

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

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

**Шлегель Владимир Николаевич,**  
кандидат химических наук,

**Официальные оппоненты:**

**Исаенко Людмила Ивановна,**  
доктор технических наук,  
ведущий научный сотрудник, ФГБУН  
Институт геологии и минералогии  
Сибирского отделения Российской академии  
наук, г. Новосибирск

**Шиманский Александр Федорович**  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой, ФГАОУ ВО  
«Сибирский федеральный университет»,  
г. Красноярск

**Ведущая организация:**

ФГБНУ Институт геохимии им.  
А.П. Виноградова Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Иркутск

Защита состоится «20» апреля 2022 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-кт Ак. Лаврентьева, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet>

Автореферат разослан «22» февраля 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент



Потапов Андрей Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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.

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. 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 ( $^{100}Mo$ ), кадмий-116 ( $^{116}Cd$ ), селен-82 ( $^{82}Se$ ). Предпочтение отдается ядру  $^{100}Mo$  в связи с его более высокой энергией перехода ( $3034 \pm 6$  кэВ по сравнению с  $2082 \pm 4$  кэВ для  $^{116}Cd$  и  $2995 \pm 6$  кэВ для  $^{82}Se$ ). Важна и более высокая природная распространенность  $^{100}Mo$  по сравнению с  $^{116}Cd$  и  $^{82}Se$  - 9.67%, 7.58% и 9.19%, соответственно, 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 ( $PbMoO_4$ ,  $ZnMoO_4$ ). Из-за чрезвычайной редкости события двойного бета-распада (период нейтринного полураспада ядра  $^{100}Mo$   $T_{1/2}^{2\nu} = 7.12 \pm 0.10 \times 10^{18}$  лет), существенным недостатком двухвалентных металлов является наличие радиоактивных изотопов, и, как следствие, существование неустраняемого 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 формообразование 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. На перспективность использования этих соединений также указывает зарегистрированная собственная люминесценция их структурных аналогов, а также молибдатов двухвалентных металлов.

**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  $^{100}\text{Mo}$ .

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). 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). 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. 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.

**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 преимуществах 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 ИНХ СО РАН, предназначен для получения крупных оксидных кристаллов высокого оптического качества и еще не получил широкого использования, не достаточно освоен.

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 жостачным 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:**

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 послонном механизме роста с полностью огранным 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.

**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  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

**Апробация результатов работы.** Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 11 международных и российских научных конференциях. Основные мероприятия: Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures", 2017, Сендай, Япония / **poster presentation award**; INSTR17, 2017, Новосибирск; 6<sup>th</sup> International Workshop on Low Radioactivity Techniques, 2017, Сеул, Ю. Корея; III Байкальский Материаловедческий Форум, 2018, Улан-Удэ / **диплом I степени**; 6<sup>th</sup> European Conference on Crystal Growth, 2018, Варна, Болгария / **IUCr travel grant**; 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.

**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.

**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. Боллометрические 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).

**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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение** содержит обоснование актуальности выбранной темы диссертации, научную новизну, поставленную цель работы, личный вклад автора и основные положения, выносимые на защиту.

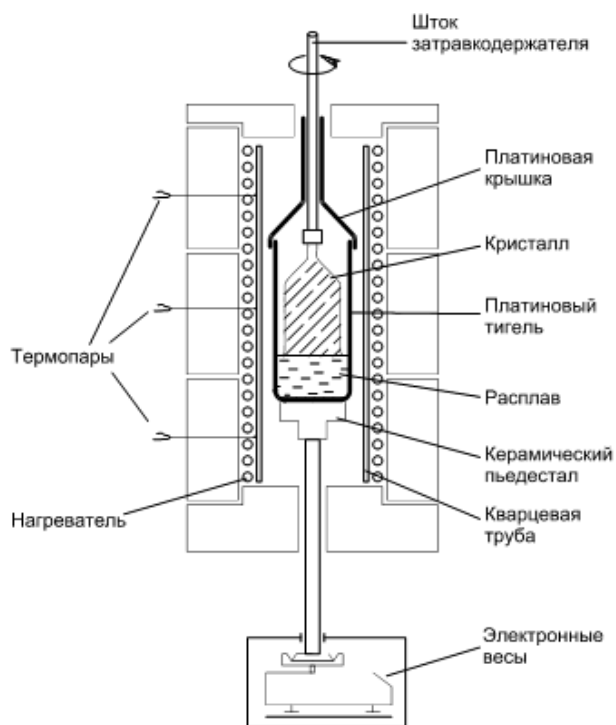
**В первой главе** представлен литературный обзор, состоящий из тринадцати разделов. В первых трех разделах описаны типы двойного бета-распада и проекты по регистрации  $0\nu 2\beta$ -распада. В разделах 4-7 описываются кристаллические сцинтилляторы, их основные свойства и сложности их получения. В разделах 8-10 подробно рассмотрены сцинтилляционные кристаллы  $\text{ZnMoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращиваемые для проектов по поиску и регистрации  $0\nu 2\beta$ -распада. В разделе 11 говорится о жестких требованиях к радиационной чистоте сцинтилляторов и описывается необходимость предварительной очистки прекурсоров. Раздел 12 посвящен критерию Джексона и его корреляции со склонностью кристаллов к огранению.

**Во второй главе** описывается экспериментальная часть диссертационной работы.

В разделе 2.1 приводится описание ростовой установки НХ620Н-М, на которой проводились эксперименты по выращиванию кристаллов. Установки предназначены для выращивания монокристаллов оксидных соединений с температурой плавления до 1250 °С методом LTG Cz (рис. 1).

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





**Рис. 2.** Схема установки для выращивания кристаллов методом LTG Cz

в Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН д.х.н. Ю.В. Шубиным методом рентгенофазового анализа (РФА) и к.х.н. П.Е. Плюсниным методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на дериватографе NETZSCH STA 449F1 STA449F1A-0161-M.

Формообразование кристаллов, дефектная структура и потенциальное двойникование исследовались визуально, с помощью дифрактометра ДРОН-3, оптического микроскопа MIRA3 TESCAN и поляризационного микроскопа Carl Zeiss Axioskop 40.

Содержание примесей в прекурсорах, выращенных кристаллах и остатках расплава исследовались в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН к.х.н. А.Р. Цыганковой методами количественного атомно-эмиссионного спектрального химического анализа на спектрометре ThermoScientific ICAР-6500 и методом энергодисперсионного анализа.

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 ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. А.А. Рядуном и в Лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений ИГиМ СО РАН д.ф.-м.н. А.П. Елисеевым. 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. Спектры комбинационного рассеивания были сняты на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 и JobinYvon T64000. Спектры фотолюминесценции записывались с помощью микроскопа Olympus VX41 в геометрии обратного рассеивания.

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. Люминесценция облученных образцов регистрировалась методом счета одиночных фотонов с помощью детектора PMA 192 от Picoquant.

действия в случае выхода за пределы этого значения для аварийной остановки процесса роста (остановка заданной программы роста, отрыв кристалла от поверхности расплава).

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 установке НХ620Н-М. Средняя длительность процесса выращивания кристалла длиной 70 мм и диаметром 30 мм составляла для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  150-240 часов, для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  – 120-190 часов.

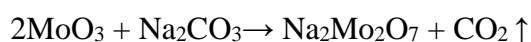
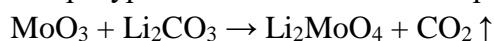
В разделе 2.2 приводится методология исследования кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ :

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

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).

В разделе 2.3 подробно описывается методология очистки прекурсоров для обеспечения соответствия выращиваемых кристаллов требованиям задач по поиску и регистрации редких событий к радиационной чистоте. В Лаборатории роста кристаллов ИХХ СО РАН 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  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Разработанные сотрудниками Лаборатории роста кристаллов ИХХ 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. Суммарные безвозвратные потери молибдена во время всего цикла от получения исходных веществ до изготовления болометрического элемента составили менее 15% от исходного оксида молибдена.

Раздел 2.4 посвящен методологии твердофазного синтеза 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  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ОСЧ 20-2, ТУ 6-094-757-84 и Alfa Aesar GmbH&Co KG, Puratronic 99,998 масс. %), карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ОСЧ 5-4 ТУ 6-093-586-76, Донецкий завод химреактивов) и глубоко очищенного оксида молибдена  $\text{MoO}_3$ . Химическая реакция при таком способе синтеза происходит благодаря диффузионному массопереносу между зернами твердых реагентов ниже температуры плавления. Синтезы проводились по схемам:



В разделе 2.5 описывается методология экспериментов по выращиванию кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{\text{dep}100}\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  методом LTG Cz.

Для оценки тенденции к огранению был посчитан критерий Джексона для молибдата лития и димолибдата натрия, используя данные, полученные методом ДСК:

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

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

где  $\eta$  – геометрический фактор, в зависимости от кристаллографического направления составляющий от 0.5 до 1, в направлении оси (001) “с” равный 1 (табл. 1).

Таблица 1.

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

Направление	Кристаллограф. ось	$\eta$ (геом. фактор)	$\alpha$ (критерий Джексона)
100	<i>a</i>	0.5	7
010	<i>b</i>	0.75	10.5
001	<i>c</i>	1	14

По завершению экспериментов по выращиванию визуально оценивалось формообразование кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  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.

В экспериментах по выращиванию  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  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. Отмечается устойчивое ограничение кристаллов, грани на фронте кристаллизации, а также направление роста кристалла определяли визуально и подтверждали на дифрактометре ДРОН-3.

**В третьей главе** приводятся **результаты и обсуждение** проделанной работы.

**Раздел 3.1** посвящен выращиванию кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , в том числе обогащенных и обедненных по изотопу молибден-100:  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  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 нижней части. В связи с этим нижняя часть кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  по нарастающей становится мутной, иногда приобретает желтоватый оттенок. 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, кристаллы становятся прозрачными по всей длине, без видимых дефектов (рис. 2). На основании результатов выращивания кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  можно сделать вывод о прямой зависимости формы фронта от скорости кристаллизации (рис. 3).

При выращивании кристаллов большого диаметра (80-85% от диаметра тигля), возникает проблема образования боковых наростов при выходе на максимальное сечение (цилиндрическую часть кристалла). 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.

Использование порошков изотопно-обогащенного  $^{100}\text{MoO}_3$  и изотопно-обедненного  $^{100\text{depl}}\text{MoO}_3$  никак не сказывалось на протекании ростового процесса и внешнем виде монокристаллов (рис. 4).



Рис. 2. Кристалл  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенный при скорости кристаллизации 0.5 мм/час



Рис. 3. Изменение формы фронта кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при скорости роста: а)  $v=0.3$  мм/ч, б)  $v=1.5$  мм/ч

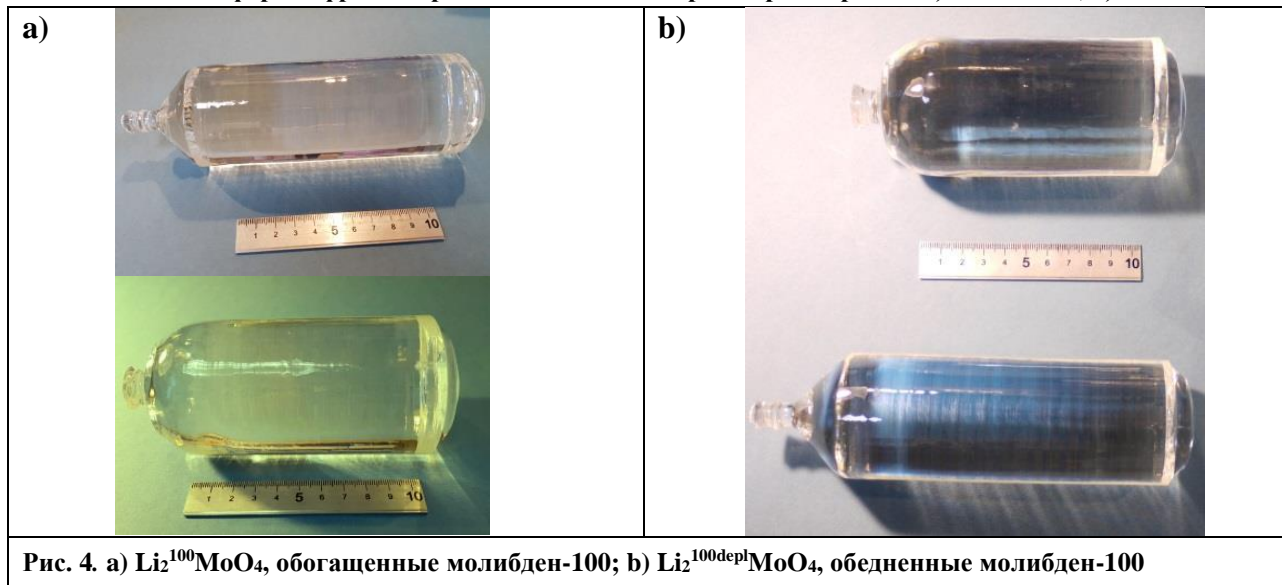


Рис. 4. а)  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ , обогащенные молибден-100; б)  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$ , обедненные молибден-100

В разделе 3.2 описываются особенности формообразования кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . 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  $\{001\}$ . При скоростях более 2 мм/час размер граней достигал 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 наблюдалось возникновение множества

макроступеней и пирамидок роста, формирующих сложный рельеф с большим количеством уступов и углублений на фронте кристалла (рис. 5). Изменение параметров и условий роста:

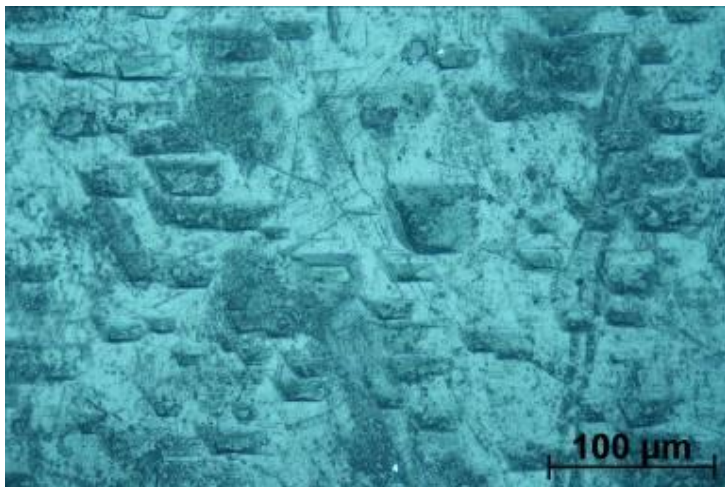


Рис. 5. Грань ромбоэдра  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в поляризационном отраженном свете (Carl Zeiss Axioskop 40)

скорости вращения и вытягивания, профиля температурного поля, не обеспечило развитие 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. Низкое значение критерия Джексона делает невозможным получение фронта,

сложенного малым количеством крупных граней, из-за отсутствия в структуре необходимого преобладающего семейства устойчивых граней.

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. Наиболее оптимальными условиями оказываются низкие скорость роста (не более 1 мм/час) 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 (рис. 2). Фронт кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при этих условиях получается округлым, что значительно снижает содержание дефектов в кристалле. Затравочные кристаллы, обеспечивающие лучшее качество кристаллов, были ориентированы перпендикулярно к грани ромбоэдра (101), направление роста составляло с кристаллографической осью “с” угол  $52^\circ$ .

**Оптическое качество кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .** На снятом спектре пропускания кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (рис. 6) 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  $450^\circ\text{C}$  в течение 48 часов. После отжига кривая пропускания не изменилась, однако было отмечено уменьшение количества дефектов в объеме образца. Повторная проверка данного эффекта проведена на пластинчатом образце кристалла. Образец на первой стадии отжигался аналогично первому опыту при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 48 часов, на следующем этапе температуру повысили до  $550^\circ\text{C}$ . Количество мелких рассеивающих центров в пластинке заметно уменьшилось.

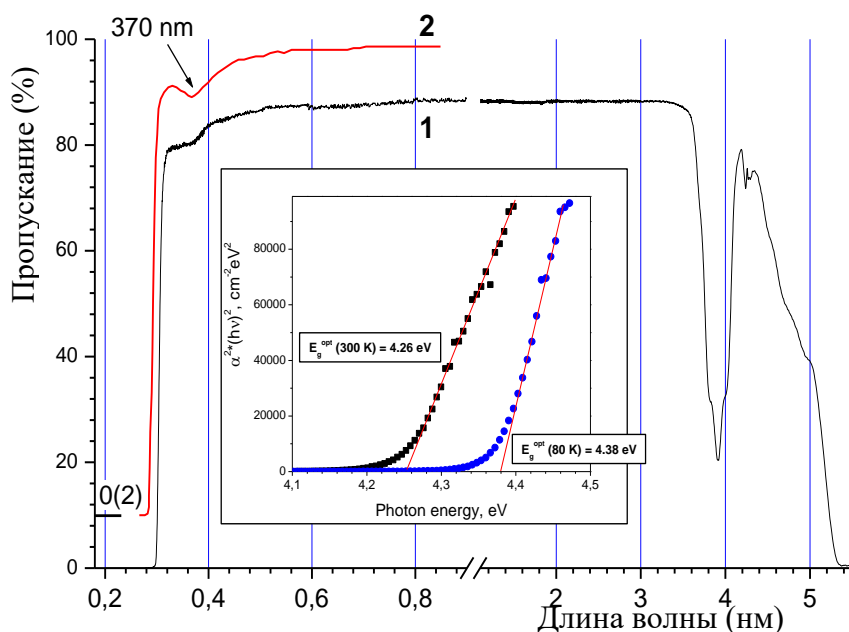


Рис. 6. Спектр пропускания  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ : 1 – образец из НИИ ЯФ, выращенный традиционным методом Чохральского, 2 – образец из ИНХ СО РАН, выращенный методом LTG Cz. На вставке приведен спектр в области фундаментального поглощения образца 2.

**Раздел 3.3** посвящен выращиванию кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , которые проявили тенденцию к образованию устойчивых граней. Кроме того, растрескивание вдоль плоскостей спайности затрудняло не только выращивание кристаллов, но и обработку кристаллов.

В процессе работы изучено влияние скорости кристаллизации и скорости вращения на формообразование и связанное с ним качество кристаллов. 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. Высокая скорость вращения (более 15 обор/мин) приводит к изменению формы сечения растущего кристалла от круглой к эллиптической, 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.

В **разделе 3.4** описываются особенности формообразования кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенных на разноориентированные затравки. 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 мелкими гранями (рис. 7). 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 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. При выращивании в направлении  $[010]$  кристаллы имеют гладкую цилиндрическую форму и округлый либо сложенный гранью пинакоида  $\{010\}$  фронт кристаллизации. Эти кристаллы обладают высоким оптическим качеством (рис. 8), однако

проявляют более выраженную тенденцию к растрескиванию по плоскостям спайности, чем кристаллы, выращенные в других направлениях.

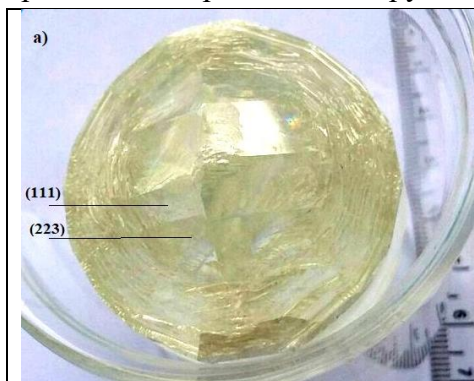


Рис. 7. Кристалл  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенный в направлении  $[100]$ , огранный  $\{111\}$  и  $\{223\}$



Рис. 8 Кристалл  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенный в направлении  $[010]$



Рис. 9. Кристалл  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенный в направлении  $[001]$



Рис. 10. Болومترические элементы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  с разной степенью шлифовки

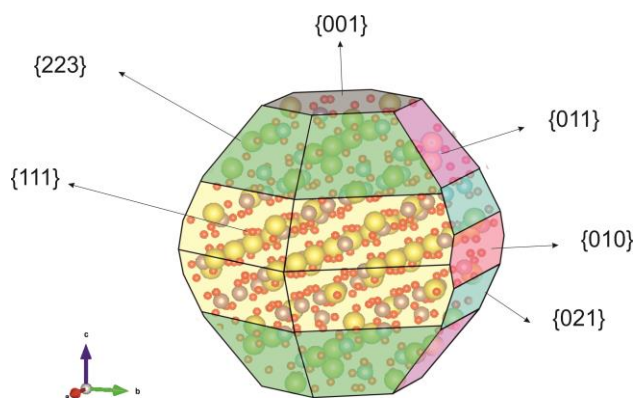


Рис. 11. Огранка кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ : пинакоиды  $\{001\}$  и  $\{010\}$ , наклонные призмы  $\{011\}$  и  $\{021\}$ , бипирамиды  $\{111\}$  и  $\{223\}$

Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенные в направлении  $[001]$ , огранены в основном одиночной гранью пинакоида  $\{001\}$  отличительной псевдогексагональной формы, ограниченной гранями наклонной призмы  $\{011\}$  и ромбической бипирамиды  $\{111\}$  (рис. 9). 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 кристаллов, выращенных в направлении  $[001]$ , были изготовлены цилиндрические болومترические

образцы размером  $40 \times 40 \text{ мм}^3$  (рис. 10). В программном пакете SHAPE была построена модель идеального кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  (рис. 11).

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  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  со 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). В данной работе на кристаллах, выращенных в направлении  $[010]$ , подтверждено их существование и обнаружена третья, более слабая плоскость спайности (021) (рис. 12). Индексы Миллера граней и плоскостей спайности подтверждены измерениями на дифрактометре ДРОН-3.

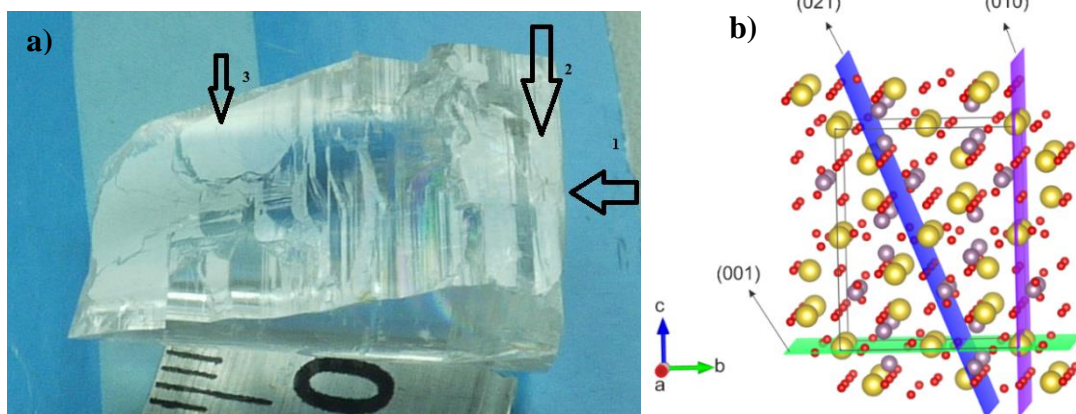


Рис. 12. а) Плоскости спайности  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ : 1 - (001), 2 - (010), 3 - (021); б) проекция структуры на плоскость (100), атомы Na, Mo и O показаны зеленым, фиолетовым и красным цветом, соответственно

В разделе 3.5 приводятся 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.%, который 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. 2.

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 данных анализов АЭС сделан вывод, что коэффициент распределения калия  $K = C_2/C_1 < 1$ , 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, 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, где содержание калия превышает начальное содержание калия в загрузке и содержание калия в полученном кристалле.

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 (табл. 2). Повторная кристаллизация из верхних частей полученных кристаллов снижает содержание калия в кристаллах молибдатов лития.

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.

Таблица 2.

Содержание примеси калия в образцах, масс. %.

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( $1 \cdot 10^{-4}$ )

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.

В разделе 3.7 описываются результаты исследования оптических и люминесцентных свойств 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  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> и  $10 \times 10 \times 10$  мм<sup>3</sup>, который показал широкий диапазон пропускания 0.22 – 3.8 мкм (рис. 6). Это свидетельствует о низком оптическом поглощении кристаллов и об отсутствии либо крайне малом количестве дефектов в объеме кристалла.

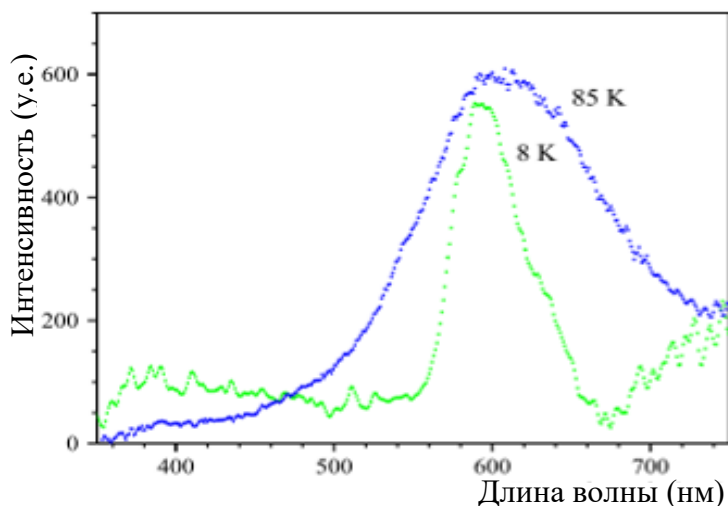


Рис. 13. Спектры рентгенолюминесценции образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при 85 К и 8 К

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 при температурах 85 К и 8 К (рис. 13). На спектрах видно наличие пиков люминесценции 580 и 600 нм, сопоставимых с пиками люминесценции кристаллов, уже применяющихся в качестве криогенных болометров.

Кинетика затухания интенсивности радиационной люминесценции  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$  была измерена во временном интервале 0-1500 нс в диапазоне длин волн, охватывающий максимальную интенсивность люминесценции при  $\lambda_{\text{max}} \approx 600$  нм. Диапазон исследованных температур составлял 253-333 К. Показано, что степень обогащения материала изотопом  $^{100}\text{Mo}$  не оказывает заметного влияния на форму люминесцентного отклика кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

В спектрах комбинационного рассеивания (КР) природного, обогащенного и обедненного по  $^{100}\text{Mo}$  молибдата лития ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$ ) не наблюдалось сдвига компонентов в зависимости от обогащения  $^{100}\text{Mo}$  в диапазоне отсроек до  $500\text{ см}^{-1}$ . 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. 14). В диапазоне от  $500$  до  $800\text{ см}^{-1}$ , а также для сдвигов более  $950\text{ см}^{-1}$ , сателлиты в спектре рассеяния отсутствуют. Компоненты с отстройками в диапазоне  $800 - 883\text{ см}^{-1}$  относят к асимметричным валентным модам  $\nu_3(\text{F}_2)$ . Таким образом, уменьшение волнового числа стоксовой компоненты соответствует образцу, обогащенному  $^{100}\text{Mo}$ , и наоборот. Изотопный сдвиг между  $^{95}\text{Mo}$  и  $^{100}\text{Mo}$  составляет около  $1\text{ см}^{-1}$ . Показано, что форма люминесцентного отклика на импульс рентгеновского излучения не зависит существенно от концентрации изотопа  $^{100}\text{Mo}$  в кристаллах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

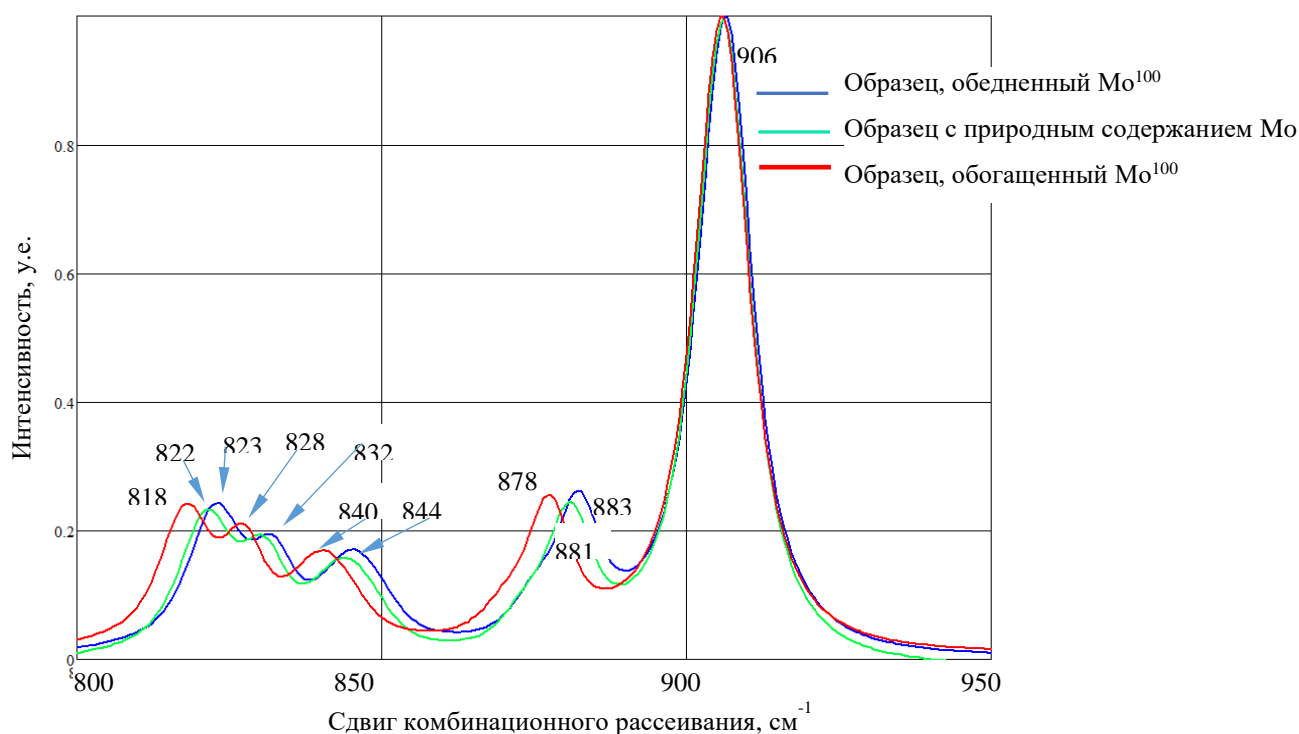


Рис. 14. Спектры комбинационного рассеивания трех кристаллических образцов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с различным содержанием изотопа  $^{100}\text{Mo}$ , участок с отстройкой сателлитов Стокса от  $800$  до  $950\text{ см}^{-1}$ .

Более детальный наземный болометрический 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. В ходе теста болометрический элемент 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.

Элемент  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  показал хорошее энергетическое разрешение в тепловом канале и очевидное разделение альфа- и бета-излучений (рис. 15). Как видно из графика, альфа-излучение распада  $^6\text{Li}$  не пересекается с бета-излучением молибдена, поэтому не является помехой для применения кристалла в качестве сцинтилляционного болометра.

**Энергетическое разрешение  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .** Детекторы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  демонстрируют энергетическое разрешение в два раза выше, чем детекторы  $\text{ZnMoO}_4$ , а достигнутые значения  $4-6\text{ кэВ}$  на полувысоте при  $2615\text{ кэВ}$  находятся на уровне лучших разрешений, когда-либо

полученных с массивными болометрами. 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 - 4.9 кэВ со среднеквадратичным значением 2.9 кэВ). В основном это связано с тем, что  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , как и  $\text{TeO}_2$ , демонстрирует низкий шум термализации, то есть слабое отклонение энергетического разрешения от ширины шума базовой линии.

Энергетические спектры источника  $^{232}\text{Th}$ , измеренные болометрами  $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  показаны на рис. 16. Энергетическое разрешение криогенных детекторов enrZMO-t и enrLMO-b составило  $9.7 \pm 0.1$  кэВ и  $5.4 \pm 0.1$  кэВ, соответственно. Выбранные данные представляют типичное энергетическое разрешение для болометров на основе этих материалов. Из этого следует, что энергетическое разрешение детекторов  $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$  нуждается в оптимизации, в то время как детекторы  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$  соответствуют требованиям экспериментов по поиску и регистрации редких событий.

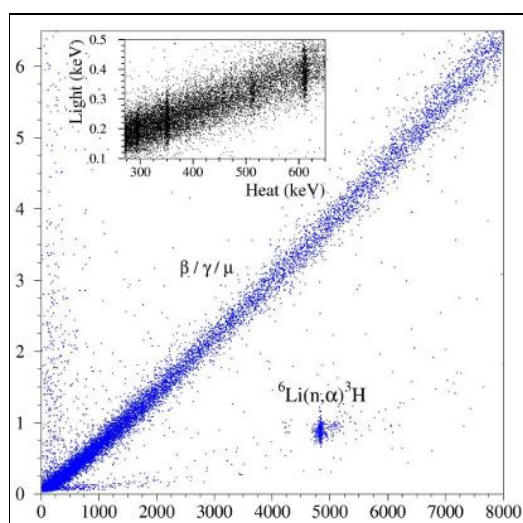


Рис. 15. Болометрический тест образца  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  40x40 мм<sup>3</sup>

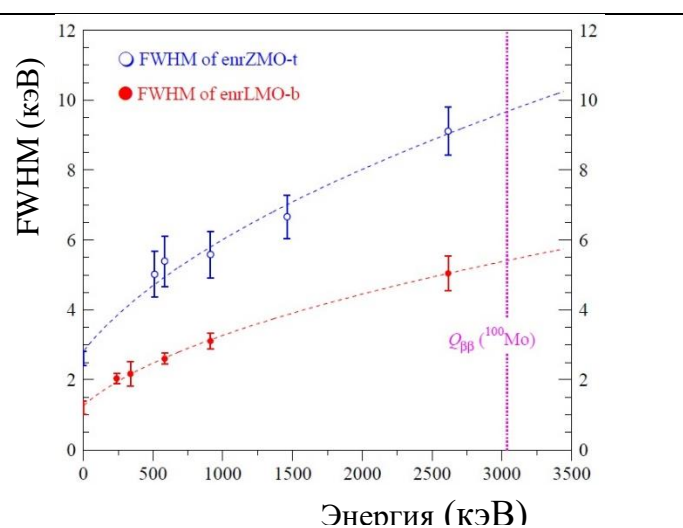


Рис. 16. Энергетическое разрешение детекторов ZMO-t и enrLMO-b. Пунктирная линия - значение Q для  $^{100}\text{Mo}$  (3034 кэВ)

В разделе 3.8 описываются результаты исследования оптических и люминесцентных свойств 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%. Присутствует структурированная полоса в диапазоне 3.5-4.5 мкм. Для пластинки толщиной 0.1 мм диапазон прозрачности расширяется до 0.33-11 мкм, дополнительные структурированные полосы поглощения фиксируются в диапазонах 5.3-7.5 мкм и 8.0-9.5 мкм.

На спектре фотолюминесценции (ФЛ) для  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  при возбуждении 365 нм наблюдается желтая ФЛ по краям, розоватая ФЛ в центре образца (рис. 17). В ФЛ доминирует широкая полоса с максимумом около 0.64 мкм при 80 К (0.615 мкм при 300 К) и шириной около 0.15 нм (FWHM=0.55 eV). Свечение в этой полосе возбуждается при переходах зона-зона: широкие полосы 0.29 и 0.35 мкм, 4.27 и 3.54 эВ, соответственно (рис. 18).

Это свечение может быть связано с рекомбинацией автолокализованных экситонов. 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.

Приведена температурная зависимость для полосы ФЛ 640 нм при повышении температуры в диапазоне 80-300 К. Необычная температурная зависимость в диапазоне 120-200 К в виде пика с максимумом около 140 К приписывается самозахваченным экситоны с их дальнейшей рекомбинацией.

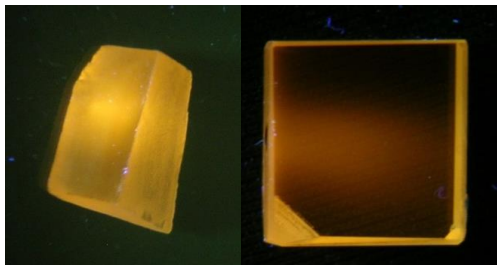


Рис. 17. Свечение образца  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  при возбуждении 365 нм ртутной лампой

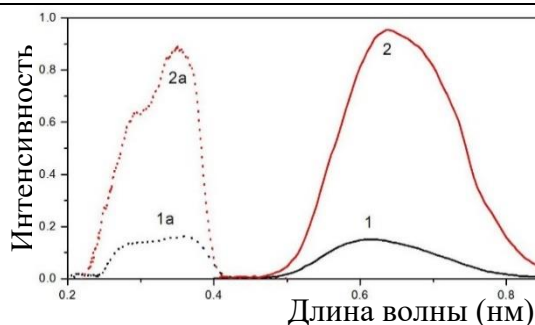


Рис. 18. Спектры ФЛ при 300 К (1) и 80К (2) и СВЛ для свечения 700 нм при 300 К (1а) и 80 К (2а).

**Раздел 3.9** подводит итоги разработки методики получения кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

В ходе работы 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. Предложен способ снижения концентрации калия в кристаллах посредством перекристаллизации и подтверждена его эффективность. Получены низкофонные кристаллы, удовлетворяющие требованиям проектов по поиску безнейтринного бета-распада.

Показана перспективность использования  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в качестве материала криогенных болометров для изучения двойного бета-распада.

Отработана методика мелкосерийного производства сцинтилляционных элементов, которая обеспечивает максимальный выход готовых элементов и утилизацию молибдена, минимальные потери дорогостоящего изотопно-обогащенного молибдена.

Установлено, что предпочтительными условиями для роста  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  являются те, которые приводят к образованию 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. 4). 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. Длина цилиндрической части таких кристаллов должна составлять 96-100 мм. 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.

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

**Раздел 3.10** подводит итоги уровня разработки методики получения кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

Исследована морфология кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , выращенных на разноориентированные затравки. Кристаллы  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  имели округлый фронт кристаллизации или были огранены пинакоидом  $\{010\}$  при росте в направлении  $[010]$ . При росте кристалла в направлении  $[001]$  фронт сложен гранью пинакоида  $\{001\}$ . Грани типа  $\{011\}$  и  $\{021\}$  (наклонные призмы) устойчиво образуются при росте в направлении  $[110]$ . Бипирамиды  $\{111\}$  и  $\{223\}$  стабильно сосуществуют при росте в направлении  $[100]$ . Построена модель идеальной формы кристалла  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Можно утверждать, что лучшее оптическое качество получено на кристаллах, выращенных в направлениях  $[010]$  и  $[001]$ .

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  $(021)$ .

Показано, что скорость вращения влияет на внешнюю форму кристалла, скорость роста влияет на механизмы роста и огранение кристалла, температурные условия - на форму фронта кристаллизации, а он, в свою очередь, на захват включений и образование дефектов. Подобраны оптимальные условия для воспроизводимого роста высококачественных кристаллов  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ .

Установлено соответствие радиационной чистоты кристаллов требованиям проектов по регистрации редких событий.

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

## 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 округлом для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  фронте кристаллизации. Предлагается при подборе подхода к выращиванию кристалла нового соединения основываться на критерии Джексона. Для кристаллов с низкими значениями критерия Джексона стоит рассматривать нормальный механизм роста, при котором реализуется округлый фронт кристаллизации, для кристаллов с высоким значением – послойный механизм роста, позволяющий получить фронт, сложенный малым количеством крупных граней.

Определены простые формы, проявляющиеся в огранке 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 международных проектов по регистрации редких событий CUPID-Mo и 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. 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 обогащенные кристаллы  $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ , из которых изготовлены болометрические элементы для проектов 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, 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, ИГМ 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Shlegel V.N. Recent progress in oxide scintillation crystals development by low-thermal gradient Czochralski 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. - C08011.
6. 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 Conference Proceedings*. – 2018. - V. 1921. – I. 1. - P. 080002.
7. 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.
8. 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., Yelisseyev A.P., Kuznetsov A.B. // *J. Cryst. Growth*. – 2019. – V. 507. - P. 31–37.
9. 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.
10. Armengaud E. Precise measurement of  $2\nu 2\beta$  decay of  $^{100}\text{Mo}$  with  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  low temperature detectors: Preliminary results / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Grigorieva V.D., Shlegel V.N. et al. // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – V. 2165. – Article ID 020005.
11. Armengaud E. The CUPID-Mo experiment for neutrinoless double-beta decay: performance and prospects / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Bellini F., Bergé L., Billard J., Borovlev Y.A., Bourgeois C., Grigorieva V.D., Shlegel V.N. et al. // *The European Physical Journal C*. – 2020. – V. 80. – I. 1. – P. 44.
12. Ryadun A.A. Photoluminescence properties of perspective bolometric crystals  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  and  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$  grown by low-thermal-gradient Czochralski technique / Ryadun A.A., Rakhmanova M.I., Grigorieva V.D. // *Optical Materials*. – 2020. – V. 99, Article ID 109537.
13. Armengaud E. Precise measurement of  $2\nu\beta\beta$  decay of  $^{100}\text{Mo}$  with the CUPID-Mo detection technology / Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Borovlev Yu.A., Grigorieva V.D., Makarov E.P., Shlegel V.N. et al. // *European Physical Journal C*. – 2020. – V. 80. – I. 7. – P. 674.
14. Musikhin A.E. Thermodynamic properties and phonon density of states of  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  using heat capacity measurements from 5.7 to 310 K / Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Shlegel V.N., Grigorieva V.D. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 830. – Article ID 154592.
15. Novoselov I. Preparation of Extra-pure  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Powder with Crystallization Techniques for Low-Background Scintillation Crystal Growth / Novoselov I., Shlegel V.N., Grigorieva V.D. et al. // *Inorganic Materials*. – 2020. – V. 56. – I. 8. – P. 867-874.
16. 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.

17. Matskevich N.I. New mixed oxides on the basis of bismuth niobate and lithium molybdate / Matskevich N.I., Shlegel V.N., Stankus S.V., Grigorieva V.D. et al. // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 25. – P. 367.
18. 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.

### **БЛАГОДАРНОСТИ**

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Шлегелю Владимиру Николаевичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов, сотрудникам лаборатории роста кристаллов, всем коллегам и соавторам. Отдельная благодарность выражается д.г.-м.н. Беккер Татьяне Борисовне за неоценимую помощь в проведении работы, обсуждении результатов и поддержку на всех этапах выполнения работы.

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**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 16.02.2022.

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

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 17.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090