричные полосы в области 400-440 нм для кристаллов со структурой типа шеелит ( $[\text{Ca},\text{Sr},\text{Pb}]\text{WO}_4$  и  $[\text{Cd},\text{Ca},\text{Sr},\text{Pb}]\text{MoO}_4$ ) и в области 500-520 нм для кристаллов со структурой вольфрамита ( $[\text{Mg},\text{Zn},\text{Cd}]\text{WO}_4$ ). Различия в характеристиках люминесценции для материалов шеелита-молибдата и шеелита-вольфрамата с одинаковым катионом практически не наблюдается. Установлено, что собственная люминесценция кристаллов со структурой шеелита, - это люминесценция регулярного  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ -комплекса. Большая ширина полос, отсутствие структуры, большой стоксов сдвиг свидетельствуют о сильном электронно-колебательном взаимодействии, а также о возможности проявления автолокализованного экситона в молибдатах. Возбуждение  $\text{CaMoO}_4$  наиболее эффективно в области 4-8 эВ, где может создаваться 74 взаимосвязанная электрон-дырочная пара (экситон). При этом валентные 2p-электроны иона кислорода переходят на пустой 4d-уровень молибдена с переносом заряда и с последующей рекомбинацией, что в результате приводит к характерному собственному излучению анионного комплекса [35].

На данный момент применяется большое количество сцинтилляторов, однако нет такого, в котором сочетались бы все желаемые качества: дешевизна, быстроедействие, высокая плотность, негигроскопичность, удобный спектр излучения и т. д. Практически приходится искать компромисс между этими требованиями [36].

## 1.6. Болометры

**Болометр** — это тепловой приёмник излучения, чаще всего оптического, изобретенный С.П. Лэнгли в 1878 году. Болометры чувствительны ко всему спектру излучения. Основное применение болометры нашли в астрономии для регистрации излучения с субмиллиметровой длиной волны: для этого диапазона болометр — самый чувствительный датчик. Источником теплового излучения может быть свет звёзд, прошедший через спектрометр и разложенный на спектральные линии, энергия в каждой из которых очень мала. Полупроводниковые болометры применяются, например, в системах ориентации для дистанционного измерения температуры объектов, в датчиках обнаружения облучения военных машин (напр., облучения лазерным лучом головок самонаведения) [35].

**Устройство болометра.** Принцип действия болометра основан на изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента вследствие нагревания под воздействием поглощаемого потока электромагнитной энергии.

Основной компонент болометра — очень тонкая пластинка (например, из платины или другого проводящего материала), зачёрнённая для лучшего поглощения излучения. Из-за своей малой толщины пластинка под действием излучения быстро нагревается и её сопротивление повышается. Для измерения малых отклонений сопротивления пластинки её включают в мостовую схему, которую балансируют при отсутствии засветки. Металлические болометры часто подсоединяют через трансформаторный вход, так как у них очень малое собственное сопротивление.

Первый полупроводниковый болометр был создан компанией Bell в годы Второй мировой войны. Отличался простотой, надёжностью и высокой чувствительностью. Был использован в ИК-спектроскопии и тепlopеленгации. Первые терморезистивные болометры успешно работали на искусственных спутниках Земли, но позже были вытеснены пироэлектрическими приёмниками.

В качестве материалов для металлических болометров используют платину, никель, золото, для полупроводниковых — сплавы окислов никеля, кобальта, марганца.

Полупроводниковый болометр состоит из двух плёночных (толщиной до 10 мкм) термисторов. Один из термисторов, непосредственно подвергающийся облучению, является активным. Второй — компенсационный. Он экранирован от внешнего излучения и предназначен для компенсации изменений температуры окружающей среды. Оба термистора помещаются в общий герметичный корпус.

Чувствительность болометра улучшается с понижением температуры чувствительного элемента. В астрономии обычно используются болометры, охлаждаемые до температуры жидкого гелия.

Основные параметры болометров:

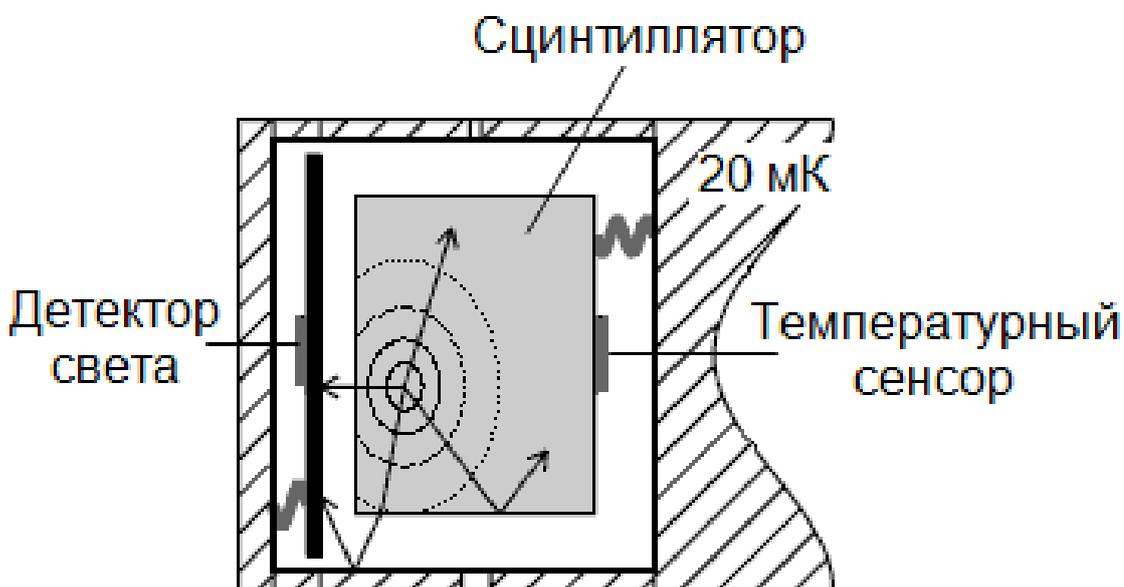
- сопротивление активного термистора при номинальной температуре;
- рабочее напряжение;
- чувствительность при определённой частоте модуляции светового потока;
- порог чувствительности;

- постоянная времени;
- уровень собственных шумов — у металлических преобладает тепловой шум, у полупроводниковых — токовый.

### Сцинтилляционные болометры

Для поиска редких событий с малым энерговыделением используются сцинтилляционные болометры. Их работа основана на одновременном измерении вспышек света и тепловых импульсов, возникающих в сцинтилляторе под действием ионизирующих частиц.

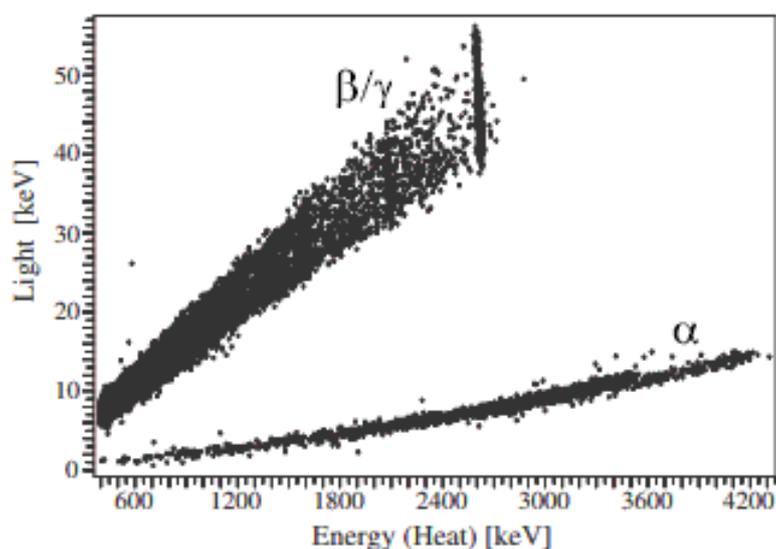
Сцинтилляционный болометр состоит из сцинтиллятора, температурного сенсора и детектора света (рис. 1.6.1). Они работают при температуре несколько десятков мК. Энергия, которая теряется ионизирующей частицей, конвертируется в сцинтилляционную вспышку и тепло. Сцинтилляция регистрируется детектором света. Увеличение температуры, которое в изолированном, находящемся при низкой температуре кристалле, в основном определяется колебаниями решетки, детектируется температурным сенсором [37].



**Рис. 1.6.1.** Схема сцинтилляционного болометра [37]

Доля выделяющейся энергии, которая идет на сцинтилляцию, зависит от типа частиц. Так, она заметно отличается для  $\beta/\gamma$  и  $\alpha$ , нейтронов, осколков [38]. На рис. 1.6.2 показано двумерное распределение энергии тепловых импульсов и энергии сцинтилляции. Области  $\beta/\gamma$  и  $\alpha$  хорошо разделены, что позволяет эффективно

избавляться от фона [39]. Другим преимуществом этого метода является широкий выбор сцинтилляторов ( $\text{PbWO}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$  и др.) [40]. В кристалле можно обеспечить высокую концентрацию исследуемого нуклида. Таким образом детектор одновременно становится и источником, что весьма полезно, например, при регистрации редких событий. Кристаллические сцинтилляционные болометры также используются при поиске безнейтринного двойного бета-распада, измерении массы нейтрино, детектировании низкоэнергетических солнечных нейтрино, поиске слабо взаимодействующих массивных частиц темной материи (WIMP) [41].



**Рис. 1.6.2.** Пример двумерного распределения сигналов от тепловых и сцинтилляционных детекторов в сцинтилляционном болометре [39]

### 1.7. Кристаллические сцинтилляторы

Кристаллические сцинтилляторы являются перспективными материалами для детекторов ионизирующего излучения. Они могут использоваться как для практических целей (например, системы контроля, визуализации, геофизический каротаж, позитронно-эмиссионная томография), так и для фундаментальных исследований.

Один из самых распространённых сцинтилляционных материалов - германат висмута ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , BGO), применяется в ядерной физике, физике высоких энергий, компьютерной томографии, геологическом каротаже. Этот материал выгодно отличается от распространенных сцинтилляторов радиационной стойкостью, отличной временной стабильностью и абсолютной негигроскопичностью [42]. Перспективным

сцинтиллятором, обладающим высоким временным разрешением, является также галлат висмута  $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ , однако его использование в настоящее время ограничено сложностью получения крупных монокристаллов.

Несмотря на большое количество различных соединений, уже применяемых в качестве сцинтилляторов, существует интерес к новым сцинтилляционным материалам. В частности, в экспериментах следующего поколения по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада требуются кристаллические сцинтилляторы, содержащие определенные элементы, для которых теоретически предположен данный вид распада. Поиск  $0\nu 2\beta$ -распада атомных ядер рассматривается, как уникальный способ изучения природы нейтрино и слабых взаимодействий, апробации физики за пределами Стандартной модели частиц [42-49].

Одним из перспективных ядер является изотоп  $^{100}\text{Mo}$ . Идеальный кристаллический сцинтилляционный криогенный болометр должен удовлетворять нескольким требованиям: максимально возможная концентрация молибдена (как в масс.%, так и в расчете на объем кристалла), высокое энергетическое разрешение, дискриминация частиц, эффективность, как можно более низкое объемное и поверхностное радиоактивное загрязнение (прежде всего тория и радия), активность космогенных радионуклидов и нейтрон-гамма-сечение. Технология массового производства сцинтилляционных элементов должна обеспечивать максимальный выход готовых к использованию сцинтилляционных элементов, утилизацию изотопно-обогащенного сырья и его минимальные потери в процессе роста и обработки кристаллов [50].

Низкотемпературные сцинтилляционные болометры, основанные на кристаллических сцинтилляторах, содержащих молибден, являются перспективными детекторами для поиска  $0\nu 2\beta$ -распада благодаря высокой эффективности детектирования и энергетическому разрешению (на уровне  $\pm 0,1\%$ ), эффективному распознаванию частиц для подавления фона [30, 47, 48]. Интенсивные научно-исследовательские работы по разработке молибден-содержащих сцинтилляторов обусловлены сильным интересом к изотопу  $^{100}\text{Mo}$ , который является одним из наиболее перспективных из-за высокой энергии распада ( $Q_2 = 3034.40 (17) \text{ кэВ}$  [3]), в то время, как фон окружающей среды в основном заканчивается при 2615 кэВ, а так же возможности массового изотопного обогащения (природное содержание  $^{100}\text{Mo} =$

9,744(65)% [51]) и многообещающих теоретических оценок вероятности распада [52]. Период полураспада  $^{100}_{42}\text{Mo}$  составляет  $T_{1/2}=(7,6\pm 0,4)*10^{18}$  лет, теоретический период полураспада  $0\nu 2\beta$ -распада более  $10^{23}$  лет.

Исследовательская группа CUPID рассматривает  $^{100}\text{Mo}$ , как один из изотопов для проведения крупномасштабного эксперимента по криогенному двойному бета-распаду с чувствительностью на уровне перевернутой иерархии структуры масс нейтрино [32, 33]. В экспериментах к каждому  $^{100}\text{Mo}$ -содержащему кристаллу обращен вспомогательный болометр, состоящий из тонкой пластины Ge, для обнаружения сцинтилляционного света. В области энергий выше  $\sim 2,6$  МэВ преобладают события, вызванные радиоактивным загрязнением поверхностей, особенно  $\alpha$ -частиц (эксперименты Cuoricino [49] и CUORE-0 [Ошибка! Источник ссылки не найден.]). Сцинтилляционный ветовой выход от альфа-взаимодействий обычно гасится в сравнении с  $\gamma(\beta)$ -взаимодействиями той же энергии [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. В сочетании тем фактом, что термический отклик  $\alpha$ - и  $\gamma(\beta)$ - взаимодействий почти эквивалентен, это позволяет двухканальным сцинтилляционным показаниям болометра выполнять эффективную активную фоновую отстройку от события [47, 49, 50].

В настоящее время несколько молибдатов рассматриваются, как возможный материал для низкотемпературных сцинтилляционных болометров для экспериментов с высокой чувствительностью. В международном проекте AMoRE используются кристаллические сцинтилляторы из молибдата кальция ( $\text{CaMoO}_4$ ) [55, 56]. Однако, несмотря на то, что  $\text{CaMoO}_4$  является наиболее эффективным среди молибдатных сцинтилляторов, соединение содержит радиоактивный изотоп  $^{48}\text{Ca}$ , обладающий собственным радиационным фоном в интересующей области эксперимента, что вынуждает использовать для кристаллов кальций, обедненный по изотопу  $^{48}\text{Ca}$ . Из-за этого коллаборация AMoRE рассматривает альтернативные кристаллы молибдатов для заключительной стадии эксперимента.

Коллаборация LUMINEU разработала высокопроизводительные криогенные сцинтилляционные болометры на базе  $\text{ZnMoO}_4$  большого объема [11], включая детекторы, обогащенные  $^{100}\text{Mo}$  [12]. Преимуществом  $\text{ZnMoO}_4$  является отсутствие тяжелых и радиоактивных элементов, высокая концентрация молибдена (43 масс.%) и очень низкий уровень радиоактивного загрязнения [57]. Однако существуют некоторые

проблемы с ростом кристаллов из-за инконгруэнтного плавления соединения  $ZnMoO_4$  [58].

Молибдаты лития и натрия рассматриваются как альтернатива молибдату цинка на роль криогенного болометра для поиска безнейтринного двойного бета-распада. Молибдат лития ( $Li_2MoO_4$ ) характеризуется еще более высокой концентрацией молибдена (55 масс.%), более низким вкладом космогенных радионуклидов и сравнительно легким процессом роста кристаллов. Группой под руководством к.т.н. О.П. Бариновой в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» был выращен кристалл  $Li_2MoO_4$  традиционным методом Чохральского [59]. Размер выращенных кристаллов  $Li_2MoO_4$  составлял до 100 мм в длину и 25 мм в диаметре, однако они содержали визуальные дефекты. Кристаллические образцы  $Li_2MoO_4$  небольшого размера продемонстрировали отличные люминесцентные характеристики при криогенных температурах [60]. В спектрах излучения кристаллов были обнаружены три полосы люминесценции с максимумами 1.98, 2.08 и 2.25 эВ [61]. Кроме того, детекторы на основе  $Li_2MoO_4$  могут использоваться для подсчета нейтронов в условиях низкого фона [61] и поиска солнечных аксионов [62]. В 2017 году были представлены результаты по росту кристаллов  $Li_2MoO_4$  из водного раствора, активированного низкочастотными колебаниями [63].

Модификация метода Чохральского, с низким температурным градиентом (LTG Cz), разработанная в ИНХ СО РАН, была успешно использована для выращивания сцинтилляционных кристаллов [64, 65]. Метод позволяет выращивать кристаллы превосходного оптического качества благодаря чрезвычайно низким температурным градиентам в расплаве, составляющим 0.5-1.0 град/см по сравнению с традиционным методом Чохральского с градиентом температуры до 100 град/см. Метод LTG Cz был успешно использован для выращивания высококачественных кристаллов  $Bi_4Ge_3O_{12}$  (BGO) массой до 75 кг [17], кристаллов  $CdWO_4$  и  $ZnWO_4$  с рекордным оптическим переходом и массой до 10 кг и 8 кг, соответственно [66]. Применение LTG Cz позволило получить уникальные изотопно-обогащенные кристаллы  $^{106}CdWO_4$  [67],  $^{116}CdWO_4$  [68] и  $Zn^{100}MoO_4$  [12].

## 1.8. Молибдат цинка $ZnMoO_4$

**Кристаллическая структура.** Молибдат цинка принадлежит к структурному типу  $\alpha$ - $ZnMoO_4$  триклинной сингонии, пространственная группа  $P1$ , параметры ячейки  $a = 9.625 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.965 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.373 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 103^\circ 280$ ,  $\beta = 96^\circ 300$ ,  $\gamma = 106^\circ 720$ ,  $Z = 6$  [69, 70]. Атомы молибдена окружены искаженными тетраэдрами атомов кислорода, образуя изолированные комплексы  $[MoO_4]^{2-}$ . В структуре  $ZnMoO_4$  представлены три различных типа искаженных комплекса  $[MoO_4]^{2-}$ . Атомы цинка находятся в октаэдрическом (Zn1 и Zn2) и пентаэдрическом (Zn3) кислородном окружении (рис. 1.8.1) [71]. Электронная структура идеального кристалла молибдата цинка  $ZnMoO_4$  была рассчитана с помощью пакета WIEN2k [72], в котором метод полнопотенциальных линейно-дополненных плоских волн (FLAPW) реализован в рамках теории функционала плотности (DFT).

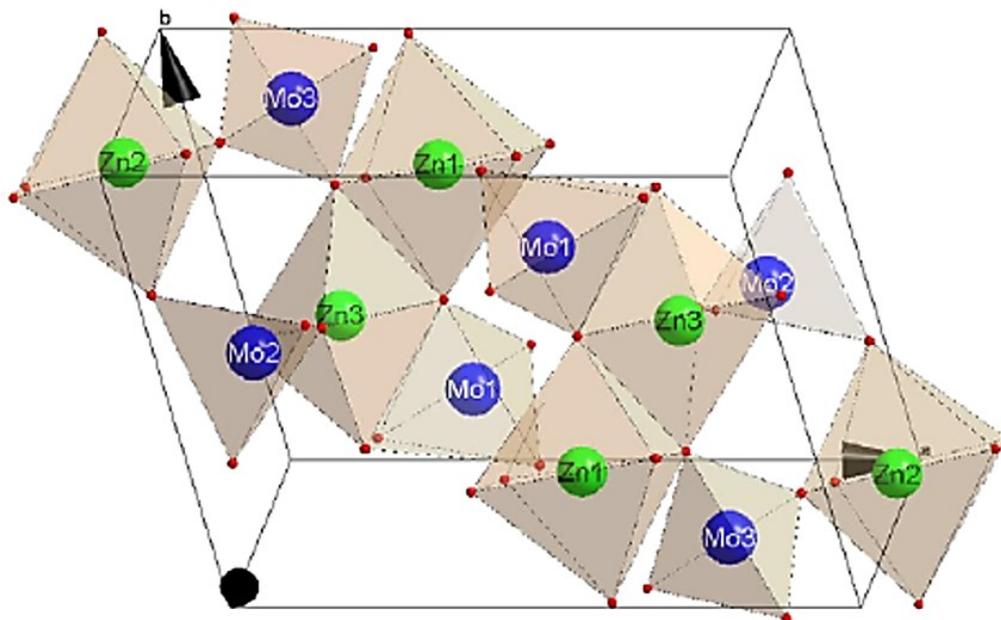


Рис. 1.8.1. Элементарная ячейка кристаллической структуры  $\alpha$ - $ZnMoO_4$  [71], рассчитанная с помощью пакета WIEN2k [72]

**Выращивание кристаллов  $ZnMoO_4$  в ИНХ СО РАН.** Важные вехи проекта LUMINEU были достигнуты при разработке и исследованиях сцинтилляторов на основе молибдата цинка. Температура плавления  $ZnMoO_4$  равна  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , тип плавления инконгруэнтный, плотность  $4.32 \text{ г/см}^3$  [73]. В ходе работы были:

- разработана процедура глубокой очистки молибдена [11];
- низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz) выращены крупные ( $\sim 1 \text{ кг}$ ) кристаллы  $ZnMoO_4$  [57];

- выращены малые (0.17 кг) изотопно-обогащенные кристаллы  $Zn^{100}MoO_4$  [12];
- благодаря успешному выращиванию крупного изотопно-обогащенного кристалла  $Zn^{100}MoO_4$  (вес  $\sim 1,4$  кг, содержание  $^{100}Mo > 95\%$ ) (рис. 1.8.2) была достигнута цель, поставленная первым этапом проекта LUMINEU по разработке криогенного болометра на основе молибдена [74].

Разработанная методика кристаллизации  $Zn^{100}MoO_4$  обеспечила рост кристаллов достаточного оптического качества массой до 1 кг, что особенно важно для выращивания изотопно-обогащенных кристаллов, масса полученного кристалла составляла более 80% от массы первоначальной загрузки порошка в тигле, безвозвратные потери обогащенного материала не превысили 4%. Однако при изготовлении болометрических элементов выяснилось, что молибдат цинка имеет существенный недостаток: из-за инконгруэнтного типа плавления кристаллы склонны к растрескиванию, что затрудняет эксплуатацию болометрических элементов.



**Рис. 1.8.2.** Изотопно-обогащенный кристалл  $Zn^{100}MoO_4$  массой 1.4 кг, выращенный методом LTG Cz (ИНХ СО РАН) [74]

## 1.9. Молибдат лития $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

**Кристаллическая структура.** Молибдат лития  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  принадлежит к структурному типу минерала *фенакита*  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , относится к тригональной сингонии, пространственная группа  $P3_2$ ,  $a = 14.362(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.604(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 1715.6 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 18$  [75]. К семейству фенакита также относятся минерал *виллемит*  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , соединения  $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и ряд других. Кристаллическая структура  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  сложена двумя типами тетраэдров,  $[\text{LiO}_4]$  и  $[\text{MoO}_4]$ , объединенных в трехмерный каркас. Атомы молибдена образуют тетраэдры со средними длинами связей  $\text{Mo}-\text{O}$  1.786–1.779  $\text{ \AA}$ . Атомы лития находятся в более крупных тетраэдрах, средние длины связей  $\text{Li}-\text{O}$  составляют 1.96–2.00  $\text{ \AA}$ . Два литиевых тетраэдра и один тетраэдр молибдена имеют общие вершины и формируют цепочки, вытянутые вдоль оси  $c$ . Такое расположение определяет параметр  $c \approx 9 \text{ \AA}$ , типичный для большинства природных и синтетических представителей семейства фенакита. Цепочки связаны друг с другом в триады таким образом, что два литиевых тетраэдра и один тетраэдр молибдена имеют общий атом кислорода (рис. 1.9.1a). Ажурные сетки, перпендикулярные оси  $c$ , сложены четырехугольными и шестиугольными петлями (рис. 1.9.1б).

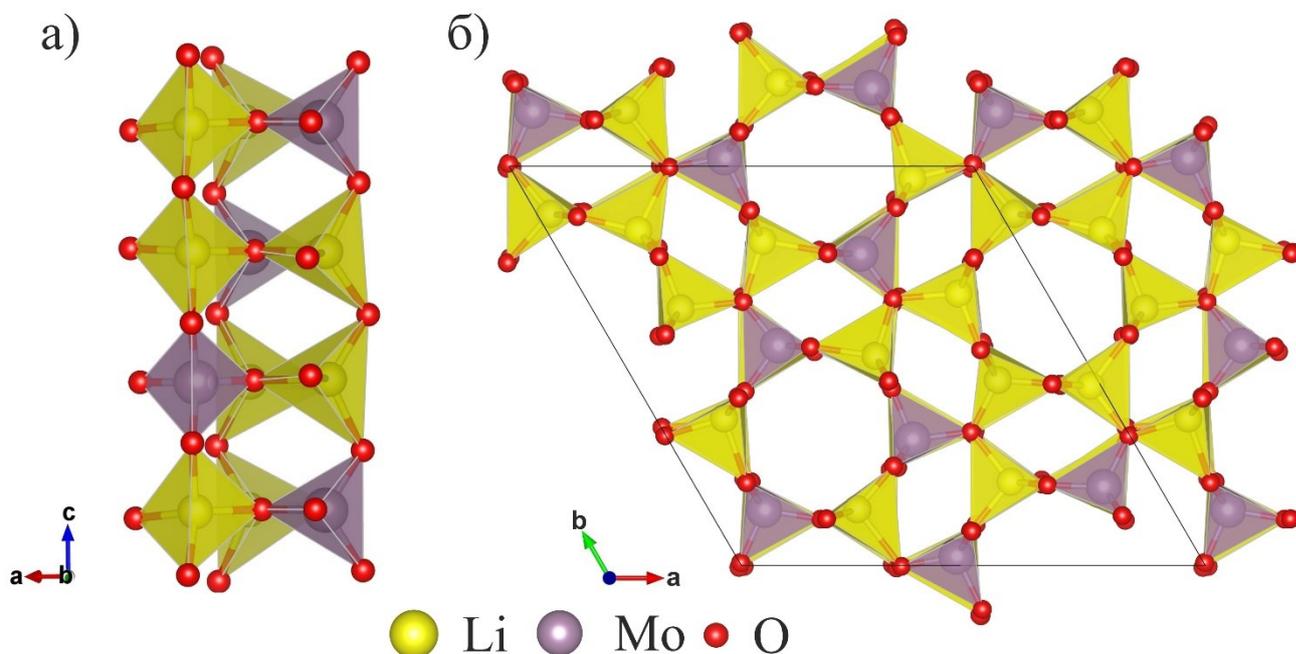


Рис. 1.9.1. а) Тройные цепочки в структуре  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; б) проекция структуры на плоскость (001). Структура построена с использованием программного пакета VESTA [76] по данным работы [75].

**Основные свойства  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$**  приведены в Табл. 1.9.1 [77]. Молибдат лития обладает следующими преимуществами для выращивания из расплава: имеет относительно низкую температуру плавления ( $T_{\text{плавл}} = 701 \pm 2$  °C) по сравнению с молибдатами двухвалентных металлов; конгруэнтный тип плавления, в отличие от  $\text{ZnMoO}_4$ , другого основного кандидата для экспериментов по поиску  $0\nu 2\beta$ -распада. Из недостатков  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  стоит указать относительно низкое энергетическое разрешение и слабую гигроскопичность материала, которая осложняет его обработку и долгосрочную эксплуатацию, а также может способствовать привнесу радиоактивных загрязнений.

Табл. 1.9.1. Свойства  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  [77].

Свойства	Значение:
Параметры ячейки:	
$a$ , Å	14,321
$c$ , Å	9,472
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	3.027
T плавления (°C)	701±2
Гигроскопичность	слабая
Показатель преломления	1.44
Максимум длины волны излучения (нм)	540 при 85 К
	590 при 8 К

**Люминесцентные свойства.** В работе группы к.т.н. О.П. Бариновой для образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  была зарегистрирована низкотемпературная люминесценция при 10 К [59]. Для монокристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  наблюдалась полоса люминесценции с максимумом 580 нм при возбуждении в области фундаментального поглощения ( $E_{\text{возб}} = 15,5$  эВ). Было сделано предположение, что в  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  люминесценция вызвана излучательными переходами в  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  комплексах. На основании совокупности исследованных люминесцентных свойств и отсутствии радиоактивных изотопов для легкого катиона можно сделать

вывод о перспективности молибдата лития для применения в качестве элементов криогенных сцинтилляционных болометров.

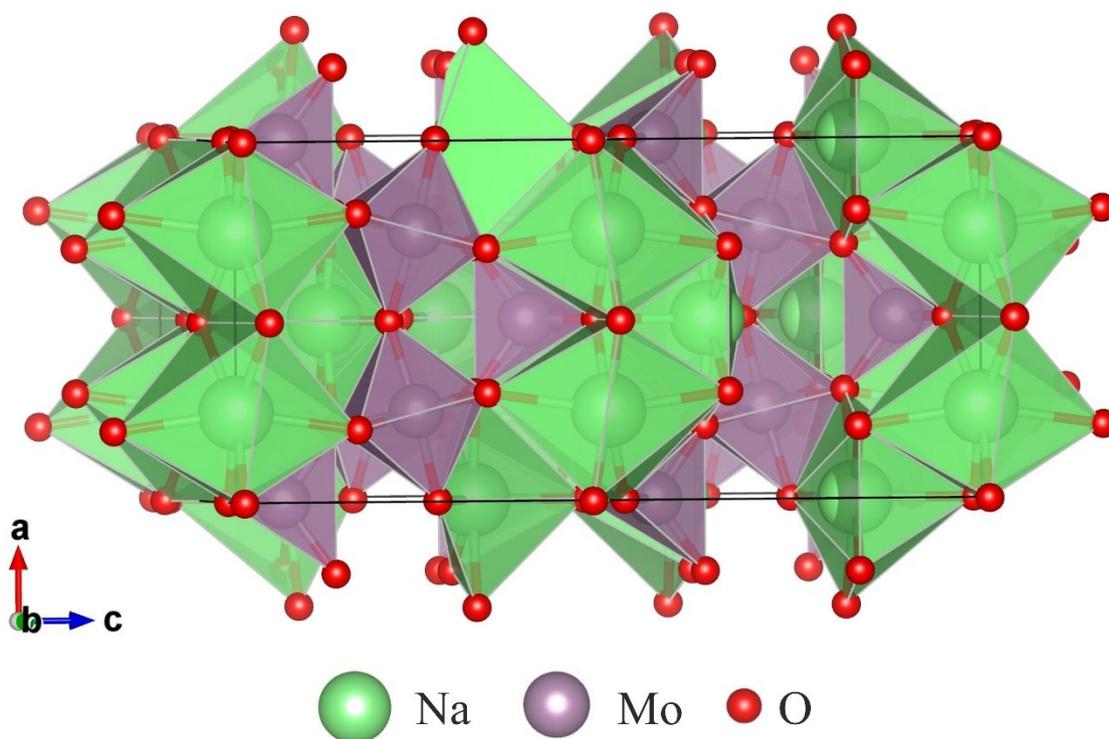
Первые результаты по выращиванию и изучению свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  были опубликованы к.т.н. О.П. Бариновой с соавторами [13], работы проводились в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева. В работе было определено, что молибдат лития относится к центральной группе тригональной сингонии, определены параметры элементарной ячейки кристалла. В работе [78] к.х.н. С.В. Кирсановой для установления морфологических особенностей огранения и корреляции формы кристалла с симметрией его кристаллической решетки были выращены методом испарения из водных растворов кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  малого размера. При кристаллизации из растворов преобладающей являлась комбинированная форма огранения, состоящая из граней гексагональной призмы и ромбоэдра, характерной для центрального вида симметрии тригональной сингонии. Индексы Миллера для простой формы гексагональной призмы приведены, как  $\{110\}$  или  $\{220\}$ , для простой формы ромбоэдра -  $\{101\}$  или  $\{502\}$ . При сопоставлении форм выращенных из водных растворов кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с природными кристаллами фенакита  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  установлена близость их гранных форм.

В работе [15] О. П. Бариновой с соавторами исследованы оптические свойства и низкотемпературная люминесценция  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . В работе впервые приведен спектр люминесценции  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при низких температурах и показана принципиальная возможность использования  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в качестве криогенного болометра. Были получены кристаллы размером до  $25 \times 100 \text{ мм}^3$ , содержащие видимые дефекты, что не позволило провести более детальное исследование свойств. Однако для получения кристаллов применялся традиционный метод Чохральского, высокие градиенты температур которого приводят к образованию дефектов в кристаллах, что снижает оптические показатели, полученные кристаллы не соответствовали требованиям, предъявляемым проектами по поиску нейтрино к криогенным сцинтилляционным болометрам как по качеству, так и по размерам. По этим причинам в ИНХ СО РАН было решено предпринять попытку получить кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с помощью низкоградиентного метода Чохральского (LTG Cz), позволяющего получать уникальные по своим свойствам оксидные кристаллы [17, 64, 66].

### 1.10. Димолибдат натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Хотя сцинтилляционные кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  соответствуют требованиям проекта CUPID-Mo, проект AMoRE выставляет более жесткие требования к болометрическим элементам, что побудило заняться поиском новых потенциальных соединений.

**Кристаллическая структура.**  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  принадлежит к орторомбической сингонии, пространственная группа  $Cmca$  (параметры ячейки  $a = 7.164(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.837(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.713(2) \text{ \AA}$ ) [9], и изоструктурен минеральной группе чилдренит-эосфорита  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ . В структуре  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  атомы молибдена находятся в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении, средние длины связей O–O в октаэдрах составляют  $2.72 \text{ \AA}$ , в тетраэдрах  $2.87 \text{ \AA}$ . Тетраэдры и октаэдры молибдена слагают цепочки, вытянутые вдоль оси  $a$  (рис. 1.10.1). Атомы натрия, занимающие две неэквивалентные кристаллографические позиции, находятся в октаэдрическом окружении.  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  проявляет заметную анизотропию свойств вдоль основных оптических осей. В литературе указано наличие двух плоскостей спайности  $(010)$  и  $(001)$  [79].



**Рис. 1.10.1.** Структура димолибдата натрия  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Структура построена с использованием программного пакета VESTA [76] по данным работы [9].

**Основные свойства**  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  приведены в Табл. 1.10.1 [80]. Димолибдат натрия обладает схожими с  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  преимуществами для выращивания из расплава, и лишен его основного недостатка: температура плавления  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $T_{\text{плавл}} = 632 \pm 2$  °C) на 70 градусов ниже температуры плавления  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , зарегистрирована люминесценция при комнатной температуре, отсутствует гигроскопичность, затрудняющая обработку кристаллов и долгосрочную эксплуатацию болометрических элементов [81].  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  обладает большей плотностью по сравнению с  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (3.76 г/см<sup>3</sup> и 3.02 г/см<sup>3</sup>, соответственно) и бóльшим содержанием молибдена на единицу объема. Однако выращивание кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  осложнено наличием как минимум двух плоскостей спайности (010) и (001) и склонности кристаллов к растрескиванию. Соответственно, выращивание кристаллов в условиях высоких градиентов затруднено. Первые работы по выращиванию  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  из расплава в условиях высоких градиентов были опубликованы PhD I.R. Pandey с соавторами в 2017 году [14]. Ожидается, что низкие градиенты температуры и отсутствие термических напряжений позволят преодолеть эту сложность и получить крупные кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  высокого качества.

Табл. 1.10.1. Сравнение основных свойств  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  [77, 80]

Свойства	$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$
$a$ , Å	7.164(6)	14,321
$b$ , Å	11.837(4)	-
$c$ , Å	14.713(2)	9,472
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	3.71	3.027
T плавления (°C)	632±2	701±2
Гигроскопичность	нет	слабая
Максимум длины волны излучения (нм)	630 при 77 К	540 при 85 К
	660 при 4.2 К	590 при 8 К

**Люминесцентные свойства.** Димолибдат натрия  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  представляет собой интересный функциональный материал, перспективный как для практического применения, так и для фундаментальных исследований.  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  рассматривается как потенциальный высокопроизводительный анодный материал для ионно-натриевых батарей [82], в качестве катализаторов [80]. Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  не содержат собственных радиоактивных элементов и обладают значительным выходом

люминесценции и сцинтилляционного света при низких температурах; его можно использовать в качестве криогенного болометрического сцинтиллятора для поиска как  $0\nu 2\beta$ -распада  $^{100}\text{Mo}$ , так и темной материи при криогенных температурах [83]. Это объясняет повышенный интерес к этому соединению. На порошковых образцах исследованы оптические и люминесцентные свойства  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [84, 85], а также высокотемпературные термодинамические свойства [86, 87]. При низких температурах известны данные о теплоемкости в диапазоне 53–296 К, измеренные адиабатическим методом [88]. Данные по теплоемкости ниже 53 К, а также фонной плотности состояний  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , отсутствуют, что обуславливает необходимость изучения этих свойств.

Группой под руководством PhD I.R. Pandey в Institute for Basic Science (IBS, Ю. Корея) были выращены кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  традиционным методом Чохральского [14] в условиях высоких градиентов температуры. Внутри камеры создавалась инертная атмосфера путем ее вакуумирования и последующего наполнения газообразным аргоном. Размер кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  составил до  $100 \times 40 \text{ мм}^3$ . Однако кристаллы не обладали оптической однородностью и механической прочностью, из-за чего изготовление тестовых образцов крупного размера для исследования болометрических свойств оказалось невозможным. Для исследования оптических свойств был вырезан кристаллический образец  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  размером только  $10 \times 10 \times 8 \text{ мм}^3$ . На образце была зарегистрирована рентгенолюминесценция при комнатной температуре и показано усиление эмиссии при понижении температуры [16].

### 1.11. Прекурсоры для выращивания кристаллов

Чистота исходных материалов является одним из основных факторов при выращивании кристаллов, определяющих качество кристаллических материалов с заданными функциональными характеристиками, в особенности если речь идет о кристаллах, используемых для регистрации редких событий. Для сцинтилляционных кристаллов состав примесей существенно влияет на оптические характеристики, радиационную устойчивость, время высвечивания и напрямую определяет собственный радиационный фон кристаллов. На примере выращивания кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  было показано влияние метода выращивания и чистоты исходного оксида висмута на оптические, сцинтилляционные свойства и радиационную устойчивость кристаллов

[89]. Задача получения кристаллов для регистрации редких событий выдвигает еще более высокие требования. С одной стороны нужно получить кристалл с наивысшими сцинтилляционными характеристиками, с другой стороны - собственный радиоактивный фон, особенно по ряду примесей, таких, как уран, торий и калий, должен быть исключительно низким. Помимо этого, ввиду высокой стоимости изотопно-обогащенных материалов, необходимо обеспечить максимальное использование исходных материалов при выращивании и рекуперацию остатков и шламов после выращивания и обработки кристаллов с минимальными потерями.

В Лаборатории Роста Кристаллов ИХ СО РАН много лет занимаются подготовкой прекурсоров для выращивания кристаллов. Разработаны подходы и методики очистки и получения высокочистых висмута, оксида висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и на их основе организовано малотоннажное производство исходных веществ для выращивания кристаллов  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  с предельно высокими сцинтилляционными характеристиками [90]. Радиационно-устойчивые кристаллы  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  были получены при комплексном подходе к синтезу и очистке оксида висмута. Стадии очистки включали: пирометаллургическую обработку висмута с удалением свинца и железа, вакуумную дистилляцию  $\text{Bi}$ , прямое окисление [91, 92]. В случае необходимости получения низкофоновых кристаллов добавляется стадия удаления полония, дополнительной обработкой висмута металлическим натрием [93]. Такой специально подготовленный исходный материал обеспечивал наилучшие результаты по качеству для выращенных кристаллов.

Кристаллы  $\text{ZnWO}_4$  и  $\text{CdWO}_4$  выращиваются и используются в качестве сцинтилляционных детекторов достаточно давно, но оставались нерешенные вопросы с учетом возрастающих требований к их качеству. Основные причины не достаточно высокого качества кристаллов: несовершенство методов выращивания, обработки кристаллов и недостаточно высокая степень чистоты исходных материалов для выращивания. Одной из сложнейших проблем является радиационная чистота получаемых изделий, когда речь идет о регистрации редких событий. К готовым изделиям, в этом случае, предъявляются строгие требования: низкое содержание примесей переходных металлов, которые могут влиять на оптические и сцинтилляционные параметры и низкий радиационный фон (коэффициент поглощения менее  $30 \text{ см}^{-1}$  при эмиссионном максимуме 600 нм и радиационное загрязнение  $^{226}\text{Ra}$ ,

$^{40}\text{K}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{237}\text{U}$  и  $^{228}\text{Th}$  менее 0.1 мБк/кг). Ранее выращенные кристаллы  $\text{ZnWO}_4$  и  $\text{CdWO}_4$  [18], в том числе и изотопно-обогащенные, из подвергнутого дополнительной очистке порошка  $\text{WO}_3$  показали результаты, близкие к указанным выше пределам по радиоактивному фону. Дальнейшее развитие работ по регистрации редких событий предполагает еще большее ужесточение требований по радиоактивному фону. Стоит задача снизить радиационный фон по указанным выше примесям еще на 1-2 порядка. Сравнение фоновых характеристик  $\text{ZnWO}_4$  и  $\text{ZnMoO}_4$  [94], выращенных из одного и того же оксида цинка  $\text{ZnO}$ , свидетельствовало о наличии значительно большего количества радиоактивных примесей в  $\text{WO}_3$ , чем в  $\text{ZnO}$  и  $\text{MoO}_3$ .

Опыт работы с различными исходными веществами при выращивании кристаллов  $\text{CdWO}_4$  показывает стабильно отличие результатов по цвету и качеству кристаллов в зависимости от уровня чистоты прекурсоров, в первую очередь,  $\text{WO}_3$  [95]. Наиболее сильно на интенсивность окраски кристалла влияют поливалентные металлы. Некоторые примеси даже на уровне 1 ppm (Fe, Cr, Ni, Co, Mn и др.) значительно изменяют оптические характеристики кристаллов (рис. 1.11.1). Аналогичные результаты получаются при выращивании кристаллов  $\text{ZnWO}_4$ .



**Рис. 1.11.1.** Окраска кристаллов  $\text{CdWO}_4$  в зависимости от содержания примесей в исходной шихте (ИНХ СО РАН) [95]

### 1.12. Низкоградиентный метод Чохральского (LTG Cz)

В ИНХ СО РАН разработан уникальный низкоградиентный метод Чохральского, позволяющий выращивать рекордные по размеру и качеству оксидные кристаллы [64]. Методом LTG Cz были получены кристаллы, не имеющие мировых аналогов по оптическому и сцинтилляционному качеству, такие, как BGO и  $\text{CdWO}_4$  [1, 17]. Данный метод обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционным методом Чохральского. При выращивании кристаллов методом LTG Cz радиальные и аксиальные температурные градиенты уменьшаются до значений менее 1 град/см, вследствие чего термические напряжения в кристалле снижаются до уровня, при котором они не ухудшают качество кристаллов. Отсутствие локальных перегревов в расплаве подавляет процессы разложения и улетучивания компонентов расплава (преимущественно соединений молибдена) в процессе роста, что обеспечивает постоянный состав расплава на протяжении всего процесса роста. Отсутствие испарения подтверждается равенством массы загруженных прекурсоров суммарной массе выращенного кристалла и остатков расплава. Поскольку изотопное обогащение является крайне дорогостоящим процессом, метод LTG Cz при выращивании изотопно-обогащенных кристаллов имеет несравнимые преимущества по сравнению с высокоградиентными методами: значительно снижаются потери изотопно-обогащенных материалов, также метод дает максимальный коэффициент использования исходного вещества в кристалле (80-90% от массы исходного вещества по сравнению с 40% в традиционном методе Чохральского).

Метод LTG Cz был успешно применен для получения изотопно-обогащенных кадмием-116 кристаллов  $^{116}\text{CdWO}_4$ , для первых этапов экспериментов по поиску безнейтринного двойного бета-распада [67]. С помощью метода LTG Cz впервые были получены изотопно-обогащенные молибденом-100 сцинтилляционные кристаллы  $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ , соответствующие требованиям проекта LUMINEU [12].

### 1.13. Критерий Джексона

Критерий Джексона был предложен в 1958 г. К. А. Джексоном для оценки склонности кристаллов к огранению с учетом различных кристаллографических направлений [96].

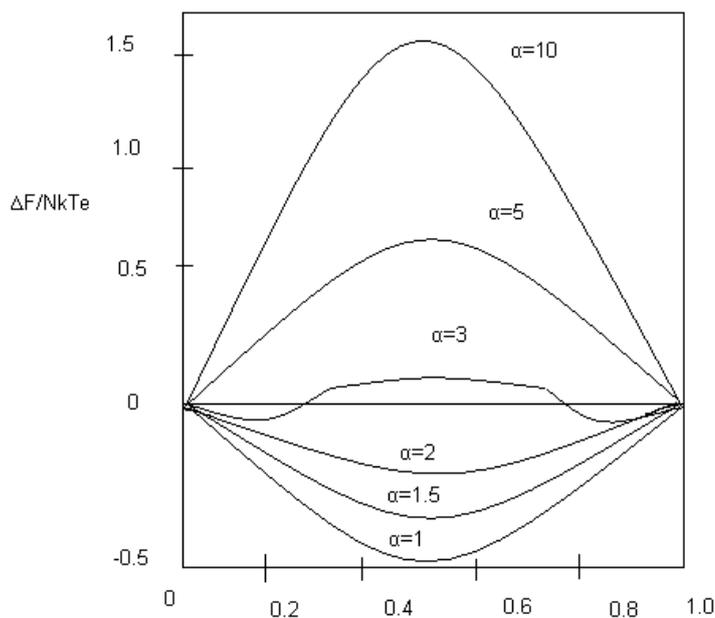
В критерии Джексона используется упрощенная модель, учитывающая теплоту плавления, температуру кристаллизации и расположение атомов в кристаллической

решетке, и полагается, что присоединившиеся частицы свободно располагаются на поверхности растущего кристалла. Критерий Дженсона позволяет оценить изменение свободной энергии в зависимости от доли атомных мест, занятых на поверхности при равновесной температуре, и предположить тенденции развития граней при разных величинах значения критерия Джексона. Критерий Джексона отвечает формуле:

$$\alpha \approx \eta * dN/RT, \quad (1.13.1)$$

где  $\eta$  – геометрический фактор, равный отношению количества ближайших соседей в плоскости к количеству ближайших соседей вне плоскости. Геометрический фактор отличается в зависимости от направления в кристаллической решетке и показывает силу конкретной грани по отношению к остальным, в кристаллах он варьирует от 0.5 до 1 [97].

Большие значения критерия Джексона указывают на стремление к послойному механизму роста и ограниченным формам кристаллов. Уменьшение его свидетельствует об усилении атомарной шероховатости граней и склонности к нормальному механизму роста. При значении критерия Джексона  $\alpha < 2$ , поверхность кристалла будет полностью округлой, при значении  $\alpha$  в диапазоне 2-5 возможно появление граней. При значении критерия Джексона  $\alpha > 8$ , фронт с большой вероятностью будет выполнен малым количеством наиболее устойчивых крупных граней (рис. 1.13.1) [96-99].



**Рис. 1.13.1.** Зависимость относительной свободной энергии фазовой границы от доли поверхностных узлов, занятых атомами, где  $\alpha$  – значение критерия Джексона [99]

Ранее низкоградиентным методом Чохральского выращивались исключительно кристаллы с высокими значениями критерия Джексона, от 8-10 и выше, например, 16 для BGO, 9.6 для  $\text{CdWO}_4$ , 9.1 для  $\text{ZnWO}_4$ . Такие кристаллы имеют тенденцию к ограничению фронта малым количеством крупных граней. Так, для  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , принадлежащего к кубической сингонии, в процессе роста реализуется только тип граней тригонтритетраэдра  $\{112\}$ . Для выращивания таких кристаллов был разработан подход с реализацией послыоного механизма роста и получения полностью гранного фронта кристаллизации, выполненного малым количеством крупных граней, принадлежащих одной или двум простым формам  $[100]$ .

Критерий Джексона для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  значительно ниже, чем для кристаллов выращиваемых ранее методом LTG Cz; для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  по величине сопоставим с ними, однако значительно изменяется в зависимости от кристаллографического направления.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Установки для выращивания кристаллов NH<sub>6</sub>20H-M

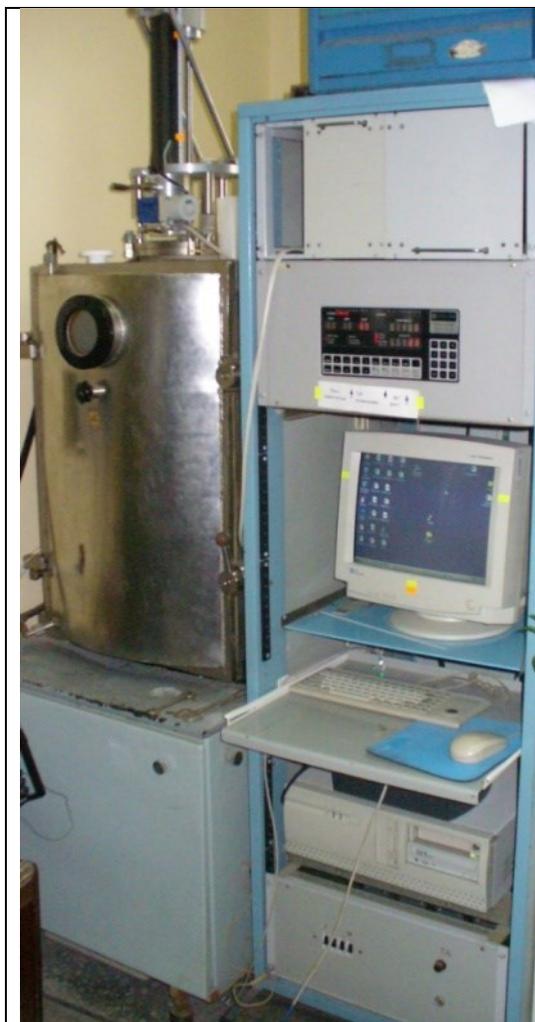
Работы по выращиванию кристаллов проводились на двух установках NH<sub>6</sub>20H-M (рис. 2.1.1). Установки предназначены для выращивания монокристаллов оксидных соединений с температурой плавления до 1250 °С низкоградиентным методом Чохральского с автоматическим весовым контролем площади поперечного сечения монокристаллов [101]. Конструкция установки позволяет производить выращивание кристаллов на воздухе или в контролируемой неагрессивной газовой среде.

Кристаллизационная аппаратура размещена на столе-каркасе. Электронные блоки контрольно-регулирующей аппаратуры и все органы управления установкой размещены в стойке. Основными узлами данной установки являются камера, тигельная печь, расположенная внутри камеры, механизм вытягивания и вращения. Камера установки, служащая для ослабления влияния внешних условий на процесс кристаллизации, представляет собой вертикальный водоохлаждаемый цилиндр. Верхняя и нижняя торцевые поверхности камеры выполнены в виде двух горизонтальных плит, сваренных с двумя симметрично расположенными рамами с дверями. Охлаждение камеры и дверей производится с помощью водяных рубашек. На верхней плите смонтирован люк с фланцем, на котором установлен механизм подъема и вращения штока. На нижней плите имеется фланец для крепления корпуса механизма датчика весов (рис. 2.1.2) [102].

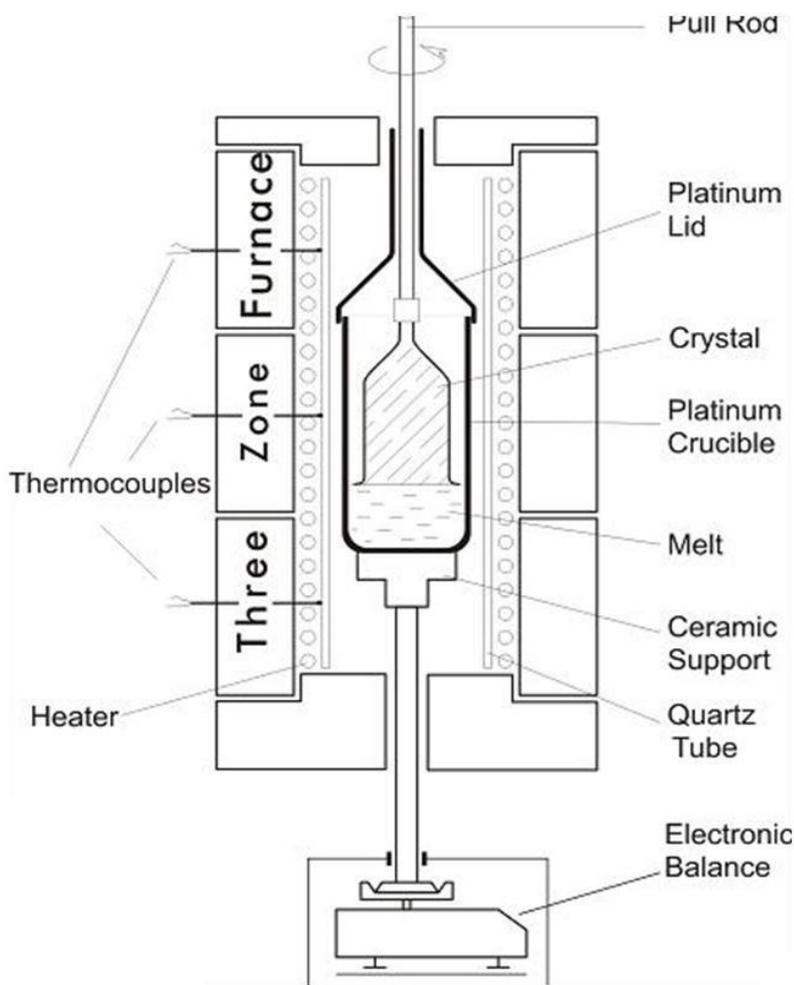
В установке используется трехзонный резистивный нагреватель с тремя независимыми контурами регулирования температуры, что облегчает управление тепловым полем и позволяет создать условия достижения малых градиентов температуры (менее 1 °С/см). Температура в каждой зоне в процессе роста может поддерживаться на постоянном уровне или изменяться по программе [103-105].

В ходе роста кристалла процесс управляется контроллером «Технолог», разработанным в ИФП СО РАН. Перед началом процесса выращивания задаются следующие параметры: плотность кристалла и расплава, длина выращиваемого кристалла и его сечение на каждом участке, скорость кристаллизации (стандартный диапазон 0.3 - 20 мм/час), скорость вращения (стандартно от 3 до 25 оборотов в минуту), стартовое распределение температур по зонам и его изменение в процессе роста, коэффициент регулирования, отвечающий за устранение рассогласования реального и

программного веса кристалла. Также задается предельно-допустимое рассогласование реального и программного веса кристалла и автоматические действия в случае выхода за пределы этого значения для аварийной остановки процесса роста (остановка заданной программы роста, отрыв кристалла от поверхности расплава) [65, 102].



**Рис. 2.1.1.** Экспериментальная установка NH620H-M (ИНХ СО РАН)



**Рис. 2.1.2.** Схема установки для выращивания кристаллов низкоградиентным методом Чохральского [101]

В процессе роста контроллер изменяет температуру по зонам согласно заданной программе, а также в зависимости от величины рассогласования программного и реального веса выращиваемого кристалла. Скорость вытягивания изменяется контроллером на основании заданной скорости кристаллизации, разницы плотностей жидкое-твердое (расплава и кристалла), изменения уровня расплава в процессе выращивания кристалла [101]. Для каждого процесса задается предельное допустимое

значение рассогласования программного и реального веса кристалла, при выходе за которое срабатывает режим аварийной остановки процесса, выращенный кристалл отрывается от расплава со скоростью 600 мм/час на 20 мм.

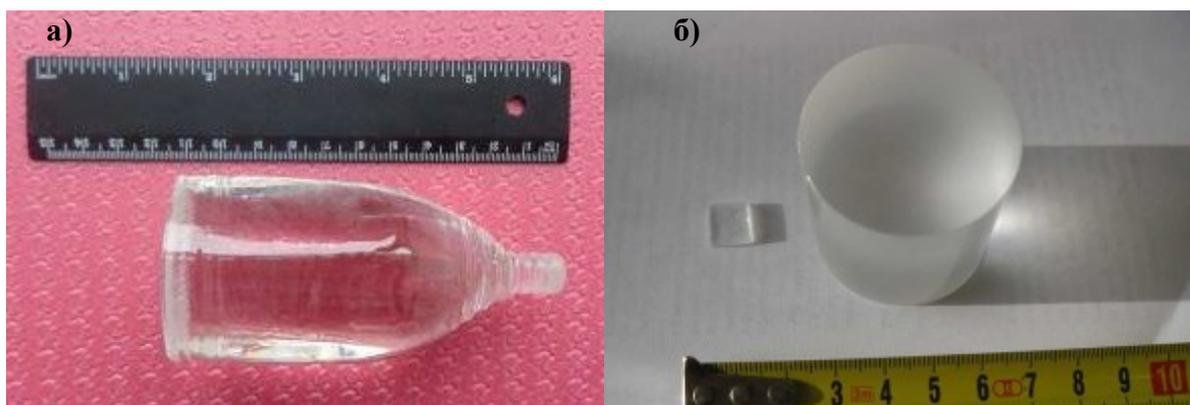
Средняя длительность ростового процесса для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  составляла 150-240 часов, для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  – 120-190 часов.

Твердофазный синтез исходной шихты  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  из прекурсоров осуществлялся посредством спекания в том же платиновом тигле (высота 130 мм, диаметр 70 мм) в экспериментальной установке НХ620Н-М, где проводились эксперименты по выращиванию кристаллов.

## 2.2. Методы исследования кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Из выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  были изготовлены тестовые образцы и болометрические элементы для исследований (рис. 2.2.1):

- мелкодисперсные порошки для исследования фазового состава и количества примесей;
- прямоугольные пластинки размером  $5 \times 3 \times 3 \text{ мм}^3$  и  $10 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$  для исследования оптических свойств;
- цилиндрические болометрические элементы высотой 40x40 мм и 45x45 мм для исследования сцинтилляционных характеристик и измерения собственного радиационного фона.



**Рис. 2.2.1.** а) кристалл  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , б) элементы, изготовленные из этого кристалла (ИНХ СО РАН)

Однофазность полученных спеков  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  после прохождения реакций твердофазного синтеза проверялась в Лаборатории Химии Редких Платиновых

Металлов ИХ СО РАН д.х.н. Ю.В. Шубиным методом рентгенофазового анализа (РФА) и к.х.н. П.Е. Плюсниним методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на дериватографе NETZSCH STA 449F1 STA449F1A-0161-M.

Формообразование кристаллов исследовалось визуально, с помощью дифрактометра ДРОН-3, оптического микроскопа MIRA3 TESCAN и поляризационного микроскопа Carl Zeiss Axioskop 40.

Дефектная структура и потенциальное двойникование выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  исследовались визуально на кристаллах большого размера и с помощью поляризационного оптического микроскопа Carl Zeiss Axioskop 40.

Содержание примесей в прекурсорах, выращенных кристаллах и остатках расплава исследовались в Аналитической Лаборатории ИХ СО РАН к.х.н. А.Р. Цыганковой методами количественного атомно-эмиссионного спектрального химического анализа на спектрометре ThermoScientific ICAP-6500. Также для определения состава применялся метод энергодисперсионного анализа. На основании полученных результатов, была сделана оценка коэффициента распределения примеси калия в соединениях  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и предложен метод дополнительной очистки кристаллов посредством перекристаллизации.

Оптические и люминесцентные свойства кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  исследовались в Лаборатории Физико-химических Методов Исследования ИХ СО РАН к.ф.-м.н. А.А. Рядуном и в Лаборатории Минералов Высоких Давлений и Алмазных Месторождений Института геологии и минералогии СО РАН д.ф.-м.н. А.П. Елисеевым. Параллельно для сравнения исследовались образцы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенные в Научно-исследовательском институте ядерной физики имени Д.В. Скобельцына (г. Москва) традиционным методом Чохральского в условиях высоких градиентов температуры. Спектры пропускания были сняты на спектрометрах Horiba JobinYvonFluorolog 3 и UV-2501 PC Shimadzu в диапазоне от УФ до ближнего ИК, для измерения в среднем ИК-диапазоне использовался Фурье-спектрометр Infracum 801. Форма края фундаментального поглощения была изучена в диапазоне от 80 К до 300 К на образцах в форме пластинок. Спектры комбинационного рассеивания (КР) были сняты на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с 1024 пиксельным LN/CCD детектором и 532 нм диодным накачиваемым Nd:YAG лазером. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были сняты при температурах 80 и 300 К при возбуждении

325 нм He-Cd лазером с максимальной силой пучка 25 мВ. КР- и ФЛ-спектры записывались с помощью микроскопа Olympus BX41 в геометрии обратного рассеивания. Кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) были записаны после возбуждения кристалла 325 нм источником в течение 5 минут и нагрева образца со скоростью 20 К/мин.

Кристаллические образцы, полученные из природного, обогащенного и обедненного по изотопу  $^{100}\text{Mo}$  молибдена, были использованы для исследования комбинационного рассеяния света. Рамановские спектры получены на спектрометре JobinYvon T64000 при комнатной температуре в диапазоне от 100 до 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Калибровка спектрометра производилась по характеристической стоксовой составляющей в рамановском спектре кремния с точностью выше 1  $\text{cm}^{-1}$ . Полуширина интенсивного рамановского компонента Si составляла 4  $\text{cm}^{-1}$ . Это значение рассматривается, как FWHM инструментальной функции спектрометра. В качестве образцов исследовался измельченный до мелкодисперсного состояния порошок, таким образом, ориентация кристаллографических осей не влияла на амплитуду рассеянного света.

Люминесцентный отклик кристалла  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$  на импульс ионизирующего излучения исследовался с помощью лабораторного флуориметра с наносекундным временным разрешением, для возбуждения люминесценции использовались импульсы рентгеновского излучения. Рентгеновское излучение состояло в основном из характеристического излучения  $\text{K}\alpha\text{Mo}$  (17 кэВ) молибденовой мишени с вкладом тормозного излучения с большей энергией ( $< 45$  кВ). Люминесценция облученных образцов регистрировалась методом счета одиночных фотонов с помощью детектора PMA 192 от Picoquant. Люминесценцию регистрировали с использованием длиннопроходного фильтра  $\lambda > 500$  нм, чтобы перекрыть диапазон, в котором наблюдался максимум интенсивности люминесценции при  $\lambda_{\text{max}} \approx 600$  нм. Пробные измерения показали, что изменение длины волны отсечки в диапазоне 455–650 нм не влияет на результаты, полученные в отношении временной зависимости затухания люминесценции. FWHM функции отклика прибора составляла 1.0 нс.

Радиационный фон и болометрические свойства, в том числе при низких температурах, кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  исследовались в подземной лаборатории Modane (Франция), кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  - в подземной лаборатории YangYang (Ю. Корея).

### **2.3. Очистка прекурсоров**

Для обеспечения соответствия выращиваемых кристаллов требованиям задач по поиску и регистрации редких событий к радиационной чистоте, были разработаны методики синтеза и глубокой очистки оксида молибдена  $\text{MoO}_3$  а также методики по дополнительной очистке карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и рекуперации изотопного сырья  $^{100}\text{MoO}_3$  из шламов и отходов после выращивания кристаллов и изготовления из них болометрических элементов. Полученные прекурсоры использовались для выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

#### **2.3.1. Подготовка прекурсоров для выращивания низкофоновых кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$**

Исходные и вспомогательные материалы имеют огромное значение при получении низкофоновых сцинтилляционных кристаллов. Содержание радиоактивных примесей в них, как правило, не приводится в сертификатах на эти вещества. По этой причине не все вещества можно использовать в процессе синтеза и очистки прекурсоров для выращивания низкофоновых кристаллов. Как правило, используется ограниченное количество вспомогательных веществ, которые предварительно проверены на содержание радиоактивных примесей. В процессе очистки почти всегда требуется предварительная химическая подготовка исходного материала и вспомогательных веществ для удаления основной массы примесей.

Процент использования материала загрузки в готовом элементе болометра после однократной процедуры выращивания кристалла и изготовления болометрического элемента составляет приблизительно 50-60 % от загрузки исходных веществ, при применении подхода с перекристаллизацией показатель снижается до 30-40%. Поэтому при выращивании кристаллов из изотопно-обогащенных материалов рекуперация дорогостоящего исходного вещества становится актуальной задачей.

Как правило, в твердых остатках после выращивания кристаллов накапливается значительное количество примесей. Мелкие обрезки и шламы после обработки кристаллов загрязнены, в том числе примесями, которых не было в исходных продуктах. По этой причине обрезки и шламы необходимо подвергать не только рекуперации молибдена, но и его очистке.

### **Подготовка $\text{MoO}_3$ , $^{100}\text{MoO}_3$ и $^{100\text{depl}}\text{MoO}_3$ особой чистоты**

Решение задачи получения низкофоновых кристаллов для регистрации редких событий, в силу специфики их использования, невозможно решить только за счет решения проблем выращивания кристаллов. Требуется комплексный подход, включающий в себя отработку методик удаления вредных примесей из исходных продуктов, обработку кристаллов, исключающую загрязнение поверхностей рабочих элементов, рекуперацию дорогостоящего изотопно-обогащенного материала и его глубокую очистку. Уровень радиоактивных примесей допустимый для такого рода кристаллов чрезвычайно низкий и методики химического анализа не всегда обеспечивают требуемый уровень. Это сильно осложняет решение проблемы отработки методики очистки, так как достоверный результат о количестве примесей получается уже при тестировании кристаллов. По этой причине в представленной работе значительное количество кристаллов было выращено, в том числе, и для проверки и отработки методик очистки исходных продуктов.

Очистка оксида молибдена от многих примесей возможна разными способами, в том числе, вакуумной возгонкой. Вакуумную возгонку  $\text{MoO}_3$  с исходным содержанием примесей не более 10 ppm проводили в кварцевом реакторе при температуре 600 °C при пониженном давлении, со скоростью 50 г/час. За две операции возгонки содержание многих примесей в очищенном образце снижалось до уровня < 1 ppm, кроме содержания некоторых примесей (Ca, Na, Si). Степень очистки  $\text{MoO}_3$  возрастала с увеличением количества циклов возгонки. Содержание вольфрама можно частично понизить при добавлении в процессе вакуумной возгонки  $\text{MoO}_3$  небольшого количества  $\text{ZnMoO}_4$ . За счет протекания обменной реакции происходила частичная очистка от вольфрама:



Вследствие вакуумной возгонки с добавлением  $ZnMoO_4$  содержание вольфрама снижалось до уровня 40 ppm.

В результате возгонки образовывались кристаллические гранулы - смесь оксидов молибдена разного состава, которые было необходимо дробить для приготовления шихты для роста кристаллов, что тоже являлось источником загрязнения. Более того, получить материал требуемого качества даже при двукратной возгонке не удалось, некоторые примеси возгонялись совместно с оксидом молибдена. Предварительная очистка парамолибдата аммония в водных растворах, аналогично очистке паравольфрамата аммония, позволила решить проблему дробления и получения однородного мелкодисперсного  $MoO_3$ . Основой технологии очистки является последовательное выделение примесей при изменении состава растворов. Обычно содержание примесей в исходном химически чистом оксиде молибдена невелико, на уровне  $10^{-2}$  -  $10^{-4}$  %, поэтому образующиеся осадки примесей, особенно радиоактивных загрязнений, находились в мелкодисперсном состоянии и не удалялись при фильтровании. Для инициирования осаждения в раствор вводился соосадитель, в одном из предлагаемых вариантов это оксид цинка. В некоторых случаях в него добавлялся оксалат аммония для связывания таких примесей, как железо. На последней стадии очистки выделенные кристаллы парамолибдата аммония высушивали и прокаливали для получения  $MoO_3$  (табл. 2.3.1.1). При необходимости вся процедура очистки повторялась.

Изотопно-обогащенный и изотопно-обедненный по молибдену-100 порошки были изготовлены на ОАО «Электрохимический завод» (Зеленогорск), и переданы в ИНХ СО РАН для выполнения проектов CUPID-Mo и AMoRe (табл. 2.3.1.2).

Табл. 2.3.1.1. Содержание примесей в  $MoO_3$  до и после вакуумной возгонки

	Содержание, масс. %			
	Fe	K	Si	W
Исходный оксид	$6 \cdot 10^{-4}$	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$(2-5) \cdot 10^{-2}$
Первая возгонка	$(2-6) \cdot 10^{-4}$	$(1-5) \cdot 10^{-3}$	$(1-5) \cdot 10^{-2}$	$(1-2) \cdot 10^{-2}$
Вторая возгонка	$> 10^{-4}$	$(1-8) \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$(3-4) \cdot 10^{-3}$

Табл. 2.3.1.2. Изотопный состав порошка оксида молибдена, обедненного по изотопу  $^{100}\text{Mo}$  as (сертификат №53/4997, ОАО «Электрохимический завод», Зеленогорск)

Изотопы	92	94	95	96	97	98	100
Атомная доля, %	22.10	13.75	23.79	24.793	13.23	2.33	0.007

### Подготовка $\text{Li}_2\text{CO}_3$ особой чистоты

Помимо оксидов молибдена высокие требования предъявляются и к другим прекурсорам для выращивания низкофоновых кристаллов. Опытные образцы кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , синтезированных на основе очищенного  $\text{MoO}_3$  и двух типов коммерческого  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ОСЧ 20-2, ТУ 6-09-4757-84 и Puratronic 99.998 масс.%), показали хорошие оптические свойства, но завышенное содержание радиоактивной примеси калия и примесей радия и тория, соответственно. Для достижения приемлемого уровня радиоактивных примесей было необходимо понизить содержание калия минимум на порядок.

В Лаборатории Роста Кристаллов ИНХ СО РАН к.х.н. И.И. Новоселовым пробовано два варианта очистки  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :

- Отмывка порошка  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  деионизированной водой. Карбонат калия, в отличие от карбоната лития, хорошо растворим в воде, поэтому возможна его отмывка высокочистой водой. Однако гетерофазный процесс отмывки протекал очень медленно. Кроме того, карбонаты урана, радия и тория плохо растворимы в воде и оставались в осадке. Отмывку от радия оценивали по поведению стронция, а также имитировали путем введения в смесь карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$ . Простая отмывка порошка водой оказалась малоэффективна, но в присутствии комплексообразователя содержание стронция снизилось до уровня 0.01 ppm.
- Растворения порошка  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в муравьиной кислоте, кристаллизацией полученного формиата лития и осаждения карбоната лития раствором карбоната аммония. Возможен также вариант прокаливания формиата лития в атмосфере кислорода.

### Подготовка $\text{Na}_2\text{CO}_3$ особой чистоты

При очистке карбоната натрия в качестве исходных веществ использовались коммерческий карбонат натрия (ОСЧ 15-2, ТУ 609 589-77), вода с удельным сопротивлением 20 мОм и муравьиная кислота, очищенная суббойлерной перегонкой. Очистку вели перекристаллизацией из водных растворов и перекристаллизацией формиата натрия из расплава с последующим термическим разложением формиата до карбоната. Формиат натрия получали из очищенного двойной перекристаллизацией из водных растворов карбоната и муравьиной кислоты. Перекристаллизация и термическое разложение формиата проводилась в тиглях из кварцевого стекла. При перекристаллизации последняя порция расплава (~10 % от начальной массы) удалялась. Термическое разложение формиата проводилось в два этапа:

- В контролируемом потоке  $\text{He}$  + продукты разложения при температуре 450 °С.
- В воздушной атмосфере при температуре 650 °С.

Табл. 2.3.1.3. Результаты очистки  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : содержание примесей Fe, K, Ca, Mg

	Концентрация, ppm			
	Fe	K	Ca	Mg
Исходный $\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,4	40	55	5
Исходный $\text{H}_2\text{CO}_2$	0,08	н/о (0,04)	0,06	0,01
Двукратная перекристаллизация из водных растворов	0,4	1–3	2–5	н/о (0,1)
Трехкратная перекристаллизация из водных растворов	0,4	1	2	н/о (0,1)
Двукратная перекристаллизация из расплава $\text{NaHCO}_2$ , основной слиток	н/о (0,4)	0,1	2	н/о (0,1)
Двукратная перекристаллизация из расплава $\text{NaHCO}_2$ , загрязненный остаток (10 масс.%)	2	0,4	73	н/о (0,1)
Термическое разложение	н/о (0,4)	0,1	2	н/о (0,1)

Из приведённых в табл. 2.3.1.3 данных следует, что перекристаллизацией  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  из водных растворов удаётся снизить содержание примесей K, Ca, Fe лишь до определённого уровня: 1, 2, 0.4 ppm, соответственно. При кристаллизации из расплава

формиата натрия осуществляется более глубокая очистка, содержание К снижается до 0.1 ppm, содержание Fe опускается ниже предела обнаружения. Из результатов анализа формиата натрия в центре и в загрязненном конце слитка следует, что в процессе кристаллизации происходит удаление Са в конец слитка. Таким образом, установлено, что перекристаллизацией из водных растворов может быть получен карбонат натрия с содержанием: К на уровне 1 ppm, Са на уровне 2 ppm, Fe на уровне 0.4 ppm. Перекристаллизацией из расплава формиата натрия и его последующем пиролизе может быть получен карбонат натрия с содержанием калия на уровне 0.1 ppm.

### **2.3.2. Уровень чистоты прекурсоров для выращивания низкофоновых кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$**

Разработанные сотрудниками Лаборатории роста кристаллов ИНХ СО РАН методики синтеза и очистки исходных веществ обеспечивают требуемый уровень чистоты исходных материалов для выращивания кристаллов для проектов по изучению редких событий CUPID-Mo и AMoRE. Выращенные кристаллы обладают требуемыми сцинтилляционными характеристиками и низким собственным радиоактивным фоном. Разработана методика рекуперации  $^{100}\text{Mo}$  из отходов после кристаллизации и обработки кристаллов. Показана эффективность их использования при рекуперации  $^{100}\text{MoO}_3$  после выращивания кристаллов  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ . Суммарные безвозвратные потери молибдена во время всего цикла от получения исходных веществ до изготовления болометрического элемента оцениваются в 5% от исходного оксида молибдена.

### **2.4. Синтез шихты для выращивания кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$**

Однородные загрузки (шихта) молибдата лития и димолибдата натрия для выращивания кристаллов из стехиометрических расплавов получались путем твердофазного синтеза из исходных порошков карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и оксида молибдена  $\text{MoO}_3$ . Химическая реакция при таком способе синтеза происходит благодаря диффузионному массопереносу между зёрнами твердых реагентов ниже температуры плавления.

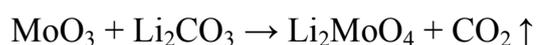
Стехиометрические навески порошков помещались в пластиковую тару и для гомогенизации тщательно перемешивались в течение 20 минут. Твердофазный синтез проводился непосредственно в той же ростовой установке и том же платиновом тигле,

из которого затем выращивался кристалл. В цилиндрический тигель размером  $\varnothing 70 \times 130 \text{ мм}^3$  помещалась перемешанная до однородности стехиометрическая смесь необходимых порошков, накрывалась крышкой с патрубком и нагревалась до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $50 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ . Далее скорость нагрева уменьшалась до  $20 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ , твердофазный синтез происходил в интервале температур  $380\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ , что отслеживалось по изменению массы тигля с загрузкой вследствие улетучивания углекислого газа  $\text{CO}_2$ . Понижение скорости нагрева задавалось, чтобы избежать интенсивного выделения углекислого газа и слишком быстрого протекания реакции, способного привести к выбросу части загрузки через патрубок крышки или срыву крышки с тигля. Затем полученный спек нагревался до температуры на  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  выше температуры плавления требуемого соединения ( $721 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $653 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно) со скоростью  $50 \text{ }^\circ\text{C/ч}$  и выдерживался в течение 5 часов до полного плавления и гомогенизации расплава.

Полнота прохождения реакции оценивалась по уменьшению веса, вызванного улетучиванием углекислого газа. Можно утверждать, что проходило именно улетучивание  $\text{CO}_2$ , как побочный эффект реакции твердофазного синтеза, поскольку температура разложения  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $T_{\text{разл}} = 730 \text{ }^\circ\text{C}$ ) значительно выше температуры прохождения реакций образования молибдата лития и молибдата натрия ( $400\text{-}450 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 2.4.1. Синтез шихты $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

Для синтеза шихты  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  использовали глубоко очищенный оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  [34, 106] и карбонат лития от двух производителей: Новосибирский завод редких металлов (ОСЧ 20-2, ТУ 6-094-757-84) и Alfa Aesar GmbH&Co KG, Франция (Puratronic 99,998 масс. %), с целью выбора оптимального исходного материала для получения кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с наименьшим содержанием радиоактивных примесей, главным образом, калия, урана и тория. Синтез проводился по схеме:



На процесс роста, в зависимости от величины выращиваемого кристалла, требовалось  $700\text{-}800 \text{ г}$  шихты  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . Поскольку такой объем шихты невозможно синтезировать за один раз из-за ограниченного объема тигля, синтез проводился в два этапа порциями в  $400 \text{ г}$  и  $300 \text{ г}$  или в три этапа порциями  $400 \text{ г}$ ,  $250 \text{ г}$  и  $150 \text{ г}$ .

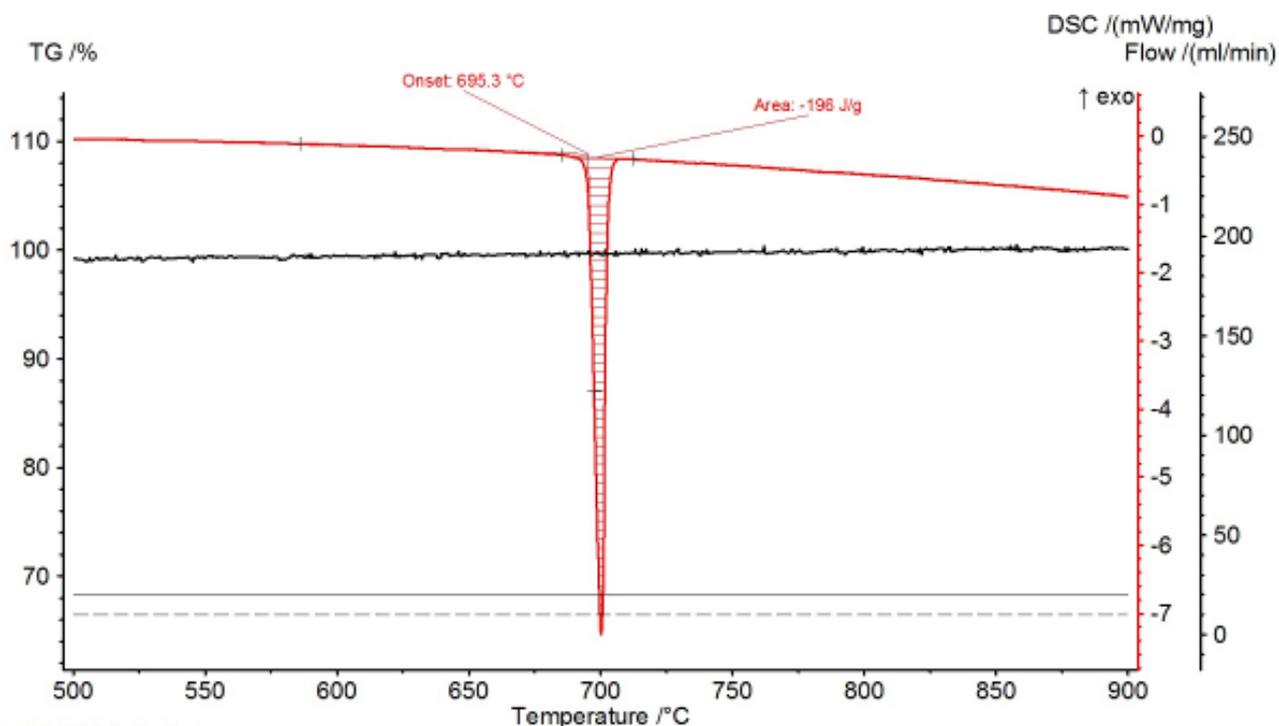
Количественный химический анализ исходных порошков  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  был проведен методом атомно-эмиссионной спектроскопии на

спектрометре “Thermo Scientific”, iCAP-6500 в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН к.х.н. А.Р. Цыганковой (табл. 2.4.1.1).

Полученное соединение было исследовано на дериватографе NETZSCH STA 449F1 STA449F1A-0161-M в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН к.х.н. П.Е. Плюсниним. На спектре наблюдается единичный пик, что подтверждает полноту прохождения реакции и отсутствие посторонних фаз (рис. 2.4.1.1). Измеренные теплота и температура плавления составили 34 кДж/моль и 968 К, соответственно.

Табл. 2.4.1.1. Содержание примесей в исходных порошках  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ИНХ СО РАН)

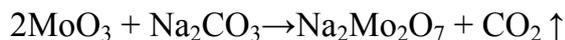
Элемент	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ “Puratronic”	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ ос.ч 20-2
Al	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
B	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Cd	н/о( $6 \cdot 10^{-6}$ )	$2 \cdot 10^{-5}$
Co	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Cr	н/о( $2 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $2 \cdot 10^{-5}$ )
Cu	н/о( $5 \cdot 10^{-6}$ )	н/о( $5 \cdot 10^{-6}$ )
Fe	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Ga	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
In	н/о( $5 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $5 \cdot 10^{-5}$ )
K	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Mg	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Mn	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Na	$4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Ni	н/о( $2 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $2 \cdot 10^{-5}$ )
P	н/о( $5 \cdot 10^{-4}$ )	н/о( $5 \cdot 10^{-4}$ )
Si	$6 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
Ti	н/о( $7 \cdot 10^{-6}$ )	н/о( $7 \cdot 10^{-6}$ )
V	н/о( $6 \cdot 10^{-5}$ )	н/о( $6 \cdot 10^{-5}$ )
Zn	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$



**Рис. 2.4.1.1.** Данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для порошкового образца  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (ИНХ СО РАН)

#### 2.4.2. Синтез шихты $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

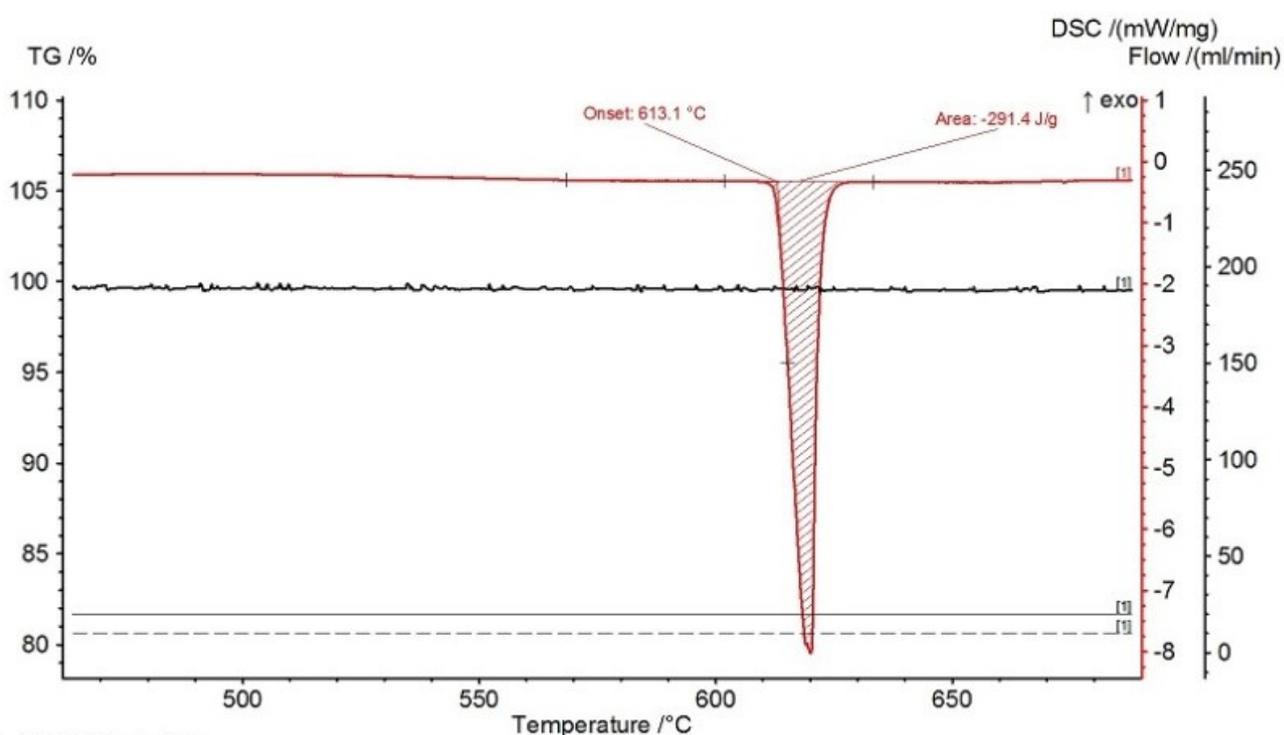
Для синтеза шихты  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  использовали дополнительно очищенный оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  [34, 106] и карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  маркировки ОСЧ 5-4 (ТУ 6-093-586-76, Донецкий завод химреактивов). Поскольку карбонат натрия является гигроскопичным материалом, перед навеской порошок  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  отжигался в муфельной печи при  $300^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. Синтез проводился по схеме:



На один ростовой процесс, в зависимости от величины выращиваемого кристалла, требовалось 800-900 г шихты  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Поскольку такой объем шихты невозможно синтезировать за один раз, синтез проводился в два этапа порциями в 450 г и 350 г или в три этапа порциями 400 г, 300 г и 200г.

Количественный химический анализ исходных порошков  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и выращенных кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  был проведен методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре “Thermo Scientific”, iCAP-6500 в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН к.х.н. А.Р. Цыганковой (прил. 5, 6).

Полученное соединение было исследовано на дериватографе NETZSCH STA 449F1 STA449F1A-0161-M в лаборатории химии редких платиновых металлов ИХХ СО РАН. На спектре наблюдается единичный пик, что подтверждает полноту прохождения реакции и отсутствие посторонних фаз (рис. 2.4.2.1). Измеренные теплота и температура плавления составили 105.3 кДж/моль и 873 К, соответственно.



**Рис. 2.4.2.1.** Кривые ТГА/ДСК для монокристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Потеря массы, показанная на кривой ТГА в диапазоне 200–647 °С составляет 2.27 %, в диапазоне 647–1000 °С составляет 18.29 % [16].

## 2.5. Выращивание кристаллов методом LTG Cz

Выращивание кристаллов молибдатов проводилось низкоградиентным методом Чохральского на установках НХ620Н-М, предназначенных для выращивания оксидных кристаллов с температурой плавления до 1250 °С из расплава. Кристаллы выращивались в цилиндрических платиновых тиглях размером  $\varnothing 70 \times 130$  мм<sup>3</sup>, накрываемых конусовидными крышками с длинными патрубками для подавления вертикального теплооттока. Первые кристаллы соединений были выращены с затравлением на платиновый затравкодержатель, закрепленный на сапфировом штоке. Из полученных поликристаллов были вырезаны прямоугольные затравки размером 7x7x15 мм<sup>3</sup> для ростовых экспериментов. После получения монокристаллических образцов, из них были

изготовлены ориентированные затравки для направленного роста в последующих опытах. После изучения формообразования на фронте кристаллизации и визуальной оценки качества выращенных кристаллов определялись предпочтительные направления выращивания, позволяющие получать кристаллы с лучшими характеристиками, и изготавливались соответствующие затравки. Грани на фронтах кристаллов и ориентация затравок подтверждались соискателем на дифрактометре ДРОН-3 в ИГиМ СО РАН.

### 2.5.1. Выращивание кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ и $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$

Для оценки тенденции к огранению был посчитан критерий Джексона для молибдата лития, используя данные, полученные методом ДСК (рис. 2.4.1.1):

$$\alpha_{\text{Li}_2\text{MoO}_4} = \eta * dH/RT = \eta * 34045,2 / [8,31 * (695,3 + 273)] \approx \eta * 4,2,$$

где  $\eta$  – геометрический фактор, в направлении оси (001) “с” равный 1.

Выращивание кристаллов молибдата лития  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  из заранее приготовленной шихты проводилось низкоградиентным методом Чохральского на установке НХ620Н-М в стандартных атмосферных условиях. Первый кристалл  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  был выращен с затравлением на платину затравкодержателя. Из него были вырезаны прямоугольные затравки (7x7x15мм) для последующих опытов. По завершению ростовых процессов визуально оценивалось формообразование кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  по форме боковой поверхности и фронта кристаллизации, и визуальное качество полученного кристалла, при необходимости в программу следующего процесса роста вносились корректировки. Для получения кристаллов высокого качества изменялись такие ростового процесса, как: профиль температуры в трехзонной печи и его изменение в процессе роста; уровень расплава в тигле, заданная геометрия кристалла. Так же оптимизировались параметры в системе автоматического регулирования геометрии кристалла. Скорость кристаллизации в разных ростовых процессах варьировалась от 0.1 до 2.5 мм/ч, скорость вращения от 3 до 12 оборотов/мин. Продолжительность одного ростового процесса составляла 5-15 дней [107]. Соискателем проведено более 80 опытов по выращиванию кристаллов молибдата лития, примеры экспериментальных ростовых процессов получения  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  приведены в табл. 2.5.1.1.

При выращивании кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  низкоградиентным методом Чохральского одной из сложностей является эффект перерегулирования. Согласно программе, контроллер реагирует на рассогласование между величиной регистрируемого веса

кристалла и программного веса, изменяя мощность на нагревательных элементах печи, то есть, увеличивая или уменьшая температуру в зависимости от знака рассогласования. Опережающий рост кристалла на начальном этапе приводит к повышению мощности на нагревательных элементах, и, соответственно, увеличению температуры. В условиях низких градиентов температуры (менее  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ ), даже незначительное изменение температуры приводит к значительному воздействию на скорость кристаллизации. Это требует относительно точного поиска температуры начала процесса затравления и правильного выбора коэффициентов автоматического регулирования геометрии кристалла.

Табл. 2.5.1.1. Выращенные монокристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

№ опыта	скорость,	диаметр	вес, г	Краткое описание дефектов и формы кристалла	Форма фронта кристаллизации
	мм/час	мм			
1	0,3	30	39,35	узкий, ребристый, без видимых дефектов	вогнутый, мутные включения
2	1	30	101	без видимых дефектов, ребристый	плоский с текстурой
3	1	30	29	резкие расширения, плавные сужения боковой поверхности	выпукло-вогнутый, гранный
4	1->2,5	~d(тигля)	265,58	2 сужения под 45°, мелкие включения	мелко-ступенчатый, выпуклый
5	1->2,5	30		уходит в сторону от оси вращения	вогнутый, ступенч., гранный
6	1	30	60	слабые псевдограницы по бокам	выпуклый, гранный
19	1	30	65,8	прозрач., без видимых дефектов	друза
20	1,5	30	96,13	скопление дефектов, газовые включения	вогнутые макроступени роста
21	2,5	30	95,6	прозрач., без видимых дефектов	выпуклый
22	1	40	178,71	прозрач., без видимых дефектов	выпуклый
23	1	55	340,45	прозрач., без видимых дефектов	выпуклый
24	1	55	623	дефекты в нижней части	выпуклый
25	1	55	456,93	прозрач., без видимых дефектов	выпуклый
26	1	55	159,7	Боковые наросты на этапе разрачивания	выпуклый
27	1	55	109,73	прозрач., без видимых дефектов	выпуклый
28	1	55	238,58	наросты на этапе разрачивания	выпуклый
29	1	55	575,05	прозрач., без видимых дефектов	выпуклый
30	0,5	55	362,7	без видимых дефектов, боковые псевдограницы, наросты	округлый, выпуклый
31	0,5	55	286,8	Без видимых дефектов, концентрич. кольца на конусе	округлый, выпуклый
33	0,5	55	610	прозрач., без видимых дефектов	выпуклый, округлый
34	0,5	55	53,25	прозрач., без видимых дефектов	слегка выпуклый, округлый
35	0,5	55	54	прозрач., без видимых дефектов	выпуклый
35	0,5	55	644	прозрач., без видимых дефектов	сильно выпуклый

## 2.5.2. Выращивание кристаллов $\text{Na}_2\text{MoO}_7$

Для оценки тенденции к огранению был посчитан критерий Джексона для димолибдата натрия, используя данные, полученные методом ДСК (рис. 2.4.2.1):

$$\alpha_{\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7} = \eta * dH/RT = \eta * 101564 / [8,31 * (600 + 273)] = \eta * 14,$$

где  $\eta$  – геометрический фактор, в зависимости от кристаллографического направления составляющий от 0.5 до 1 (табл. 2.5.2.1).

Табл. 2.5.2.1. Значения критерия Джексона для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  в зависимости от кристаллографического направления

Кристаллограф. направление	Кристаллограф. ось	$\eta$ (геометрический фактор)	$\alpha$ (значение критерия Джексона)
100	<i>a</i>	0.5	7
010	<i>b</i>	0.75	10.5
001	<i>c</i>	1	14

Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  выращивались методом Чохральского в условиях низких температурных градиентов на установке НХ620Н-М в атмосферных условиях. Ростовые процессы проводились в том же цилиндрическом платиновом тигле, что и твердофазный синтез исходной шихты. Для еще большего уменьшения потерь тепла тигель накрывается конической платиновой крышкой с патрубком, через который вытягивающий стержень с закрепленным затравкодержателем опускается во внутреннее пространство. В базовой модели печи поддерживается осевой и радиальный температурные градиенты менее 1.0 град/см. Были проведены эксперименты по выращиванию кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  в условиях ультра-низких температурных градиентов, для этого была усилена верхняя теплоизоляция, непосредственно в которую была помещена верхняя зона нагрева. Математическое моделирование свидетельствует о снижении градиентов температуры в несколько раз в такой печи в сравнении с базовой моделью печи, которая использовалась при выращивании кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  на первой стадии экспериментов [103, 105]. Визуальный контроль невозможен в этой системе выращивания, поэтому на всех этапах процесса выращивания, включая затравление, используется весовой контроль.

В ростовых процессах скорость кристаллизации изменялась от 0.3 до 2.5 мм/ч. Скорость вращения варьировалась от 3 до 12 обор/мин. Общее время процесса выращивания одного кристалла составляло 5-12 дней [108]. Выращенные монокристаллы были бесцветными прозрачными, без каких-либо визуальных дефектов. Отмечается устойчивое огранение кристаллов, грани на фронте кристаллизации, а также направление роста кристалла определяли визуально и подтверждали на дифрактометре ДРОН-3.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Выращивание кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ и $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$

При анализе качества полученных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  хорошо прослеживается зависимость количества дефектов в кристалле от скорости кристаллизации. Так, оказалось, что при заданной высокой скорости роста (1 мм/час и более), фронт кристалла состоит из множества мелких граней, ступеней, пирамидок роста и малой доле на фронте кристаллизации округлых участков. Качество кристаллов, получаемых при таких скоростях, сравнительно низкое. В объеме кристалла имеются визуально различимые дефекты, газовые пузырьки, концентрация которых увеличивается от середины объема кристалла к фронту. В связи с этим нижняя часть кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  по нарастающей становится мутной, иногда приобретает желтоватый оттенок (рис. 3.1.1). Данное наблюдение может быть объяснено образованием дефектов на границах между секторами роста граней, в углублениях между пирамидками, а также между гранями и округлыми участками.

При понижении скорости роста (менее 1 мм/час) фронт кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  приобретал полностью округлую форму, сами кристаллы становятся прозрачными по всей длине, без видимых дефектов (рис. 3.1.2). Качество таких кристаллов значительно выше, чем качество кристаллов, полученных при высоких скоростях роста. На основании результатов опытов по выращиванию кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  можно сделать вывод о прямой зависимости формы фронта от скорости кристаллизации (рис. 3.1.3).



Рис. 3.1.1. Кристалл  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенный при скорости кристаллизации 1 мм/час.



**Рис. 3.1.2.** Кристалл  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенный при скорости кристаллизации 0.5 мм/час.

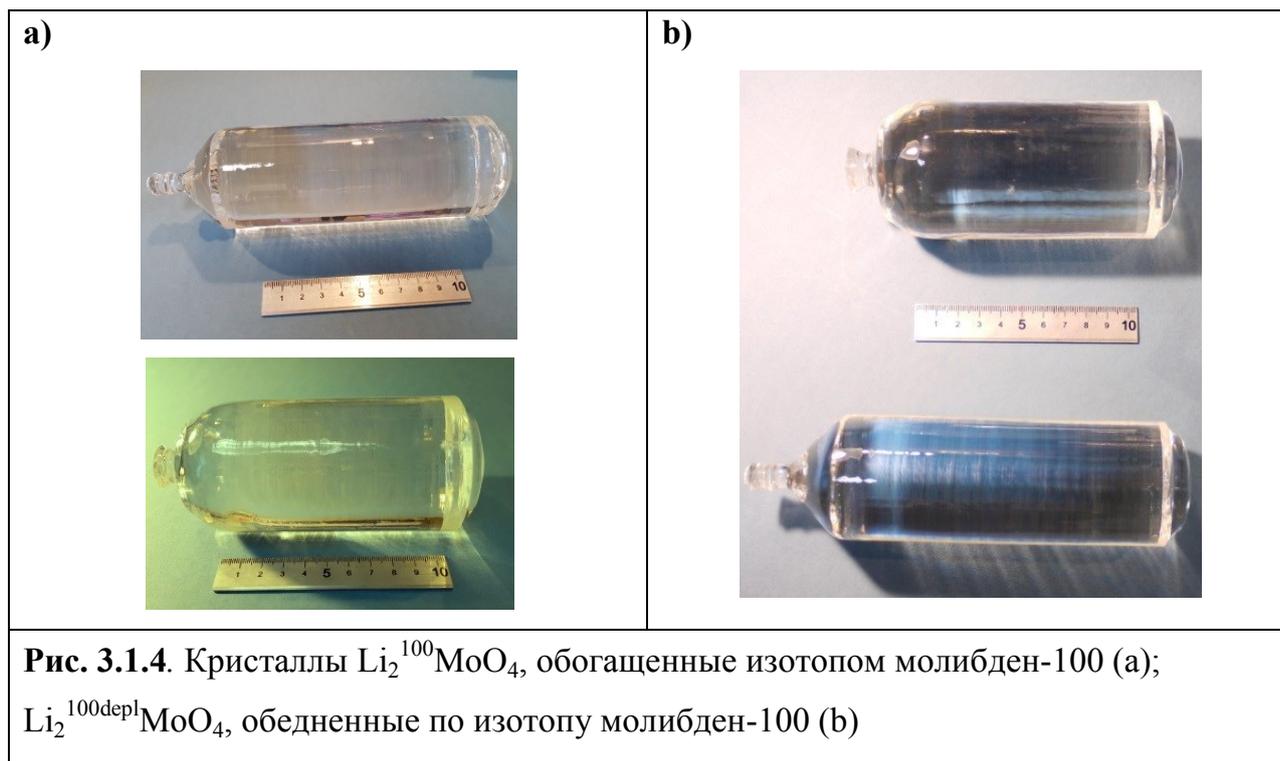


**Рис. 3.1.3.** Изменение формы фронта кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при увеличении скорости кристаллизации: а)  $v=0.3$  мм/ч, б)  $v=1.5$  мм/ч.

При выращивании кристаллов большого диаметра (80-85% от диаметра тигля), возникает проблема образования боковых наростов при выходе на максимальное сечение (цилиндрическую часть кристалла). Это обуславливалось влиянием поверхностного натяжения на локальное положение уровня жидкости между кристаллом и стенкой тигля, подъемом жидкости в узком месте и кристаллизации его в приподнятом месте. Увеличение размера наростов приводит к колебаниям регистрируемого веса кристалла, которое, в свою очередь, вызывало колебания температуры на нагревателях и в итоге приводило к активации режима аварийной остановки процесса. Это препятствие получению кристаллов большой длины при большом диаметре. Для решения этой проблемы в температурной программе задали

постепенное изменение распределения температур по зонам на этапе увеличения сечения кристалла: постепенное увеличение температуры верхней и нижней зоны на и постепенное параллельное уменьшение температуры средней зоны позволило подавить процесс образования боковых наростов [110].

Использование порошков изотопно-обогащенного  $^{100}\text{MoO}_3$  и изотопно-обедненного  $^{100\text{depl}}\text{MoO}_3$ , как и предполагалось, никак не сказывалось на протекании ростового процесса и внешнем виде монокристаллов (рис. 3.1.4).



### 3.2. Особенности формообразования кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

Ранее низкоградиентный метод Чохральского использовался в основном для выращивания кристаллов соединений с высокими значениями критерия Джексона: 8-10 и выше, например, 16 для BGO, 9.6 для CWO, 9.1 для ZWO. Такие кристаллы имеют тенденцию к огранению фронта малым количеством крупных граней: например, для  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (кубическая сингония) в процессе роста реализуется только тип граней  $\{112\}$ . Поэтому традиционно для получения высококачественных монокристаллов низкоградиентным методом Чохральского задавалась относительно высокая скорость кристаллизации для реализации послыонного механизма роста и получения полностью ограненного фронта.

Применение ранее отработанного подхода при выращивании кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  методом LTG Cz, основанного на росте кристалла с полностью гранным фронтом, не позволило получить кристаллы высокого оптического качества. Наблюдался одновременно рост большого количества мелких граней различных простых форм с ребрами до 2 мм. Были обнаружены и подтверждены на дифрактометре ДРОН-3 грани ромбоэдра  $\{101\}$ , гексагональной призмы  $\{110\}$  и пинакоида  $\{001\}$ . Также наблюдалось возникновение множества макроступеней и пирамидок роста, формирующих сложный рельеф с большим количеством уступов и небольших углублений на фронте кристалла. Изменение контролируемых параметров и условий роста, таких, как скорости вращения и вытягивания, профиля температурного поля в рабочей зоне печи, не привело к получению единичных крупных граней на фронте кристаллизации. Этот результат объясняется относительно низким значением критерия Джексона для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , составляющим **4.23** в направлении основной кристаллографической оси (001) “с”, что значительно ниже, чем у любого другого соединения, полученного ранее методом LTG Cz из расплава в условиях низких градиентов температуры. Низкое значение критерия Джексона и незначительная зависимость его от направления указывают на наличие разных семейств граней с близкими значениями ретикулярной плотности, что приводит к одновременному росту большого количества слабоустойчивых разнонаправленных граней. Это делает невозможным получение фронта, сложенного малым количеством крупных граней, так как, в этом случае, необходимо наличие в структуре преобладающего семейства устойчивых граней [107, 110].

Это потребовало разработки нового подхода к выращиванию кристаллов методом LTG Cz. Было установлено, что для кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  более предпочтительными условиями являются те, при которых реализуется нормальный механизм роста и формируется гладкий, округлый фронт кристаллизации. Таким образом, наиболее оптимальными условиями оказываются низкие скорость роста (1 мм/час и менее) и относительно невысокая скорость вращения (3 об/мин). Для достижения однородности кристалла по всей длине требуется изменение распределения температур в зонах печи во время ростового процесса для поддержания одинаково выпуклого фронта по всей длине кристалла (рис. 3.1.2). Фронт кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при этих условиях получается округлым, что значительно снижает содержание дефектов в кристалле. При этом

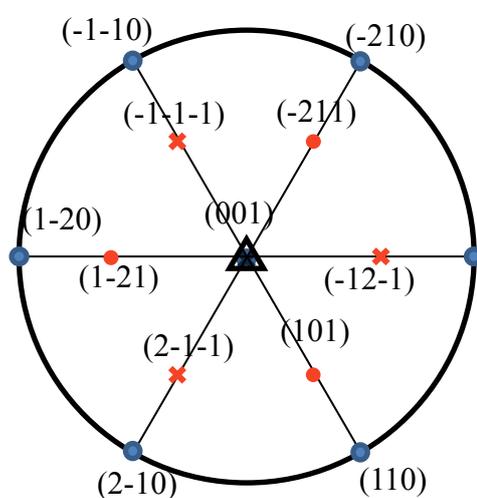
соотношение температур в независимых зонах нагревателя подбиралось так, чтобы обеспечить слабовыпуклую форму фронта в течение всего процесса роста. На сильновыпуклом фронте легче образуются ограниченные формы в центральной нижней части, и, как следствие, появляются дефекты даже при малых скоростях роста. Сильновыпуклый фронт ограничивает максимально возможную длину кристалла, поскольку крупные (длиной от 80 мм) кристаллы с сильновыпуклым фронтом в определенный момент начинали задевать дно тигля, что приводило к аварийной остановке процесса [110]. Это уменьшает процент использования исходной шихты и является недостатком при работе с ограниченным в количестве или дорогостоящим материалом, и это становится одним из важных факторов оценки результата.

Учитывая все выше сказанное, был предложен новый подход, заключающийся в уходе от гранного роста для кристаллов с низким критерием Джексона и стремлении к полностью округлому фронту кристаллизации в условиях низких градиентов температуры. Для этого нужно было изменить условия роста так, чтобы обеспечить переход от послойного к нормальному механизму роста. Это было достигнуто путем уменьшения скорости кристаллизации и изменения распределения температур таким образом, чтобы получить слегка выпуклый профиль температурной изотермы в зоне роста кристалла.

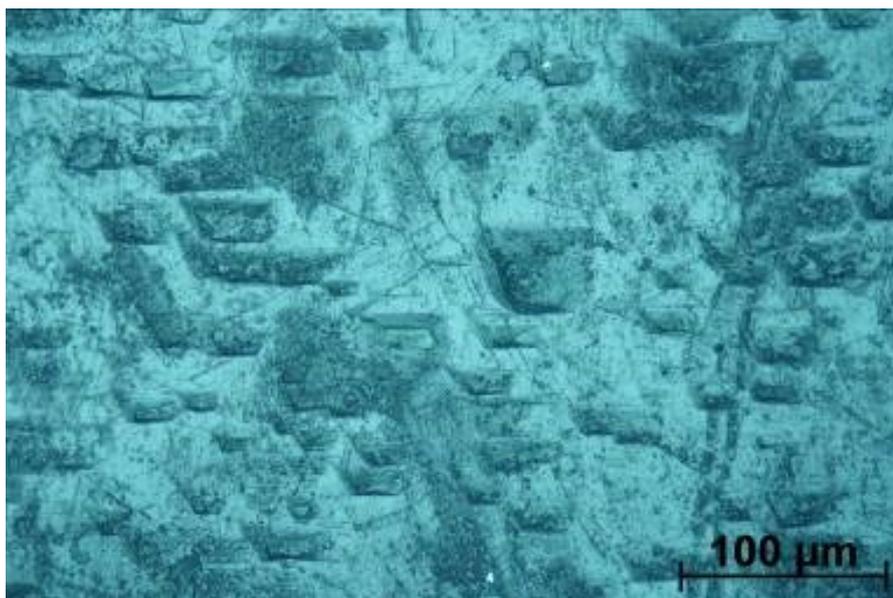
Особенности формообразования молибдата лития изучали визуально, с использованием микроскопов Carl Zeiss Axioskop 40 в поляризационном отраженном свете и MIRA3 TESCAN в обратных электронах и на дифрактометре ДРОН-3 в лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН.

У кристаллов, выращенных с высокой скоростью кристаллизации, на фронте реализуются грани различного размера. При скоростях более 2 мм/час размер их может достигать 0.2-0.4 см<sup>2</sup>. Основной простой формой в огранке фронта кристаллизации является ромбоэдр {101}, определенный угол отражения  $2\theta$  для этих граней составил 11.66°, что соответствует рентгеноструктурным данным. Также в огранке фронта кристаллизации присутствуют грани гексагональной призмы {110} и пинакоида {001}. Затравочные кристаллы, обеспечивающие лучшее качество кристаллов, были ориентированы перпендикулярно к грани ромбоэдра, направление роста составляло с оптической осью кристалла угол 52° [107].

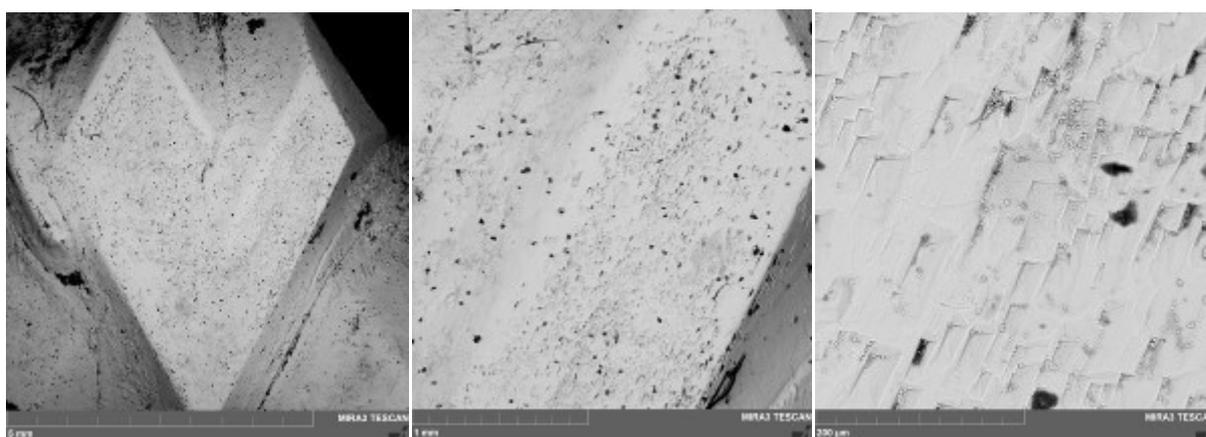
Более детально фронт кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенного с высокой скоростью кристаллизации, был исследован с использованием микроскопа Carl Zeiss Axioskop 40. Визуально фронт представлен большим количеством мелких граней разных простых форм, преимущественно ромбоэдра  $\{101\}$ , в меньшей степени гранями призмы  $\{110\}$  и пинакоида  $\{001\}$ . Проекция огранения кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  представлена на рис. 3.2.1. На гранях ромбоэдра (рис. 3.2.2) в поляризованном отраженном свете хорошо различимы пирамидки роста на выходах дислокаций. На фотографии хорошо различимы ступени роста (рис. 3.2.3).



**Рис. 3.2.1.** Проекция огранения кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$



**Рис. 3.2.2.** Грань ромбоэдра на фронте кристаллизации  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в поляризационном отраженном свете (Carl Zeiss Axioskop 40).

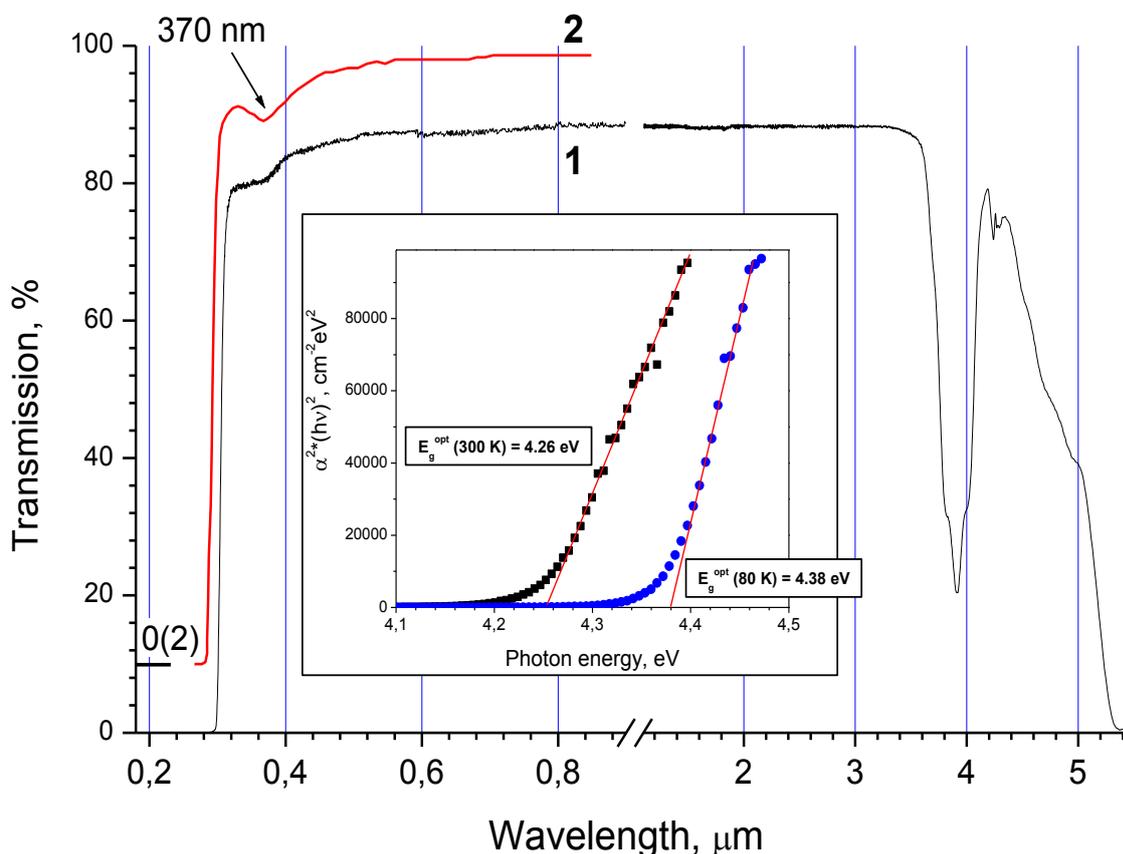


**Рис. 3.2.3.** Фотографии грани ромбоэдра на фронте кристаллизации  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (MIRA3 TESCAN).

### **Оптические свойства и точечные дефекты в кристаллах $\text{Li}_2\text{MoO}_4$**

На снятом спектре пропускания кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (рис. 3.2.4) присутствует небольшое поглощение в области 360 нм, которое, предположительно, может быть связано с наличием кислородных вакансий. Для проверки данного предположения в муфельной печи был проведен отжиг образца  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при 450 °С в течении 48 часов. После отжига образца кривая пропускания не изменилась, однако было отмечено уменьшение количества дефектов в объеме образца. Повторная проверка данного

эффекта проведена на пластинчатом образце кристалла, состоящего из участков с разной концентрацией и размерами дефектов. Образец на первой стадии отжигался аналогично первому опыту при температуре 450 °С в течение 48 часов, на следующем этапе температуру повысили до 550 °С. Количество мелких рассеивающих центров в пластинке заметно уменьшилось после второго этапа отжига.



**Рис. 3.2.4.** Спектр пропускания  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ : 1 – образец из НИИ ЯФ, выращенный традиционным методом Чохральского, 2 – образец из ИНХ СО РАН, выращенный методом LTG Cz. На вставке приведен спектр в области фундаментального поглощения.

### 3.3. Выращивание кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

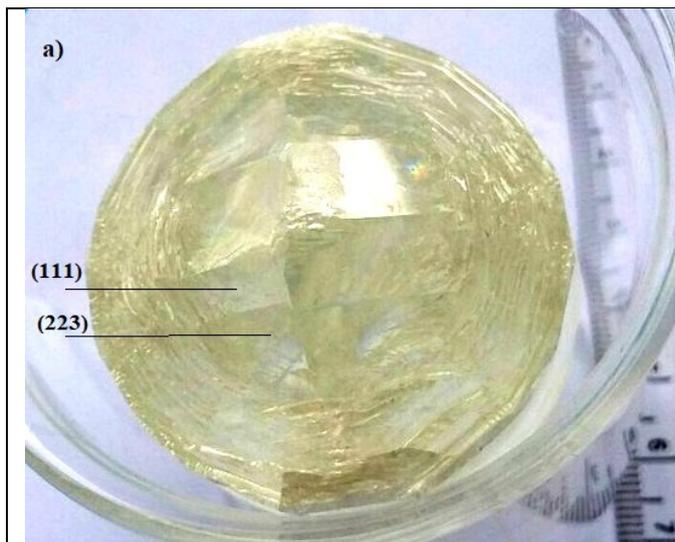
Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  проявили тенденцию не только к образованию устойчивых граней, но и к образованию блоков в процессе роста в условиях низких градиентов температуры, что увеличивало количество дефектов в объеме кристаллов и уменьшало объем, который было возможно использовать для изготовления болометрических элементов. Кроме того, растрескивание вдоль плоскостей спайности затрудняло не только выращивание кристаллов, но и резку и обработку кристаллов. В процессе

оптимизации поиска подходов к выращиванию кристаллов было установлено, что на эти факторы значительно влияет кристаллографическое направление выращивания кристаллов в условиях низких градиентов температуры.

В процессе работы изучено влияние скорости кристаллизации и скорости вращения на формообразование и связанное с ним качество кристаллов. Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенные в четырех направлениях: [100], [110], [010], [001], при одинаковых условиях, были получены и сравнены. Высокая скорость роста выше 1 мм/ч, приводила к росту кристаллов с блоками и большим количеством примесей. Часто кристаллы имели желтоватый оттенок. По результатам анализа 10 процессов выращивания оптимальная скорость роста находится в пределах 0.7-1 мм/ч, которая и была выбрана для всей серии выращивания кристаллов. Высокая скорость вращения (более 15 обор/мин) приводит к уплощению растущего кристалла, малая скорость не обеспечивает достаточного перемешивания расплава. В качестве основной для всей серии выращивания кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  была выбрана скорость вращения 10 обор/мин [108].

#### **3.4. Особенности формообразования кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$**

Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенные в направлении [100], огранены восемью относительно крупными равноразмерными гранями, принадлежащими к семействам орторомбических бипирамид {111} и {223}, а также множественными маленькими гранями (рис. 3.4.1). Такое количество граней объясняется отсутствием простой формы пинакоида {100} в кристаллической структуре  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Выращенные кристаллы имели гладкую, близкую к цилиндрической форму, но практически всегда содержали многочисленные дефекты и включения, приводящие к желтоватой окраске кристаллов. Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенные в направлении [110], были огранены семействами призм {011} и {021}. Для этого направления характерна слегка уплощенная форма, многочисленные дефекты и включения, в этом случае так же присутствуют в большом количестве. Округленный фронт кристаллизации и гладкая цилиндрическая форма проявляются при выращивании кристаллов в направлении выращивания [010]. С высокой вероятностью можно получить хорошее оптическое качество кристаллов (рис. 3.4.2), но проблема растрескивания вдоль трех плоскостей спайности после выращивания и во время последующей обработки и резки становится критической.



**Рис. 3.4.1.** Кристалл  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенный в направлении  $[100]$ , ограниченный бипирамидами  $\{111\}$  и  $\{223\}$



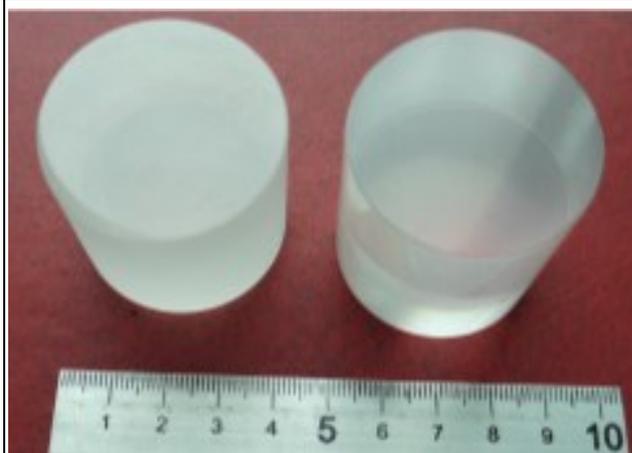
**Рис. 3.4.2.** Кристалл  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенный в направлении  $[010]$  с округлым фронтом

Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенные в направлении  $[001]$ , ограничены в основном одиночной гранью пинакоида  $\{001\}$  отличительной псевдогексагональной формы, ограниченной гранями наклонной призмы  $\{011\}$  и ромбической бипирамиды  $\{111\}$  (рис. 3.4.3.). Эти кристаллы отличаются высоким оптическим качеством, отсутствием окраски, без видимых дефектов или трещин. Единственным существенным недостатком является форма выращенных кристаллов, уплощенная перпендикулярно оси  $(010)$  “ $b$ ”. Из-за уплощенной геометрии полученных кристаллов оказалось возможным вырезать тестовые болометрические образцы в форме цилиндров размером до  $40 \times 40 \text{ мм}^3$  (рис. 3.4.4).

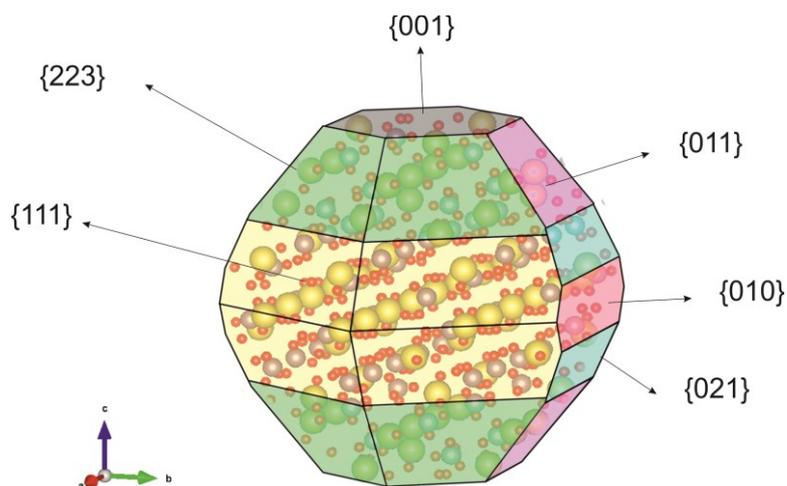
Все обнаруженные семейства граней на кристаллах  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  представляли собой: пинакоиды  $\{010\}$  и  $\{001\}$ , наклонные призмы  $\{011\}$  и  $\{021\}$ , орторомбические бипирамиды  $\{111\}$  и  $\{223\}$ . Среди них наиболее развитыми были  $\{001\}$  и  $\{021\}$ . Индексы Миллера граней подтверждены измерениями на дифрактометре ДРОН-3. На основании полученных данных в программном пакете SHAPE была построена модель идеального кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (рис. 3.4.5) [108].



**Рис. 3.4.3.** Кристалл  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенный в направлении  $[001]$ , на фронте грань пинакоида  $(001)$



**Рис. 3.4.4.** Образцы кристаллических элементов болометра  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с разной степенью шлифовки

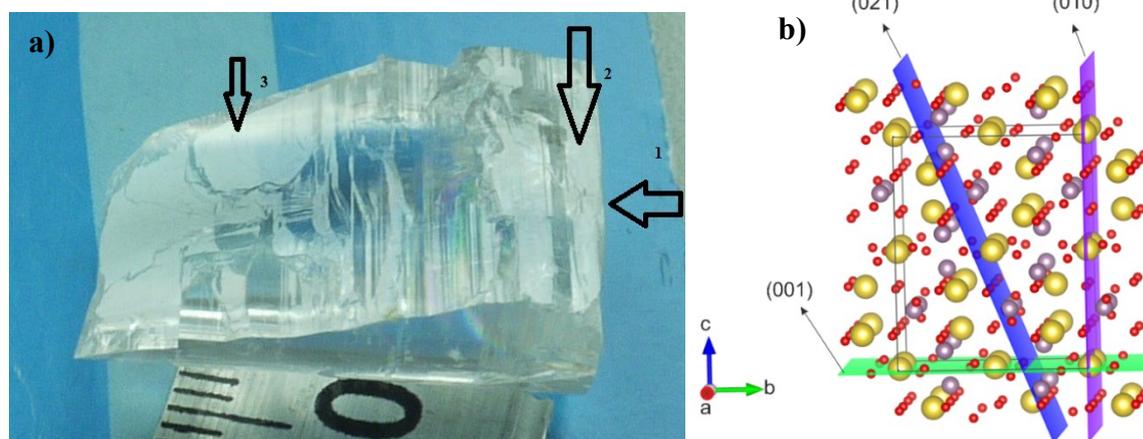


**Рис. 3.4.5.** Огранка кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ : пинакоиды  $\{001\}$  и  $\{010\}$ , наклонные призмы  $\{011\}$  и  $\{021\}$ , бипирамиды  $\{111\}$  и  $\{223\}$  [108]

Сильная склонность кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  к огранке объясняется высоким значением критерия Джексона - до 14 (самое высокое в направлении  $[001]$ ), которое значительно отличается от кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с низким значением критерия Джексона ( $\sim 4.2$ ) и округлой формой фронта.

В литературе для кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  были описаны две совершенные плоскости спайности, ориентированные перпендикулярно осям «b»  $(010)$  и «с»  $(001)$  [79]. В данной работе подтверждено их существование и обнаружена третья, более слабая плоскость

спайности (021) (рис. 3.4.6) [108], что свидетельствует о еще больших проблемах при выращивании и обработке кристалло. Направления всех плоскостей спайности были проверены на дифрактометре ДРОН-3.



**Рис. 3.4.6.** Плоскости спайности  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ : 1 - (001), 2 - (010), 3 - (021) (a); проекция структуры на плоскость (100), атомы Na, Mo и O показаны зеленым, фиолетовым и красным цветом, соответственно (b) [108]

### 3.5. Примесный состав и радиационный фон кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

Как показали результаты тестирования первых кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в качестве криогенных сцинтилляционных болометров, основной проблемой по чистоте кристаллов являлась относительно высокая концентрация примеси калия на уровне  $10^{-4}$  масс.%. Для применения  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , как детектора собственного радиоактивного излучения распада  $^{100}\text{Mo}$ , калий является вредной примесью из-за наличия изотопа  $^{40}\text{K}$ , энергия распада которого близка к энергии исследуемого распада. Содержание K в кристаллах приведено в (табл. 3.5.1).

Изучение содержания калия в системе “кристалл - закристаллизовавшиеся остатки расплава” показывает, что при кристаллизации калий ведет себя некогерентно, то есть отесняется растущим фронтом кристаллизации в расплав. На основании полученных данных сделана оценка коэффициента распределения калия:

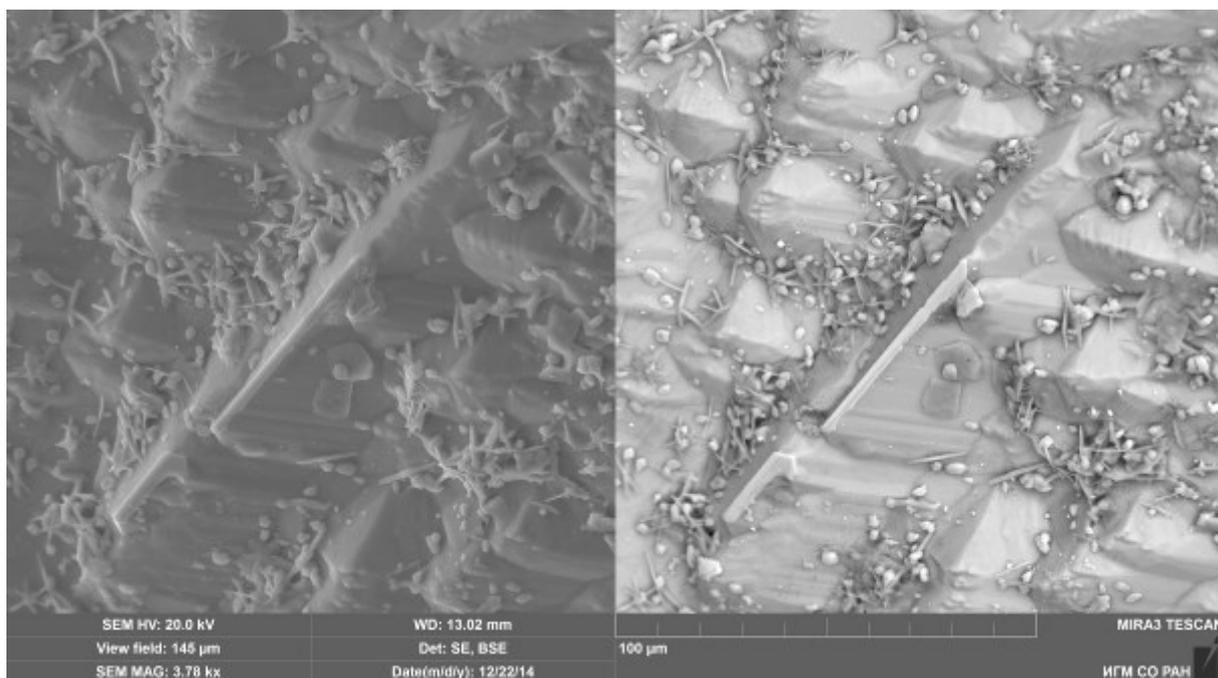
$$K = C_2/C_1 < 1 \quad (3.5.1.1),$$

где  $C_2$  – концентрация калия в кристалле,  $C_1$  – концентрация калия в исходном веществе.

Концентрирование калия в расплаве подтверждают и результаты исследования фронта кристаллизации с использованием сканирующего микроскопа: на поверхности граней можно наблюдать неизометричные неструктурированные образования (рис. 3.5.1, MIRA3 TESCAN), закристаллизовавшиеся после отрыва кристалла от расплава по завершении ростового процесса. Методом энергодисперсионного анализа в ИГиМ СО РАН был определен состав данных образований, который отвечает составу остаточного расплава и содержит концентрацию калия, превышающую начальную концентрацию калия и концентрацию калия в полученном кристалле.

*Табл. 3.5.1.* Результаты количественного химического анализа кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенных в ИНХ СО РАН (Новосибирск) и РХТУ (Москва), масс.%,  
 н/о - примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси.

Элемент	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , Новосибирск	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , Москва
Ag	н/о ( $2 \cdot 10^{-3}$ )	$\sim 2 \cdot 10^{-2}$
Ba	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ca	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Cr	н/о ( $1 \cdot 10^{-3}$ )	$4 \cdot 10^{-4}$
Fe	$1 \cdot 10^{-4}$	н/о ( $1 \cdot 10^{-4}$ )
K	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Na	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Sr	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
W	$\sim 4 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Zn	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$



**Рис. 3.5.1.** Фронт кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  под сканирующим микроскопом (MIRA3 TESCAN).

На основании приведенных выше фактов, проведены исследования, направленные на дополнительную очистку  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  от калия посредством перекристаллизации. Методика эксперимента состояла из следующих этапов:

- первичная кристаллизация: выращивание нескольких крупных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (массой 450-650 г), каждый из новой шихты, полученной твердофазным синтезом из исходных веществ (дополнительно очищенного  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  маркировки «ОСЧ»),
- вторичная кристаллизация: использование в качестве шихты верхних частей выращенных кристаллов первой кристаллизации, помещенных в тот же платиновый тигель и полностью расплавленных перед началом процесса выращивания.
- После каждого процесса из тигля выбивались закристаллизовавшиеся остатки расплава. Между этапами кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  хранились в герметичных условиях.

В аналитической лаборатории ИНХ СО РАН к.х.н. А.Р. Цыганковой был проведен количественный атомно-эмиссионный химический анализ трех типов выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ : кристаллов первичной и вторичной кристаллизации из порошка «ОСЧ»  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ТУ 6-09-4757-84) и кристалла первичной кристаллизации из порошка «Puratronic», а также закристаллизовавшихся остатков расплава, оставшихся на дне

тигля после выращивания вышеуказанных кристаллов. Полученные результаты (табл. 3.5.2) подтвердили наши предположения об оттеснении калия фронтом кристаллизации в процессе роста кристалла. Повторная кристаллизация из верхних частей полученных кристаллов снижает содержание калия в кристаллах молибдатов лития (рис. 3.5.2, прил. 5) [109].



**Рис. 3.5.2.** Кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенные из верхних частей двух других кристаллов.

*Табл. 3.5.2.* Содержание примеси калия в образцах, масс. %. [109]

Образец $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	Кристалл	Остатки расплава
1 кристаллизация («ОСЧ» $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-4}$ )	$8.3 \cdot 10^{-3}$
перекристаллизация («ОСЧ» $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-4}$ )	$2 \cdot 10^{-4}$
1 кристаллизация («Puratronic» $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-4}$ )	н/о( $1 \cdot 10^{-4}$ )

В кристаллах молибдата лития первичной кристаллизации, выращенных из «Puratronic»  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , было удовлетворительно низкое содержание калия, однако были обнаружены превышающая на три порядка концентрация радия. Вследствие этого, порошок  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  «Puratronic» был признан не подходящим для выращивания низкофоновых кристаллов для экспериментов по поиску редких событий (табл. 3.5.2, 3.5.3) [109].

Для определения наиболее подходящего исходного порошка  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  были проведены эксперименты по выращиванию кристаллов из двух типов шихты, для подготовки первой использовался карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  «ОСЧ», для приготовления второй -  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  маркировки Puratronic (Alfa Aesar GmbH&Co KG, Франция). Также рассматривался  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  производства Sigma-Aldrich, однако химический анализ исходного порошка показал недопустимо высокое содержания  $^{40}\text{K}$ , равное 210 мБк/кг (табл. 3.5.3) [109].

Табл. 3.5.3. Радиационный фон порошков  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  разных производителей

Цепочка	Нуклид	Активность в $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , мБк/кг		
		ОСЧ (ТУ 6-09-4757-84)	Alfa Aesar	Sigma-Aldrich
$^{232}\text{Th}$	$^{228}\text{Ra}$	$\leq 2.9$	$\leq 14$	16
	$^{228}\text{Th}$	$\leq 3.7$	12	13
$^{238}\text{U}$	$^{226}\text{Ra}$	$\leq 3.3$	705	53
	$^{40}\text{K}$	$\leq 42$	$\leq 42$	210

### 3.6. Примесный состав и радиационный фон кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Химический анализ кристаллического образца  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  был проведен в аналитической лаборатории ИНХ СО РАН методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) с использованием системы iCAP 6500 Thermo Scientific к.х.н. А.Р. Цыганковой. Полученные данные представлены в табл. 3.6.1.

Таблица 3.6.1. Значения примесей в монокристалле  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , измеренные с помощью ICP-AES, масс.%, н/о - примеси не обнаружено, предел обнаружения примесей указан в скобках; относительная стандартная неопределенность результатов составляет 0.15-0.25.

Элемент	Концентрация масс.%	Элемент	Концентрация масс.%	Элемент	Концентрация масс.%
Mn	н/о ( $1 \cdot 10^{-5}$ )	Co, Cr, Cu, Ni	н/о ( $5 \cdot 10^{-4}$ )	Li	$1.4 \cdot 10^{-4}$
B, Fe	н/о ( $1 \cdot 10^{-4}$ )	Ga, Ge	н/о ( $7 \cdot 10^{-4}$ )	Zn	$6.3 \cdot 10^{-3}$
Cd, Ti	н/о ( $3 \cdot 10^{-4}$ )	Mg	$6 \cdot 10^{-5}$	Si	$3.9 \cdot 10^{-3}$
Al	н/о ( $5 \cdot 10^{-4}$ )	K	$1.3 \cdot 10^{-4}$	Ca	$\leq 1.6 \cdot 10^{-3}$

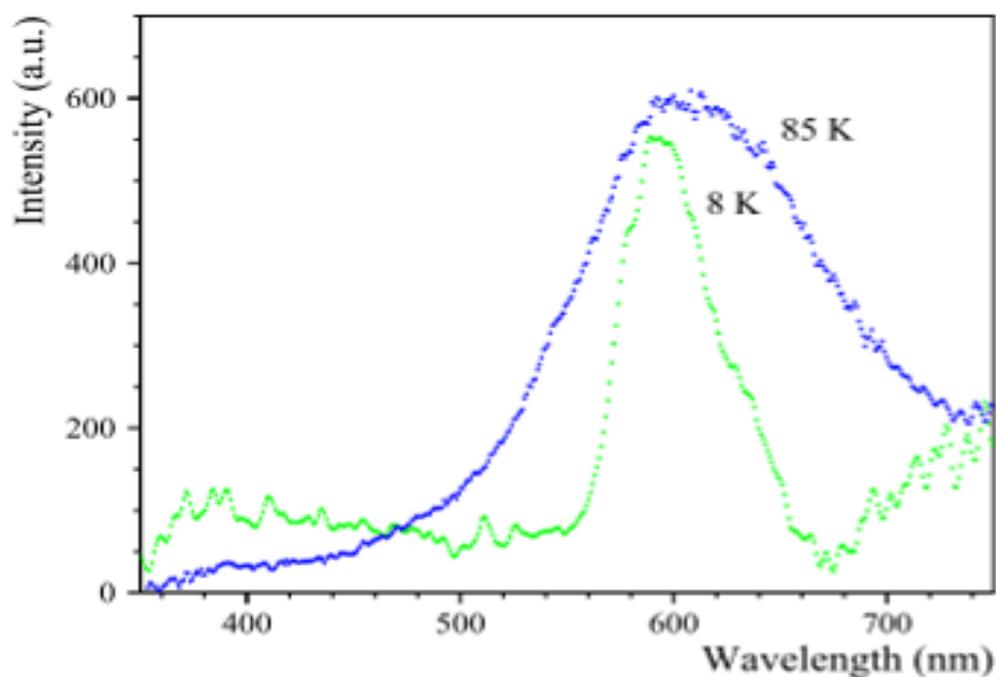
### 3.7. Оптические и люминесцентные свойства кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

Для оценки оптического качества кристаллов был снят спектр пропускания кристаллических образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  размером  $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$  и  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ , который показал широкий диапазон пропускания 0.22 – 3.8 мкм (рис. 3.2.4). Это свидетельствует о низком оптическом поглощении кристаллов и об отсутствии либо крайне малом количестве дефектов в объеме кристалла [111].

#### 3.7.1. Рентгенолюминесценция кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

В рамках исследования перспективности  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , как криогенного болометра, в Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM, г. Орсе, Франция) были сняты спектры рентгенолюминесценции кристаллического образца  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при температурах 85 К и 8 К (рис. 3.7.1.1). Образец облучали рентгеновским излучением в рентгеновской трубке с ренийевым анодом (20 кВ, 20 мА). Световой выход кристалла регистрировался в видимом диапазоне фотоумножителем ФЭУ-106 (чувствителен в широком диапазоне волн 350-820 нм) и в ближнем ИК-диапазоне фотоумножителем ФЭУ-83 (с улучшенной чувствительностью в ближнем ИК-диапазоне 600-1200 нм, с охлаждаемым фотокатодом). Измерения осуществлялись с использованием высокочувствительного монохроматора MDR-2. На спектрах при 85 К и 8 К видно наличие пиков люминесценции 580 и 600 нм, соответственно, сопоставимых с пиками люминесценции кристаллов, уже применяющихся в качестве криогенных болометров.

На основании этих данных можно предварительно предполагать перспективность  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в качестве криогенного болометра [113].



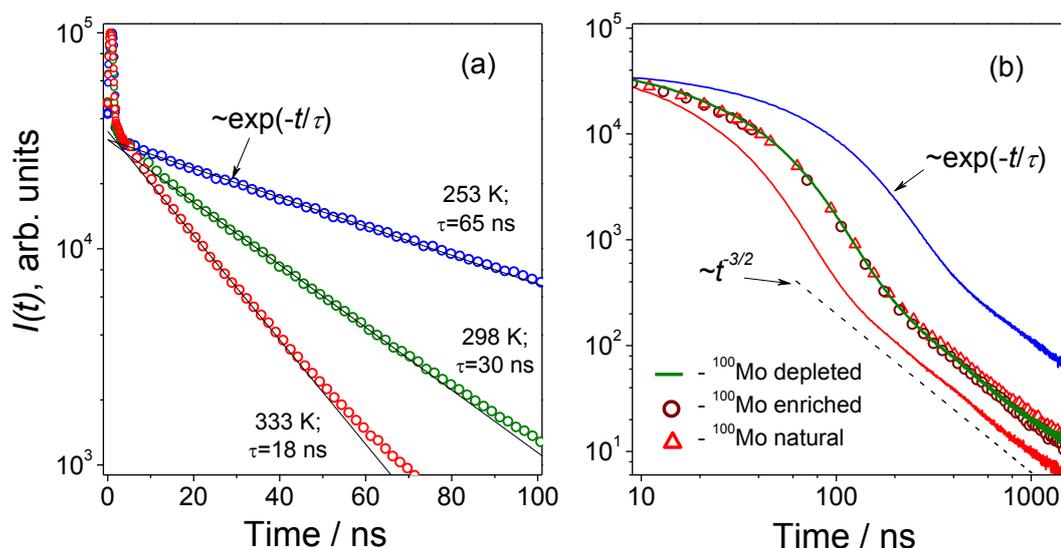
**Рис. 3.7.1.1.** Спектры рентгенолюминесценции кристаллических образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (ИНХ СО РАН) при 85 К и 8 К [113]

#### Рентгенолюминесцентный отклик кристалла $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$

Была измерена кинетика затухания интенсивности радиационной люминесценции  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$  во временном интервале 0-1500 нс после рентгеновского импульса в диапазоне длин волн, охватывающий максимальную интенсивность люминесценции при  $\lambda_{\text{max}} \approx 600$  нм. Диапазон исследованных температур составлял 253-333 К.

Примеры экспериментальных кинетических кривых радиационного затухания люминесценции  $I(t)$  для исследуемого кристалла  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$  показаны на рис. 3.7.1.2. На экспериментальных кривых отклика люминесценции можно выделить три временные области. Во-первых, наблюдается пик на полувысоте шириной около 3 нс, который практически совпадает по положению с импульсом ионизирующего излучения. Поскольку особое внимание было уделено уменьшению возможного вклада паразитной люминесценции окружающих материалов, подвергающихся воздействию рассеянного рентгеновского излучения, этот пик можно рассматривать как проявление очень быстрых процессов, происходящих в облученном кристалле в субнаносекундном

масштабе времени. В диапазоне затухание рентгенолюминесценции экспоненциально зависит от времени. На рис. 3.7.1.2а для наглядности приведены соответствующие экспоненциальные зависимости. При комнатной температуре длительность этого временного диапазона составляла около 0,2 мкс, а характерное время затухания люминесценции - около 30 нс. Представляется вероятным, что в этом временном интервале наблюдаемая люминесценция определяется эмиссионной дезактивацией сравнительно долгоживущих возбужденных состояний, образовавшихся в течение нескольких наносекунд после импульса облучения. В третьей временной области наблюдается временная зависимость спада интенсивности, гиперболическая зависимость  $\sim 1/t^{3/2}$  (рис. 3.7.1.2б). Такая зависимость позволяет предположить, что люминесцентные состояния образуются за счет рекомбинации интермедиатов, носителей заряда или триплетных экситонов, относительное движение может быть описано как диффузия в трехмерном пространстве [114]. Природа таких промежуточных продуктов может быть важна для обсуждения возможных механизмов тушения люминесценции из-за структурных или химических дефектов в кристаллах. Для более определенных выводов были проведены дальнейшие исследования: проведено сравнение кинетики затухания люминесценции образцов кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с природным содержанием изотопов и обогащенных изотопом  $^{100}\text{Mo}$  (рис. 3.7.1.2б). Для качественного обсуждения характеристик кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  кривые формы отклика нормированы на максимальную интенсивность. Это сравнение ясно показывает, что степень обогащения материала изотопом  $^{100}\text{Mo}$  не оказывает заметного влияния на форму люминесцентного отклика облученного кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (рис. 3.7.1.2б) [115].

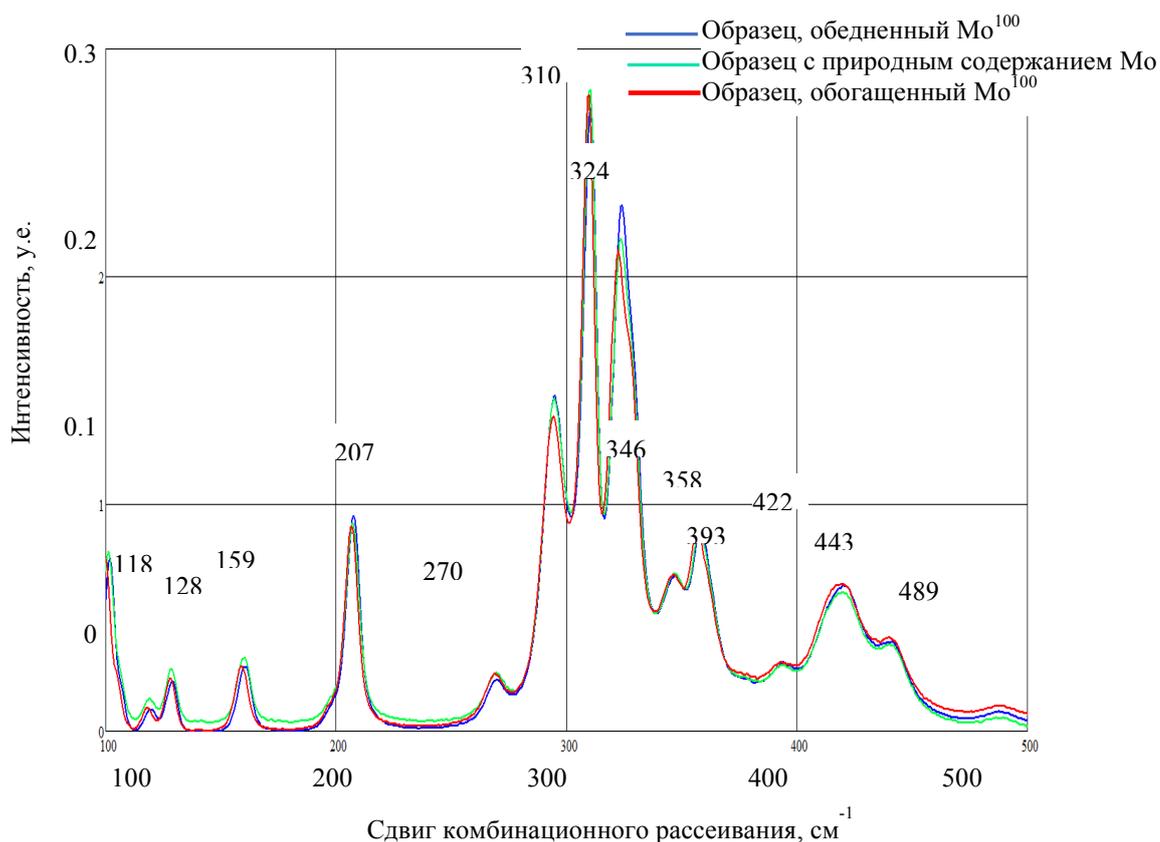


**Рис. 3.7.1.2.** а) Экспериментальные кривые затухания радиационной люминесценции  $I(t)$  для образца  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$  при различных температурах в полулогарифмическом масштабе. Линии представляют собой экспоненциальные зависимости с характерным временем затухания  $\tau$ , приведенным на графике; б) Зависимости  $I(t)$  для  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$  (линии), полученные при тех же температурах, что и для графика (а), в логарифмическом масштабе. Относительное расположение кривых совпадает с таковым на графике (а). Символами показаны зависимости  $I(t)$  для образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с естественным содержанием изотопа  $^{100}\text{Mo}$  (треугольники) и обогащенного  $^{100}\text{Mo}$  (кружки) при 298 К. Пунктирной линией показана гиперболическая зависимость  $\propto t^{-3/2}$ , приведенная в иллюстративных целях. На обоих графиках экспериментальные кривые нормированы на максимум.

### 3.7.2. Спектроскопия комбинационного рассеивания

#### $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ и $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$

Кристаллические фрагменты, полученные из природного, обогащенного и обедненного молибдена, были использованы для исследования комбинационного рассеяния света. Образцы измельчали до мелкого порошка с размером частиц несколько микрометров. Это было сделано для того, чтобы избежать зависимости интенсивности рассеянного света от ориентации кристаллов. Полученные рамановские спектры представлены на рис. 3.7.2.1 и рис. 3.7.2.2.

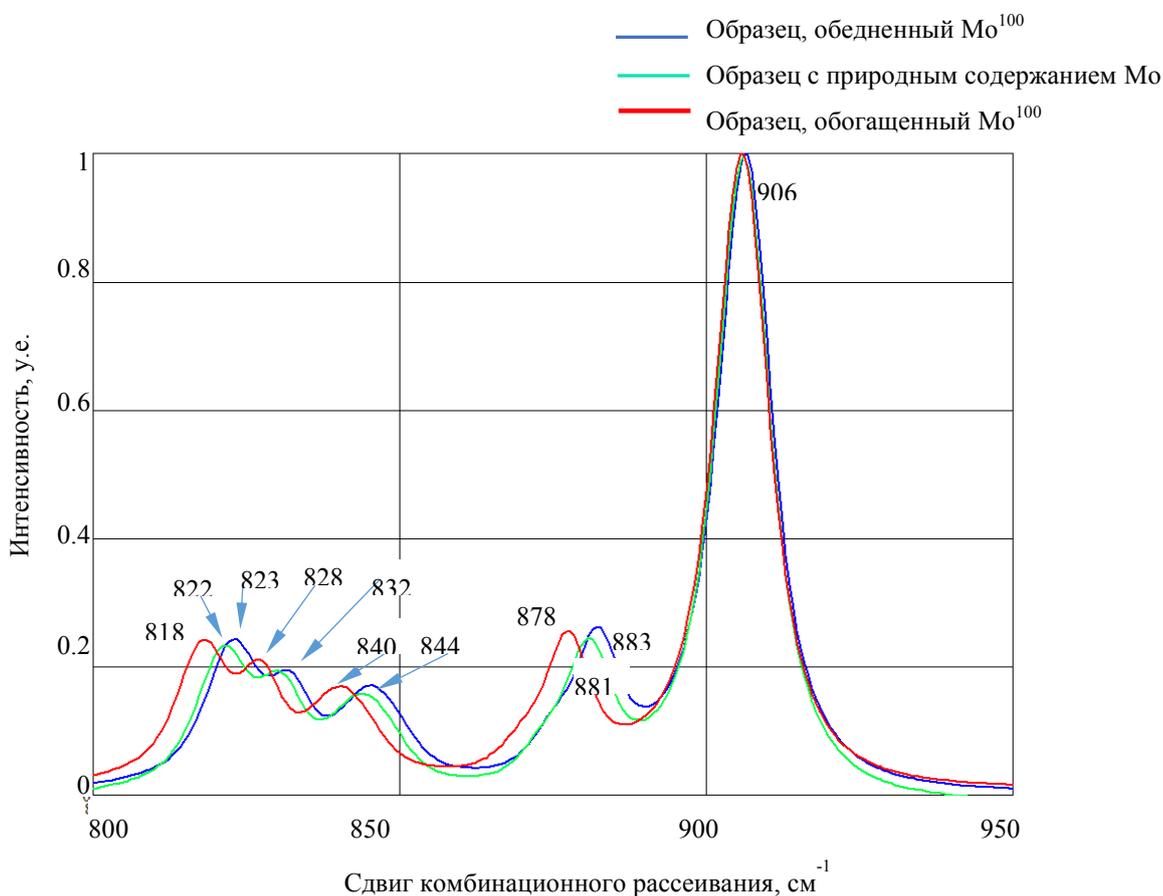


**Рис. 3.7.2.1.** Спектры комбинационного рассеяния трех кристаллических образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с различным содержанием изотопа  $^{100}\text{Mo}$ , участок с отстройкой сателлитов Стокса от 100 до 500  $\text{см}^{-1}$ .

В записанных спектрах комбинационного рассеяния естественного, обогащенного  $^{100}\text{Mo}$  и обедненного кристаллами молибдена  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  сдвига компонентов в зависимости от обогащения  $^{100}\text{Mo}$  в диапазоне отстроек до 500  $\text{см}^{-1}$  не наблюдалось (рис. 3.7.2.1). В то же время спектры в диапазоне от 800 до 900  $\text{см}^{-1}$  демонстрируют существенные различия в положении максимумов некоторых пиков в образцах с низким и высоким содержанием  $^{100}\text{Mo}$  (рис. 3.7.2.2). В диапазоне от 500 до 800  $\text{см}^{-1}$ , а также для сдвигов более 950  $\text{см}^{-1}$ , сателлиты в спектре рассеяния отсутствуют. Относительные амплитуды компонент, нормированные на максимум в записанных спектрах, практически совпадают во всех трех образцах. Всего в записанных спектрах комбинационного рассеяния присутствует 20 компонент. Все четыре моды вибрана  $\nu_1 - \nu_4$  имеют спектральную ширину на полувысоте, близкую к спектральному разрешению спектрометра. Авторы работ [63, 116-118] относят компоненты с отстройками в диапазоне 800 – 883  $\text{см}^{-1}$  к асимметричным валентным модам  $\nu_3(\text{F}_2)$ . Мы полагаем, что наблюдаемые в наших измерениях изменения положения этих компонент соответствуют

изменениям изотопного состава молибдена в кристалле. Таким образом, уменьшение волнового числа стоксовой компоненты соответствует образцу, обогащенному  $^{100}\text{Mo}$ , и наоборот. Согласно [63, 116, 117] компонент, смещенный на  $906\text{ см}^{-1}$ , связан с полностью валентным колебанием  $\nu_1(A_1)$  аниона  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ . Изотопный сдвиг между  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{100}\text{Mo}$  составляет около  $1\text{ см}^{-1}$ . В случае природных и обедненных образцов компонент образован всеми изотопами Mo. Мы предполагаем, что изотопический сдвиг в этом компоненте не наблюдался, поскольку он ниже спектрального разрешения методики.

Отсутствие изотопического сдвига в компонентах с отстройками в диапазоне  $100 - 500\text{ см}^{-1}$  естественно, поскольку их появление связано с колебательными, поступательными и деформационными модами колебаний, на частоты которых изменение изотопного состава влияет незначительно.



**Рис. 3.7.2.2.** Спектры комбинационного рассеивания трех кристаллических образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с различным содержанием изотопа  $^{100}\text{Mo}$ , участок с отстройкой сателлитов Стокса от  $800$  до  $950\text{ см}^{-1}$ .

Спектроскопия комбинационного рассеивания природных, обогащенных  $^{100}\text{Mo}$  и обедненных кристаллов молибдена  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  показала существенные различия в

диапазоне от 800 до 900  $\text{см}^{-1}$ , которые связаны с асимметричными модами растяжения  $\nu_3(\text{F}_2)$ . Показано, что форма люминесцентного отклика на импульс рентгеновского излучения не зависит существенно от концентрации изотопа  $^{100}\text{Mo}$  в кристаллах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

### 3.7.3. БолOMETрическое тестирование кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

Более детальный наземный болOMETрический тест кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  был проведен в CSNSM (Франция) на цилиндрических образцах размером  $40 \times 40 \text{ мм}^3$  при  $\sim 15 \text{ мК}$  в наземном криостате посредством импульсной трубки. В ходе теста цилиндрический ( $40 \times 40 \text{ мм}^3$ ) элемент, изготовленный из выращенного кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , был подвержен радиоактивному облучению на протяжении 25.3 часов. Во время эксперимента регистрировались все световые и тепловые отклики, каждая пара сигналов точно наносилась на график. Шкалы светового и теплового отклика калибровались независимо (рис. 3.7.3.1).

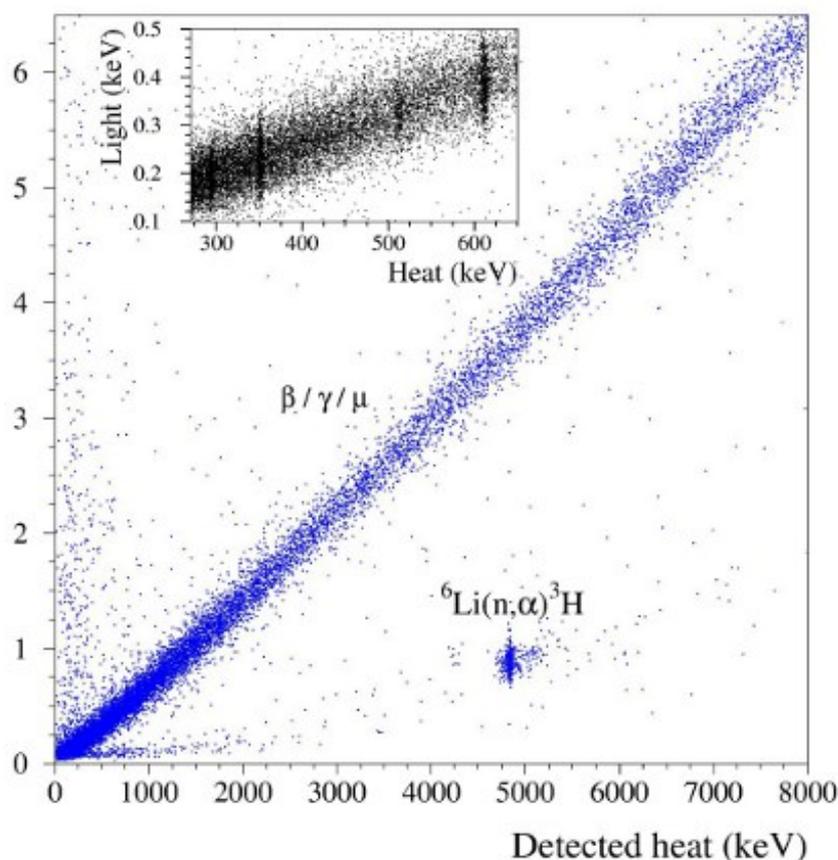


Рис. 3.7.3.1. БолOMETрический тест цилиндрического образца  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$   $40 \times 40 \text{ мм}^3$  [111]

Элемент  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  показал хорошее энергетическое разрешение в тепловом канале и очевидное разделение альфа- и бета-излучений (рис. 3.7.3.1). Альфа-излучение возникает при распаде  ${}^6\text{Li}$  на альфа-частицу и тритий при попадании в него заряженной частицы. Как видно из графика, данное альфа-излучение не пересекается с бета-излучением молибдена, поэтому не является существенной помехой при использовании кристалла, как сцинтилляционного болометра [111].

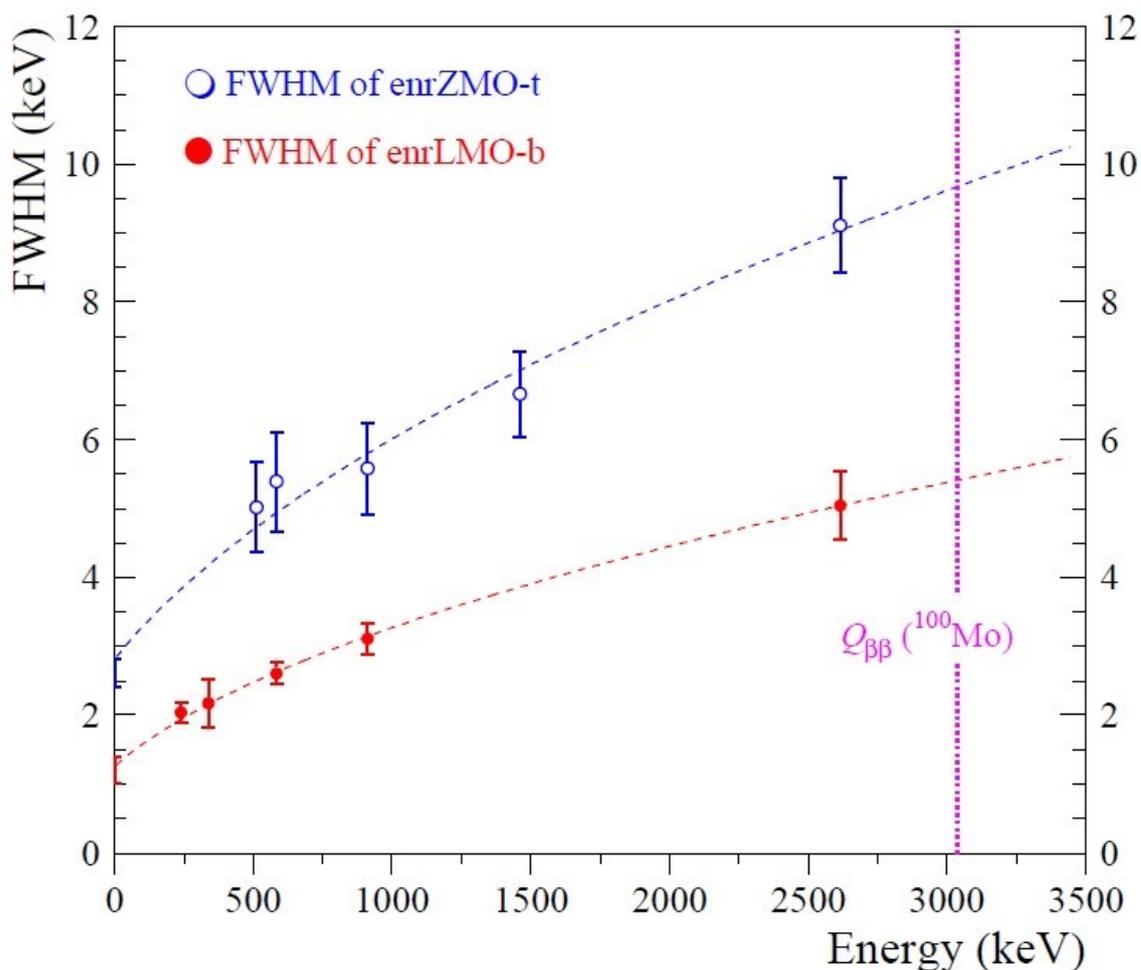
**Энергетическое разрешение  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .** Детекторы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  демонстрируют вдвое лучшее энергетическое разрешение, чем  $\text{ZnMoO}_4$ , а достигнутые значения 4–6 кэВ на полувысоте при 2615 кэВ находятся на уровне лучших разрешений, когда-либо полученных с массивными болометрами [30, 112]. В частности, энергетическое разрешение болометров  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  сравнимо с характеристиками криогенных детекторов  $\text{TeO}_2$  эксперимента CUORE-0 (эффективное среднее значение FWHM на 2615 кэВ составляет 4.9 кэВ с соответствующим среднеквадратичным значением 2.9 кэВ [112]). В основном это связано с тем, что  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , как и  $\text{TeO}_2$ , демонстрирует низкий шум термализации, то есть небольшое отклонение энергетического разрешения от ширины шума базовой линии. Результаты детекторов  $\text{ZnMoO}_4$  и  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  показывают возможное улучшение энергетического разрешения при понижении температуры благодаря повышенной чувствительности сигнала. Зависимость рабочих характеристик от места в буле  $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ , наблюдаемое ранее на небольших [12], а позже на больших кристаллах, очевидно. Это может быть связано с ухудшением качества кристалла внутри булы. Благодаря более высокому качеству кристаллов такой эффект не наблюдается для кристаллов  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ .

Энергетические спектры источника  ${}^{232}\text{Th}$ , измеренные болометрами, обогащенными  ${}^{100}\text{Mo}$  (enrZMO-t и enrLMO-b), и соответствующая энергетическая зависимость разрешения теплового канала показаны на рис. 3.7.3.2. Выбранные данные детекторов  $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  представляют типичное энергетическое разрешение для болометров на основе этих материалов при оптимальных условиях эксперимента (табл. 3.7.3.1, *прил. б*). Используя параметры подгонки для кривых, показанных на рис. 3.7.3.2, энергетическое разрешение криогенных детекторов enrZMO-t и enrLMO-b при  $Q = {}^{100}\text{Mo}$  составляет  $9.7 \pm 0,1$  кэВ и  $5.4 \pm 0,1$  кэВ, соответственно. Таким образом, энергетическое разрешение детекторов  $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$  приемлемо, но все еще нуждается в оптимизации, в то время как болометры  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  уже соответствуют разрешению,

необходимому для болометрических экспериментов по поиску и регистрации редких событий [109].

Табл. 3.7.3.1. Характеристики сцинтилляционных болометров  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . Постоянные времени формы импульса - это время нарастания (R) и время затухания (D), определяемое как разница во времени между 10% и 90% максимальной амплитуды на ведущем крае и разница во времени между 90% и 30% максимальной амплитуды на заднем фронте, соответственно. Чувствительность сигнала измеряется как изменение напряжения термистора для единичного выделения энергии. Собственное энергетическое разрешение (исходный уровень FWHM) определяется флуктуациями шума при оптимальном выходе фильтра. Энергетическое разрешение (FWHM) детекторов света измерялись с помощью рентгеновского источника  $^{55}\text{Mn}$ . Получено FWHM разрешение тепловых каналов для квантов  $\gamma$   $^{40}\text{K}$ ,  $^{133}\text{Ba}$  и  $^{232}\text{Th}$ .

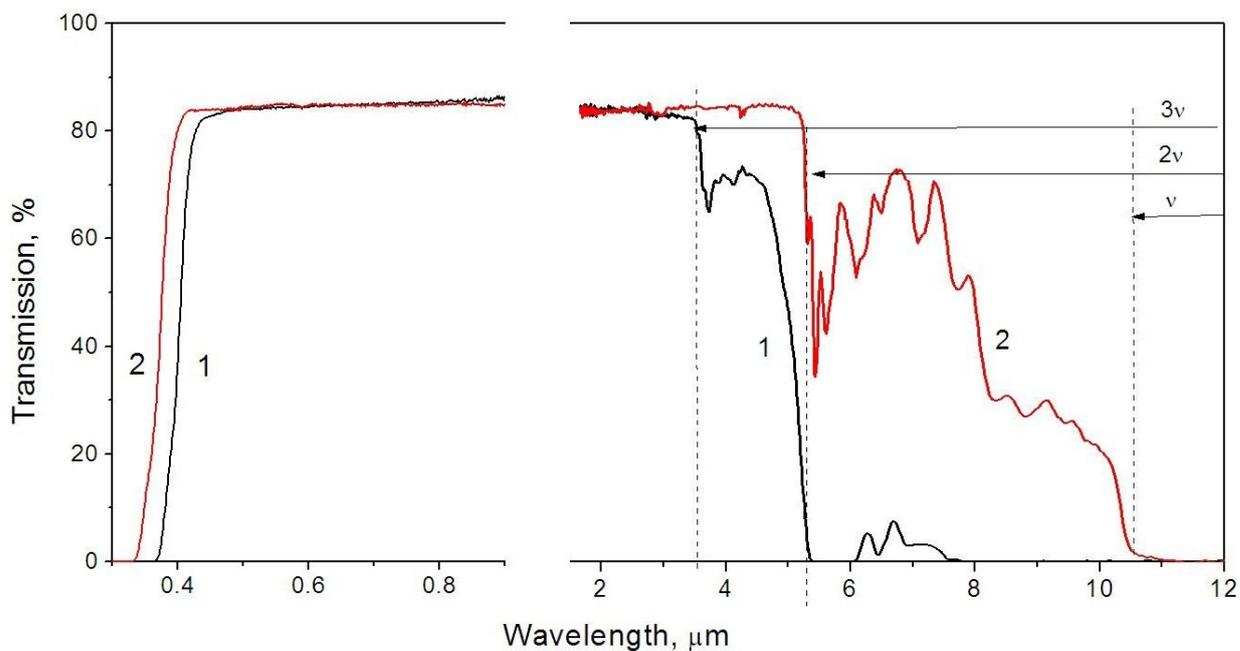
Сцинтилляционный болометр	Сцинтиллятор № кристалла	$\text{Li}_2\text{MoO}_4$			$\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$	
		LMO-1	LMO-2	LMO-3	enrLMO-t	enrLMO-b
	Размер (ØxВ, мм)	40x40	50x40	50x40	44x40	44x44
	Масса (г)	151	241	242	186	204
	№ детектора света	B297	GeB	B304	Lum11	GeOld
	Размер (ØxВ, мм)	40x0,045	45x0,30	25x0,030	44x0,17	45x0,30
Эксперимент	Подземная лаборатория	LNGS	LNGS	LNGS	LSM	LNGS
	$T_{\text{баз}}$ (мК)	15	19	19	19-20	12
Постоянная времени формы импульса	Свет TR	2,3	4,0	2,7	3,5	5,1
	Свет TD	2,6	8,5	6,4	13	13
	Тепло TR	17	29	30	27	18
	Тепло TD	67	339	414	169	88
Чувствительность (нВ/кэВ)	Детектор света	4030	850	15800	1900	2910
	Детектор тепла	166	11	23	32	89
FWHM света (эВ)	Исх. уровень	~42	~420	~18	~70	~140
	$^{55}\text{Mn}$ , 5.9 кэВ	334(4)	555(5)	504(4)	-	303(2)
FWHM тепла (кэВ)	Исх. уровень	~0,6	~2,3	~1,6	~1,2	~1,2
	$\gamma$ $^{133}\text{Ba}$ (356)	-	-	-	2,54(4)	-
	$\gamma$ $^{228}\text{Ac}$ (911)	2,0(3)	3,9(6)	3,1(6)	3,1(5)	3,1(2)
	$\gamma$ $^{40}\text{K}$ (1461)	-	4,2(3)	4,4(3)	4,1(2)	-
	$\gamma$ $^{208}\text{Tl}$ (2615)	3,8(6)	6(1)	4,7(7)	6,3(6)	5,0(5)
	$\alpha$ $^{210}\text{Po}$ (5407)	7(2)	9(1)	9(2)	5,4(3)	-
Отклик на $\gamma(\beta)$ и $\alpha$ излучение	$\text{LY}_{\gamma(\beta)}$ (кэВ/МэВ)	0,68(4)	0,99(1)	0,121(2)	-	0,775(4)
	$\text{LY}_{\alpha}$ (кэВ/МэВ)	0,165(1)	0,203(4)	0,0236(3)	-	0,153(2)
	$\text{QF}_{\alpha}$	0,23	0,20	0,17	0,22	0,19
	$\text{DP}_{\alpha/\gamma(\beta)}$	16	8,7	11	18	12



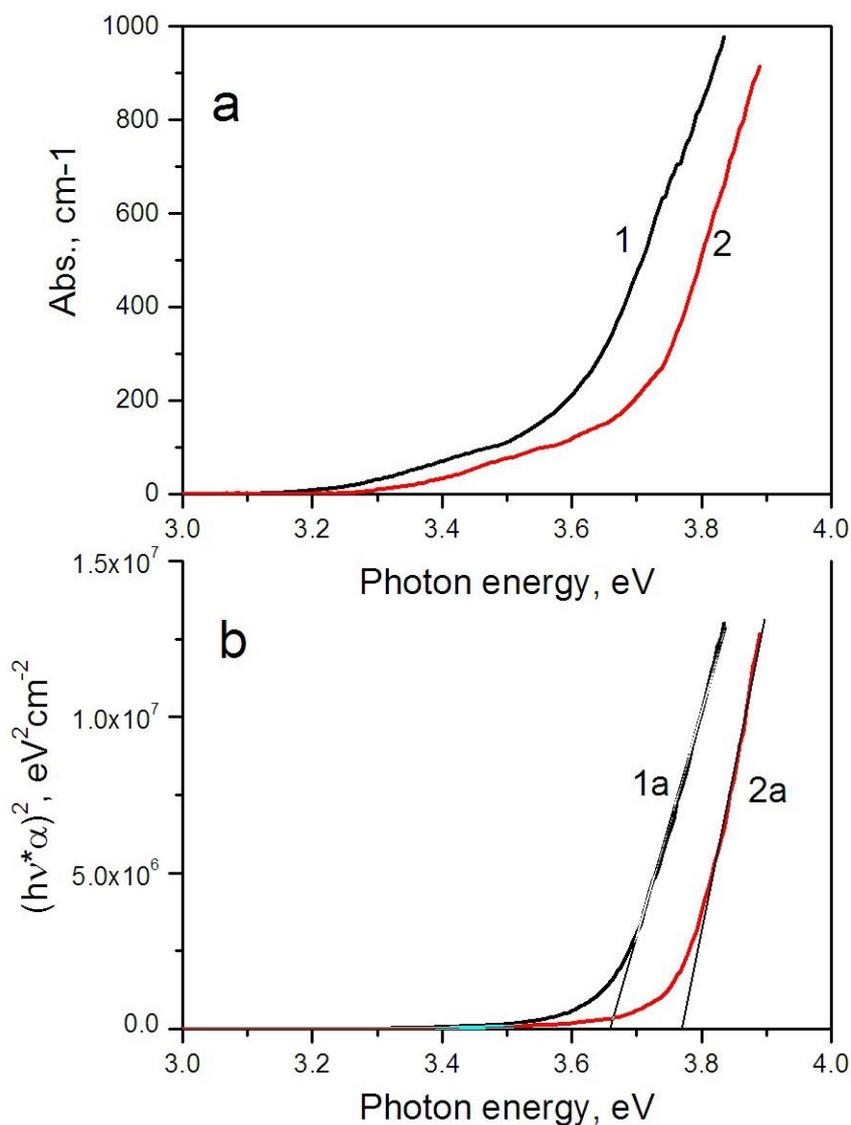
**Рис. 3.7.3.2.** Энергетическая зависимость разрешения детекторов ZMO-t и enrLMO-b. Подгонки к данным функцией  $\text{FWHM (кэВ)} = p (p_1 + p_2 \times E \text{ (кэВ)})$  ( $p_1$  и  $p_2$  - свободные параметры) показаны пунктирными линиями. Параметры подгонки составляют  $7.9(5) \text{ кэВ}^2$  и  $0.0282(6) \text{ кэВ}$  для ZMO-t и  $1.6(2) \text{ кэВ}^2$  и  $0.0091(3) \text{ кэВ}$  для enrLMO-b. Пунктирная линия указывает значение  $Q$  для  $^{100}\text{Mo}$  (3034 кэВ).

### 3.8. Оптические и люминесцентные свойства кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Диапазон прозрачности для кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  толщиной 5 мм составляет 0.365 - 5.4 мкм по уровню пропускания 5% (рис. 3.8.1). Присутствует структурированная полоса в диапазоне 3.5-4.5 мкм. Для пластинки толщиной 0.1 мм диапазон прозрачности расширяется и составляет уже 0.33-11 мкм, дополнительные структурированные полосы поглощения фиксируются в диапазонах 5.3-7.5 мкм и 8.0-9.5 мкм. Форма коротковолнового края при температурах 80 и 300 К показана на рис. 3.8.2(a). Результаты построения по Тауцу для случаев прямых электронных переходов при 300 и 80 К приведены в блоке (b).



**Рис. 3.8.1.** Спектры пропускания кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  толщиной 5.2 мм и 0.1 мм (кривые 1 и 2, соответственно) при  $T=300$  К. Стрелки справа указывают на области одно-, двух-и трех-фононного поглощения.



**Рис. 3.8.2.** Коротковолновый край диапазона прозрачности: (а) спектры поглощения при 300 К (1) и 80 К (2); (б) результаты анализа по Тауцу для случая прямых электронных переходов. Линии 1 и 1а соответствуют 300 К; 2 и 2а - 80 К. Получены значения для ширины запрещенной зоны  $E_g$ : 3.687 и 3.77 эВ при 300 К и 80 К для прямых переходов. Спектры сняты на пластинке  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  шириной 100 мкм.

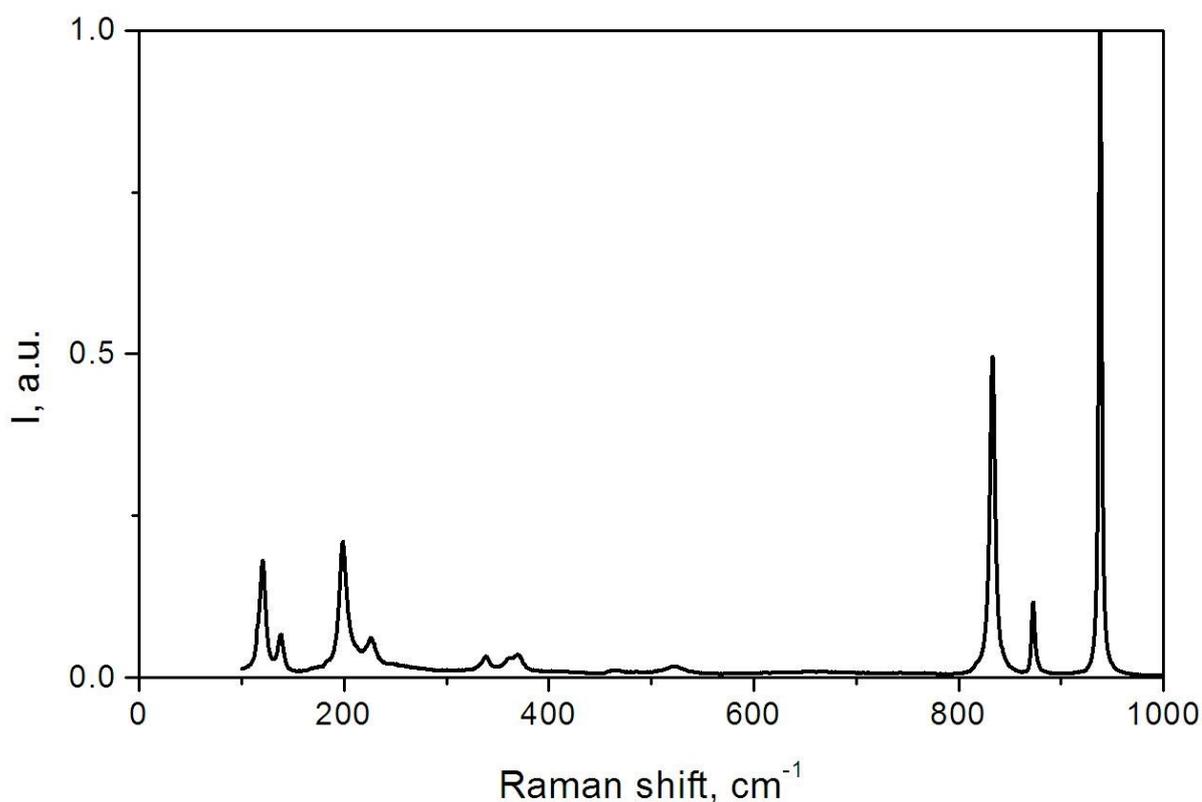
На Рис. 3.8.2а видно, что около края поглощения присутствует полоса поглощения с максимумом около 3.4 эВ (0.36 мкм). Анализ формы края фундаментального поглощения, проведенный для пластинки толщиной 100 мкм, показал прямые электронные переходы зона-зона. В этом случае происходит спрямление формы кривых в координатах  $(h\nu \cdot \alpha)^2 = f(h\nu)$ . Фиксируя точку пересечения прямых осью абсцисс, оценили значения ширины запрещенной зоны для прямых

переходов  $E_g$  при 300 и 80 К, составившие 3.687 и 3.77 эВ, соответственно. Эти значения существенно выше, чем те, которые приводятся в работах D.A. Spassky et al. [84] и I.R. Pandey et al. [14-16]. Эти авторы приводят значения 3.05 эВ и 3.2 эВ при 300 К, зарегистрированные на пластинках шириной 5 мм и 0.75 мм, соответственно. С другой стороны, в работе D.A. Spassky et al. [84] установлен случай непрямых электронных переходов, влияющих на ширину запрещенной зоны. Различие в значениях связано со значительно большей толщиной пластинок в прошлых работах. В таком случае существует опасность зарегистрировать полосу поглощения, связанную с точечными дефектами в кристалле. Данные о собственных электронных переходах в матрице  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  возможно получить только на тонкой пластинке с шириной не более 100 мкм.

### 3.8.1. Спектроскопия комбинационного рассеивания $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

При комнатной температуре структура  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  является ромбической, принадлежащей пространственной группе  $Cmca (D_{2h}^{18})$ , с восемью формульными единицами на элементарную ячейку. Прimitивная ячейка состоит только из четырех формульных единиц, и анализ групп факторов предсказывает 129 оптических мод ( $\mathbf{k} = 0$ ) и три акустических мода для кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Распределение оптических мод по неприводимым представлениям фактор-группы  $D_{2h}$  выглядит следующим образом:  $18A_g + 13A_u + 15B_{1g} + 19B_{1u} + 4B_{2g} + 18B_{2u} + 19B_{3g} + 13B_{3u}$  [119]. Переходы атомов Na и Mo вносят вклад в моды  $3A_g + 2A_u + 3B_{1g} + 4B_{1u} + 3B_{2g} + 4B_{2u} + 3B_{3g} + 2B_{3u}$  и  $3A_g + 2A_u + 3B_{1g} + 4B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{2u} + 4B_{3g} + 3B_{3u}$ , соответственно. Среди них три мода  $B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$  являются акустическими. Оставшиеся моды  $2A_g + 9A_u + 9B_{1g} + 12B_{1u} + 9B_{2g} + 12B_{2u} + 19B_{3g} + 9B_{3u}$  соответствуют колебаниям атомов кислорода, то есть колебаниям растяжения и изгиба блоков  $\text{MoO}_4$  и  $\text{MoO}_6$ .

Спектр комбинационного рассеивания для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  приведен на рис. 3.8.1.1. Основные линии наблюдаются при **120.9**, 138.9, **199.1**, 226.9, 339.1, 360.1/371.4, 462.4, 484.4, 522.2, **833.4**, **872.8**, **938.3**  $\text{cm}^{-1}$ . Наиболее интенсивные линии выделены жирным шрифтом и подчеркиванием. Таким образом, можно сделать вывод, что длинноволновый край пропускания около 11 мкм для тонкой пластинки (0.1 мм) определяется однофононным поглощением  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , тогда как поглощение  $\lambda > 5.2$  мкм обусловлено двухфононным поглощением [108].

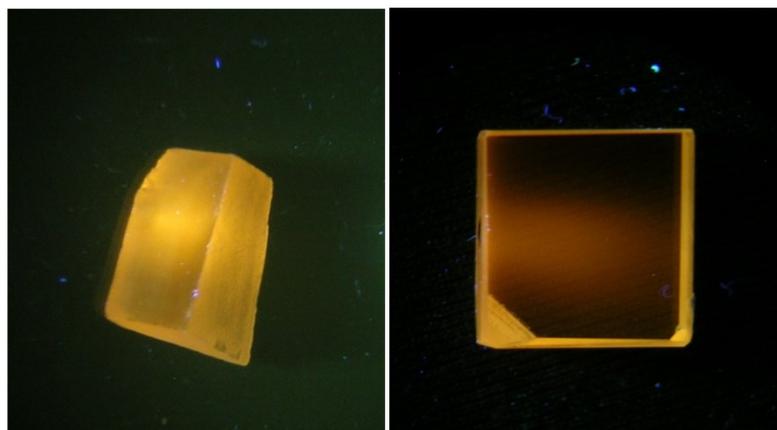


**Рис. 3.8.1.1.** Рамановский спектр  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , полученный при возбуждении 532 нм [108]

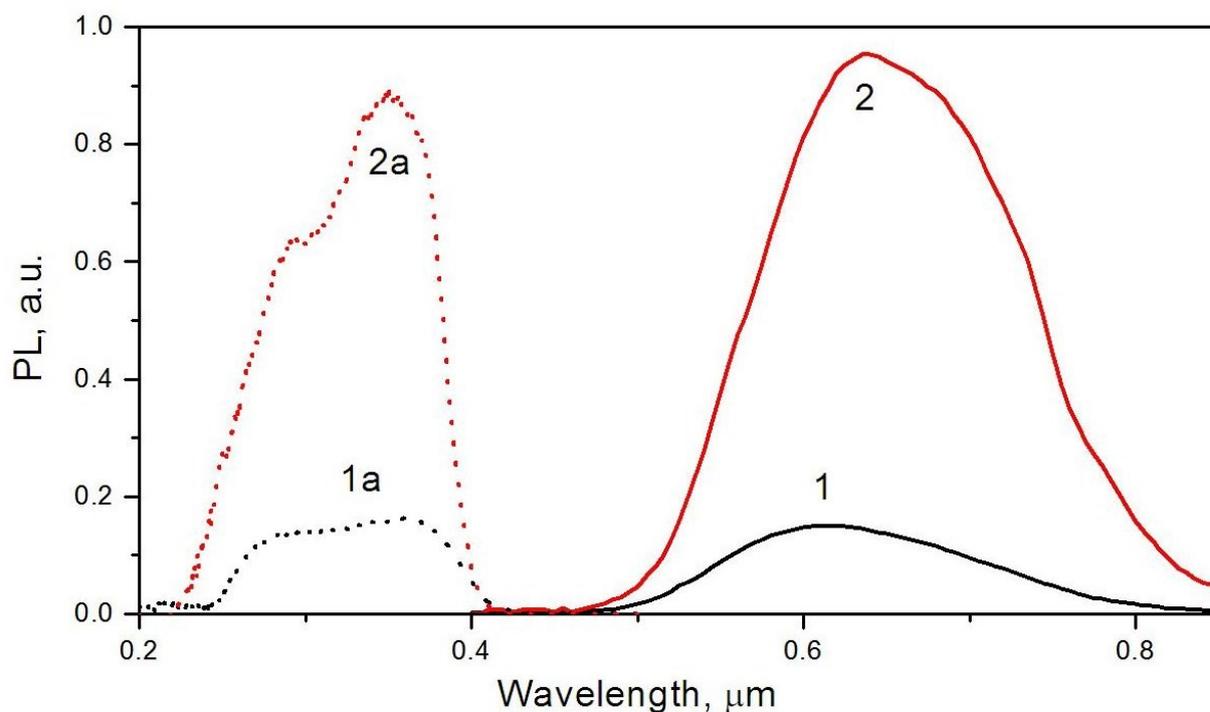
Принимая во внимание, что максимальная энергия колебаний составляет около  $940 \text{ cm}^{-1}$ , можно сделать вывод, что поглощение на длине волны более  $5,27 \text{ мкм}$  (волновое число  $\nu$  ниже  $1,890 \text{ cm}^{-1}$ ) является результатом двухфононного поглощения в решетке  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , тогда как более слабое поглощение на длине волны более  $3,5 \text{ мкм}$  ( $\nu$  ниже  $2857 \text{ cm}^{-1}$ ) может быть связано с трехфононным поглощением [108].

### 3.8.2. Фотолюминесценция кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) для образцов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , полученный при возбуждении 365 нм (ртутная лампа), показан на рис. 3.8.2.1: желтая ФЛ по краям, розоватая ФЛ в центре образца. Спектры ФЛ при 80 и 300 К, а также спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) приведены на рис. 3.8.2.2. В ФЛ доминирует широкая полоса с максимумом около  $0,64 \text{ мкм}$  при 80 К ( $0,615 \text{ мкм}$  при 300 К) и шириной около  $0,15 \text{ нм}$  ( $\text{FWHM}=0,55 \text{ eV}$ ). Свечение в этой полосе возбуждается при переходах зона–зона: широкие полосы  $0,29$  и  $0,35 \text{ мкм}$ ,  $4,27$  и  $3,54 \text{ эВ}$ , соответственно.



**Рис. 3.8.2.1.** Свечение образца  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  при возбуждении 365 нм ртутной лампой.



**Рис. 3.8.2.2.** Спектры фотолюминесценции (ФЛ) при 300 К (1) и 80К (2) при возбуждении 325 нм и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) для свечения 700 нм при 300 К (1a) и 80 К (2a).

Это свечение может быть связано с рекомбинацией автолокализованных экситонов [84]. Типичными особенностями такой ФЛ является отсутствие полосы возбуждения вблизи полосы ФЛ и эффективное возбуждение ФЛ только на межзонных электронных переходах, а также большой стоксов сдвиг, который составляет 1.61 эВ. В кристалле  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  есть два типа оксианионов - комплексы  $\text{MoO}_6$  и  $\text{MoO}_4$ . Эмиссию

молибдатов обычно связывают с излучательной аннигиляцией экситонов, автолокализованных на оксианионные группы [81].

### 3.8.3. Температурные зависимости фотолюминесценции $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$

На рис. 3.8.3.1. приведена температурная зависимость для полосы ФЛ 640 нм при повышении температуры в диапазоне 80-300 К. Температурная зависимость ФЛ хорошо описана в модели Мотта с двумя рекомбинационными каналами, одним излучающим и одним неизлучающим, из расслабленного возбужденного состояния [111]. Здесь температурная зависимость квантовой эффективности  $\eta$  следует из выражения:

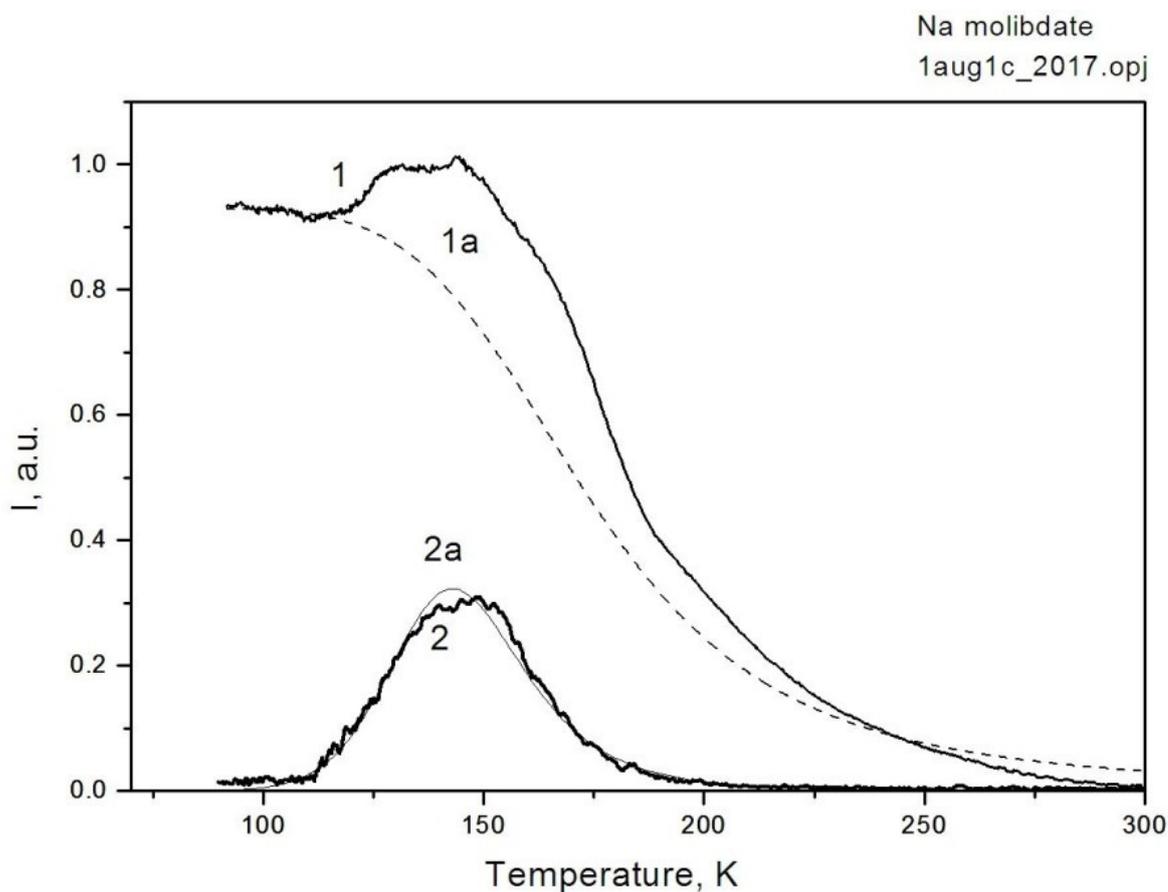
$$\eta(T) \approx \frac{1}{1 + \tau_R \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (3.8.3.1),$$

где  $\tau_R$  - радиационное время жизни при низкой температуре,  $\Delta E$  - энергетический барьер пути безызлучательного распада, а  $\nu_0$  - частота скачков. Знак пропорциональности используется потому, что другие каналы безызлучательного распада должны быть доступны до того, как система достигнет расслабленного возбужденного состояния. Экспериментальные точки на рис. 3.8.3.1 соответствуют выражению (3.8.3.1) с  $\Delta E = 0.12$  эВ и предэкспоненциальным множителем  $\tau_R \nu_0 = 3 \cdot 10^3$  (пунктирная линия). Необычная температурная зависимость в диапазоне 120-200 К в виде пика с максимумом около 140 К приписывается ловушкам носителей заряда. Можно увидеть соответствующий пик на кривой 2 термостимулированной люминесценции (ТСЛ) на рис. 3.8.3.1. Это означает, что свободные носители заряда образуются при возбуждении 325 нм: впоследствии часть из них захватывается точечными дефектами, образуя samozaxваченные экситоны с дальнейшей радиационной рекомбинацией, в то время как другая часть носителей захватывается сначала на мелких ловушках и хранится там некоторое время.

Анализ формы пика ТСЛ показывает, что он достаточно симметричен, а полуширины при значениях полу-максимума (HWHM) при подъеме и при спаде ( $\delta 1$  и  $\delta 2$ , соответственно) достаточно близки. Это указывает на второй порядок кинетики TSL, когда вероятность рекомбинации свободных носителей незначительна по сравнению с вероятностью их повторного захвата. Форма пика TSL описывается следующим выражением [120]:

$$I(T) = n_0^2 s \exp(E_T/kT) / [1 + (n_0 s / \beta) \times \int_{T_0}^T \exp(-E_T/kT) dT]^2 \quad (3.8.3.2),$$

где  $n_0$  - начальная концентрация электронов,  $s$  - коэффициент выхода,  $\beta$  - скорость линейного нагрева ( $K \cdot \text{мин}^{-1}$ ),  $k$  - постоянная Больцмана,  $E_T$  - энергия термической активации (эВ), а  $T_0$  - начальная температура. Значение  $E_T$  было оценено как 0,15 эВ, а  $s$  равно  $3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ .



**Рис. 3.8.3.1.** Температурная зависимость ФЛ для излучения 650 нм при возбуждении 350 нм (1) и ТСЛ после 5 мин возбуждения 350 нм (2). Кривые 1а и 2а являются результатами моделирования согласно выражениям (1) и (2), соответственно.

### 3.9. Уровень разработки методики получения кристаллов $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

Впервые получены крупные монокристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (длиной до 120 мм, диаметром до 55 мм) высокого оптического качества; разработана методика и показана воспроизводимость выращивания монокристаллов высокого оптического качества.

Экспериментально определено, что формообразование кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  на фронте кристаллизации, в основном, определяется скоростью кристаллизации и профилем температуры в печи. Простые формы, ограничивающие фронт кристаллизации: ромбоэдр  $\{101\}$ , гексагональная призма  $\{110\}$  и пинакоид  $\{001\}$ . Построена модель габитуса  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . Подобраны оптимальные условия для воспроизводимого роста высококачественных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

Изучен примесный состав и радиационный фон кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенных из разных исходных материалов, выбраны оптимальные исходные материалы, обеспечивающие минимальный радиационный фон.

Показано, что значительный вклад в собственный радиационный фон кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  дает калий из-за радиоактивного изотопа калий-40. Предложен способ снижения концентрации калия в кристаллах посредством перекристаллизации и подтверждена его эффективность. Получены низкофоновые кристаллы, удовлетворяющие требованиям проектов по поиску безнейтринного бета-распада.

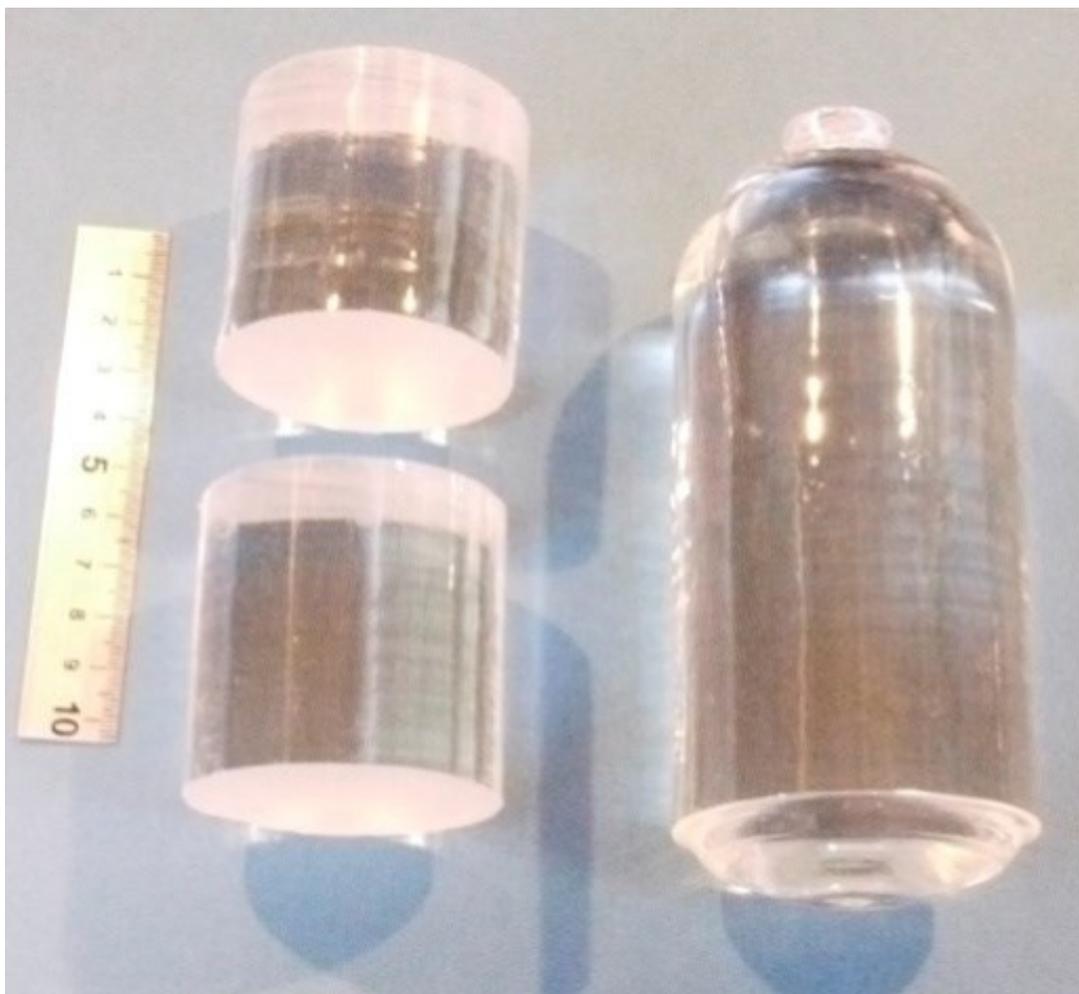
Исследованы оптические, сцинтилляционные и болометрические характеристики  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , показана перспективность его использования в качестве материала криогенных болометров для изучения двойного бета-распада.

Выращены изотопно-обогащенные кристаллы  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ . Изготовлены функциональные болометрические элементы, переданные в подземные лаборатории GranSasso (Италия) и Modane (Франция) для проведения исследований в рамках международных проектов LUMINEU и CUPID-Mo.

Отработана методика мелкосерийного производства сцинтилляционных элементов, которая обеспечивает максимальный выход готовых сцинтилляционных элементов и утилизацию молибдена, минимальные потери дорогостоящего изотопно-обогащенного молибдена. Производственный цикл включает извлечение обогащенного материала из остатков расплава, обрезков шлама.

Установлено, что предпочтительными условиями для роста  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  являются те, которые приводят к образованию гладкого округлого фронта кристаллизации: низкая скорость роста (1 мм/час или ниже), скорость вращения 3 об/мин с небольшими изменениями распределения температуры в зонах для сохранения одинаково слабовыпуклого фронта в течение всего процесса роста.

Выращены природные, обогащенные и обедненные изотопом  $^{100}\text{Mo}$   $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  кристаллы (рис. 3.1.4) [115]. Природное содержание  $^{100}\text{Mo}$  составляет 9,62 мас.%, обогащение производится до 97 мас.%. Для оптимизации процесса изготовления рабочих болометрических элементов из  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с точки зрения достижения заданной геометрии и минимизации потерь дорогостоящего изотопного материала при обработке были получены кристаллы двух размеров. Для болометрических элементов цилиндрической формы диаметром 45 мм и высотой 45 мм выращивались кристаллы диаметром 48-50 мм и длиной цилиндрической части 130-140 мм. Для изготовления элементов кубической геометрии с длиной ребра 45 мм диаметр кристаллов  $\text{Li}_2^{\text{depl}}\text{MoO}_4$  был увеличен до 60-62 мм, а длина цилиндрической части увеличена до 96-100 мм, что позволило изготовление двух болометрических элементов из одного кристалла. Цилиндрическая часть таких кристаллов должна составлять 96-100 мм. При выращивании кристаллов с массой, составляющей более 50 % от массы исходной загрузки, по мере удлинения кристалла происходит постепенное смещение зоны роста из средней зоны нагрева в нижнюю, и условия в зоне роста неизбежно меняются. При постоянном распределении температуры в зонах нагрева наблюдалась тенденция увеличения прогиба фронта кристаллизации в расплав к окончанию процесса выращивания. Чтобы избежать этого эффекта, на стадии роста нижней части кристалла дополнительно нагревались нижняя и верхняя зоны нагрева. Полученные кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  длиной до 100 мм и диаметром 60-62 мм имели высокое оптическое качество во всем объеме (рис. 3.9.1).



**Рис. 3.9.1.** Изотопно-обогащенный монокристалл  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  высокого оптического качества, выращенный методом LTG Cz, и два болометрических элемента, изготовленных из аналогичного кристалла.

### **3.10. Уровень разработки методики получения кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$**

Впервые получены крупные монокристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (длиной до 70 мм, диаметром до 45 мм) высокого оптического качества; разработана методика воспроизводимого выращивания высококачественных монокристаллов.

Показано, что скорость вращения влияет на внешнюю форму кристалла, скорость роста влияет на механизмы роста и ограничение кристалла, температурные условия - на форму фронта кристаллизации, а он, в свою очередь, на захват включений и образование дефектов. В совокупности эти свойства влияют на качество и дефектность структуры кристалла.

Исследована морфология кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенных на затравки, ориентированные в различных направлениях: [100], [010], [001], [110], [021]; кристаллы лучшего качества получают в направлениях [001] и [021].

Определено, что формообразование кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  на фронте кристаллизации, в основном, определяется направлением роста кристалла и температурными условиями в процессе роста. Подобраны оптимальные условия для воспроизводимого роста высококачественных кристаллов. Простые формы, слагающие фронт кристаллов: пинакоиды {010} и {001}, наклонные призмы {011} и {021}, ромбические бипирамиды {111} и {223}. Построена модель идеальной формы кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

Изучив концентрацию примесей в кристаллах  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и сопутствующий радиационный фон, определено соответствие чистоты кристаллов требованиям проектов по регистрации редких событий. В рамках поиска способов дополнительной очистки кристаллов рассчитали коэффициент распределения вредных примесей

Подтверждено наличие у  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  двух плоскостей спайности (010) и (001), описанных в литературе. Установлено наличие третьей плоскости спайности (021) [108].

Показана перспективность болометрических элементов из изотопно-обогащенных кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  по величинам энергетического разрешения, радиационной стойкости и радиационной чистоты.

Изучены морфология кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , влияние направления выращивания и условий затравления на процесс формообразования. Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  имели округлый фронт кристаллизации или были огранены пинакоидом {010} при росте в направлении [010]. Также пинакоид {001} присутствует при росте кристалла в направлении [001]. Грани типа {011} и {021} в виде наклонных призм устойчиво образуются при росте в направлении [110]. Бипирамиды {111} и {223} стабильно сосуществуют при росте в направлении [100]. На основе анализа наблюдаемых граней построена модель идеального кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Сопоставляя результаты выращивания в различных направлениях можно утверждать, что лучшее оптическое качество получено на кристаллах, выращенных в направлениях [010] и [001]. Из кристаллов, выращенных в направлении [001], удалось изготовить для испытаний цилиндрические болометрические образцы размером 40x40 мм<sup>3</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы исследованы формообразование и механизмы роста кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Показано, что кристаллы оптимального качества получаются при полностью гранном для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  или полностью округлым для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  фронте кристаллизации. Есть все основания полагать, что при подборе подхода к выращиванию кристалла нового соединения стоит опираться на критерий Джексона. Для кристаллов с низкими значениями критерия Джексона стоит рассматривать, как первоочередной вариант, нормальный механизм роста, дающий округлый фронт кристаллизации, для кристаллов с высоким значением – послойный механизм роста, позволяющий получить фронт кристаллизации, сложенный малым количеством крупных граней, который может оказаться более предпочтительным.

Определены простые формы, проявляющиеся в огранке кристаллов, и построены модели идеальных кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Подтверждено наличие двух плоскостей спайности (010), (001) в кристаллах  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , обнаружена третья плоскость спайности (021). Показано, что при выращивании  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  выбор направления роста является критическим для получения монокристаллов высокого качества, оптимальным направлением является [001].

Впервые получены монокристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , соответствующие требованиям проектов по регистрации редких событий (международные проекты CUPID-Mo, AMoRE). Оптимизированы условия устойчивого получения низкофоновых монокристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  высокого оптического качества требуемого размера. Максимальный размер монокристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  составил 120 мм в длину и 56 мм в диаметре, монокристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  - 90 мм в длину и 46 мм в диаметре.

Выращены изотопно-обогащенные кристаллы  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ , из которых изготовлены болометрические элементы для международных проектов по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада CUPID-Mo и AMoRE. Перспективность данных кристаллов подтверждена в подземных лабораториях Modane (Франция), где болометры успешно функционируют уже более четырех лет, и YangYang (Ю. Корея). Низкоградиентный метод Чохральского признан оптимальной методикой для получения низкофоновых криогенных болометров на базе молибдатов по совокупности признаков, таких как технологичность процессов выращивания, высокий

(до 80 %) коэффициент использования материала загрузки, низкие безвозвратные потери. На данный момент  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  считается основным кандидатом для выполнения второй фазы проекта CUPID-Mo.

По результатам исследований, проведенных в ИНХ СО РАН, ИГМ СО РАН, IBS и CUP (Ю. Корея) доказана перспективность  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  в качестве криогенного болометра для регистрации редких событий. Показаны наличие пика рентгенолюминесценции на 700 нм при температурах 300 К и 80 К, более высокое содержание молибдена на единицу объема по сравнению с молибдатом лития, высокое энергетическое разрешение, низкий радиационный фон кристаллов. Зарегистрированный световыход на кристалле  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  выше, чем на кристалле  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Показана зависимость формообразования кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  от значения критерия Джексона. Предложена методика прогнозирования параметров процесса выращивания кристаллов новых соединений в условиях низких градиентов температуры по результатам оценки критерия Джексона. Состоятельность методики подтверждена экспериментальным путем при выращивании кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , и сравнением их с кристаллами, выращенными ранее методом LTG Cz.
2. Предложен подход к выращиванию методом LTG Cz кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с низкими значениями критерия Джексона путем реализации нормального механизма роста на всей поверхности фронта кристаллизации. Достигнута высокая воспроизводимость результатов при выращивании пробной партии кристаллов длиной 120 мм.
3. Впервые методом LTG Cz были выращены и исследованы низкофоновые кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , в том числе обогащенные и обедненные по изотопу молибден-100. Исследования, проводимые на базе ИНХ СО РАН, ИГиМ СО РАН и в зарубежных лабораториях (Modane и CSNSM, Франция; CUP, Ю.Корея), подтвердили высокое качество кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и их соответствие требованиям проекта CUPID-Mo.
4. Кристалл  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  признан главным кандидатом для проведения исследований по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада международными проектами CUPID-Mo и AMoRE.
5. На примере выращивания кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , где величина критерия Джексона существенно зависит от кристаллографического направления, изучено формообразование кристаллов при росте на затравки различной ориентации. Показано, что для получения кристаллов высокого оптического качества следует выбирать направление выращивания с максимальным значением критерия Джексона. В случае более низкого значения с большей вероятностью реализуется смешанный механизм роста на фронте кристаллизации, что повышает вероятность появления неоднородностей и дефектов.

6. Предложенная методика выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  стала основой для выращивания болометрических кристаллов для практических целей и крупномасштабных исследований в области физики редких событий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galashov E.N. The growth of  $ZnWO_4$  and  $CdWO_4$  single crystals from melt by the low thermal gradient czochralski technique / Galashov E.N., Gusev V.A., Shlegel V.N., Vasiliev Y.V. // *Crystallogr. Rep.* - 2009. - V. 54. - P. 689-691.
2. Inghram M.G. Double Beta-Decay of  $Te^{130}$  / Inghram M.G., Reynolds J.H. // *Phys. Rev.* - 1950. - V.78. - P.822–823.
3. H.V. Klapdor-Kleingrothaus. Latest Results from the Heidelberg-Moscow Double Beta Decay Experiment / H.V. Klapdor-Kleingrothaus, I.V. Krivosheina, A. Dietz, C. Tomeia, O. Chkvoretz, H. Strecker // *Eur.Phys.J.A.* – 2021. – V. 12. – P. 147-154.
4. Rahaman S. Q values of the  $^{76}Ge$  and  $^{100}Mo$  double-beta decays / Rahaman S., Elomaa V.V., Eronen T., Hakala J., Jokinen A., Julin J., Kankainen A., Saastamoinen A., Suhonen J., Weber C., Äystö J. // *Phys. Lett. B.* – 2008. – V. 622. – P. 111–116.
5. Wang M. The Ame2012 atomic mass evaluation (I) / Wang M., Audi G., Wapstra A.H., Kondev F.G., MacCormick M., Xu X., Pfeiffer B. // *Chin. Phys. C.* - 2012. - V. 36. - P. 1287.
6. Berglund M. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report) / Berglund M., Wieser M. E. // *PureAppl. Chem.* - 2011. - V. 83. - P. 397-410.
7. Armengaud E. Precise measurement of  $2\nu\beta\beta$  decay of  $^{100}Mo$  with the CUPID-Mo detection technology / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Yakushev E., Zolotarova A.S. et al. // *European Physical Journal C.* -2020. –V. 80(7). – P. 674.
8. Kolitsch U. The crystal structures of phenacite-type  $Li_2MoO_4$  and scheelite-type  $LiY(MoO_4)_2$  and  $LiNd(MoO_4)_2$  / Kolitsch U. // *Zeitschrift fuer Kristallographie.* – 2001. – V.216. – P. 449–454.
9. Seleborg M. A refinement of the crystal structure of disodium dimolybdate / Seleborg M. // *ActaChemicaScandinavica.* – 1967. – V. 21. – P. 499-504.
10. Мохосоев М.В. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп / Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г. // Отв. ред. Ф. П. Алексеев. – М.: Наука, 1990. – 256 с.
11. Bergé L. Purification of molybdenum, growth and characterization of medium volume  $ZnMoO_4$  crystals for the LUMINEU program / Bergé L., Boiko R.S, Chapellier M., Chernyak D.M., Coron N., Danevich F.A., Decourt R., Degoda V.Y., Devoyon L. et al. // *JINST.* – 2014. – V. 9.

12. Barabash A.S. Enriched  $Zn^{100}MoO_4$  scintillating bolometers to search for  $0\nu 2\beta$  decay of  $^{100}Mo$  with the LUMINEU experiment / Barabash A.S., Chernyak D.M., Danevich F.A., Giuliani A., Ivanov I.M., Makarov E.P., Mancuso M., Marnieros S., Nasonov S.G. et al. // *Eur. Phys. J. C.* – 2014. – V. 74. – P. 3133.
13. Баринова О. П. Выращивание и исследование свойств монокристаллов в системе  $Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$  / Баринова О. П., Кирсанова С. В., Нефедов В. А., Василенко О. А. // XI Нац. Конф. по росту кристаллов НКРК -2004, Москва. Тез. докл. : ИК РАН, Москва. – 2004. - с. 184.
14. Pandey I.R. Growth and characterization of  $Na_2Mo_2O_7$  crystal scintillators for rare event searches / Pandey I.R., Kim H.J., Kim Y.D. // *J. Cryst. Growth.* – 2017. –V. 480. – P. 62–66.
15. Баринова О. П. Исследование оптических свойств и низкотемпературной люминесценции монокристаллов в системе  $Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$  / Баринова О. П., Кирсанова С. В., Колобанов В. Н., Михайлин В. В., Спасский Д. А. // *Перспективные материалы.* – 2008. - № 4.
16. Pandey I.R. Luminescence and Scintillation Properties of Novel Disodium Dimolybdate ( $Na_2Mo_2O_7$ ) Single Crystal / Pandey I.R., Karki S., Kim H.J., Kim Y.D., Lee M.H., Ivannikova N.V. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* - 2018. – V. 65. – P. 2125–2131.
17. Borovlev Yu. A. Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique / Borovlev Yu. A., Ivannikova N. V., Shlegel V. N. // *Journal of Crystal Growth.* - 2001. - V. 229. - P. 305-311.
18. Galashov E. N. Growing of  $^{106}CdWO_4$ ,  $ZnWO_4$ , and  $ZnMoO_4$  scintillation crystals for rare events search by low thermal gradient Czochralski technique / Galashov E. N., Denisova T. M., Ivanov I. M., Makarov E. P., Mamontov V. N., Shlegel V. N., Stenin Yu. G., Vasiliev Ya. V., Zhdankov V. N. // *Funct. Mater.* – 2010. – V. 17. – P. 504–508.
19. Cottingham W. N. An introduction to nuclear physics / Cottingham W. N., Greenwood D. A. // Cambridge University Press. - 1986. - p. 40.
20. Sarazin X. Review of Double Beta Experiments / Sarazin X. // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2015. – V. 593. - P. 012006.
21. Кюри И. Новый тип радиоактивности / Кюри И., Жолио Ф. // *Comptes Rendus.* – 1934. – V. 198. - P. 254–256.
22. Vergados J.D. Neutrinoless double beta decay and neutrino mass / Vergados J.D., Ejiri H., Šimkovic F. // *Int. J. Mod. Phys.E.* – 2016. – V. 25. – P. 1630007.

23. Tretyak V.I. Table of Double Beta Decay Data - An Update / Tretyak V.I., Zdesenko Yu.G. // *At. Data Nucl. Data Tables.* – 2002. – V. 80. – P. 83.
24. Dell’Oro S. Neutrinoless Double Beta Decay: 2015 / Dell’Oro S., Marcocci S., Vie M., Vissani F. // *Review, Adv. High En. Phys.* – 2016. - Article ID 2162659.
25. Gando A. Search for Majorana Neutrinos Near the Inverted Mass Hierarchy Region with KamLAND-Zen / Gando A., Gando Y., Hachiya T., Hayashi A., Hayashida S., Ikeda H., KamLAND-Zen Collaboration // *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V. 117. – Article ID 082503.
26. Barabash A.S. Average and recommended half-life values for two-neutrino double beta decay / Barabash A.S. // *Nucl. Phys. A.* – 2015. – V. 935. – P. 52.
27. Cremonesi O. Challenges in Double Beta Decay / Cremonesi O., Pavan M. // *Adv. High En. Phys.* – 2014. - Article ID 951432.
28. Beeman J.W. A next-generation neutrinoless double beta decay experiment based on ZnMoO<sub>4</sub> scintillating bolometers / Beeman J.W., Danevic F.A., Degoda V.Ya. et al. // *Phys. Lett. B.* – 2012. – V. 710. – P. 318.
29. Beeman J.W. ZnMoO<sub>4</sub>: A promising bolometer for neutrinoless double beta decay searches / Beeman J.W., Bellini F., Capelli S., Cardani L., Casali N., Dafinei I., Di Domizio S., Ferroni F. et al. // *Astropart. Phys.* – 2012. – V. 35. – P. 813.
30. Artusa D.R. Exploring the neutrinoless double beta decay in the inverted neutrino hierarchy with bolometric detectors / Artusa D.R., Avignone F.T., Azzolini O., Balata M., Banks T.I. et al. // *Eur. Phys. J. C.* – 2014. – V. 74. – P. 3096.
31. Arnaboldi C. CUORE: A Cryogenic Underground Observatory for Rare Events / Arnaboldi C., Avignone III F.T., Beeman J., Barucci M., Balata M., Brofferio C. et Cuore Collaboration. // *Nucl. Instrum. Meth. A.* – 2004. – V. 518. – P. 775.
32. Wang G. CUPID: CUORE (Cryogenic Underground Observatory for Rare Events) Upgrade with Particle Identification / Wang G. et Group The CUPID Interest // *arXiv preprint.* – 2015. - arXiv:1504.03599.
33. Wang G. R&D towards CUPID (CUORE Upgrade with Particle IDentification) / Wang G. et Group The CUPID Interest // *arXiv preprint.* – 2015. - arXiv:1504.03612.
34. Shlegel V. N. Purification of molybdenum oxide, growth and characterization of medium size zinc molybdate crystals for the Lumineu program / Shlegel V. N., Ivanov I. M., Makarov E. P., Nasonov. S. G., Vasiliev Y. V., Berge L., Chapellier M., Chernyak D. M. et al.

// EPJ Web of Conferences Сер. "RPSCINT 2013 - International Workshop on Radiopure Scintillators". - 2014. - С. 03001.

35. Шендрик Р.Ю. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Ч.3. Введение в физику сцинтилляторов / Шендрик Р.Ю. // Учебное пособие. – 2013.

36. Перкинс Д. Введение в физику высоких энергий. / Перкинс Д. // М., Мир. - 1975. — с. 71—73.

37. de Marcillac P. Experimental detection of  $\alpha$ -particles from the radioactive decay of natural bismuth / de Marcillac P., Coron N., Dambier G., Leblanc J., Moalic I.-P. // NATURE. – 2003. – V. 422.

38. Beeman J.W. First Measurement of the Partial Widths of  $^{209}\text{Bi}$  Decay to the Ground and to the First Excited States / Beeman J.W., Biassoni M., Brofferio C. et al. // PRL 108. – 2012. – Article ID 062501.

39. Beeman J.W. New experimental limits on the  $\alpha$  decays of lead isotopes / Beeman J.W., Bellini F., Cardani L., Casali N., Di Domizio S. et al. // Eur. Phys. J. A. – 2013. – V. 49. – P. 50.

40. Arnaboldi C.  $\text{CdWO}_4$  scintillating bolometer for Double Beta Decay: Light and heat anticorrelation, light yield and quenching factors / Arnaboldi C., Beeman J.W., Cremonesi O. et al. // Astroparticle Physics. – 2010. – V. 34. – I. 3. – P. 143-150.

41. Gonzalez-Mestres L. Detection of low energy solar neutrinos and galactic dark matter with crystal scintillators / Gonzalez-Mestres L., Perret-Gallix D. // Nucl. Instrum. Meth. A. – 1989. – V. 279. – P. 382–387.

42. Шлегель В.Н. Выращивание кристаллов  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  низкоградиентным методом Чохральского / Шлегель В.Н., Панцуркин Д.С. // Кристаллография . – 2011 . – Т. 56. - N 2 . – С. 367-372.

43. Alessandrello A. Development of a thermal scintillating detector for double beta decay of  $^{48}\text{Ca}$  / Alessandrello A., Bashkirov V., Brofferio C., Camin D.V., Cremonesi O., Fiorini E., Gervasio G., Giuliani A., Pavan M., Pessina G.L., Previtali E., Zanotti L. // Nucl. Phys. B (Proc. Suppl.). – 1992. – V. 28. – P. 2333.

44. Bobin C. Alpha/gamma discrimination with a  $\text{CaF}_2$  (Eu) target bolometer optically coupled to a composite infrared bolometer / Bobin C., Berkes I., Hadjout J.P., Coron N., Leblanc J., De Marcillac P. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section

- A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 1997. – V. 386. – I. 2-3. – P. 453-457.
45. Alessandrello A. A scintillating bolometer for experiments on double beta decay / Alessandrello A., Bashkirov V., Brofferio C., Bucci C., Camin D.V., Cremonesi O., Fiorini E., Gervasio G., Giuliani A., Nucciotti A., Pavan M. // *Physics Letters B*. – 1998. – V. 420. – I. 1-2. – P. 109-13.
46. Meunier P. Discrimination between nuclear recoils and electron recoils by simultaneous detection of phonons and scintillation light / Meunier P., Bravin M., Bruckmayer M., Giordano S., Loidl M., Meier O., Pröbst F., Seidel W., Sisti M., Stodolsky L., Uchaikin S. // *Applied physics letters*. – 1999. – V. 75. – I. 9. – P. 1335.
47. Pirro S.J. Scintillating double-beta-decay bolometers / Pirro S.J., Beeman W., Capelli S., Pavan M., Previtali E., Gorla P. // *Phys. At. Nucl.* – 2006. – V. 69. – I. 12. – P. 2109-2116.
48. A. Giuliani, *J. Low Temp. Phys.* 167, 991 (2012) 25 Giuliani A. Neutrino physics with low-temperature detectors / Giuliani A. // *Journal of Low Temperature Physics*. - 2012 – V. 167. – I. 5. – P. 991-1003.
49. Andreotti E.  $Te^{130}$  neutrinoless double-beta decay with cuoricino / Andreotti E., Arnaboldi C., Avignone F.T., Balata M., Bandac I., Barucci M., Beeman J.W., Bellini F., Brofferio C., Bryant A. (Cuoricino Collaboration) // *Astroparticle physics*. - 2011 – V. 34. – I. 11. – P. 822.
50. Danevich F.A. Development of crystal scintillators from enriched isotopes for double  $\beta$  decay experiments / Danevich F.A. // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2012. – V. 59. – I. 5. – P. 2207–2213.
51. Meija J. Isotopic compositions of the elements 2013 IUPAC Technical Report / Meija J., Coplen T.B., Berglund M., Brand W.A., Bièvre P., Gröning M., Holden N.E., Irrgeher J., Loss R.D., Walczyk T., Prohaska T. // *Pure Appl. Chem.* – 2016. – V. 88. – I. 3. – P. 293-306.
52. Vergados J.D. Neutrinoless double beta decay and neutrino mass / Vergados J.D., Ejiri H., Simkovic F. // *Int. J. Mod. Phys. E*. - 2016. – V. 25. - Article ID 1630007.
53. Alfonso K. Search for Neutrinoless Double-Beta Decay of  $Te^{130}$  with CUORE-0 / Alfonso K., Artusa D.R., Avignone III F.T., Azzolini O., Balata M., Banks T.I., Bari G., Beeman J.W., Bellini F., Bersani A., Biassoni M. // *Physical Review Letters*. – 2015. - V. 115. – I. 10. - Article ID 102502.

54. Tretyak V.I. Semi-empirical calculation of quenching factors for ions in scintillators / Tretyak V.I. // *Astroparticle Physics*. – 2010. – V. 33. – I. 1. – P. 40-53.
55. Kim G.B. A  $\text{CaMoO}_4$  crystal low temperature detector for the AMoRE neutrinoless double beta decay search / Kim G.B., Choi S., Danevich F.A., Fleischmann A., Kang C.S., Kim H.J., Kim S.R., Kim Y.D., Kim Y.H., Kornoukhov V.A., Lee H.J. // *Adv. High En. Phys.* – 2015. - Article ID 817530.
56. Alenkov V. Technical Design Report for the AMoRE  $0\nu 2\beta$ -Decay Search Experiment / Alenkov V., Aryal P., Beyer J., Boiko R.S., Boonin K., Buzanov O., Chanthima N., Chernyak M.K., Choi J., Choi S., Danevich F.A. // arXiv preprint. – 2015. - arXiv:1512.05957.
57. Armengaud E. Development and underground test of radiopure  $\text{ZnMoO}_4$  scintillating bolometers for the LUMINEU  $0\nu 2\beta$  project / Armengaud E., Arnaud Q., Augier C., Benoit A., Berge L., Boiko R.S., Bergmann T., Blümer J., Broniatowski A., Brudanin V., Camus P. // *JINST*. - 2015. – V. 10. - Article ID P05007.
58. Chernyak D.M. Effect of tungsten doping on  $\text{ZnMoO}_4$  scintillating bolometer performance / Chernyak D.M., Danevich F.A., Degoda V.Y., Giuliani A., Ivanov I.M., Kogut Y.P., Kraus H., Kropivyansky B.N., Makarov E.P., Mancuso M., de Marcillac P. // *Opt. Mater.* – 2015. – V. 49. – P. 67–74.
59. Barinova O.P. First test of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal as a cryogenic scintillating bolometer / Barinova O.P., Danevich F.A., Degoda V.Ya., Kirsanova S.V., Kudovbenko V.M., Pirro S., Tretyak V.I. // *Nucl Instrum. Methods Phys. Res. A*. – 2010. – V. 613. – I. 1. – P. 54–57.
60. Barinova O.P. Intrinsic radiopurity of a  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal. / 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. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*. – 2009. – V. 607. – P. 573–575.
61. Cardani L. Development of a  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  scintillating bolometer for low background physics / Cardani L., Casali N., Nagorny S., Pattavina L., Piperno G., Barinova O.P., Beeman J.W., Bellini F., Danevich F.A., Di Domizio S., Gironi L. // *JINST*. – 2013. – V. 8. - Article ID P10002.
62. Belli P. Search for  $7\text{Li}$  solar axions using resonant absorption in  $\text{LiF}$  crystal: Final results / Belli P., Bernabei R., Cappella F., Cerulli R., Danevich F.A., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Laubenstein M., Polischuk O.G., Tretyak V.I. // *Phys. Lett. B*. – 2012. – V. 711. – P. 41–45.

63. Barinova O.P.  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal growth from solution activated by low-frequency vibrations / Barinova O.P., Sadovskiy A., Ermochenkov I., Kirsanova S., Sukhanova E., Kostikov V., Belov S., Mozhevitina E., Khomyakov A., Kuchuk Z., Zharikov E. Avetissov I. // *J. Cryst. Growth.* – 2017. – V. 457. – P. 151–157.
64. Pavlyuk A.A. Low thermal gradient technique and method for large oxide crystals growth from melt and flux / Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu. Kuznetsov F.A. // *Proc. of APSAM-92 (Asia Pacific Society for Advanced Materials).* – Shanghai, China. - 1992. - P. 164–171.
65. Vasiliev M.G. Effect of heat shield on the shape of the solid-liquid interface and temperature field in the BGO-eulithine LTG Cz growth / Vasiliev M.G., Budenkova O.N., Yuferev V.S., Kalaev V.V., Shlegel V.N., Ivannikova N.V., Vasiliev Ya.V., Mamedov V.M. // *Journal of Crystal Growth.* – 2005. – V. 275. – I. 1-2. – P. 745-750.
66. Shlegel V.N. Recent progress in oxide scintillation crystals development by low-thermal gradient Chochralski technique for particle experiments / Shlegel V.N., Borovlev Yu.A., Grigoriev D.N., Grigorieva V.D., Danevich F.A., Ivannikova N.V., Postupaeva A.G., Vasiliev Ya.V. // *Journal of Instrumentation.* – 2017. - V. 12.
67. Belli P. Search for double- $\beta$  decay processes in  $^{106}\text{Cd}$  with the help of a  $^{106}\text{CdWO}_4$  crystal scintillator / Belli P., Bernabei R., Boiko R.S., Brudanin V.B., Cappella F., Caracciolo V., Cerulli R., Chernyak D.M., Danevich F.A., D'Angelo S., Galashov E.N., Incicchitti A., Kobychhev V.V., Laubenstein M., Mokina, V.M., Poda D.V., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Shlegel V.N., Stenin Y.G., Suhonen J., Tretyak V.I., Vasiliev Y.V. // *Physical Review C - Nuclear Physics.* – 2012. – V. 85. – I. 4. - Article ID 044610.
68. Barabash A.S. First test of an enriched  $^{116}\text{CdWO}_4$  scintillating bolometer for neutrinoless double-beta-decay searches / Barabash A.S., Danevich F.A., Gimbal-Zofka Y., Giuliani A., Mancuso M., Konovalov S.I., de Marcillac P., Marnieros S., Nones C., Novati V., Olivieri E., Poda D.V., Shlegel V.N., Tretyak V.I., Umatov V.I., Zolotarova A.S. // *European Physical Journal C.* – 2016. – V. 76. – I. 9. – P. 487.
69. Reichelt W. Mischkristallbildung im System  $\text{CuMoO}_4/\text{ZnMoO}_4$  / Reichelt W., Weber T., Soehnel T., Daebritz S. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2000. – V. 626.
70. Abrahams S.C. Crystal Structure of the Transition- Metal Molybdates and Tungstates. III. Diamagnetic  $\alpha$ -  $\text{ZnMoO}_4$  / Abrahams S.C. // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 46. – P. 2052.

71. Spassky D.A. Electronic structure and luminescence mechanisms in ZnMoO<sub>4</sub> crystals / Spassky D.A., Vasil'ev A.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Savon A.E., Hizhnyi Yu.A., Nedilko S.G., Lykov P.A. // Journal of Physics Condensed Matter. – 2011. – V. 23. – I. 36. - Article ID 365501.
72. Blaha P. An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz J. // WIEN2k. - Karlheinz Schwarz (Austria: Techn. Universitadt Wien). – 2001. - ISBN 3-9501031-1-2
73. Ait Ahsaine H. Rietveld Refinements, Impedance Spectroscopy and Phase Transition of the Polycrystalline ZnMoO<sub>4</sub> Ceramics / Ait Ahsaine H., Zbair M., Ezahri M., Benlhachemi A., Arab M., Bakiz B., Guinneton F., Gavarrri J.R. // Ceramics International. – 2015. – V. 41. – I. 10. – P. 15193–15201.
74. Danevich F.A. Status of LUMINEU program to search for neutrinoless double beta decay of <sup>100</sup>Mo with cryogenic ZnMoO<sub>4</sub> scintillating bolometers / Danevich F.A., Bergé L., Boiko R.S., Chapellier M., Chernyak D.M., Coron N., Devoyon L., Drillien A.A., Dumoulin L., Enss C., Fleischmann A. et al. // AIP Conference Proceedings. – 2015. – V. 1686. - Article ID 020007.
75. Баринова А.В. Кристаллическая структура Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> / Баринова А.В., Расцветаева Р.К., Некрасов Ю.В., Пушаровский Д.Ю. // Доклады Академии Наук. – 2001. – Т. 376. - И. 3. – С. 343-346.
76. Momma K. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data / Momma K., Izumi F. J. // Appl. Crystallogr. – 2011. V. 44. – P. 1272-1276.
77. Tkhashokov N.I. Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O System at 25°C / Tkhashokov N.I., Mirzoev R.S., Zhilova S.B. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – V. 54. – P. 1655.
78. Кирсанова С.В. Синтез и физико-химические свойства кристаллических материалов для сенсорных устройств в системе Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Кирсанова С.В. // Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва. – 2010. - 150 с.
79. Mudher K.D.S. Thermal and X-ray diffraction studies on Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Na<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub> / Mudher K.D.S., Keskar M., Krishnan K., Venugopal V. // J. Alloys Compd. – 2005. – V. 396. – P. 275–279.

80. Zhang Y. Synthesis and characterization of alkali metal molybdates with high catalytic activity for dye degradation / Zhang Y., Zhang Z., Zhou T., Lu P., Gao Y., Yu F., Umar A., Wang Q. // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 54553–54563.
81. Lammers M. J. J. Luminescence of sodium molybdate ( $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ) and sodium tungstate ( $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ) / Lammers M. J. J., Blasse G. // *physica status solidi (a)*. – 1981. – V. 63. – I. 1. – P. 157–161.
82. Verma R. Nanocrystalline  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ : A New High Performance Anode Material / Verma R., Ramanujam K., Varadaraju U.V. // *Electrochim. Acta.* – 2016. – V. 215. – P. 192-199.
83. Validžić I.L. Novel morphology of needle-like nanoparticles of  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  synthesized by using ultrasonic spray pyrolysis / Validžić I.L., Mitrić M. // *Mat. Res.* – 2013. - V.16. – I. 1. – P. 44-49.
84. Spassky D.A. Luminescent, optical and electronic properties of  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  single crystals/ Spassky D.A., Kozlova N.S., Brik M.G., Nagirnyi V., Omelkov S., Buzanov O.A., Buryi M., Laguta V., Shlegel V.N., Ivannikova N.V. // *J. Lumin.* – 2017. – V. 192. – P. 1264-1272.
85. Omelkov S.I. Scintillation yield of hot intraband luminescence / Omelkov S.I., Nagirnyi V., Gundacker S., Spassky D.A., Auffray E., Lecoq P., Kirm M. // *J. Lumin.* – 2018. – V. 198. – P. 260–271.
86. Iyer V.S. Thermal properties of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{s})$  and  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{s})$  by high-temperature calvet calorimetry in the temperature range 335 K to 760 K / Iyer V.S., Agarwal R., Roy K.N., Venkateswaran S., Venugopal V., Sood D.D. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1990. – V. 22. – P. 439–448.
87. Mathews T. An electrochemical investigation of the thermodynamic properties of  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{NiO}_2$  / Mathews T., Krishnamurthy D., Gnanasekaran T. // *J. Nucl. Mater.* – 1997. – V. 247. – P. 280–284.
88. Weller W.W. Low-temperature Heat Capacities and Entropies at 298.15 K of Sodium Dimolybdate and Sodium Ditungstate / Weller W.W., Kelley K.K. // U. S. Dept. of the Int., Bureau of Mines, Report of Investigations. – 1963. - No. 6191. – P. 5.
89. Chernei N.V. Chromium ion incorporation in the crystal structure of BGO / Chernei N.V., Nadolinnyi V.A., Ivannikova N.V., Gusev V.A., Kupriyanov I.N., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V. // *Journal of Structural Chemistry.* – 2005. – V. 46. – I. 3. - P. 431-437.

90. Novoselov I.I. Synthesis of a bismuth germanium oxide source material for  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  crystal growth / Novoselov I.I., Makarov I.V., Fedotov V.A., Ivannikova N.V., Shubin Y.V. // *Inorganic Materials*. – 2013. – V. 49. – I. 4. – P. 412-415.
91. Novoselov I.I. Device for vacuum distillation of bismuth / Novoselov I.I., Fedotov V.A. // Patent RU № 2421528. - NIIC SB RAS. - <http://allpatents.ru/patent/2421528.html>.
92. Makarov I.V. Method of obtaining bismuth(III) oxide powder / Makarov I.V., Novoselov I.I., Fedotov V.A., Shubin Yu.V. // Patent RU № 2478080. - NIIC SB RAS. - <http://allpatents.ru/patent/2478080.html>
93. Makarov I.V. Method of bismuth purification from polonium / Makarov I.V., Novoselov I.I., Tkachev D.S., Fedotov V.A. // Patent RU № 2478128. - NIIC SB RAS. - <http://allpatents.ru/patent/2478128.html>
94. Belli P. Radioactive contamination of  $\text{ZnWO}_4$  crystal scintillators / Belli P., Bernabei R., Cappella F., Cerulli R., Danevich F.A., Dubovik A.M., d'Angelo S., Galashov E.N., Grinyov B.V., Incicchitti A., Kobychhev V.V. // *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*. – 2011. – V. 626. – P. 31–38.
95. Ivanov I.M. Extra-pure  $\text{WO}_3$  for monocrystals / Ivanov I.M., Stenin Yu.G., Shlegel V.N., Makarov E.P., Denisova T.N., Tsygankova A.R. // *Inorganic materials*. – 2008. – V. 44. – I. 12. – P. 1471-1475.
96. Jackson K.A. Interface kinetics, in *Growth and Perfection of Crystals*. / Jackson K.A. // John Wiley, New York. – 1958. – P. 319–324.
97. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов / Козлова О.Г. // Учебное пособие, МГУ. – 1980.
98. Чернов А.А. Современная кристаллография / Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. // изд. «Наука», Москва. – 1980. – Т. 3.
99. Алфинцев Г.А. Особенности роста из расплава кристаллов веществ с разными энтропиями плавления / Алфинцев Г.А., Овсиенко Д.Е. // В сб. Рост кристаллов. М.: Наука. - 1980. - Т. 13. - С. 121-133.
100. Yuferev, V.S., Budenkova, O.N., Vasiliev, M.G., Rukolaine, S.A., Shlegel, V.N., Vasiliev, Ya.V., Zhmakin, A.I. Variations of solid-liquid interface in the BGO low thermal gradients Cz growth for diffuse and specular crystal side surface (2003) *Journal of Crystal Growth*, 253 (1-4), pp. 383-397.

101. Установка выращивания монокристаллов с автоматическим весовым контролем НХ620Н.00.000 ТО: техническое описание // ИИХ СО РАН. – 1991. – 154 с.
102. Vasiliev M.G. Effect of heat shield, top cover temperature and shouldering angle on the shape of the solid-liquid interface in the BGO-crystals LTG Cz growth / Vasiliev M.G., Budenkova O.N., Shlegel V.N., Ivannikova N.V., Vasil'ev Ya.V. // *Poverkhnost Rentgenovskie Sinkhronnye i Nejtronnye Issledovaniya*. - 2005. – V. 11. - P. 89-94.
103. Mamedov V.M. Control of multi-zone resistive heater in low temperature gradient BGO Czochralski growth with a weighing feedback, based on the global dynamic heat transfer model / Mamedov V.M., Vasiliev M.G., Yuferev V.S., Pantsurkin D., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V. // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – V. 312. – I. 19. - P. 2814-2822.
104. Vasiliev Y.V. Determination of the supercooling dependence of the (211) facet of BGO crystal on growth rate from the temporal dependence of supercooling at a prescribed melt-cooling rate / Vasiliev Y.V., Golyshev V.D., Gonik M.A., Kolesnikova É.N., Tsvetovskii V.B., Shlegel V.N., Yuferev V.S. // *Technical Physics*. – 2000. – V. 45. – I. 5. - P. 630-632.
105. Evstratov I.Yu. Global analysis of heat transfer in growing BGO crystals ( $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) by low-gradient Czochralski method / Evstratov I.Yu., Rukolaine S., Yuferev V.S., Vasiliev M.G., Fogelson A.B., Mamedov V.M., Shlegel V.N., Vasiliev Ya.V., Makarov Yu.N. // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – V. 235. – I. 1-4. – P. 371-376.
106. Grigorieva V.D. Precursors preparation for growth of low-background scintillation crystals / Grigorieva V.D., Ivannikova N.V., Ivanov I.M., Makarov E.P., Shlegel V.N. // *AIP alConference Proceedings*. – 2018. - V. 1921. – I. 1. - P. 080002.
107. Grigorieva V.D.  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique / Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Bekker T.B., Ivannikova N.V., Giuliani A., de Marcillac P., Marnieros S., Novati V., Olivieri E., Poda D.V., Nones C. // *Journal of Materials Science and Engineering B*. – 2017. - V. 7. - I. 2. - P. 63-70.
108. Grigorieva V.D.  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  scintillating crystals: Growth, morphology and optical properties / Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Ivannikova N.V., Bekker T.B., Yelissev A.P., Kuznetsov A.B. // *J. Cryst. Growth*. – 2019. – V. 507. - P. 31–37.
109. Armengaud E. Development of  $^{100}\text{Mo}$ -containing scintillating bolometers for a high-sensitivity neutrinoless double-beta decay search / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Grigorieva V.D. et al. // *European Physical Journal C*. – 2017. – V. 77. – P. 785.

110. Grigorieva V.D. Bolometric molybdate crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique / Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Borovlev Y.A., Ryadun A.A., Bekker T.B. // *Journal of Crystal Growth*. – 2019. - V. 523. - P. 125144.
111. Bekker T.B. Aboveground test of an advanced  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  scintillating bolometer to search for neutrinoless double beta decay of  $^{100}\text{Mo}$  / Bekker T.B., Coron N., Danevich F.A., Degoda V.Y., Giuliani A., Grigorieva V.D., Ivannikova N.V., Mancuso M., De Marcillac P., Moroz I.M., Nones C. // *Astropart. Phys.* – 2016. – V. 72. – P. 38.
112. Alduino C. CUORE-0 detector: design, construction and operation / Alduino C, Alfonso K, Artusa DR, Avignone III FT, Azzolini O, Balata M, Banks TI, Bari G, Beeman JW, Bellini F, Bersani A. (The CUORE collaboration)// *Journal of Instrumentation*. – 2016. – V. 11. - I. 7. - Article ID P07009.
113. Spassky D.A. Low temperature luminescence and charge carrier trapping in a cryogenic scintillator  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  / Spassky D.A., Nagirnyi V., Aleksanyan E., Savon A.E., Barinova O.P., Kirsanova S.V., Grigorieva V.D., Ivannikova N.V., Shlegel V.N., Belsky A.N., Yelisseyev A.P. // *Journal of Luminescence*. – 2015. - V. 166. – P. 195–202.
114. Rice S.A. Diffusion-Controlled Reactions / Rice S.A. // Elsevier, Amsterdam. - 1985.
115. Grigorieva V.D.  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$  crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique / Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Borovlev Yu.A., Bekker T.B., Barabash A.S., Konovalov S.I., Umatov V.I., Borovkov V.I., Meshkov O.I. // *Journal of Crystal Growth*. – 2020. - V. 552. – P. 125913.
116. Lai Y. The structure and microwave dielectric properties of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-SiO}_2$  ceramics without addition of glass as sintering aids / Lai Y., Tang X., Zhang H., Liang X., Huang X., Li J., Su H. // *Trans. Mat. Res. Japan*. – 2018. - V. 43. – P. 1-5.
117. Xiao B. The structural effects of alkaline- and rare-earth element incorporation into thorium molybdates / Xiao B., Schlenz H., Bosbach D., Suleimanov E.V., Alekseev E.V. // *CrystEngComm*. – 2016. – V. 18. – P. 113-122.
118. Liu X. Synthesis of One Dimensional  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  Nanostructures and Their Electrochemical Performance as Anode Materials for Lithium-ion Batteries / Liu X., Zhao Y., Dong Y., Fan Q., Kuang Q., Liang Z., Lin X., Han W., Li Q., Wen M. // *Electrochimica Acta*. - 2015. – V. 174. - P. 315–326.

119. Saraiva G.D. Temperature-dependent Raman scattering studies on Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> disodium dimolybdate / Saraiva G.D., Paraguassu W., MacZka M., Freire P.T.C., De Sousa F.F., Mendes Filho J. // *J. Raman Spectrosc.* – 2011. – V. 42. – I. 5. – P. 1114.
120. Mc Keever S.W.S. Thermoluminescence of solids / Mc Keever S.W.S. // Cambridge Uni.Press. - Cambridge, London, New-York. – 1988. - P. 392.
121. Nagorny S. Na-based crystal scintillators for next-generation rare event searches / Nagorny S., Rusconi C., Sorbino S., Beeman J.W., Bellini F., Cardani L., Grigorieva V.D., Pagnanini L., Nisi S., Novoselov I.I., Pirro S., Schäffner K., Shlegel V.N. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment.* – 2020. – V. 977. - Article ID 164160.
122. Alenkov V. First results from the AMoRE-Pilot neutrinoless double beta decay experiment / Alenkov V., Bae H.W., Beyer J., Boiko R.S., Boonin K., Buzanov O., Chanthima N., Cheoun M.K., Grigoryeva V.D., Makarov E.P., Shlegel V.N. // *European Physical Journal C.* – 2019. – V. 79. - I. 9. – P. 791.

## Аналитическая лаборатория ИНХ СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

тел. (383)330-69-65, факс (383)330-94-89

e-mail: [saprykin@niic.nsc.ru](mailto:saprykin@niic.nsc.ru)

### ПРОТОКОЛ количественного химического анализа

1. Заказ № 583/14.
2. Наименование организации Заказчика – лаборатория №451.
3. Характеристика проб: прозрачные кристаллы.
4. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
5. Дата выдачи результатов анализа – 25.09.2014 г.
6. Метод анализа – атомно-эмиссионный спектральный.
7. Аппаратура – спектрометр фирмы “Thermo Scientific”, iCAP-6500.

#### Результаты анализа\*, % мас.

Элемент	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> Новосибирск	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> Москва
Ag	н/о(2·10 <sup>-3</sup> )	~2·10 <sup>-2</sup>
Ba	2·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-4</sup>
Ca	1.6·10 <sup>-3</sup>	2.3·10 <sup>-3</sup>
Cr	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )	4·10 <sup>-4</sup>
Fe	1·10 <sup>-4</sup>	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )
K	1·10 <sup>-4</sup>	6·10 <sup>-4</sup>
Na	1.1·10 <sup>-3</sup>	1.9·10 <sup>-3</sup>
Sr	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>
W	~4·10 <sup>-2</sup>	4.4·10 <sup>-3</sup>
Zn	9.4·10 <sup>-3</sup>	1.4·10 <sup>-3</sup>

н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси.

\* – погрешность единичного определения не превышает 10-15 %.

Исполнители, к.х.н., н.с.

Цыганкова А.Р.

Зав. лабораторией, д.т.н.

Сапрыкин А.И.

**ПРОТОКОЛ**  
**количественного химического анализа молибдата лития**

1. Заказ № 310/15.
2. Наименование организации Заказчика – лаборатория №451.
3. Характеристика проб: твёрдое вещество, кристалл.
4. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
5. Дата выдачи результатов анализа – 29.04.2015 г.
6. Метод анализа – атомно-эмиссионный спектральный.
7. Аппаратура – спектрометр фирмы “Thermo Scientific”, iCAP-6500.

**Результаты анализа\*, % мас.**

Элемент	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 1 кр-ция РФ Кристалл	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 1 кр-ция РФ Остатки
Ag, Sb, Se	н/о(5·10 <sup>-3</sup> )	н/о(5·10 <sup>-3</sup> )
Al, B	н/о(2·10 <sup>-3</sup> )	н/о(2·10 <sup>-3</sup> )
Ba	1·10 <sup>-4</sup>	1.5·10 <sup>-3</sup>
Be, Co, Cr, Cu, Hf, Nb, Rb	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )
Ca	1.8·10 <sup>-3</sup>	1.2·10 <sup>-2</sup>
Fe, Zr	н/о(3·10 <sup>-4</sup> )	н/о(3·10 <sup>-4</sup> )
Ga, Ni	н/о(3·10 <sup>-3</sup> )	н/о(3·10 <sup>-3</sup> )
K	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )	8.3·10 <sup>-3</sup>
Mg	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )	4·10 <sup>-4</sup>
Mn, Sr	н/о(5·10 <sup>-5</sup> )	н/о(5·10 <sup>-5</sup> )
Na	8.3·10 <sup>-3</sup>	1.3·10 <sup>-2</sup>
Pb	н/о(5·10 <sup>-2</sup> )	н/о(5·10 <sup>-2</sup> )
Re, V	н/о(1·10 <sup>-2</sup> )	н/о(1·10 <sup>-2</sup> )
Si	5.1·10 <sup>-3</sup>	1.2·10 <sup>-2</sup>
Ta	н/о(1·10 <sup>-3</sup> )	н/о(1·10 <sup>-3</sup> )
Ti	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )
W	1.1·10 <sup>-2</sup>	5.0·10 <sup>-3</sup>
Zn	8.2·10 <sup>-3</sup>	5.6·10 <sup>-2</sup>

н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси.

\* – погрешность единичного определения не превышает 10-15 %.

Исполнители, к.х.н., н.с.

Цыганкова А.Р.

Зав. лабораторией, д.т.н.

Сапрыкин А.И.

**ПРОТОКОЛ**  
**количественного химического анализа молибдата лития**

8. Заказ № 316/15.
9. Наименование организации Заказчика – лаборатория №451.
10. Характеристика проб: твёрдое вещество, кристалл.
11. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
12. Дата выдачи результатов анализа – 30.04.2015 г.
13. Метод анализа – атомно-эмиссионный спектральный.
14. Аппаратура – спектрометр фирмы “Thermo Scientific”, iCAP-6500.

**Результаты анализа\*, % мас.**

Элемент	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 2 кр-ция РФ Кристалл	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 2 кр-ция РФ Остатки
Ag, Sb, Se	н/о(5·10 <sup>-3</sup> )	н/о(5·10 <sup>-3</sup> )
Al	н/о(2·10 <sup>-3</sup> )	н/о(2·10 <sup>-3</sup> )
B, Ta	н/о(1·10 <sup>-3</sup> )	н/о(1·10 <sup>-3</sup> )
Ba	1·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>
Be	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )
Ca	1.0·10 <sup>-2</sup>	7.5·10 <sup>-3</sup>
Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Nb, Rb	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )
Fe, Mg, Zr	н/о(3·10 <sup>-4</sup> )	н/о(3·10 <sup>-4</sup> )
Ga, Ni	н/о(3·10 <sup>-3</sup> )	н/о(3·10 <sup>-3</sup> )
K	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )	2·10 <sup>-4</sup>
Mn, Sr	н/о(5·10 <sup>-5</sup> )	н/о(5·10 <sup>-5</sup> )
Na	7.8·10 <sup>-3</sup>	7.8·10 <sup>-3</sup>
Pb	н/о(5·10 <sup>-2</sup> )	н/о(5·10 <sup>-2</sup> )
Re, V	н/о(1·10 <sup>-2</sup> )	н/о(1·10 <sup>-2</sup> )
Si	2.4·10 <sup>-3</sup>	3.4·10 <sup>-3</sup>
Ti	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )
W	6.7·10 <sup>-3</sup>	3.1·10 <sup>-3</sup>
Zn	1.5·10 <sup>-3</sup>	1.7·10 <sup>-2</sup>

н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси.

\* – погрешность единичного определения не превышает 10-15 %.

Исполнители, к.х.н., н.с.

Цыганкова А.Р.

Зав. лабораторией, д.т.н.

Сапрыкин А.И.

Приложение 4

**ПРОТОКОЛ**

**количественного химического анализа молибдата лития**

15. Заказ № 312/15.
16. Наименование организации Заказчика – лаборатория №451.
17. Характеристика проб: твёрдое вещество, кристалл.
18. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
19. Дата выдачи результатов анализа – 30.04.2015 г.
20. Метод анализа – атомно-эмиссионный спектральный.
21. Аппаратура – спектрометр фирмы “Thermo Scientific”, iCAP-6500.

**Результаты анализа\*, % мас.**

Элемент	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 1 кр-ция ФР Кристалл	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 1 кр-ция ФР Остатки
Ag, Sb, Se	н/о(5·10 <sup>-3</sup> )	н/о(5·10 <sup>-3</sup> )
Al, B	н/о(2·10 <sup>-3</sup> )	н/о(2·10 <sup>-3</sup> )
Ba	1·10 <sup>-4</sup>	4·10 <sup>-4</sup>
Be	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )
Ca	1.1·10 <sup>-2</sup>	1.1·10 <sup>-2</sup>
Co, Cr, Cu, Hf, Nb, Rb	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )	н/о(5·10 <sup>-4</sup> )
Fe, Zr	н/о(3·10 <sup>-4</sup> )	н/о(3·10 <sup>-4</sup> )
Ga, Ni	н/о(3·10 <sup>-3</sup> )	н/о(3·10 <sup>-3</sup> )
K, Mg, Ti	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )	н/о(1·10 <sup>-4</sup> )
Mn, Sr	н/о(5·10 <sup>-5</sup> )	н/о(5·10 <sup>-5</sup> )
Na	6.3·10 <sup>-3</sup>	5.8·10 <sup>-3</sup>
Pb	н/о(5·10 <sup>-2</sup> )	н/о(5·10 <sup>-2</sup> )
Re, V	н/о(1·10 <sup>-2</sup> )	н/о(1·10 <sup>-2</sup> )
Si	3.1·10 <sup>-3</sup>	3.2·10 <sup>-3</sup>
Ta	н/о(1·10 <sup>-3</sup> )	н/о(1·10 <sup>-3</sup> )
W	8.7·10 <sup>-2</sup>	6.0·10 <sup>-3</sup>
Zn	6·10 <sup>-4</sup>	3.6·10 <sup>-3</sup>

н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси.

\* – погрешность единичного определения не превышает 10-15 %.

Исполнители, к.х.н., н.с.

Цыганкова А.Р.

Зав. лабораторией, д.т.н.

Сапрыкин А.И.

**ПРОТОКОЛ**  
**количественного химического анализа формиата натрия**

1. Заказ № 797/16.
2. Наименование организации Заказчика – лаборатория №451.
3. Характеристика проб: твёрдое вещество белого цвета.
4. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
5. Дата выдачи результатов анализа – 28.10.2016 г.
6. Метод анализа – атомно-эмиссионный спектральный.
7. Аппаратура – спектрометр фирмы “Thermo Scientific”, iCAP-6500.

**Результаты анализа\*, % мас.**

Шифр пробы	Содержание К
«1 исх.»	$1,5 \cdot 10^{-3}$
«1 кр.»	$7 \cdot 10^{-4}$
«1 сл.»	$2,8 \cdot 10^{-3}$

\* – погрешность единичного определения не превышает 10 %.

Исполнители, к.х.н., с.н.с.

А.Р. Цыганкова

вед. инженер-технолог

А.Н. Сенник

Зав. лабораторией, д.т.н.

А.И. Сапрыкин

**ПРОТОКОЛ**  
**количественного химического анализа димолибдата натрия**

1. Заказ № 535/16.
2. Наименование организации Заказчика – лаборатория №451.
3. Характеристика проб: твёрдое вещество.
4. Процедура пробоотбора – проба отобрана Заказчиком.
5. Дата выдачи результатов анализа – 07.07.2016 г.
6. Метод анализа – атомно-эмиссионный спектральный.
7. Аппаратура – спектрометр фирмы “Thermo Scientific”, iCAP-6500.

**Результаты анализа\*, % мас.**

Элемент	Содержание
Al	н/о( $5 \cdot 10^{-4}$ )
B, Fe	н/о( $1 \cdot 10^{-4}$ )
Ca**	$1.6 \cdot 10^{-3}$
Cd, Ti	н/о( $3 \cdot 10^{-4}$ )
Co, Cr, Cu, Ni	н/о( $5 \cdot 10^{-4}$ )
Ga	н/о( $7 \cdot 10^{-4}$ )
K	$1.3 \cdot 10^{-4}$
Li	$1.4 \cdot 10^{-4}$
Mg	$6 \cdot 10^{-5}$
Mn	н/о( $1 \cdot 10^{-5}$ )
Si	$3.9 \cdot 10^{-3}$
Zn	$6.3 \cdot 10^{-3}$

н/о – примесь не обнаружена, в скобках указан предел обнаружения примеси.

\* – погрешность единичного определения не превышает 10-15 %.

\*\* – возможны загрязнения из-за отсутствия в лаборатории чистых помещений.

Исполнитель, к.х.н., с.н.с.

А.Р. Цыганкова

Зав. лабораторией, д.т.н.

А.И. Сапрыкин