

На правах рукописи



Сухарев Виктор Александрович

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ
 $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Специальность 05.27.06 Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019 год

Работа выполнена на кафедре химии и технологии кристаллов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Аветисов Игорь Христофорович,
заведующий кафедрой химии и технологии
кристаллов, РХТУ им. Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Кожемякин Геннадий Николаевич,
профессор, ведущий научный сотрудник
Лаборатории Космического материаловедения ИК
РАН Филиала ФГУ «Федеральный научно-
исследовательский центр «Кристаллография и
Фотоника» РАН»

кандидат технических наук
Денисов Игорь Андреевич,
заведующий лабораторией полупроводниковых
соединений $A^{IV}B^{VI}$ акционерного общества
«Государственный научно-исследовательский и
проектный институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет»»

Ведущая организация **«Научно-исследовательский институт
материаловедения имени А. Ю. Малинина»**

Защита состоится «27» августа 2019 г в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева (<https://diss.muotr.ru/author/1110/>). Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им. Д. И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Н. А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Впервые появление лазера было предсказано А. Эйнштейном в 1916 году. Пионерские работы Басова и Прохорова, а также Ч. Таунса в 1954 году положили начало современной науке о лазерах. А пионерские труды В. Рентгена и работы Р. Хофштадтера по изучению кристаллов NaI:Tl в области γ -спектроскопии дали импульс для будущих исследований сцинтилляционных кристаллов.

Применение лазеров возможно почти во всех отраслях науки, техники и народного хозяйства: в обработке материалов (металлы, стекла, полупроводники и пр.) сварка, резка, полировка, маркировка; в медицине, в том числе использование в сложных медицинских операциях; в передаче информации – телекоммуникации на основе волоконных лазеров позволяют передавать информацию на длительные расстояния (сотни километров) практически без потерь.

В последние годы, кристаллы молибдатов используются в качестве сцинтилляторов для поиска темной материи. В лазерах широко применяются акустооптические модуляторы на основе молибдатов. Известно, что кристаллы молибдата натрия обладают высоким сцинтилляционным световыходом, а кристаллы, обладающие сильной анизотропией параметров элементарной ячейки, могут показать высокий коэффициент акустооптической добротности. В частности, высокоанизотропные двойные молибдаты, одним из таких соединений является кристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, который перспективен как в области поиска новых сцинтилляторов, так и в области поиска новых акустооптических кристаллов. Однако до момента начала настоящей работы не удавалось получить кристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ со структурным качеством, достаточным для исследования акустооптических и сцинтилляционных характеристик.

Цель диссертационной работы заключается в разработке методики выращивания кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ и изучения его структурных, оптических, акустооптических, люминесцентных характеристик.

Для достижения поставленной цели в работе решали следующие задачи:

- Исследование условий синтеза фазы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$.
- Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$.
- Исследование плотности и вязкости расплава состава $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$.
- Подбор условий для выращивания кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ методом Чохральского в низком градиенте. Определение оптимального состава для выращивания оптически совершенных кристаллов.
- Проведение ростовых экспериментов из шихты различного состава.

- Проведение оптических исследований качества кристаллов, выращенных в различных условиях.
- Проведение топографии кристаллов на синхротронном источнике излучения.
- Определение порога лазерного разрушения кристаллов.
- Проведение измерений люминесцентных характеристик кристаллов при криогенных температурах.
- Исследование примесной чистоты кристаллов.
- Исследование акустических и акустооптических свойств кристаллов.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе.

- Проведено исследование фазовых равновесий в сечении $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ в области кристаллизации $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. Выращены монокристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ из конгруэнтного расплава методом Чохральского.
- Изучены люминесцентные свойства кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ при криогенных температурах. Определены максимумы люминесценции на различных длинах волн возбуждения. Определено время затухания люминесценции при криогенных температурах. Определен интегральный световыход внутризонной люминесценции $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$.
- Изучены акустические и акустооптические характеристики кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$: коэффициент акустооптической добротности M_2 ; скорости распространения звука в кристалле в продольной и поперечной волне; коэффициенты затухания ультразвука.
- Обнаружена и измерена величина естественной оптической активности в кристаллах $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. Определена величина порога лазерного разрушения кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. Определены константы диэлектрической проницаемости кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$.

Практическая значимость работы

- Изготовлен стенд для измерения вязкости высокотемпературных расплавов с точностью измерения 0,5%, и диапазоном измеряемых вязкостей 0,1-1200 сПз.
- Получены справочные данные о плотности и вязкости расплавов в системе $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ в области концентраций $\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ 50-90 мол.% в температурном диапазоне от 570 °С до 650 °С.
- Разработана методика выращивания кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ высокого оптического качества из расплава с контролируемым отклонением от стехиометрии.
- Получены справочные данные об оптических, акустических, акустооптических и люминесцентных свойствах кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, включая: величину

естественной оптической активности, диэлектрическую проницаемость для главных кристаллографических осей кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, скорости распространения звука для главных кристаллографических осей кристалла на продольной и сдвиговой волне, коэффициенты акустооптической добротности кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ на продольной волне, величину порога лазерного разрушения кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, люминесцентные и сцинтилляционные свойства кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ при криогенных температурах.

Надежность и достоверность основана на статистической значимости, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ИК, видимой, УФ спектрофотометрии, методов динамической голографии, методов дифрактометрии, методов высокотемпературной дифрактометрии, методов термического анализа (ТГА, ДТА, СТА), методов измерения люминесцентных характеристик кристаллов при криогенных температурах, метода Диксона для измерения коэффициента акустооптической добротности, интерферометрии РСИ, Маха-Цандера, оптической микроскопии.

Личный вклад автора

В диссертации выносятся на защиту результаты работ, выполненных автором в течении 5 лет. Личный вклад в диссертационную работу заключается в постановке задачи исследования, постановке работ по выращиванию кристаллов, синтезу шихты, составлении алгоритмов исследований и анализе полученных результатов.

Апробация работы

Результаты проведённых исследований докладывались на следующих конференциях и научных семинарах: The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18) (Nagoya, Japan, 07-12 August 2016); Sixth European Conference on Crystal Growth - ECCG6 SESSION 9 Novel Materials and Structures (Varna, Bulgaria 16-20 September 2018); XV конференция и VIII школа молодых ученых. «Высокочистые вещества и материалы. Получение. анализ. применение». Нижний Новгород. 26-29 мая 2015; 1-ый Российский кристаллографический конгресс, Москва, ВДНХ 21-26 ноября 2016 г.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 3 работы в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и 4 тезиса докладов на отечественных и международных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, включающей 3 раздела, обсуждения результатов, итогов работы, списка цитируемых источников и 3 приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 169 страниц, включая 113 рисунков, 31 таблицу и библиографию, содержащую 118 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, дана оценка научной и практической значимости полученных результатов, приведено обоснование надёжности и достоверности результатов, обосновано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.27.06, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе проведен литературный анализ имеющихся основных физико-химических свойств фаз и фазовых диаграмм бинарных систем Li-O, Na-O, Mo-O и квазибинарных сечений $\text{Li}_2\text{O-MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-MoO}_3$. Рассмотрена теория выращивания кристаллов методом Чохральского, приведены основные этапы выращивания и проблемы.

Рассмотрены свойства кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, впервые полученного методом Чохральского. Описана его кристаллическая структура. Кристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ обладает орторомбической симметрией $mm2$ с параметрами элементарной ячейки $a = 7,2265(2) \text{ \AA}$, $b = 37,1575(11) \text{ \AA}$, $c = 17,9398(5) \text{ \AA}$. Анализ оптических свойств показал, что кристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ имеют высокие значения коэффициентов нелинейности $d_{32}=4,3 \text{ пм/В}$, а также крайне высокое двулучепреломление (Рис. 1).

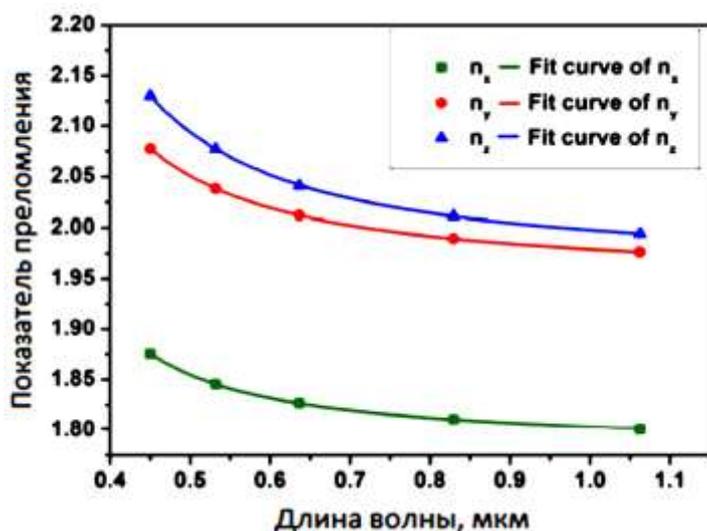


Рис. 1. Показатели преломления измеренные вдоль осей x,y,z

Подробно затронуты вопросы создания скантillationонных кристаллов. Особое внимание уделено выращиванию кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) низкоградиентным методом Чохральского, подчеркивается, что выращивание кристаллов данным методом позволяет получить качество на порядок превосходящее кристаллы, выращенные классическим способом, в пересчете на дислокации.

Во второй главе содержится информация об используемых материалах и реактивах, описаны условия синтеза необходимых веществ, а также основные методики, применяемые в работе, а именно:

Конструкция установки: Подробно описана ростовая установка, и ее компоненты. Выращивание кристаллов велось в 4-х зонной резистивной установке с контролем массы. Автоматизация процесса роста проводилась по заданию регулятора температуры.

Исследование вязкости и плотности расплава: Установлено, что плотность не значительно изменяется с температурой и равна $3,25 \text{ г/см}^3$.

В процессе работы была разработана конструкция и изготовлен вискозиметр для измерения вязкости расплава при высоких температурах. Принцип работы вискозиметра основан на методе крутильных колебаний.

Анализ вязкости расплавов $(\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_{1-x}(\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_x$ в диапазоне составов $X=0,5 \div 0,9$ показал, что в диапазоне температур $570\text{-}650^\circ\text{C}$ вязкость меняется незначительно от 30,3 до 23 сПз (Рис. 2).

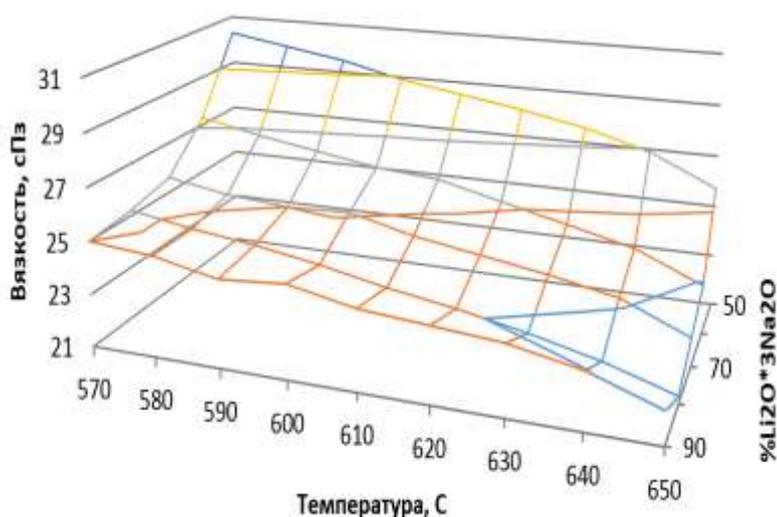


Рис. 2. Зависимость вязкости расплава $(\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_{1-x}(\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_x$ от температуры

Оптическое качество выращенных кристаллов анализировали методами динамической голографии. Оптическое поглощение оценивали методом фототермической интерферометрии (PCI-Photothermal Common-path Interferometry). Оптическое совершенство оценивали на интерферометре Маха-Цандера. Наблюдение дефектов проводили в

режиме скрещенных поляризаторов. Структурное совершенство кристаллов оценивали методом секционной и проекционной топографии на синхротронном источнике излучения. Измерения спектров пропускания проводили на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer, USA).

Исследования химической чистоты исходной шихты и выращенных кристаллов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (NexION 300 D Perkin Elmer, USA) (Рис. 3).

Исследование акустических и акустооптических свойств кристаллов: коэффициент акустооптической добротности M_2 на продольной звуковой волне

оценивали методом Диксона. Оценка скоростей распространения звука проводилась фазовым методом. Измерение затухания ультразвука проводили акустооптическим способом.

Синхронный термический анализ (СТА) проводили на приборе STA 8000, производства Perkin Elmer (USA).

Люминесцентные свойства кристаллов изучали на установке исследования люминесцентных свойств при криогенных температурах. Спектры люминесценции измеряли при возбуждении в диапазоне энергий 2,5-6 эВ (496-207 нм) с использованием дейтериевой газоразрядной лампы DDS-400. Кривые затухания люминесценции регистрировали в диапазоне температур 4,2-300 К с использованием той же установки с ксеноновой лампой с импульсами 1 мкс Perkin-Elmer FX-1152 и карты Ortec MCS-PCI.

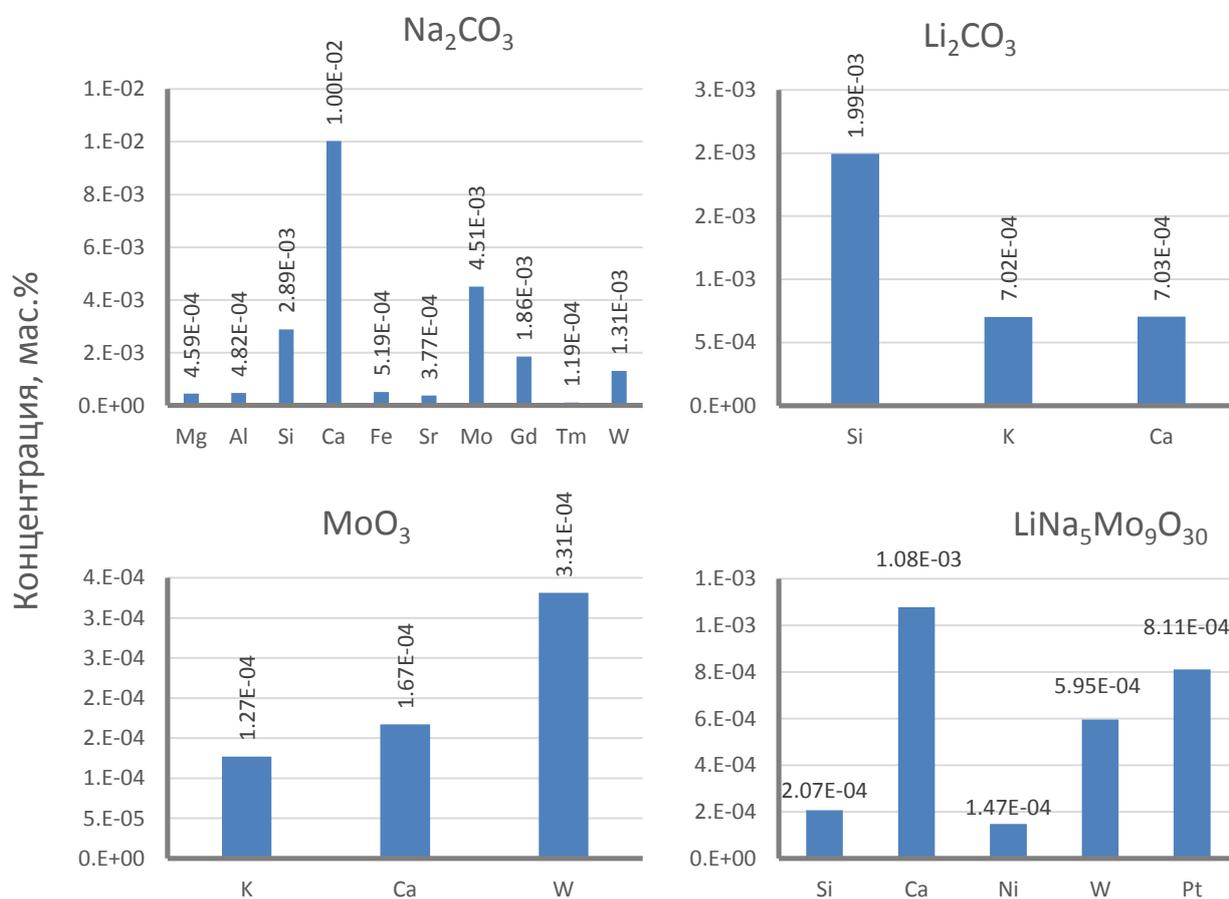


Рис. 3. Концентрация основных примесей в исходных реактивах (Na₂CO₃, Li₂CO₃, MoO₃) и выращенных кристаллах LiNa₅Mo₉O₃₀

Распределение ионов лития по объему кристалла оценивали методом масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС).

Рентгенофазовый анализ порошковых препаратов проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении на дифрактометре Дифрей-401С (CuKα излучение, Ni фильтр). Съемку проводили в диапазоне 2θ = 5–60° с шагом 0,03°.

Третья глава посвящена исследованию фазообразования в четверной системе Li-Na-Mo-O. Разработана методика получения однофазного препарата LNM; определены времена и температуры синтеза фазы. Установлено, что для синтеза фазы LNM без включений посторонних фаз требуется как минимум 3 нагрева до температуры 0,98 от температуры плавления с промежуточным измельчением препарата. Суммарное время синтеза составило 150 часов.

Исследование фазовых равновесий проводили методом СТА (синхронный термический анализ) в четверной системе Li-Na-Mo-O, в сечении $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ - $\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$. Для этого были взяты смеси порошков $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3 : \text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ с шагом 10 мол.%. В результате СТА были определены температуры фазовых переходов для различных составов и построена фазовая диаграмма (Рис. 4).

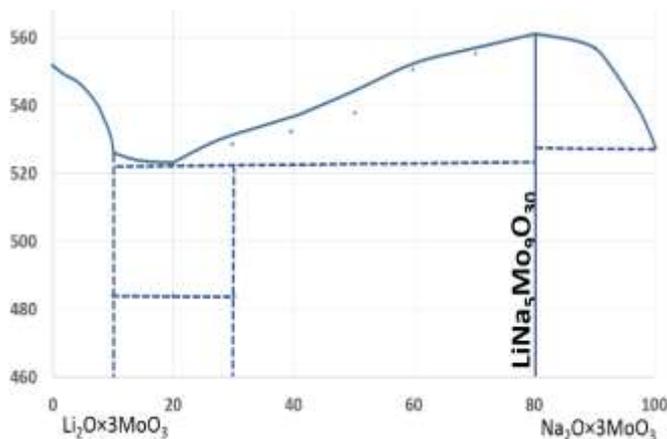


Рис. 4. Т-х диаграмма квазибинарного сечения $(\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3)_x - \text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3(100-x)$

В четвертой главе приводятся результаты численного моделирования. Оптимизирована конструкция теплового узла, в котором формируются условия теплопереноса, способствующие стабильному росту кристалла с плоским фронтом кристаллизации. Расчет подтвердил необходимость перекрывания зоны между тиглем и керамической трубой тепловым барьером, для снижения скорости воздушных потоков над растущим кристаллом (Рис. 5).

барьером, для снижения скорости воздушных потоков над растущим кристаллом (Рис. 5).

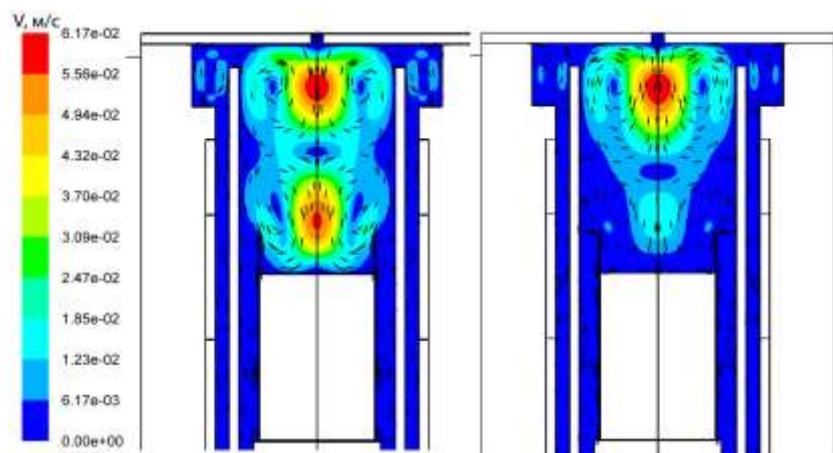


Рис. 5. Распределение скорости термоконвективных потоков в расплаве для тиглей различной формы

В пятой главе описан процесс получения кристаллов LNM и исследованию их оптических, структурных свойств и иных свойств.

Методом затравления на платиновую проволоку был получен поликристалл с

ярко выраженными направлениями роста. Согласно дифрактометрии наиболее медленно растущей гранью является плоскость (010). Измерение распределения температуры показало невысокий градиент температур по высоте и диаметру расплава, режим распределения температур 580/600/650/580, оказался оптимальным для выращивания кристаллов.

Выращивание кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ с вогнутым фронтом кристаллизации приводило к растрескиванию кристаллов. Было установлено, что отогнутые наружу края тигля позволяют сформировать тепловое распределение, обеспечивающее получение плоского фронта кристаллизации (Рис. 6).

Определено, что качественные кристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ выращиваются в режиме вытягивания до 0.5 мм/час и скоростью снижения температуры 0,05-0,3 °С/час



Рис. 6. Плоский фронт кристаллизации $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Скорость вращения кристалла в процессе роста может варьироваться 10-25 об/мин. Кристаллы, выращенные из расплава стехиометрического состава, характеризовались переменным составом по объему согласно данным ВИМС (Масс-спектрометрия вторичных ионов).

Увеличение избытка молибдата лития ($\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$) на 1-3 мол.% позволило выращивать оптически совершенные кристаллы (Рис. 7а).

Исследование структурного качества кристаллов. Анализ структурного совершенства

выращенных кристаллов LNM методами топографии на синхротронном источнике излучения (Рис. 8), лауэграмм (Рис. 9) и кривых качания (Рис. 10) и, указывает на высокое кристаллическое совершенство полученных кристаллов.

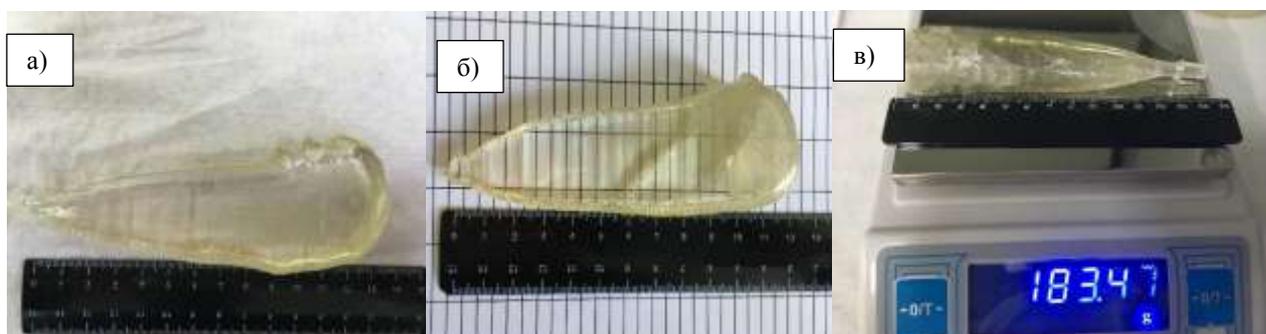


Рис. 7. Кристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, выращенные из избытка 1 мол.% $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (а); из избытка 3 мол.% $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (б); из избытка 0,5 мол.% MoO_3 (в)

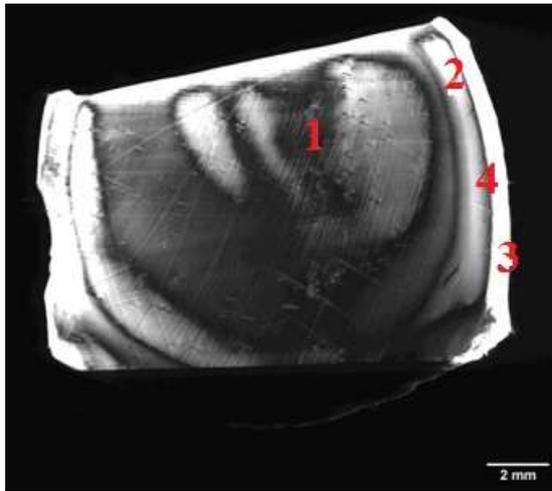


Рис. 8. Проекционная топография кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. 1) - объём – кристалл с невысокой плотностью дефектов; 2) - 2-й слой искажений – высокий уровень напряжений; 3) - поверхность – мозаичный кристалл; 4) - промежуток – область релаксации напряжений

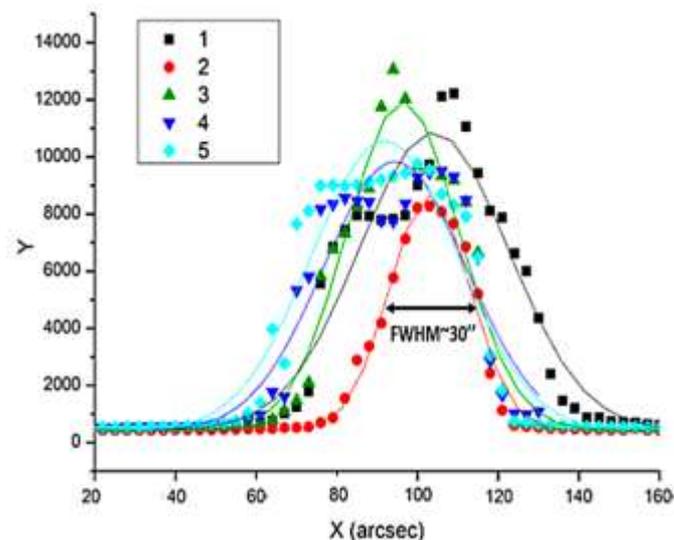


Рис. 10. Кривые качания кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ снятые в пяти произвольных точках

оптического излучения не превышало 15° при распространении излучения вдоль оси Y. Оптическое поглощение в кристалле $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ вдоль оси X для образца длиной 9 мм составило ~ 400 ppm ($4.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (Рис. 12).

Измерение порога лазерного разрушения: Для измерения объёмного порога лазерного разрушения (ПЛР), в режиме одиночных импульсов 5 нс перетяжка излучения погружалась в образец на оптическую глубину ~ 1 мм. Порог лазерного разрушения объема кристалла составил 80 Дж/см^2 . Измеренный этим же методом порог лазерного разрушения коммерческого акустооптического кристалла TeO_2 дал результат в 6 Дж/см^2 , а для наиболее стойких акустооптических кристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ были получены значения ПЛР в 12 Дж/см^2 .

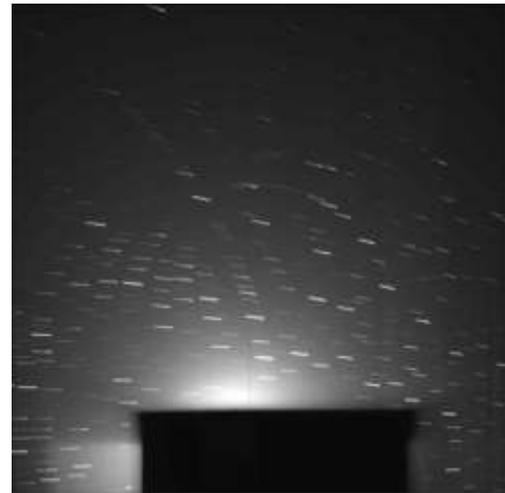


Рис. 9. Лауэграмма кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Исследование оптического качества кристаллов. Анализ наиболее существенных локальных неоднородностей волнового фронта прошедшего излучения выделенной области 1300×1300 мкм дал величину порядка $0,1\lambda$ для кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ при длине образца 8 мм. Наблюдаемая картина соответствует $\Delta n \sim 10^{-5}$ (Рис. 11).

Вращение плоскости поляризации проходящего

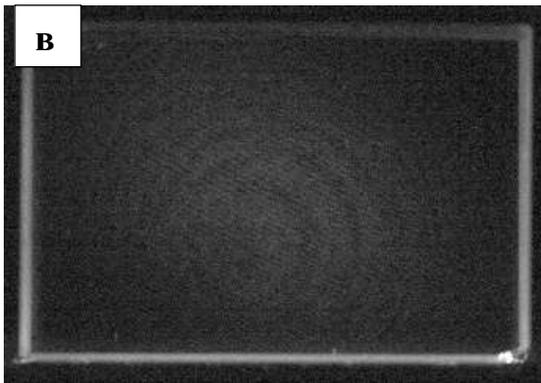
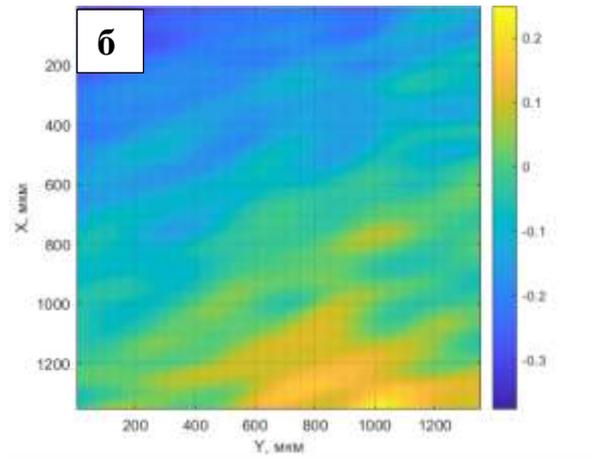
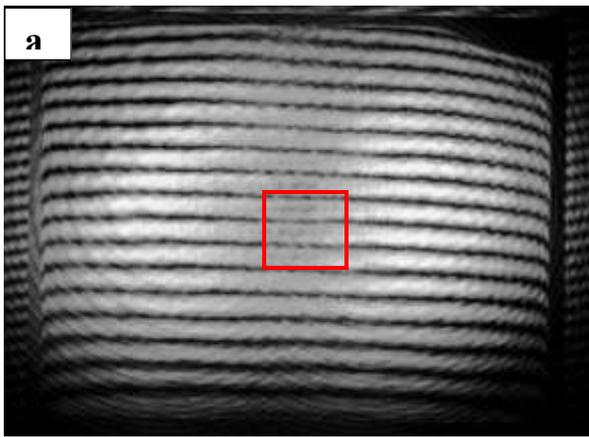


Рис. 11. Интерферограммы кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, полученные на интерферометре Маха-Цандера со стороны грани XY (а) и локальный анализ искажений волнового фронта без фильтрации низких частот (б); изображение кристалла в скрещенных поляризаторах при поляризации горизонтально Y (в)

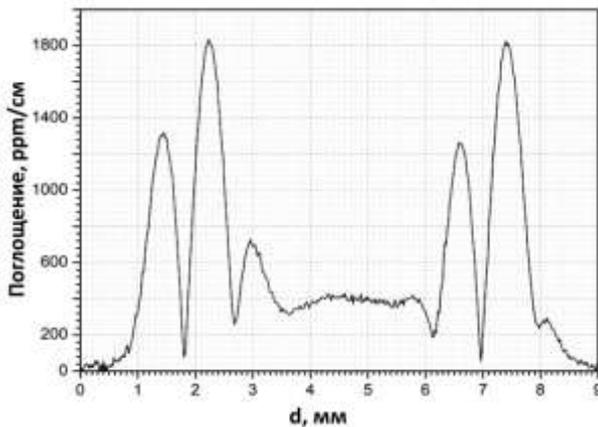


Рис. 12. Оптическое поглощение в образце кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Столь высокие показатели порога разрушения в кристаллах $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ связаны с использованием очищенного оксида молибдена, массовая доля которого в кристалле наибольшая.

Измерение акустических и акустооптических характеристик кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$: Измеренные скорости продольных акустических волн акустооптическим способом вдоль кристаллографических осей составили:

$$V_a=4100\pm 10 \text{ м/с}, V_b=5235\pm 10 \text{ м/с}, V_c=4780\pm 10 \text{ м/с}.$$

Методом Диксона были оценены коэффициенты акустооптической добротности M_2 на продольной волне. Исследование показало, что при распространении акустической волны вдоль оси a , направления распространения света вдоль оси b , и направления поляризации света вдоль оси c , коэффициент M_2 составил $13 \cdot 10^{-18} \text{ с}^3/\text{г}$, вдоль остальных осей значения были меньше или равны.

Скорости распространения звука на продольной и сдвиговой волнах были оценены фазовым методом: самые медленные скорости были при поляризации звука XZ в кристаллографическом направлении $[100]$, и составила 1187 м/с.

Коэффициенты затухания звука, измеренные акустическим способом, составили: по направлению a – 0,56-0,73 дБ/см·ГГц², по направлению b – 0,27-0,34 дБ/см·ГГц², по направлению c – 0,33-0,39 дБ/см·ГГц².

Исследование люминесцентных свойств выращенных кристаллов: люминесцентные свойства кристаллов исследовались при криогенных температурах (4,2 К) (Рис. 13). В спектре наблюдается три полосы свечения при селективном возбуждении кристалла излучением УФ диапазона (Рис. 14). Кинетика затухания люминесценции были измерена для 600 и 660 нм (Рис.15).

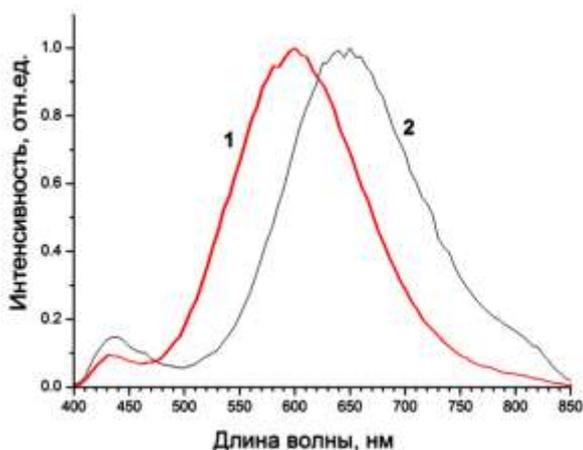


Рис. 13. Спектры люминесценции $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, измеренные при $T = 4,2$ К и $\lambda^{\text{возб}} = 300$ нм (1) и $\lambda^{\text{возб}} = 355$ нм (2)

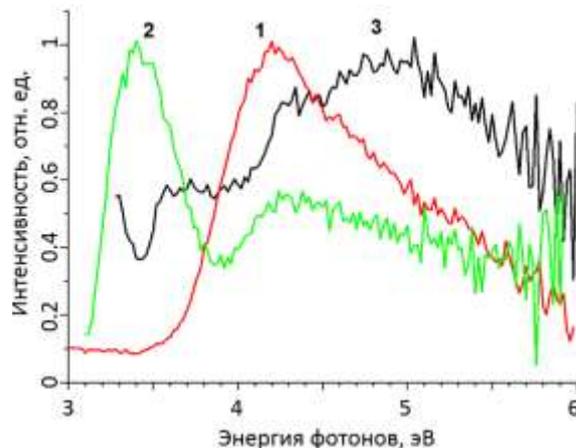


Рис. 14. Спектры возбуждения люминесценции $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, измеренные $T = 4,2$ К для $\lambda^{\text{ФЛ}} = 510$ нм (1), $\lambda^{\text{ФЛ}} = 800$ нм (2) и $\lambda^{\text{ФЛ}} = 415$ нм (3)

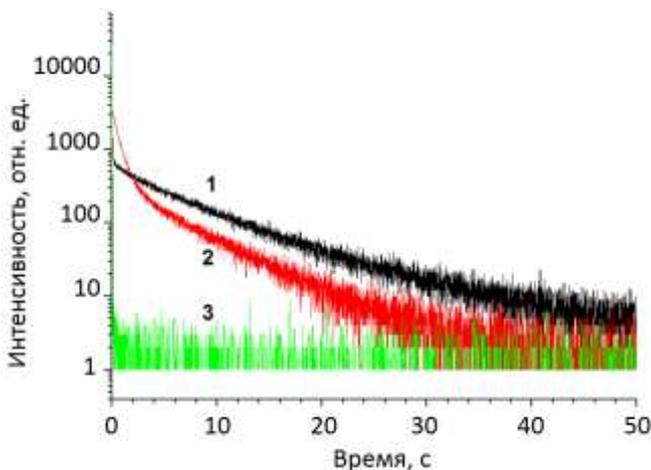


Рис. 15. Кинетики затухания люминесценции $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, измеренные при $T = 4,2$ К для $\lambda^{\text{возб}} = 300$ нм, $\lambda^{\text{ФЛ}} = 510$ нм (1); $\lambda^{\text{возб}} = 365$ нм, $\lambda^{\text{ФЛ}} = 750$ нм (2); $\lambda^{\text{возб}} = 345$ нм, $\lambda^{\text{ФЛ}} = 440$ нм (3)

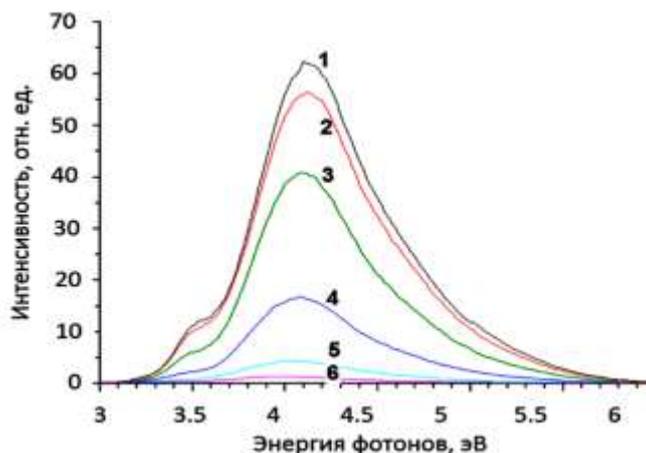


Рис. 16. Спектры возбуждения люминесценции $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, измеренные при $\lambda^{\text{ФЛ}} = 600$ нм, измеренные при $T = 80$ К (кривая 1), 100 К (2), 120 К (3), 140 К (4), 160 К (5), 180 К (6)

Кривая затухания полосы люминесценции при 660 нм характеризуется наличием трех компонент с временами затухания 500 мкс, 2,1 мс и 7,5 мс. Изменение

интенсивности люминесценции с температурой можно проследить по изменению спектров возбуждения люминесценции. Люминесценция практически полностью тушится к 180 К, как для собственного центра, так и для центра, связанного с дефектами структуры. Уменьшение интенсивности связано с процессом внутрицентрального тушения люминесценции.

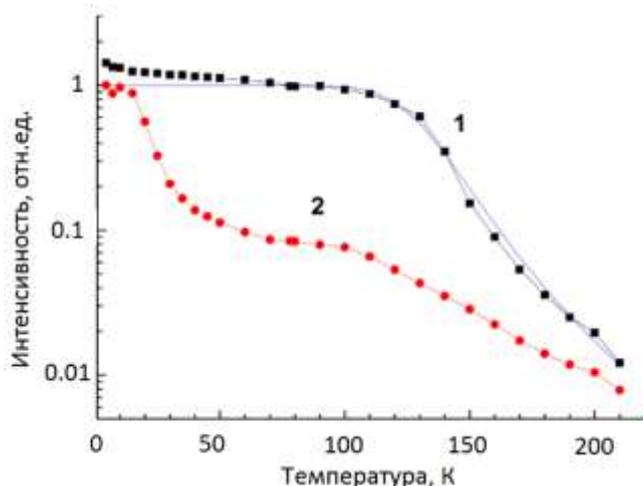


Рис. 17. Температурные зависимости интенсивностей люминесценции кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, полученные из интегрированных по времени кривых затухания для $\lambda^{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$, $\lambda^{\text{ФЛ}} = 510 \text{ нм}$ (кривая 1) и $\lambda^{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$, $\lambda^{\text{ФЛ}} = 750 \text{ нм}$ (кривая 2). Синяя линия представляет собой подгонку кривой 1 с использованием формулы Мотта с $E_a = 130 \text{ мэВ}$

Температурные зависимости двух полос излучения представлены на Рис. 17.

Сцинтилляционный световой выход люминесценции кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ был оценен с использованием контрольного образца PbF_2 с известным световым выходом люминесценции 17 фотонов/МэВ. Интегральный световой выход люминесценции $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ при электронном возбуждении составил ~ 13 фотонов/МэВ, что составляет 77% по сравнению с эталонным образцом.

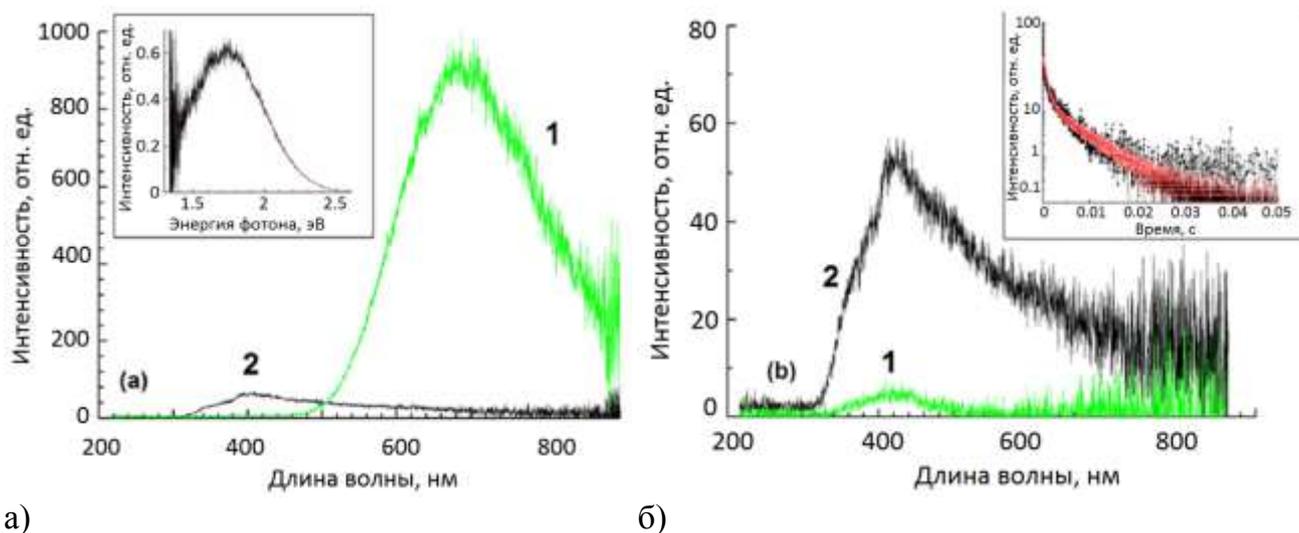


Рис. 18. Спектры катодолуминесценции и фотолуминесценции кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, измеренные в медленном (1) и быстром (2) временных окнах при 5 К (а) и 300 К (б). На вставке графиков (а) представлен спектр люминесценции, преобразованный в энергетическую шкалу, и его гауссиан (тонкая красная линия). На вставке графика (б) кривые затухания катодолуминесценции при $T = 5 \text{ К}$ (черные точки) и фотолуминесценция $\lambda^{\text{ФЛ}} = 750 \text{ нм}$, $\lambda^{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$ при $T = 4,2 \text{ К}$ (красные точки)

Температурная зависимость степени (τ_2) соответствует зависимости интенсивности собственного излучения при фотовозбуждении, а нормальная экспоненциальная составляющая (τ_1) – к показателю полосы излучения, связанной с дефектами (Рис. 19). Это доказывает, что обе полосы излучения возбуждаются электронным пучком, однако полоса, связанная с дефектами, доминирует в спектре.

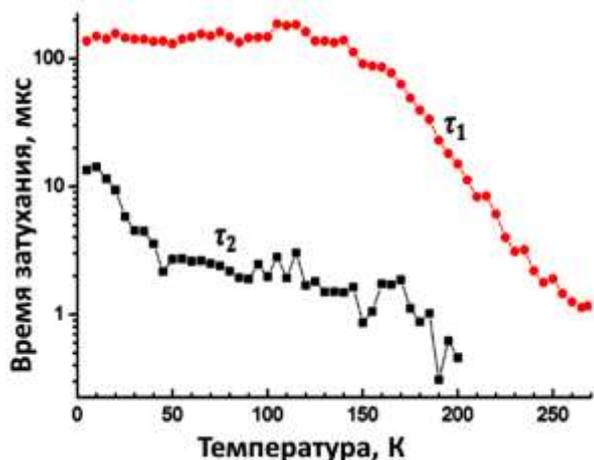


Рис. 19. Температурная зависимость постоянных распада при электронном возбуждении кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

В шестой главе представлено обсуждение полученных в работе результатов. Дана обобщающая характеристика полученных результатов и их взаимосвязь, которая в результате последовательного решения технических (разработка конструкция и изготовление высокотемпературного вискозиметра с точностью измерения вязкости 0,5% при температурах до 600 °С; численное моделирование и оптимизация конфигурации ростового тигля;

получение затравок кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ в направлении [001] и [010]) и научных задач (исследования фазовых равновесий в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$) позволили установить область кристаллизации фазы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ с конгруэнтным характером плавления, определить режимы ее синтеза и разработать методику выращивания оптически совершенных монокристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ массой более 230 г.

Анализ вхождения примесей в растущий кристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ показал, что большинство элементов имеет низкий коэффициент распределения. Исключением является Ca и Si, также стоит обратить внимание на включения Ni, которые можно избежать заменой материалов нагревательных элементов. В целом, химическая чистота выращенных кристаллов находится на уровне 99,997 мас.%. Для кристалла, выращенного из расплава конгруэнтного состава, получена высокая однородность распределения примесей в первой трети кристалла. Для остальной части наблюдается неоднородность распределения ионов Li и Mo.

Анализ наиболее существенных локальных неоднородностей волнового фронта прошедшего излучения дает величины порядка $0,1\lambda$. Наблюдаемая картина соответствует $\Delta n \sim 10^{-5}$. Исследования структурного совершенства кристалла доказали отсутствие двойников и блоков выращенной фазы. Измеренные кривые качания показали среднее значение FWHM 30" угловых секунд, что указывает на высокое кристаллическое совершенство выращенных кристаллов, которое было достигнуто

впервые.

Исследование показало, что порог лазерного разрушения кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ более чем на порядок выше кристалла парателлуриата и составляет 80 Дж/см^2 (16 ГВт/см^2), что позволяет говорить о этом кристалле, как о крайне перспективном с точки зрения реализации больших лазерных мощностей.

Скорость распространения акустических волн в кристалле $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ составляет 1187 м/с , что в два раза больше по сравнению с аналогичной величиной для кристалла парателлуриата (600 м/с). Определены константы диэлектрической проницаемости кристалла, которые составили 6; 10,5 и 9 по направлениям a, b, c , соответственно.

В результате исследования были изучены люминесцентные и сцинтилляционные свойства кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. Измеренные при криогенных температурах люминесцентные характеристики кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, выявили наличие двух полос излучения с максимумами при 620 и 700 нм. Происхождение полос определялось из анализа их спектров возбуждения и кривых затухания излучения. Полоса при 620 нм объясняется излучением экситонов, samozaxваченных на регулярных комплексах MoO_6 , в то время как полоса при 700 нм - к экситонам, захваченным в дефицитных по кислороду комплексах MoO_5 . Затухание собственной люминесценции характеризуется двумя компонентами 35 мкс и 7,5 мс при 4,2 К. Время затухания 7,5 мс является большим по сравнению с известными кристаллами молибдатов. Это может быть результатом октаэдрической координации атомов Мо в $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, что является не характерным для молибдатов.

Совокупность полученных данных указывает на то, что кристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ является перспективным акустооптическим и сцинтилляционным материалом, характеризующимся низким оптическим поглощением, высоким порогом лазерного разрушения, высокой оптической однородностью, значительным световыходом люминесценции, высокими скоростями распространения и малыми затуханиями звуковых волн.

ИТОГИ РАБОТЫ

1. Изучено квазибинарное сечение $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ в четверной системе Li-Na-Mo-O и построена T-x фазовая диаграмма.
2. Получены данные справочного характера о зависимостях плотности и вязкости расплава $(\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_{1-x}(\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_x$ от температуры в интервале $570-650 \text{ }^\circ\text{C}$ при варьировании состава расплава от 50 до 90 мол. %.
3. Определены оптимальные условия выращивания кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ из расплава методом Чохральского. Впервые получен монокристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ массой

230 г, размером 160x80x50 мм. Анализ структурно-чувствительных характеристик кристалла методами рентгеновской топографии, объемной интерферометрии, динамической голографии, оптической микроскопии показал, что выращенные кристаллы характеризуются:

- высоким оптическим качеством: Δn не менее 10^{-5} , величина неоднородностей волнового фронта прошедшего излучения не хуже $0,1\lambda$, оптическое поглощение на длине волны 1,06 мкм не более $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (400 ppm);
- высоким структурным совершенством: исследование кривых качания кристалла показало, что FWHM находится на уровне $\sim 30''$ угловых секунд;
- порогом лазерного разрушения, превышающим 80 Дж/см^2 (16 ГВт/см^2) при накачке импульсами длительностью 5 нс, что является рекордной величиной для известных молибдатных кристаллов.

4. Исследования люминесцентных характеристик кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ при криогенных температурах показали, что:

- спектр возбуждения содержит полосы в районе 600 нм имеет порог при 335 нм;
- спектр возбуждения полосы при 660 нм имеет выраженный пик при 365 нм;
- спектр возбуждения полосы люминесценции при 430 нм не имеет выраженного порога;
- кинетика затухания люминесценции на длине волны 600 нм может быть аппроксимирована суммой двух экспонент с характерными временами затухания 35 мкс и 7 мс;
- кинетика затухания люминесценции на длине волны 660 нм характеризуется наличием трех компонент с временами затухания 500 мкс, 2,1 мс и 7,5 мс;
- определен интегральный световыход внутризонной люминесценции, который составил 13 фотонов/МэВ.

5. Определены акустооптические характеристики кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$:

- продольные скорости распространения звука отличаются значительно по осям, и равны соответственно 4100 (x), 5235 (y), 4780 (z) м/с;
- скорости поперечных звуковых волн составили соответственно: 1279 и 1187 м/с при поляризации xu/xz ; 1283 и 1796 м/с при поляризации uz/yz ; 1192 и 1801 м/с при поляризации zx/zy ;
- определены коэффициенты затухания ультразвука $0,73 \text{ дБ/см}\cdot\text{ГГц}^2$ для направления a , $0,27 \text{ дБ/см}\cdot\text{ГГц}^2$ для направления b , $0,39 \text{ дБ/см}\cdot\text{ГГц}^2$ для направления c .

6. Определена величина естественной оптической активности в кристалле $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$: на образце длиной 8 мм, угол поворота плоскости поляризации составил более 15 градусов в направлении [010].

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **Sukharev V.**, Sukhanova E., Mozhevitina E., Sadovsky A., Avetissov I. Numerical simulation and growth of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystals by the top seeded solution growth technique// Journal of Crystal Growth. 2017. V 468. P. 939-944. (*Web of Science, Scopus*).
2. Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Садовский А.П., **Сухарев В.А.**, Аветисов И.Х. Примесная чистота препаратов MoO_3 различных производителей // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 327–335. Khomyakov A.V., Mozhevitina E.N., Sadovskii A.P., Sukharev V.A., Avetisov I.Kh. Purity of MoO_3 from Different Manufacturers // Inorganic Materials. 2016. V. 52. No. 3. P. 285–293. (*Web of Science, Scopus*).
3. **Sukharev V.A.**, Sadovskiy A.P., Sukhanova E.A., Dovnarovich A.D., Spassky D.A., Podurec K.M., Kaloyan A.A., Nagirnyi V., Omelkov S.I., Avetissov I.Ch. Crystal growth and luminescent properties of $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ // Journal of Crystal Growth. 2019. V. 519. P. 35-40. (*Web of Science, Scopus*).
4. **Sukharev V.**, Sukhanova E., Sadovsky A., Avetissov I. Numerical simulation and growth of $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ single crystals by Cyropulos technique // Technical Digest The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy. Nagoya, Japan, August 7-12, 2016. P. 94.
5. Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Садовский А.П., **Сухарев В.А.**, Аветисов И.Х. Получение и свойства высокочистого оксида молибдена (VI) // XV конференция и VIII школа молодых ученых. «Высокочистые вещества и материалы. Получение. анализ. применение». Нижний Новгород. 26-29 мая 2015. Тезисы докладов. С. 62.
6. **Сухарев В.А.**, Садовский А.П., Суханова Е.А., Аветисов И.Х. Получение высококачественных кристаллов сложных молибдатов методом из раствора в расплаве // Сборник тезисов 1-го Российского кристаллографического конгресса (Москва, ВДНХ 21-26 ноября 2016 г.). – СПб.: Издательско-полиграфический комплекс «НП - Принт», 2016. С. 319.
7. **Sukharev V.A.**, Sukhanova E.A., Spassky D.A., Podurec K.M., Nagirnyi V., Omelkov S.I., Sadovsky A.P., Avetissov I.Ch. Growth and luminescence properties of $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ single crystals // Sixth European Conference On Crystal Growth Riviera Beach Hotel Varna, Bulgaria 16-20 September 2018 SESSION 9 Novel Materials and Structures S09–P12.

Заказ №

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д. И. Менделеева