

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

СУХАРЕВ ВИКТОР АЛЕКСАНДРОВИЧ

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

$\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н., профессор

Аветисов И.Х.

Москва – 2019 год

Оглавление

Введение.....	4
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	12
1.1 Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$	12
1.2 Выращивание кристаллов методом Чохральского.....	20
1.3 Свойства кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	24
1.4 Люминесцентные свойства кристаллов.....	27
1.5 Акустооптические кристаллы их выращивание и свойства.....	34
1.6 Выводы по разделу 1.....	39
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1 Материалы и реактивы.....	41
2.2 Конструкция установки для выращивания кристаллов молибдатов.....	41
2.3 Высокочистый оксид молибдена.....	43
2.4 Методы измерения вязкости и плотности расплавов.....	44
2.5 Интерферометрия оптических материалов.....	54
2.6 Измерение порога лазерного разрушения.....	58
2.7 Методы анализа примесного состава.....	59
2.8 Спектрофотометрия образцов кристаллов.....	63
2.9 Исследование акустооптических свойств кристаллов.....	63
2.10 Исследование фазовых равновесий методом синхронного термического анализа.....	68
2.11 Топография кристаллов на синхротронном источнике излучения.....	70
2.12 Люминесцентные характеристики кристаллов при криогенных температурах.....	78
2.13 Порошковая дифрактометрия и определение индексов плоскостей выращенных кристаллов.....	79
3 ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li}-\text{Na}-\text{Mo}-\text{O}$	79
3.1 Разработка методик получения однофазного препарата $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	79

3.2	Исследования фазовых равновесий в системе $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$	85
4	ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО УЗЛА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	91
4.1	Граничные условия	92
4.2	Результаты расчета	95
4.3	Выводы по разделу 4	101
5	ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	102
5.1	Эксперименты по выращиванию кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	102
5.2	Исследование качества кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	113
5.3	Исследование порога лазерного разрушения кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$...	125
5.4	Исследование состава кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	126
5.5	Исследование акустических свойств кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	128
5.6	Исследования люминесцентных свойств кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ при криогенных температурах	134
5.7	Оптическая спектроскопия образцов кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	141
6	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	143
7	ИТОГИ РАБОТЫ	146
8	СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	148
	СПИСОК ВВЕДЕННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	160
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1	162
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2	167
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3	167

Введение

Актуальность работы:

Впервые появление лазера было предсказано А. Эйнштейном в 1916 году [1]. Пионерские работы Басова и Прохорова [2], а также Ч. Таунса в 1954 году [3] положили начало современной науке о лазерах.

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 конце 90-х годов прошлого века произошел настоящий «бум» в производстве эффективных мощных лазерных комплексов. Твердотельные, волоконные, полупроводниковые, газовые лазеры стали все чаще находить применение в различных отраслях промышленности. С другой стороны, материалы, в частности кристаллы, стали не поспевать за развитием лазерного станкостроения. С каждым годом требования к выходному лазерному излучению ужесточаются, а использование старых материалов не позволяет удовлетворить растущие потребности. Поэтому вопрос разработки новых оптических материалов стоит как никогда остро.

Модуляции могут быть подвергнуты все пять параметров световой волны: поляризация, амплитуда, фаза, частота, направление волнового вектора. Для создания различных типов модуляции, как правило, используются кристаллы.

Среди применяемых в лазерной технике способов управления светом (механические, пьезоэлектрические, тепловые, электрооптические, акустооптические, магнитооптические и пр.) важную роль играют акустооптические (АО) методы. В современных приборах лазерной техники широкое распространение получили акустооптические модуляторы и дефлекторы. Монокристаллы парателлурита (TeO_2) и кварца (SiO_2) остаются самыми

распространенными АО материалами в виду своих уникальных свойств. Кристаллы TeO_2 демонстрируют высочайшую АО эффективность, но не стойки к мощному излучению, наоборот кристаллы кварца обладают высокими порогами лазерного разрушения, но имеют низкую эффективность. К тому же их применение требует принудительного охлаждения АО ячейки, что усложняет и удорожает конструкцию лазера. Таким образом, приоритетом в разработке новых АО материалов является получение эффективного и стойкого к излучению кристалла с высокой теплопроводностью.

Ниже приведена сравнительная таблица акустооптических материалов, применимых в лазерной технике:

Таблица 1 Сравнение основных перспективных акустооптических кристаллов.

Материал	направление (скорость звука)	Показатель преломления	Затухание звука, дБ/см	Область прозрачности	Коэффициент добротности M_2 , м ² /Вт	Комментарий
TeO_2 [52]	[110] (616 м/с)	$n_o=2,259$ $n_e=2,4119$	1	0,35-5 мкм	700	Наиболее часто применяемый
Tl_3PSe_4 [54]	[100] (510 м/с)	$n=2,9$	0.8	0,8-17 мкм	2100	Не применим
$\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ [63]	[120] (1834 м/с)	$n_o=2,295$ $n_e=2,198$	-	-	15	Уступает остальным акустооптическим материалам
HgBr [54]	[110] (273 м/с)	-	-	-	4100	Не возможно механически обработать, не применим в лазерной технике

Помимо применения в лазерах, кристаллы, в частности кристаллы молибдатов и вольфраматов, активно применяются в исследовании физики элементарных частиц. Одной из таких задач является изучение безызлучательного

двойного бета-распада при исследовании природы нейтрино, в результате которого необходимо найти ответ на вопрос – является ли нейтрино дираковской частицей или майорановской, то есть является ли нейтрино собственной античастицей [4].

Сцинтилляционные свойства молибдатов известны давно [5]. Чаще всего они используются в качестве детекторов элементарных частиц, в томографах и других приборах современной техники. Для сцинтилляторов крайне важен световыход, радиационная стойкость и время затухания люминесценции. Поиск новых сцинтилляторов является актуальной и важной задачей.

Поиск новых кристаллов, способных к модуляции лазерного излучения, несомненно актуален, так как круг задач, которые необходимо решать с применением лазерного излучения, непрерывно растет, в то время как ассортимент коммерческих кристаллов, обладающих акустооптическими свойствами, на сегодняшний день крайне ограничен.

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 и прочих 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 диссертационной работы:

- 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 диссертационной 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 результатов исследования основана на статистической значимости, внутренней согласованности, воспроизводимости экспериментальных данных, полученных с помощью взаимодополняющих современных инструментальных методов исследования: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, IR, VIS, UV 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 PCI, 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. Тезисы докладов. с 62;
- 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.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

В соответствии с формулой специальности (фс.) 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред, в диссертационной работе:

- Исследованы фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ (область исследований п. 1).
- Разработана методика и выращены кристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ (область исследований п. 5).

- Проведены исследования оптических, структурных, люминесцентных, акустооптических характеристик кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ в зависимости от условий получения (область исследований п. 5).

- **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, части о фазообразовании в четверной системе Li-Na-Mo-O, части о численном моделировании, части о выращивании кристаллов и изучении их свойств, обсуждения результатов, итогов работы, списка цитируемых источников и 3 приложений. Общий объем диссертационной работы 169 страниц, включая 113 рисунков, 31 таблицу и библиографию, содержащую 118 наименований, также 9 рисунков и 1 таблицу в приложениях.

Благодарности

Большая благодарность выражается к.х.н. Е.А. Сухановой за проведение математического моделирования теплового узла ростовой установки, и помощи в обсуждении подбора условий выращивания кристаллов.

Благодарность выражается сотруднику МГУ им. Ломоносова М.Г. Милькову за исследование акустических свойств монокристаллов.

Глубокая благодарность выражается к.х.н. А.П. Садовскому за оказание помощи в выполнении диссертации, помощи в постановке задач и консультациях в процессе анализа результатов.

Также выражается благодарность сотрудникам Курчатовского научно-исследовательского центра главному научному сотруднику. д.ф-м.н. К.М. Подурцу, научному сотруднику А.А. Калояну за проведение измерений кристаллов методами топографии на Курчатовском источнике синхротронного излучения

Выражается благодарность сотрудникам кафедры химии и технологии кристаллов РХТУ им. Менделеева к.х.н. Е.Н. Можевитиной и А.В. Хомякову за проведение исследований примесной чистоты шихты и выращенных кристаллов, а

также за предоставление высокочистого оксида молибдена.

Выражается благодарность сотрудникам НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцина и института физики в г. Тарту (Эстония) к.ф-м.н. Д.А. Спасскому, к.ф-м.н. В. Нагирному, к.ф-м.н. С.И. Омелькову, за исследование люминесцентных характеристик выращенных кристаллов при криогенных температурах.

Благодарность выражается сотруднику ИСМАН (г. Черноголовка) и ИФТТ РАН (г. Черноголовка) Ю.С. Федотову и Д.Ю. Ковалеву за проведение исследований порошков и кристаллов методом TRXRD и ВИМС.

Благодарность выражается сотрудникам ООО «Кристаллы Сибири» А.В. Горчакову, Е.М. Сербуленко за исследование констант диэлектрической проницаемости, подготовке образцов к оптическим исследованиям и предоставлению возможности провести оптические исследования, а также помощи в обработке результатов.

Глубокая благодарность выражается автором своему научному руководителю профессору, д.х.н. Аветисову Игорю Христофоровичу за руководство, помощь и мотивирование в выполнении данной работы.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

1.1.1 Система $\text{Li}-\text{O}$

В работе [6] подробно изучены фазовые равновесия в системе $\text{Li}-\text{O}$.

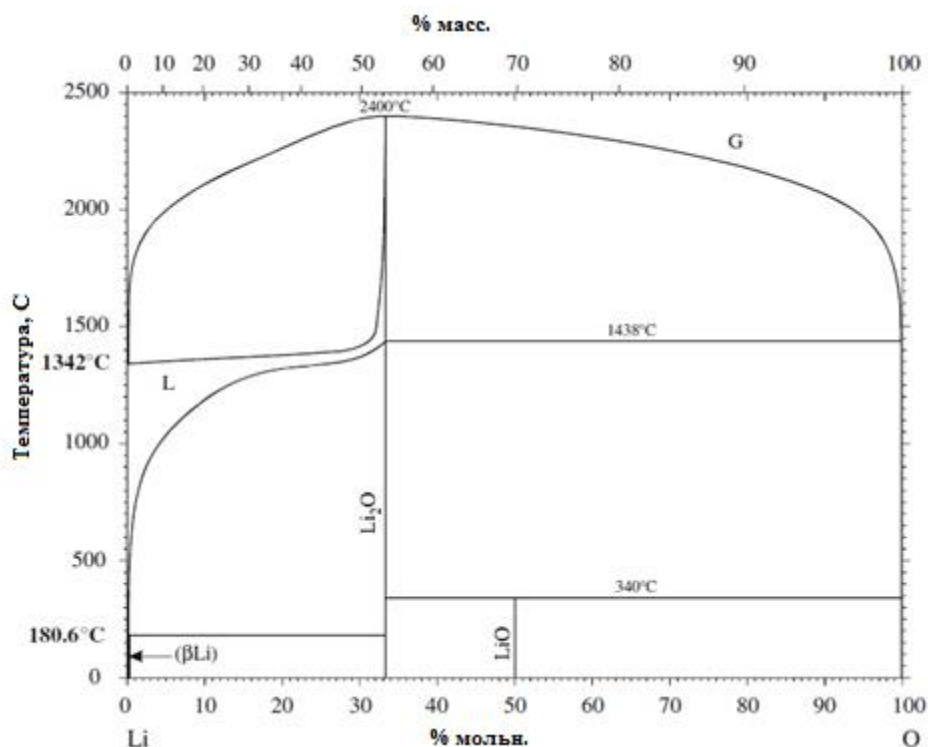


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе $\text{Li}-\text{O}$ [6].

Равновесие между жидкой фазой и твердым Li_2O исследовалось в работах [7,8,9]. Задача по поиску температуры плавления Li_2O длительное время была не решена. В различных работах данные разнились от 1900 К до 1700 К. Наиболее достоверные данные были получены лишь в работе [10]. Температура плавления была определена в области 1438 °С. Точка кипения была определена в работе [11] в области 2400 ± 100 °С.

В работе [12] было показано, что Li_2O_2 разлагается на Li_2O и O_2 при температуре 195 °С. Однако в [13] показано, что температура разложения выше и составляет 340 °С.

1.1.2 Система Na-O

В работе [14] описываются фазовые равновесия в системе Na-O. Термодинамическое равновесие твердого натрия и кислорода при заданной температуре устанавливается при давлении кислорода, указанного ниже (Таблица 2), где он насыщен по отношению к твердому Na_2O . Данные значения являются нижним пределом диапазона, где Na_2O является стабильным.

Таблица 2 – Расчетные значения давления пара O_2 при термодинамическом равновесии Na_2O и Na.

Температура, °C	Давление, Па
25	$2,8 \times 10^{-128}$
98	$1,4 \times 10^{-99}$
127	6×10^{-91}
327	$3,9 \times 10^{-54}$
527	$9,1 \times 10^{-36}$
727	$8,4 \times 10^{-25}$
904	$2,9 \times 10^{-18}$

Твердый Na_2O стабилен в диапазоне температур, где он находится в равновесии с жидкостью L1 или твердым Na, и только при содержании кислорода менее 33 мол.%. При температуре выше монотектической, Na_2O находится также в равновесии с жидкостью L2, которая содержит кислорода больше, чем L1, но менее чем 33,3 мол.%. При большем содержании кислорода, Na_2O находится в равновесии с Na_2O_2 , а при более высоких температурах с жидкостью L, содержащей кислорода более 33,3 мол.%.

Твердый Na_2O_2 стабилен при содержании кислорода выше, чем было с Na_2O , или с жидкостью L, содержащей меньше чем 50 мол.% кислорода. Верхний предел, при котором Na_2O_2 находится в равновесии, это равновесие с Na_2O или жидкостью, содержащей более 50 мол.% кислорода.

Твердый NaO_2 при содержании кислорода больше чем в Na_2O_2 , находится в равновесии либо с твердым Na_2O_2 , либо с жидкостью L, содержащей кислорода менее 66,67% мол.%. С другой стороны, NaO_2 находится в равновесии с NaO_3 , или жидкостью содержащей кислорода 66,67 мол.%.

Оксид натрия в высшей степени окисления NaO_3 изучен мало, фазовые равновесия этой фазы практически не изучены. В ряде работ указывается на существование этой фазы [15].

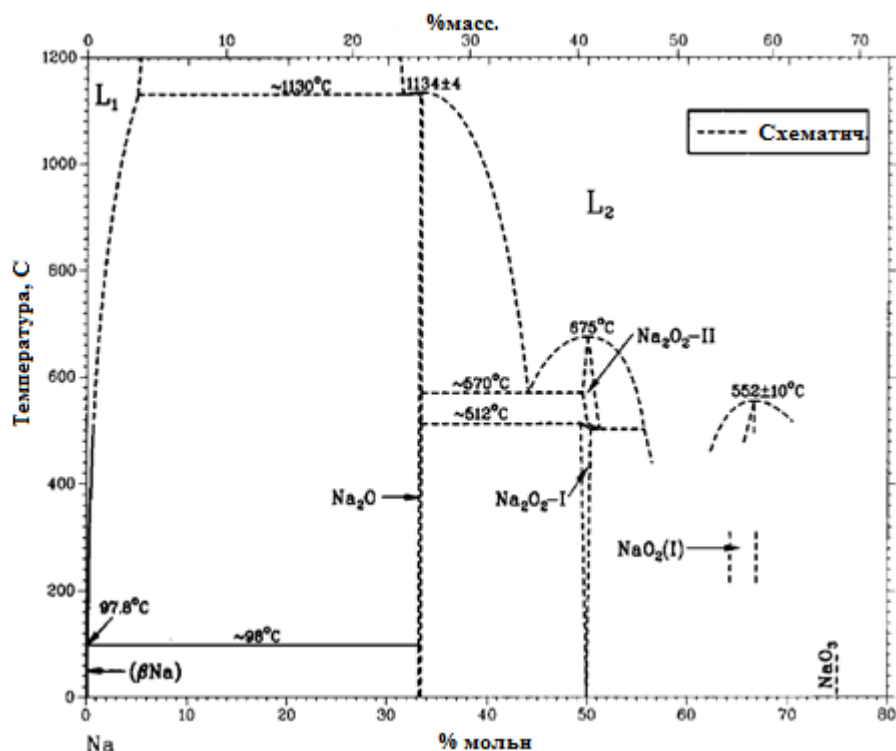


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе Na-O [14].

1.1.3 Система Mo-O

Как видно на Рис. 3 в бинарной системе Mo-O существует множество стабильных и метастабильных фаз различных оксидов молибдена.

Можно выделить несколько стабильных фаз: это MoO_3 , с температурой возгонки 800 ± 5 °C; MoO_2 с температурой плавления 2327 °C а также ряд других фаз (Таблица 3).

Таблица 3 – Различные фазы в системе Mo-O.

Фаза	Симметрия
$\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$	Триклинная
Mo_9O_{26}	Моноклинная
Mo_8O_{23}	Моноклинная
Mo_5O_{14}	Тетрагональная
$\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$	Орторомбическая
Mo_4O_{11}	Моноклинная, Орторомбическая
Mo_3O	Кубическая

Большинство из этих фаз нестабильны в бинарной системе. Их стабилизация возможна добавлением оксидов переходных металлов. Также они могут существовать в равновесии в смесях с MoO_3 и MoO_2 . Наиболее стабильная фаза Mo_4O_{11} разлагается на MoO_2 и жидкость при 818 ± 7 °С, также Mo_9O_{26} разлагается при 780 ± 5 °С. Mo_4O_{11} имеет полиморфный переход при 605 °С. Фаза Mo_8O_{23} впервые показана в работе [16,17]. При температуре 780 °С она разлагается до паробразного MoO_3 и жидкости. При смешивании Мо и MoO_3 при температуре выше 760 °С выявлена фаза $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$. Также показано, что Mo_9O_{26} при температуре 765 °С разлагается до $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$. Остальные фазы довольно сложны в получении, например, Mo_3O можно получить лишь гидрированием MoO_3 и Mo_2O_5 .

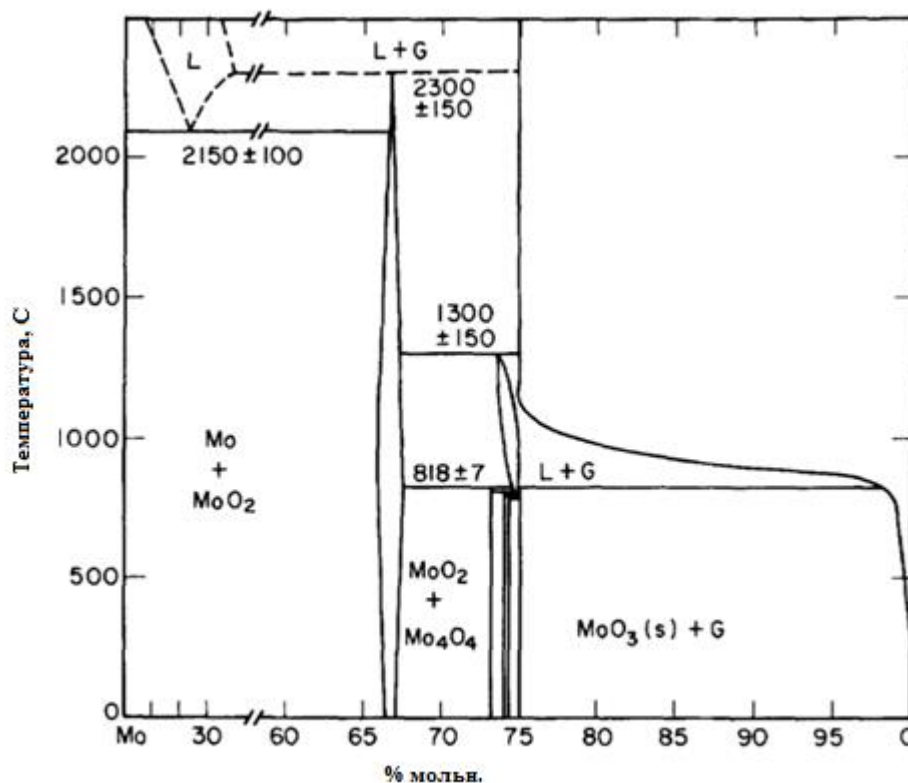


Рис. 3. Фазовые равновесия в системе Мо-О [18].

1.1.4 Квазибинарная система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

В работах [19,20] рассматриваются квазибинарные системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ и $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$. В системе выпадает несколько фаз (Таблица 4).

Таблица 4 – Фазы в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$.

Фаза	Температура плавления °C
Li_4MoO_5	1570
Li_2MoO_4	701
$\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$	544
$\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	568

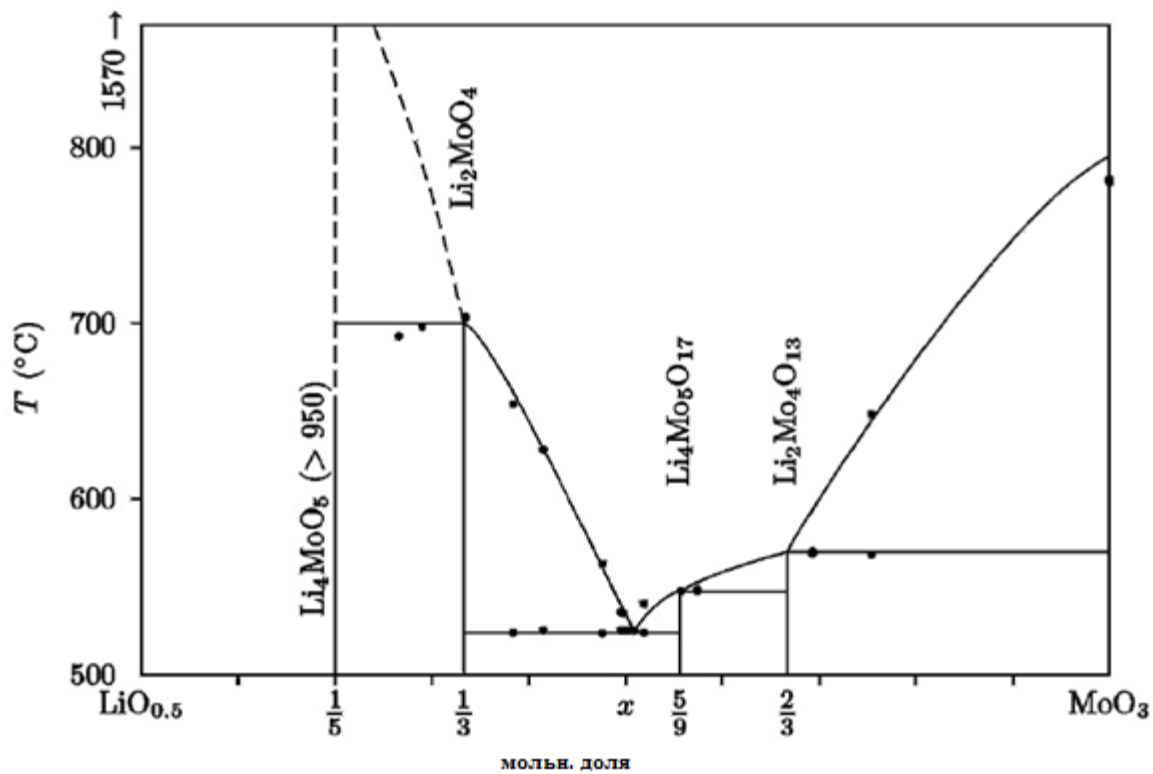


Рис. 4. Квазибинарная система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [19].

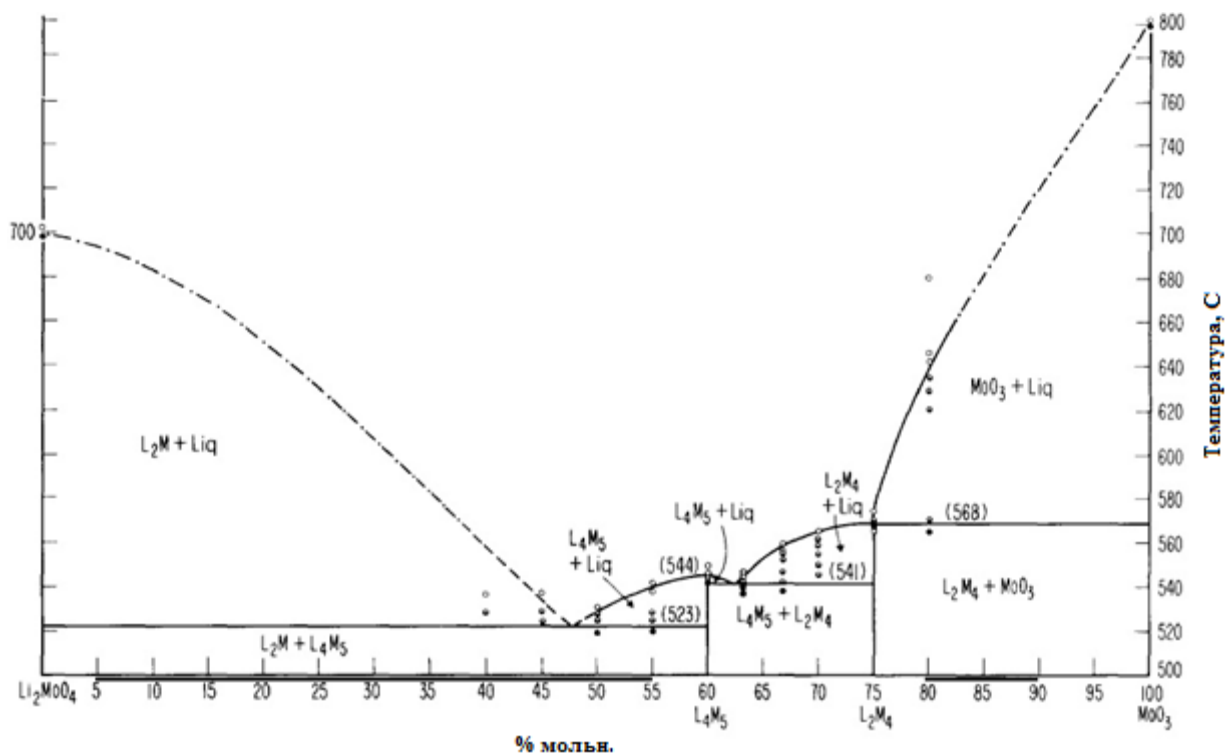


Рис. 5. Квазибинарная система $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ [20].

Наличие фазы $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ указанное в работе [21] в работе [20] обнаружено не было. Изучая смеси между Li_2MoO_4 (1:1) и $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ (1:2.5), наблюдали только эти 2 фазы. Выявлено, что эти фазы имеют конгруэнтные характеры плавления при 700 ± 3 °C и 544 ± 3 °C соответственно.

В работе [21] показано, что фаза $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ имеет инконгруэнтный характер плавления при 568 ± 3 °C и распадается на жидкую фазу и MoO_3 .

1.1.5 Квазибинарная система $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$

В работе [22] изучалась фазовая диаграмма $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$. Построенная диаграмма представлена на Рис. 6.

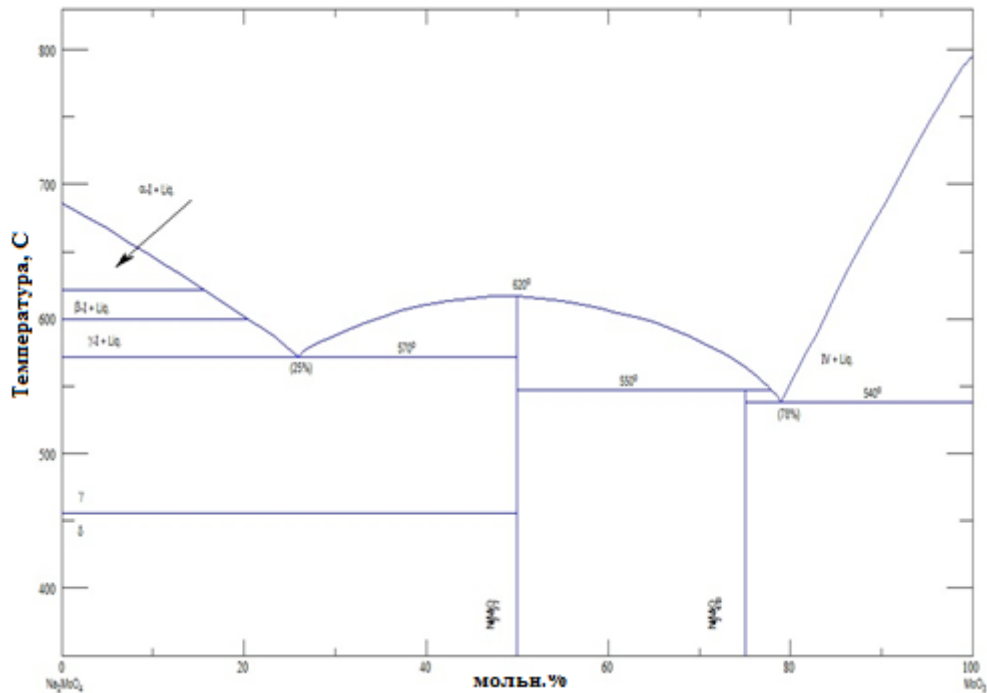


Рис. 6. Фазовая диаграмма $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ [22].

Также в работе [23] представлен вид диаграммы $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$.

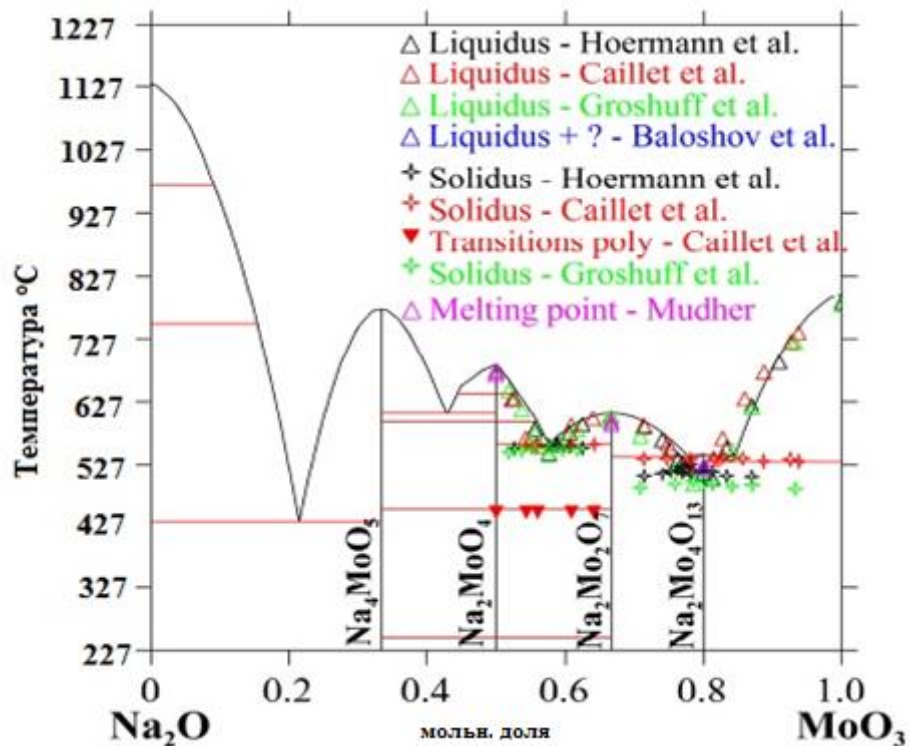


Рис. 7. Фазовая диаграмма $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ [23].

Анализ фазовых равновесий в квазибинарной системе $\text{Na}_2\text{O-MoO}_3$ указывает на невысокие температуры плавления всех имеющихся компонентов (Таблица 5):

Таблица 5 – Фазы в квазибинарной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$.

Фаза	Температура плавления, °С
Na_4MoO_5	~750
Na_2MoO_4	~700
$\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	~610
$\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$	~527

Дифференциальный термический анализ (ДТА) фазы Na_2MoO_4 (1:1) показал наличие 4 эндотермических эффектов при температурах 460 °С, 580 °С, 642 °С, и 685 °С, что соответствует 3 полиморфным превращениям и 1 плавлению. [24]

ДТА фазы $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (1:2) показал наличие 2 эндотермических эффектов при 555 °С и 605 °С при нагреве и 562 °С и 545 °С при охлаждении, различие между нагревом и охлаждением, объясняется метастабильностью расплава при его переохлаждении [24].

ДТА фазы $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ (1:4), показал одиночный пик 530 °С при нагреве и 465 при охлаждении [24].

1.1.6 Система $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$

В работе [21] приводится квазибинарная диаграмма для соединений молибдатов и вольфраматов натрия и лития.

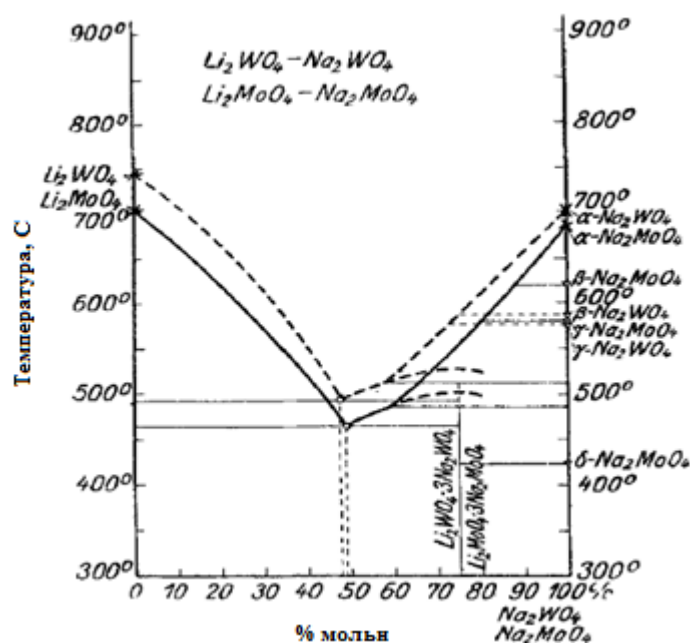


Рис. 8. Фазовая диаграмма в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{MoO}_4$ [21].

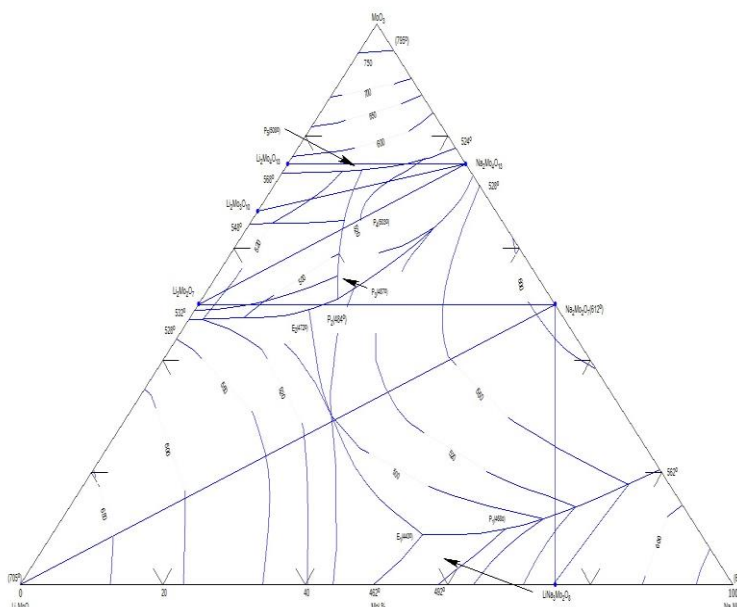


Рис. 9. Фазовая диаграмма квазитройной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ [25].

Анализ фазовых диаграмм, указывает на то, что авторы в работе [25] не обнаружили четверного соединения $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, однако в работе [26] данное соединение было обнаружено. Таким образом, встает вопрос об адекватности полученных авторами результатов. Поэтому незавершенное исследование фазовых равновесий вблизи указанной области требует уточнения.

1.2 Выращивание кристаллов методом Чохральского

Существует множество методов выращивания кристаллов: метод Бриджмена, метод Чохральского, метод Вернейля, метод Степанова, метод Багдасарова, метод Киропулуса, зонная плавка, гидротермальный метод роста, выращивание кристаллов из растворов и прочие. Как правило, выбор определенного метода, зависит от физико-химических особенностей выращиваемого кристалла. Анализ фазовых равновесий в четверной системе $\text{Li}-\text{Na}-\text{Mo}-\text{O}$ показал, что наиболее подходящим методом выращивания фазы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ является метод Чохральского ввиду низких температур выращивания, атмосферного давления и допустимости воздушного состава атмосферы.

В 1916 году польский химик Ян Чохральский продемонстрировал, что кристаллы можно выращивать путем их плавного вытягивания из расплава [28]. Спустя 30 лет, был выращен первый кристалл кремния с применением этого метода

[30].

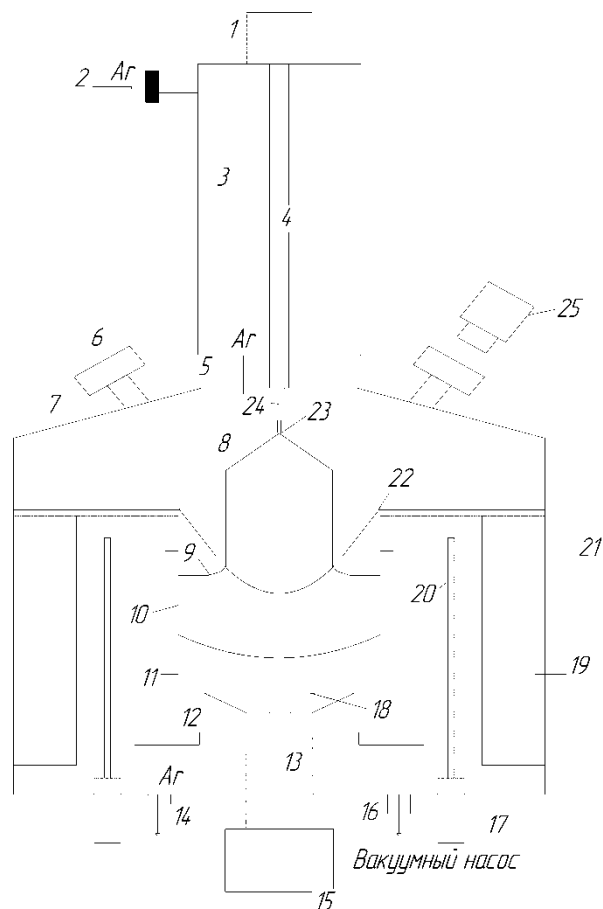


Рис. 10. Схема выращивания кристаллов методом Чохральского: 1-механизм вращения-перемещения кристалла, 2-подача газа (аргона), 3-верхняя камера, 4-шток перемещения кристалла, 5-выкумный ввод в камеру, 6-смотровое окно, 7-крышка камеры, 8-Кристалл, 9-расплав, 10-тигель, 11-утеплитель, 12-нижний нагреватель, 13-нижний шток, 14-выхлоп газа, 15-механизм вращения-перемещения тигля, 16-воод для вакуумного насоса, 17-токоввод, 18-подставка под тигель, 19-теплоизоляция, 20-основной нагреватель, 21-вакуумная камера, 22-отражатель излучения, 23-затравка, 24-держатель кристалла, 25-видеокамера.

На Рис. 10 представлена типичная схема выращивания кристаллов методом Чохральского для полупроводникового кремния. Установка выращивания кристаллов состоит из вакуумной камеры (21), вводов вращения-перемещения тигля и штока (1, 15), который в свою очередь через шток держат кристалл и тигель (8,10). В камеру подается очищенный инертный газ (2), а также производится предварительная откачка камеры через вакуумный насос (16). Нагрев тигля производится через токовводы (17). Контроль диаметра производится либо через видеоконтроль (25), либо через датчик веса расположенный совместно с (1).

Процесс выращивания кристаллов методом Чохральского состоит из

нескольких стадий:

1. Синтез шихты. Предварительно, необходимо синтезировать целевое вещество. Для этого исходные компоненты тщательно перетирают и синтезируют при температуре 0.9 от $T_{пл}$. После проведения РФА, необходимо убедиться, что необходимая фаза синтезировалась.
2. Загрузка тигля. В тигель помещается предварительно синтезированная шихта. Тигель с шихтой помещается в печь. Печь ставится на разогрев.
3. Наплавка тигля. Печь разогревается выше температуры плавления. Плавление шихты может регулироваться термопарой, погруженной в расплав.
4. Подбор тепловых условий. Измеряются профили температуры по высоте и диаметру тигля. Строится профиль тепловых поверхностей в тигле.
5. Поиск точки равновесия. Тигель с расплавом охлаждается. До температуры близкой к равновесию. Далее существуют различные варианты определения равновесия. Определение по датчику массы, или по электрическому контакту. Также существует метод затравления по паразитным кристаллам, которые кидают в расплав и наблюдают за их поведением.
6. После затравления производится разрачивание кристалла. Разрачивание ведется таким образом, чтобы угол наклона края кристалла не приводил к появлению трещин.
7. Последним этапом ведется отрыв кристалла от расплава и его охлаждение. Отрыв осуществляется обратным конусом. Температуру в печи плавно повышают до тех пор, пока кристалл не оторвется. При этом угол наклона вытягиваемого кристалла стараются держать постоянным. Затем кристалл охлаждается и извлекается из печи.

Также крайне важен тепломассоперенос при выращивании кристаллов методом Чохральского.

Тепловой баланс на границе жидкость-твердое можно выразить следующим

уравнением:

$$\lambda_s \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_s = \lambda_l \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_l + \rho V L \quad (1)$$

где λ_s и λ_l теплопроводности кристалла и жидкости V -скорость роста, ρ – плотность жидкости, L – это скрытая теплота кристаллизации и градиенты температуры в направлении z в расплаве и кристалле. Таким образом, из уравнения (1) следует, что градиент температуры на кристалле должен быть больше, чем в расплаве (примерно в 3 раза). Тепловой поток через кристалл, должен рассеивать тепло, которое подводится через расплав и теплоту кристаллизации, которая в свою очередь будет пропорциональна скорости роста или скорости вытягивания кристалла. Таким образом, теплота отводится через кристалл, где рассеивается уже на более холодных частях ростовой камеры.

Следовательно, скорость роста не ограничена кинетикой роста, а скорее степенью теплоотвода. Это продемонстрировано на простой математической модели [29], где показана зависимость максимальной скорости роста кристалла кремния в зависимости от диаметра растущего кристалла. Хотя модель сильно завышает максимальную скорость, это указывает на то, что с увеличением диаметра кристалла скорость роста уменьшается, потому что охлаждение кристалла становится менее эффективным. Согласно этой упрощенной модели, для достижения высокой скорости роста могут быть применены два способа. Во-первых, радиационный тепловой поток на поверхности кристалла должен быть увеличен. Кристалл должен быть эффективно экранирован от стенок горячего тигля, а также от поверхности нагревателя, чтобы добиться эффективного охлаждения кристалла излучением с его поверхности. Поток холодного газа из верхней крышки также способствует более эффективному теплоотводу от поверхности. Охлаждающий эффект газа весьма небольшой в сравнении с излучением, т.к. поток газа и давление весьма низкие. Во-вторых, требуется сохранить как можно меньше теплоподвод от расплава к фронту кристаллизации. Тепловой поток в расплаве должен определяться в основном конвекцией.

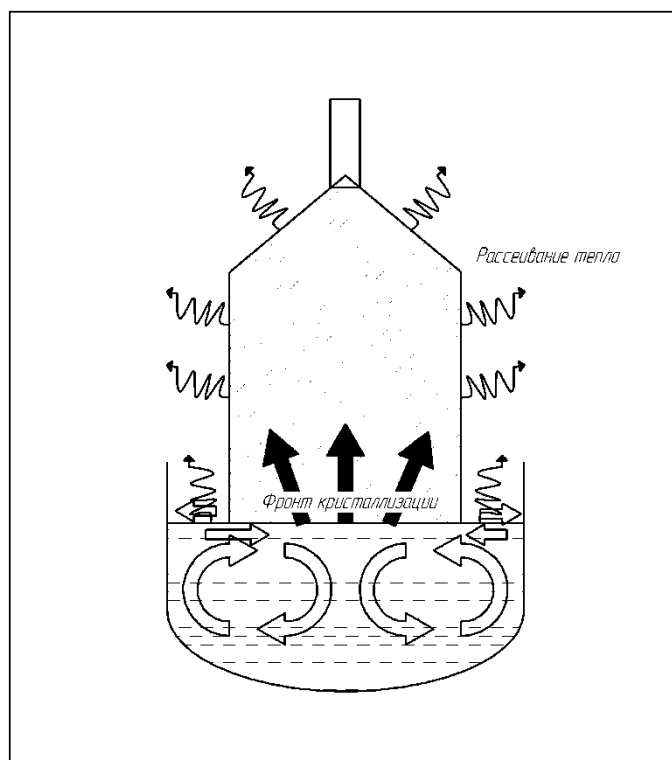


Рис. 11. Схема тепломассопереноса в методе Чохральского.

1.3 Свойства кристалла $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$.

Впервые фазу $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$. (LNM) синтезировали в 2012 году [26]. В 2016 году впервые вырастили объемные кристаллы LNM [31], а также изучили его структурные и нелинейно-оптические (НЛО) свойства. На Рис. 12 продемонстрированы выращенные в [31] кристаллы LNM. Как можно видеть, кристаллы имеют малые размеры и невысокое качество.

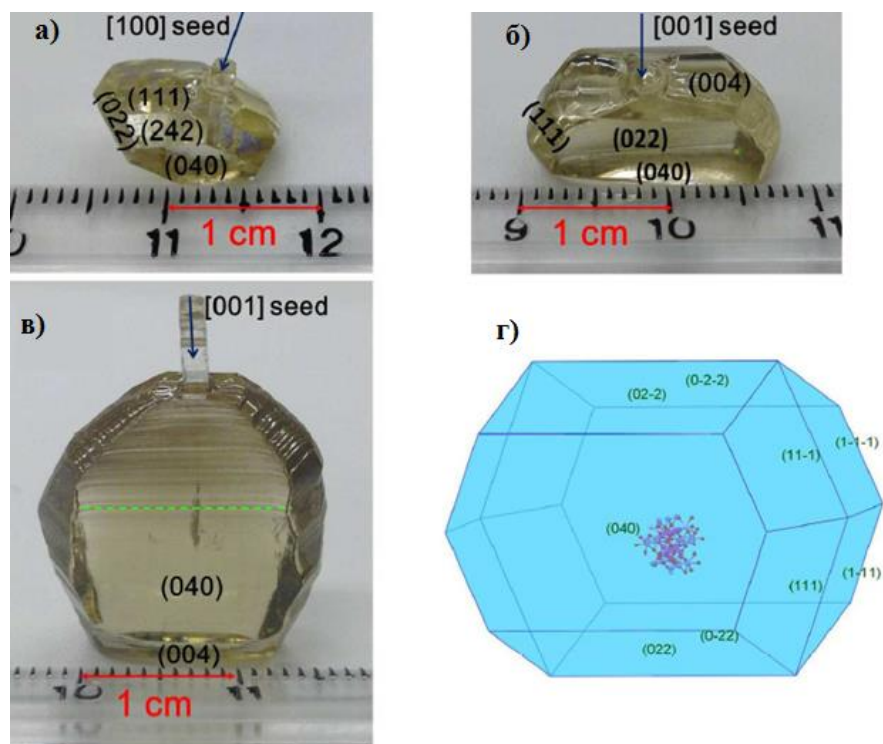


Рис. 12. Кристаллы LNM. а) в направлении [100], б) в направлении [001], в) в направлении [001], г) модель структуры кристалла [31].

Таблица 6 – Сравнительные характеристики известных нелинейных кристаллов [31].

Кристалл	Порог лазерного разрушения (ПЛР) (ГВт/см ²)	Двулучепреломление Δn	d_{ij} (пм/В) при 1064 нм
$\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$	1,2 (1064 нм, 6 нс, 5 Гц)	0,2545 – 0,1935 (450,2 – 1062,6 нм)	$d_{31} = 1,4$ $d_{32} = 4,3$ $d_{33} = 1,1$
LiNbO_3	0,84 (1064 нм, 7 нс)	0,1064 – 0,0752 (420 – 1600 нм)	$d_{22} = 2,1$ $d_{31} = -4,35$ $d_{33} = -27,2$
KTiOPO_4	15 (1064 нм, 1 нс)	0,1277 – 0,0921 (435,8 – 1064 нм)	$d_{31} = 2,2$ $d_{32} = 3,7$ $d_{33} = 14,6$
$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$	>5 (1064 нм, 8 нс)	0,077 (404,7 нм)	$d_{11} = 0,49$
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	4,5 (1064 нм, 10 нс, 10 Гц)	0,1247 – 0,1128 (404,7 – 1014 нм)	$d_{15} = 0,03$ $d_{22} = 2,2$ $d_{33} = 0,04$
LiB_3O_5	11,2 (1064 нм, 7,5 нс)	0,0457 – 0,0399 (253,7 – 1064,2 нм)	$d_{31} = 0,67$ $d_{32} = 0,85$ $d_{33} = 0,04$
CsB_3O_5	4,5 (1064 нм, 5 нс)	0,0646 – 0,0587 (354,7 – 1064 нм)	$d_{14} = 1,08$
$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$	29 (1064 нм, 1,1 нс)	0,0541 – 0,0498 (420 – 1064 нм)	$d_{36} = 0,74$

Кристалл LNM (Таблица 6) обладает крайне высоким двулучепреломлением.

Поскольку угол энергетического сноса зависит не столько от абсолютного двупреломления, сколько от соотношения

$$\frac{\Delta N}{N_{\text{средн}}} \quad (2)$$

Согласно [31] кристалл LNM даже превосходит известный двупреломляющий кристалл YVO4 (коэффициент ϵ равен 1.008 на длине волны 1.06 мкм), и немного уступает кристаллу CaCO₃ ($\epsilon = 1,042$). Кристалл LNM имеет коэффициент 1,026. Таким образом, он является потенциальным кандидатом для использования в качестве кристалла для изготовления двупреломляющих призм.

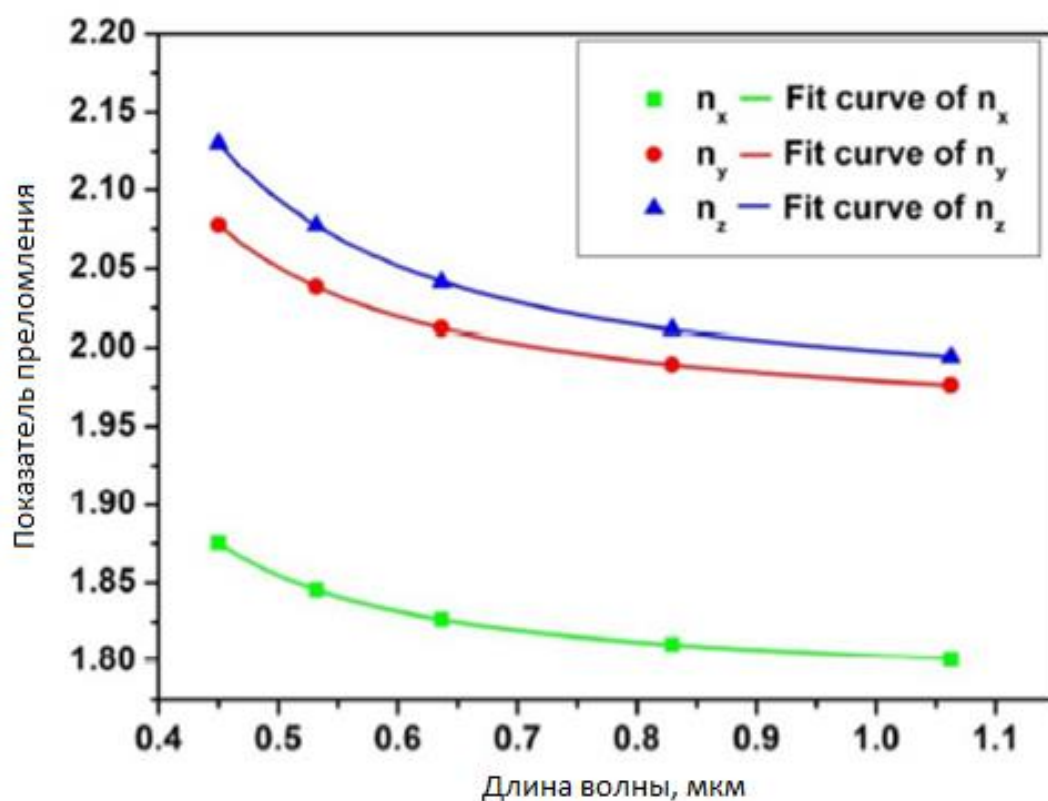


Рис. 13. Показатели преломления кристалла LNM в зависимости от длины волны [31].

На Рис. 13 приведён график зависимости показателей преломления кристалла LNM по 3-м осям в зависимости от длины волны. Стоит обратить внимание, что кристаллографические координаты кристалла, не совпадают с кристаллооптическими. Направления b, c соответствует оптическим Z, Y соответственно.

Таблица 7 – Кристаллографические данные кристалла LNM.

Формула	LNM
Молярная масса	1465.35
Сингония	Орторомбическая
Пространственная группа	Fdd2 (№ 43)
a (Å)	7,2265(2)
b (Å)	37,1575(11)
c (Å)	17,9398(5)
V (Å ³)	4817,2(2)
Z	4

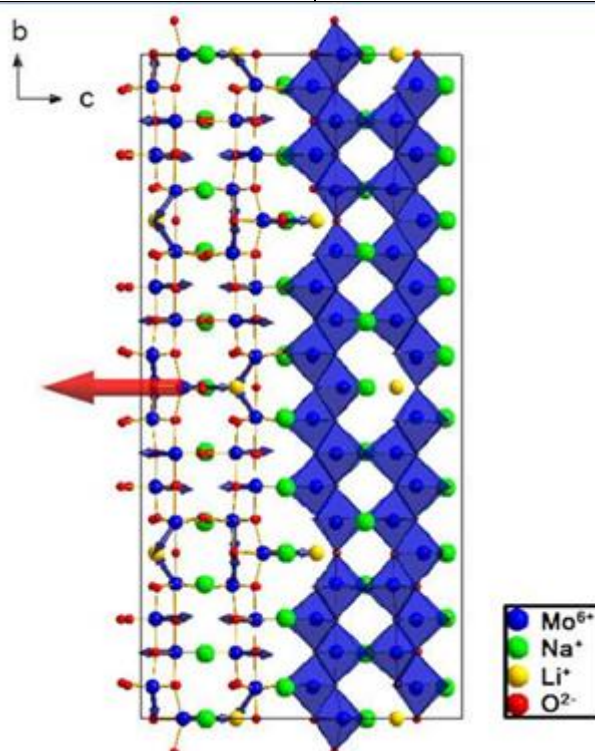


Рис. 14. Синим показаны октаэдры обладающие дипольным моментом. Красная стрелка в направлении оси С, показывает направление собственной поляризации [31].

Параметры кристаллической ячейки кристалла LNM сравнительно велики. a, b, c соответственно 7,2265 Å, 37,1575 Å, 17,9398 Å (Таблица 7). Таким образом, при выращивании кристалла можно столкнуться с неоднородностью по стехиометрическому составу.

1.4 Люминесцентные свойства кристаллов

Сцинтиллятором называется материал, способный испускать вспышку света при поглощении ионизирующего излучения.

Впервые сцинтилляционные материалы начал использовать Рентген, при

открытии одноименных лучей [32]. В качестве сцинтиллятора он использовал кристалл CaWO_4 . Впоследствии Круксом и Резерфордом был использован кристалл ZnS для детектирования вспышек при регистрации α -частиц [33].

С момента открытия Хофштадтером в 1948 году сцинтилляторов на основе кристаллов NaI:Tl , они нашли широкое применение [34,35] с развитием и проникновением на рынок медицинского оборудования, такое как рентгеновская компьютерная томография (рентгеновская КТ) в 1973 году [35] и позитрон-эмиссионная томографии (ПЭТ) в 1975 г. [36]. Высокочлотные сцинтилляционные кристаллы на основе оксидов разрабатывали в качестве альтернативы NaI:Tl . Яркими представителями таких кристаллов являются: эвлитин ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ или BGO), вольфрамат кадмия (CdWO_4 или CWO), вольфрамат свинца (PbWO_4 или PWO), легированный церием силикат гадолиния ($\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ или GSO) и, легированный церием силикат лютеция ($\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ или LSO). Выше упомянутые кристаллы обладают хорошей чувствительностью к излучению, поскольку они характеризуются высокими плотностями, и составлены из элементов с большими атомными числами. Области их использования весьма широкие: в исследованиях ядерной физики и физики высоких энергий, в детекторах для медицинского оборудования. Получаемая информация на сцинтилляционном кристалле от падающего излучения в виде люминесценции передается на детектор (фотоумножительная трубка) или фотодиод. Чтобы избежать паразитного рассеяния света большинство сцинтилляторов изготавливаются из монокристаллов высокой чистоты и с небольшим количеством дефектов.

Поиск нейтринного двойного бета-распада ($0\nu\beta\beta$) является ключевым экспериментом для изучения природы нейтрино. Существует два типа двойного бета-распада: обычный двойной бета-распад ($2\nu\beta\beta$), который сопровождается одновременное излучение двух электронов и двух антинейтрино; и двойной бета-распад ($0\nu\beta\beta$), который не испускает никаких нейтрино. Распад $2\nu\beta\beta$ - это редкий процесс, который является допустимым в стандартной модели элементарных частиц, а вот распад $0\nu\beta\beta$ запрещен в стандартной модели и может происходить,

если нейтрино являются майорановскими частицами с ненулевой массой, то есть являются собственно античастицами. В процессе $0\nu\beta\beta$ полная доступная энергия распада переносится двумя электронами. Поэтому, хотя суммарный энергетический спектр электронов в $2\nu\beta\beta$ непрерывный до полного энерговыделения (Q_{bb}), в $0\nu\beta\beta$ спектре должен наблюдаться острый пик в Q_{bb} . Наблюдение $0\nu\beta\beta$ ясно продемонстрирует, что нейтрино не является дираковской частицей, а скорее является частицей майорановского типа. В этом случае физические процессы, которые не сохраняют лептонное число, будут разрешены [37]. Для поиска двойного бета распада используются сцинтилляционные материалы. В основном на основе молибдатов и вольфрамов, например, CaWO_4 , PbWO_4 , CaMoO_4 , PbMoO_4 , $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{Mg}^{2+})(\text{MoO}_4)_3$.

В этом разделе рассматривается технология роста кристаллов и сцинтилляционные характеристики таких сцинтилляторов как BGO ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), вольфраматы/молибдаты. Эти кристаллы имеют уникальные характеристики и применяются в медицине и физике высоких энергий. В [38] показаны свойства типичных сцинтилляторов, выращенных методом Чохральского, в сравнении со стандартным сцинтиллятором NaI:Tl. (Таблица 8).

Таблица 8 – Характеристики актуальных сцинтилляционных кристаллов [38].

Сцинтилляторы и свойства		NaI:Tl	BGO	CWO	PWO	GSO	LSO	LGSO	LYSO
Плотность		3,67	7,13	7,90	8,28	6,71	7,4	7,2	6,0
Время распада, нс	Быстрая	230	300	5000	~3	30–60	41	40–44	40–44
	Медленная				<40	600			
Световыход, отн.	Быстрая	100	7–10	30	0,26	18	40–75	~80	~80
	Медленная				0.04	2			
Люменесценция, нм λ_{em}	Быстрая	415	480	480	440	430	420	420	420
	Медленная					430			
Показатель преломления на λ_{em}		1,85	2,15	2,25	2,2	1,85	1,82	1,82	1,82
Радиоактивная устойчивость (Грэй)		103	102.3	104	>105	>106	>105		>104
Эффективный атомный номер		51	74	64	73	59	66	64	64
Радиационная длина, см		2,59	1,12	1,10	0,89	1,38	1,14	1,16	1,16

Сцинтилляторы и свойства		NaI:Tl	BGO	CWO	PWO	GSO	LSO	LGSO	LYSO
Гигроскопичность		Да	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Радиоактивность		Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Температура плавления		651	1050	1272	1123	1950	2150	2100	2100
Метод роста		Бр.	Чохр., Бр.	Чохр., Бр.	Чохр., Бр.	Чохр.	Чохр.	Чохр.	Чохр.

1.4.1 Рост и свойства кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Впервые сцинтилляционные свойства кристаллов BGO были исследованы в работе [38].

Кристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ являются сцинтилляционными кристаллами, которые широко используются в высокоэнергетической калориметрии, в качестве Комптоновских детекторов, для позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) [36] и других применений. Они обладают лучшей чувствительностью к γ излучению с энергией 511 кэВ. Сцинтилляция в кристаллах BGO возникает в результате *s-p* перехода в атоме висмута.

Кристаллы выращивают методом Чохральского. Большой проблемой при росте таких кристаллов является тенденция к огранке на фронте кристаллизации, связанная с кинетикой роста в зависимости от кристаллографического направления. В связи с этим некоторые части кристалла остаются закругленными, а некоторые подвергаются огранке, что приводит к ухудшению качества кристалла. Поэтому кристаллы BGO выращивают несколькими способами. При выращивании с очень высокими градиентами температуры происходит полное подавление гранного роста и выращенный кристалл получается абсолютно закругленной формы. Существует другой способ выращивания с низким градиентом температуры. При таком способе получают ограненные кристаллы. Пионерские работы по низкоградиентному методу Чохральскому впервые были опробованы в [40].

На Рис. 15 показана схема роста кристаллов BGO методом Чохральского в условиях больших градиентов температуры на фронте кристаллизации.

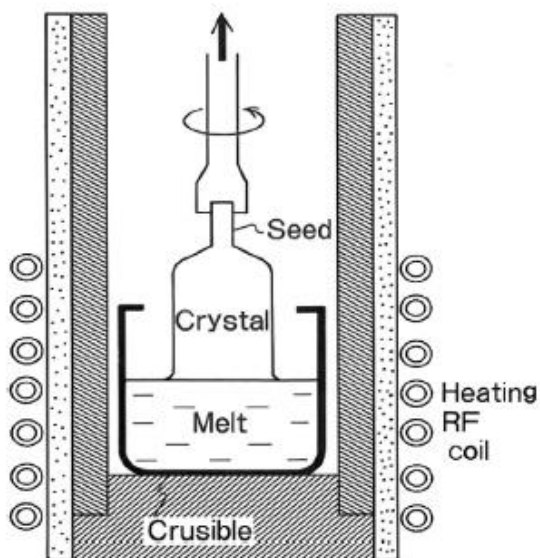


Рис. 15. Схема роста кристаллов BGO в высоких градиентах с применением индукционного нагрева. [40].

Как правило, кристаллы BGO выращивают, используя следующие реактивы: GeO_2 (99,999% - 99.9999%), Bi_2O_3 (99,999% - 99.9999%). Стехиометрическая смесь плавится при температуре 1044 °C. Кристалл имеет кубическую структуру $\bar{4}3$. Твердость по Моосу 5. Не растворим в большинстве растворителей.

В работе [41] исследовались сцинтилляционные свойства кристаллов при температуре 6К. Для кристалла был определен световыход, определены времена затухания свечения, определена температурная зависимость интенсивности люминесценции. Показано, что использование кристалла BGO в качестве детектора «редких событий» при криогенных температурах, весьма перспективно. На Рис. 16 приведен график времени затухания люминесценции для кристалла BGO при 6К.

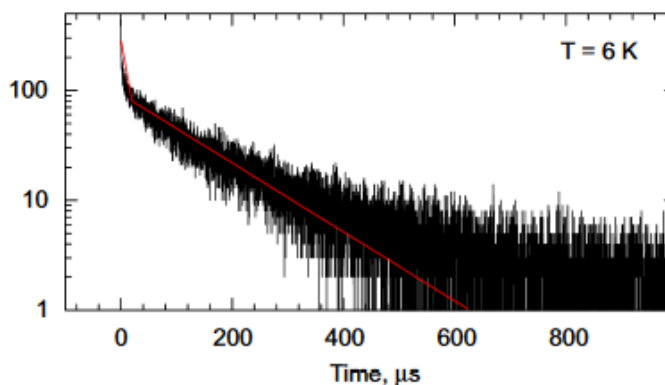


Рис. 16. Время затухания люминесценции для кристалла BGO при $T=6\text{ K}$ [41].

В работе [42] авторами приведена схема роста кристаллов BGO низкоградиентным методом Чохральского (Рис. 17).

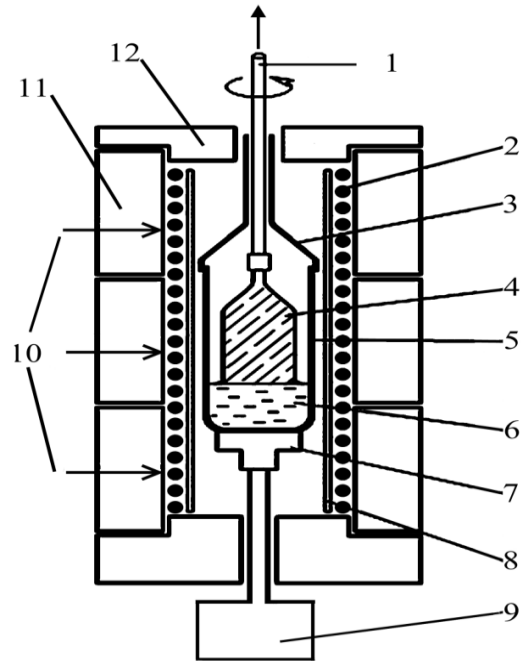


Рис. 17. Схема получения кристаллов BGO низкоградиентным методом Чохральского: 1 – шток 2- нагреватель 3- платиновая крышка с патрубком 4 – монокристалл 5 – Pt тигель 6 – расплав 7 – керамический пьедестал 8 – кварцевая труба 9 – блок электронных весов 10 – термопары 11 – теплоизоляция 12 – теплоизолирующие крышки. [42].

В данной конфигурации контроль ростового процесса велся по донным весам с точностью 10 мг. Градиенты в процессе выращивания подбирались таким образом, что процесс контролировался гранным механизмом, где каждая грань растет на одну дислокацию.

1.4.2 Рост и свойства сцинтилляционных кристаллов вольфрамов и молибдатов

Кристаллы молибдатов и вольфрамов являются весьма привлекательными в качестве криогенных сцинтилляторов. Интерес к молибдатным кристаллам обусловлен наличием изотопа ^{100}Mo , который является одним из самых эффективных ядер для поиска двойного безнейтринного бета распада.

Известно большое количество сцинтилляционных молибдатов и вольфрамов. В работе [44] авторы приводят обзор выращивания и

сцинтилляционных свойств кристаллов $ZnMoO_4$, сравнивают люминесцентные характеристики кристаллов $ZnMoO_4$, $MgMoO_4$, $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$. На Рис. 18 приведен график сравнения интенсивности люминесценции для этих кристаллов.

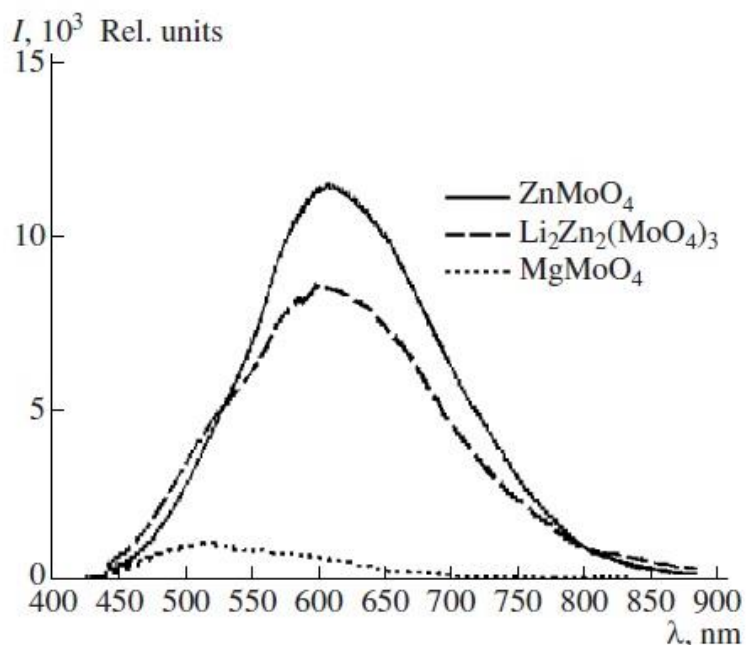


Рис. 18. Сравнение люминесцентных характеристик кристаллов $ZnMoO_4$, $Li_2Zn_2(MoO_4)_3$ [44].

В работах [45, 46, 47] авторы подробно рассматривают выращивание кристаллов Li_2MoO_4 различными методами и описывают люминесцентные характеристики выращенных кристаллов. На Рис. 19 представлена диаграмма тепловой сцинтилляции, которую получили при криогенных температурах. Количество выделяемой энергии соответствует частицам, попадающим в кристалл.

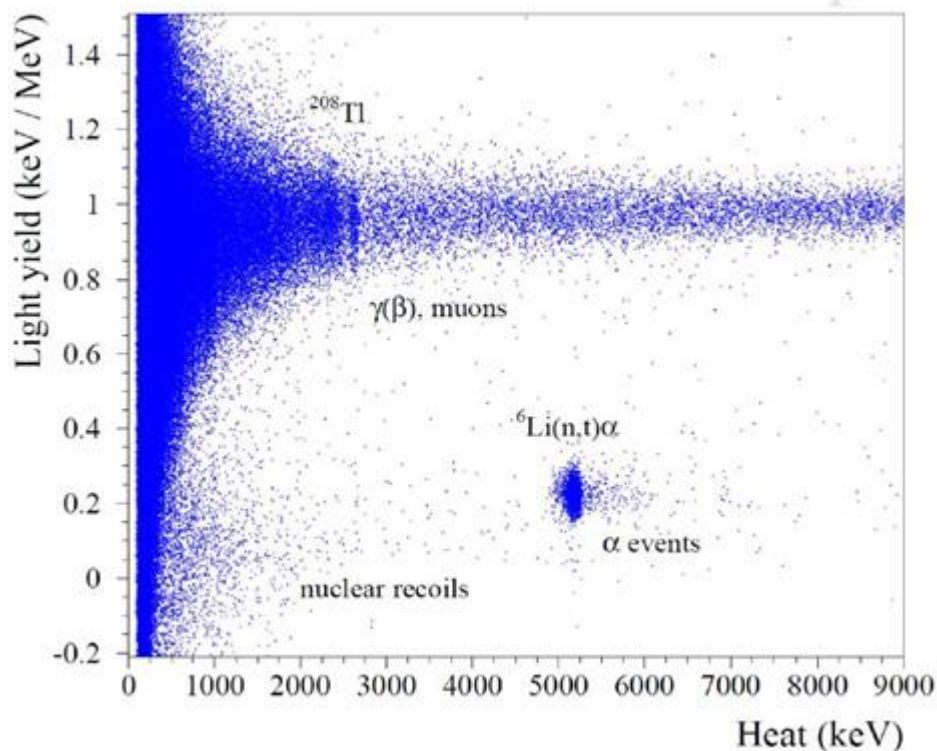


Рис. 19. Диаграмма тепловой сцинтилляции 158 (г) образца кристалла Li_2MoO_4 в течении 130 часов при низких температурах под землей. [47].

Для решения задачи поиска «редких» событий основной проблемой является примесная чистота выращиваемых кристаллов, в особенности от радиоактивных изотопов, поскольку их наличие, даже в количестве 10^{-12} г/г, делает проведение эксперимента бесполезным.

1.5 Акустооптические кристаллы их выращивание и свойства

Эффект взаимодействия акустических и световых волн, получил название акустооптический (АО).

Бриллюен предсказал АО эффект в 1921 году [48]. Позднее Дебай и Сирс экспериментально показали эффект дифракции на акустических волнах в жидкости. В качестве источника высокочастотных акустических волн они использовали кристалл кварца [49].

Давно известно, что АО-устройства применяют в качестве управляющих в приборах лазерной техники и приборах оптической обработки информации. Выбор

материала для разработки АО-прибора должен основываться на сочетании уникальных физических свойств кристаллов, а также необходимо иметь подробную информацию об акустических, фотоупругих и оптических свойствах.

В АО-модуляторах (АОМ), в частности, используют эффект взаимодействия высокочастотных акустических волн со светом, который распространяется в кристаллической среде. Дело в том, что при распространении акустической волны через кристалл в нем за счет эффекта растяжения-сжатия кристаллической решетки, возникают области локальной неоднородности, таким образом, в кристалле возникает дифракционная решетка. Создание АОМ предъявляет жёсткие требования к кристаллическим материалам. Одной из основных характеристик АО кристалла является коэффициент добротности:

$$M_2 = \frac{n^6 p^2}{\rho v^2}, \quad (3)$$

где n – показатель преломления, p –упругооптический коэффициент, ρ – плотность, v – скорость упругих волн в среде.

Крайне важна обрабатываемость материала, технологичность его получения (быстрый рост, низкая температура плавления, конгруэнтный характер плавления, дешевые компоненты), а также высокая лучевая стойкость материала.

На данный момент, самым востребованным АО-кристаллом, является кристалл парателлуриата (β -TeO₂). Высочайший коэффициент добротности ($\sim 700 \cdot 10^{-18}$ с³/Г) [50] делает его крайне привлекательным для применения в лазерной технике. Но он также имеет и несколько недостатков. Во-первых, токсичность компонентов при получении порошка окиси теллура, пары оксида теллура в процессе выращивания кристалла ($T_{пл} \sim 730$ °С) [51], а также невысокий порог лазерного разрушения в 5 Дж/см² в импульсном режиме 100 кГц 5 нс.

На Рис. 20 представлены акустооптические характеристики кристалла парателлуриата в одной из кристаллографических плоскостей.

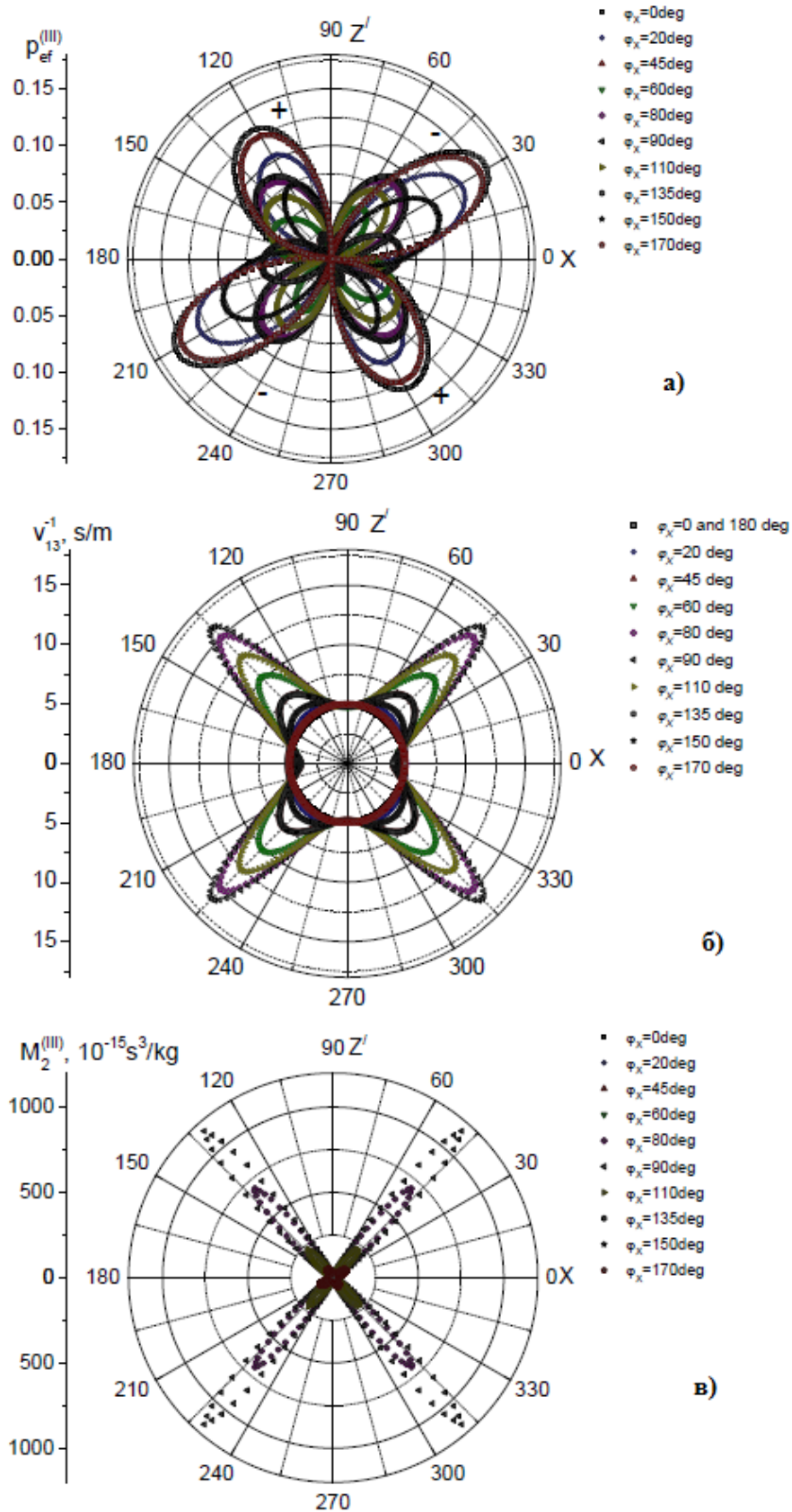


Рис. 20. Акустооптические характеристики кристаллов парателлурита: а) эиюр упругооптических коэффициентов б) поверхность медленности с) поверхность коэффициентов добротности M_2 [52].

Затухание в кристалле парателлуриата описывается линейной зависимостью (Рис. 21)

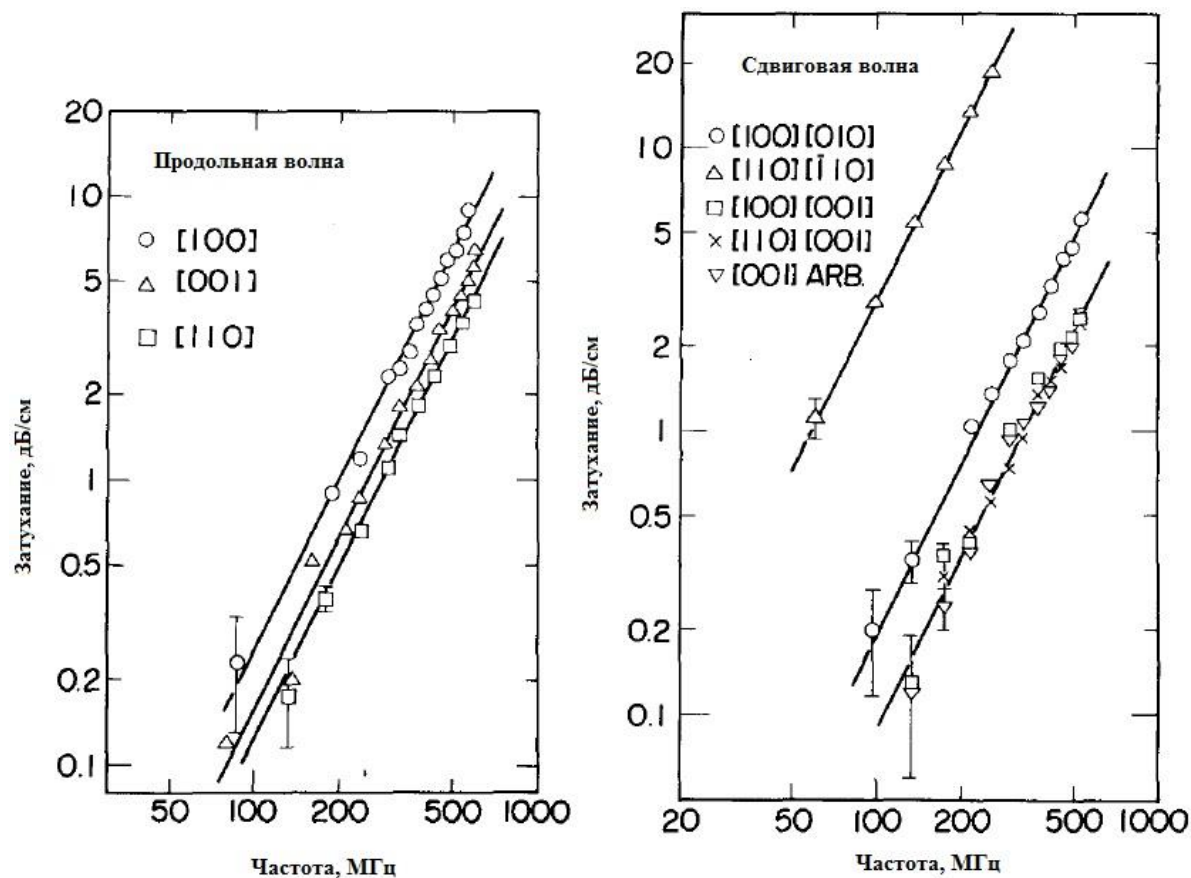


Рис. 21. Зависимость затухания в кристалле парателлуриата на продольной и сдвиговых волнах в зависимости от кристаллографического направления.

Кристаллы TeO_2 выращивают давно [53,55]. Как правило, процесс ведут методом Чохральского при градиентах порядка 80 К/см. Выращивание затруднено интенсивным испарением оксида теллура. К тому же кристалл подвержен двойникованию, а также имеет несколько полиморфных модификаций.

Кристаллы кварца (SiO_2) также используют в АОМ [56], но во многом уступают кристаллам TeO_2 . Преимуществом этих кристаллов является высокая лучевая стойкость (более 100 Дж/см²), а также простота в изготовлении. Как правило, их используют в силовой оптике с водяным охлаждением.

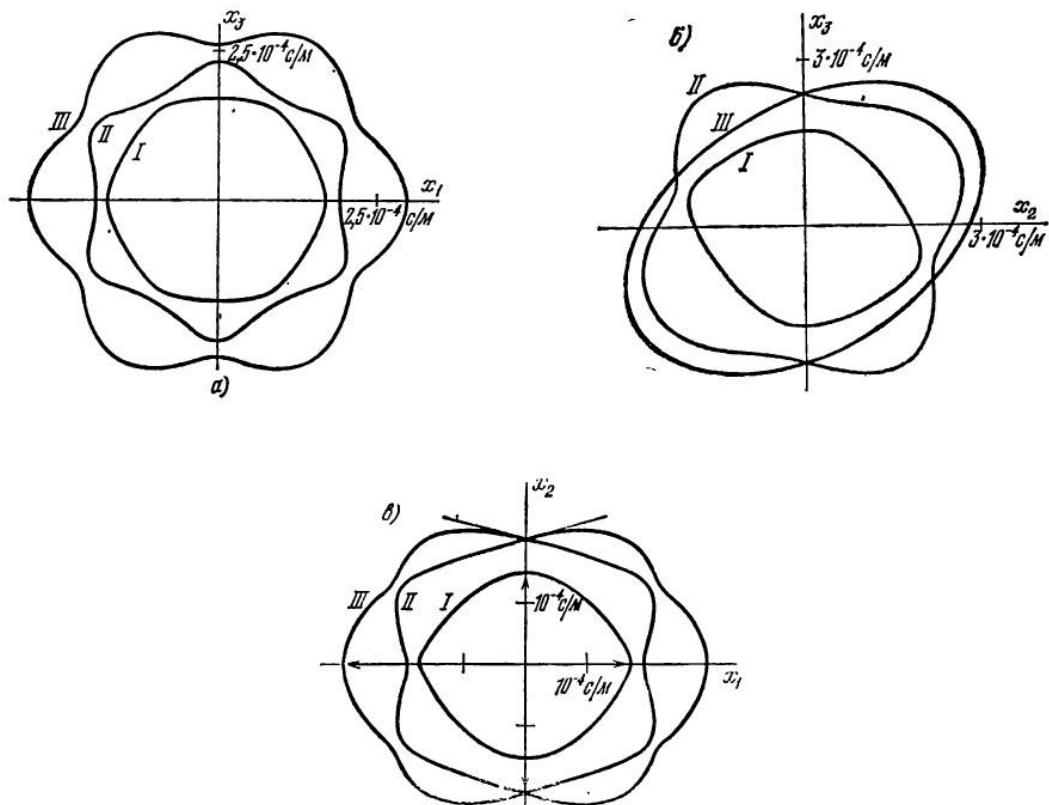


Рис. 22. Сечения поверхностей медленности для α -кварца а) плоскость xz б) плоскость xy в) плоскость yz [58].

Коэффициенты затухания для α -кварца составляют 4,2 дБ/см·ГГц² по оси X, 3,25 дБ/см·ГГц² по оси Z [58].

Коэффициенты АО добротности составляют по оси Z: $1,48 \cdot 10^{-18}$ с³/г, по оси X $2,38 \cdot 10^{-18}$ с³/г. [59]. Измерения проводили на длине волны 0,59 мкм. Упругооптические характеристики для кристалла кварца приведены в Таблица 9:

Таблица 9 – Упругооптические коэффициенты кристалла а-Кварца [61].

p_{11}	P_{33}	P_{44}	p_{12}	p_{13}	p_{14}	p_{31}	p_{41}
0,128	0,098	-0,0685	0,25	0,259	-0,029	0,258	-0,042

Выращивание кристаллов кварца, обычно проводят гидротермальным методом в специализированных автоклавах [60]. Поэтому они осложнены загрязнением кварца материалом тигля, а также безопасностью инженеров и техников, поскольку выращивание гидротермальным методом, требует особых мер безопасности персонала.

Задача замены кристаллов кварца в АОМ и АО-дефлекторах стоит остро, поскольку использование охлаждающей воды трудозатратно, энергозатратно и экономически не выгодно. В последние годы внимание исследователей все чаще привлекают кристаллы двойных молибдатов и вольфраматов. Давно известен кристалл двойного вольфрамата калия-гадолиния $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ [62], кристалл молибдата натрия-висмута [63], которые иногда используют в акустооптических приборах. Такие кристаллы интересны, во-первых, высокими порогами лазерного разрушения $10\text{-}20 \text{ Дж/см}^2$ [64], а во-вторых относительно высокими коэффициентами АО добротности $15\text{-}20 \cdot 10^{-18} \text{ с}^3/\text{Г}$ [65]. Создание АОМ на основе двуосных кристаллов представляет особый интерес, поскольку АО свойства многих двуосных кристаллов еще не до конца изучены. Кроме того, привлекательна возможность создания АО-дефлекторов с временами переключения до 20 нс и с возможностью работать с неколлимированными пучками с угловой апертурой входящего света до 2° .

1.6 Выводы по разделу 1

В обзоре литературы рассмотрены вопросы фазовых равновесий в четверной системе Li-Na-Mo-O, фазовые равновесия в бинарных, а также квазибинарных сечениях. В ранних работах, четверное соединение $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ не было обнаружено.

Фаза $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ была обнаружена не так давно [26], кристаллы данного состава были получены в работе [31]. Выращенные кристаллы не обладают большими размерами и оптическим качеством. Порог лазерного разрушения в кристаллах крайне невысок для молибдатного кристалла и не превышает $1,2 \text{ ГВт/см}^2$. Были измерены нелинейно-оптические свойства кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, самый высокий нелинейный коэффициент составляет $d_{32}=4,3 \text{ пм/В}$. Определены нелинейные коэффициенты, углы синхронизма, показатели преломления во всех 3-х кристаллографических направлениях. Определено, что кристаллы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ имеют крайне высокое двупреломление $\sim 0,19$ на длине волны $1,06 \text{ мкм}$, и перспективны в качестве материала для двупреломляющих призм.

LNM имеет конгруэнтный характер плавления с температурой около 560 °С, Информация о проблемах при выращивании кристаллов и типичных дефектах в структуре и других свойствах кристаллов на данный момент крайне ограничена.

Большинство кристаллов с конгруэнтным характером плавления выращивают методом Чохральского. Метод Чохральского позволяет выращивать крупные монокристаллы высокого качества и с довольно высокой скоростью до 12 мм/час.

Низкоградиентный метод Чохральского, является относительно новой методикой, разработанной в ФГУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). При использовании низкоградиентного метода Чохральского скорость выращивания уменьшается до 4,5 мм/час [67], но при этом существенно повышается структурное качество кристаллов. Ярким примером использования данного метода является выращивание сцинтилляционных кристаллов BGO.

В последнее время кристаллы молибдатов все чаще становятся объектом интереса, в виду своих уникальных сцинтилляционных свойств. Изотопы ^{100}Mo используются при изучении природы нейтрино в процессе безизлучательного двойного бета-распада, в результате которого необходимо найти ответ на вопрос – является ли нейтрино дираковской или майорановской частицей, то есть является ли нейтрино античастицей [4].

Анализ акустооптических свойств кристаллов вольфраматов и молибдатов показал, что они обладают уникальными АО свойствами и являются перспективными в сравнении с ныне широко используемыми кристаллам парателлурита и α -кварца, благодаря сочетанию высокой стойкостью к мощному излучению и достаточно высокой АО эффективности. Однако разработанной технологии данных кристаллов не существует и информация об их сцинтилляционных свойствах крайне ограничена.

2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и реактивы

Таблица 10 – Реактивы для ростовых экспериментов.

Реактив	Чистота реактивы, масс%	Производитель
Li_2CO_3	99,999	Fox-Chemicals GmbH
Na_2CO_3	99,8	Невский химик и Ланхит
MoO_3	99,9997	Армолед

Таблица 11 – Материал тигля.

Наименование	Марка	Изготовитель
Платина	Пл 99,9	ЗАО «СУПЕРМЕТАЛЛ»

В работе использовали особо чистые реактивы (Таблица 10) и платину марки Пл 99,9 (Таблица 11)

Карбонат лития представляет собой белый плотный порошок. При нагреве выше 600 градусов начинает разлагаться до CO_2 и Li_2O [69].

Карбонат натрия представляет собой белый плотный порошок. При нагреве выше 720 градусов начинает разлагаться до CO_2 и Na_2O [69].

Оксид молибдена представляет собой желто-зеленый порошок. При нагреве выше 700 градусов начинает возгоняться [18]. При попадании на кожу вызывает зуд и раздражение, т.к. представляет собой микроиглы, которые хорошо проникают в поры кожи.

2.2 Конструкция установки для выращивания кристаллов молибдатов

Для выращивания кристаллов использовали резистивную печь открытого типа, конструкция печи представлена на Рис. 25

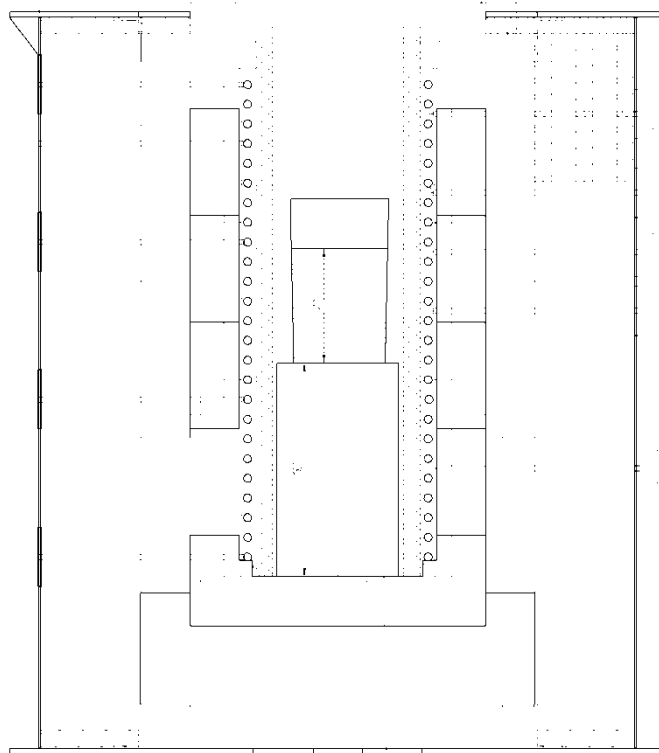


Рис. 23. Схема двумерной модели экспериментальной ростовой печи для выращивания кристаллов по методу Чохральского.

Тигель с расплавом ставили на шамотную подставку. Между нагревателем и тиглем устанавливали муллитовую трубу, для предотвращения соприкосновения тигля с нагревателем, а также для уменьшения температурных градиентов в расплаве.

Печь имела четыре зоны нагрева. Материал нагревателя Фехраль ГОСТ 12766.1-90 диаметром 5 мм. Основная теплоизоляция установки выполнена из муллитокремнеземистой ваты и шамотного кирпича. Измерение температуры велось термопарой типа S, поверка термопар проводилась в соответствии с ГОСТ Р 8.779-2012 о поверке термопар. Регулирование температуры велось регулятором РПН-5 производства ИТМ, с допустимой погрешностью измерения температуры 0,5%, цена деления 0,1 градус. Для регулирования температуры использовалась тиристорная схема с понижающими трансформаторами. Для каждой зоны использовался трансформатор понижающего напряжения на 14 В.

Для термостабилизации холодных концов термопар, во-первых, использовали переход на медные термокомпенсационные провода, и во-вторых

термостабилизацию шкафа, в котором располагались холодные концы термопар.

Стойка вращения перемещения кристалла была выполнена из позиционной системы Bahr EGT40 1000 000 0700 (Рис. 24) и магнитной линейки ДМП-05 с разрешением 1 мкм и точностью ± 40 мкм при 20 °С. Перемещение осуществлялось шаговым двигателем FL57STH56-1006 с угловым шагом $1,8^{\circ}\pm 5\%$ и дроблением шага 1/128. Система располагалась на стальной станине массой 3 тонны, для исключения влияния вибраций на механизм перемещения. Для измерения массы использовались стандартные тензодатчики Mettler Toledo MT1022-C3-3kg класс точности C3 с погрешностью измерения по паспорту $\pm 0,016\%$. Измерение электропроводности расплава велось датчиком электропроводности УРМ16-04, с погрешностью измерения проводимости 0,5% по паспорту, цена деления 0,0001 мСм

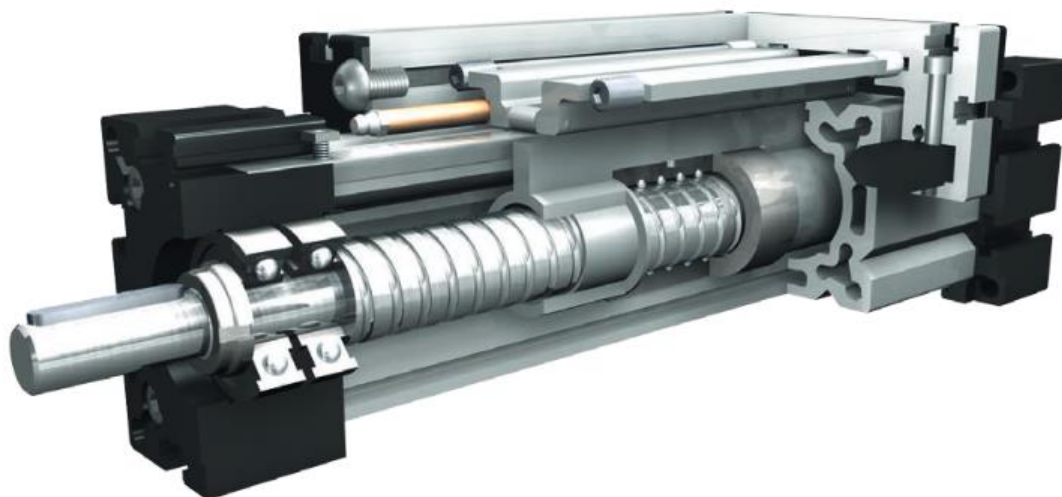


Рис. 24. Конструкция позиционной системы Bahr [70].

Регистрация положения штока велось прибором ЭЛ-1 производства ИТМ. Цена деления 0,01 мм, максимальная ошибка прибора 0,5%.

2.3 **Высокочистый оксид молибдена¹**

Высокочистый оксид молибдена (VI) является стартовым компонентом для

¹ Лабораторная технология оксида молибдена чистотой 99,999 мас.% (включая примесь вольфрама) с контролируемой нестехиометрией была разработана ведущим инженером Хомяковым А.В. на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева при участии Сухарева В.А. Результаты работы приведены в статье Khomyakov, A. V., Mozhevitina, E. N., Sadovskii, A. P., Sukharev, V. A., and Avetissov, I. C. Purity of MoO₃ from

лазерных кристаллов со структурой Шеелита [71], основанных на молибдате лития детекторы влажности [71], а также основанные на молибдате кальция сцинтилляционные кристаллы и Рамановские лазеры [72]. Также для роста криогенных сцинтилляторов, которые применяются в качестве детекторов двойного бета распада темной материи и детектирования нейтрино.

В настоящее время российский рынок предлагает реактивы, произведенные по стандартам чистоты ТУ 6-09-4471-77, ТУ 48-19-549-94 и ТУ-2611-002-469133-2002. К сожалению, большинство поставщиков не предоставляет информации о примесной чистоте по всему ряду элементов, а только выборочно. Хотя для большинства технологических процессов, связанных со сверхчистыми процессами, важна чистота по максимальному количеству элементов периодической таблицы Менделеева.

На кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Менделеева была разработана методика получения сверхчистого оксида молибдена.

2.4 Методы измерения вязкости и плотности расплавов

Определение фундаментальных физико-химических констант расплава является необходимой задачей для постановки методики выращивания кристаллов, а также для проведения, численного моделирования процессов теплопереноса в расплаве. К таким константам относятся вязкость, плотность, теплоемкость, теплопроводность, коэффициент термического расширения расплава, поверхностное натяжение.

Известно несколько работ, посвященных измерению термодинамических характеристик высокотемпературных расплавов. В работе [73] обсуждается возможность измерения вязкости расплавов методом крутильных колебаний. Установка представлена на Рис. 25

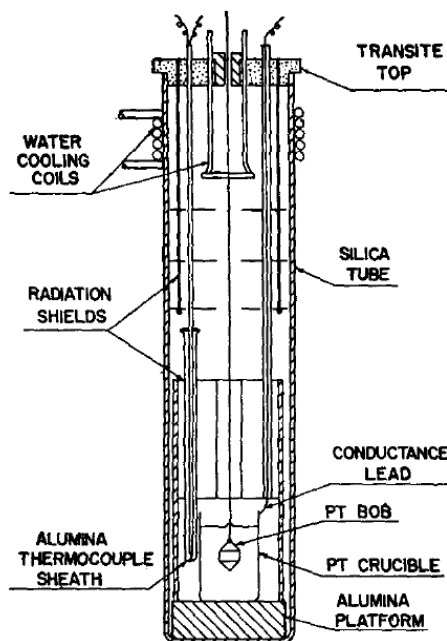


Рис. 25. Установка для измерения вязкости методом крутильных колебаний [73].

Методика построена на расчете декремента затухания крутильных колебаний платинового шара в расплаве. И по калибровочной таблице определять вязкость этого расплава.

Наиболее экономичным способом разработки технологии наукоемких материалов является построение математических и физических моделей технологических систем и процессов. Для этого, в первую очередь, требуется наличие достоверных сведений о термодинамических и физико-химических параметрах веществ и материалов, используемых в процессах. Одним из таких параметров в технологиях стекол и роста кристаллов является вязкость расплавов.

В настоящее время для получения данных о вязкости различных систем используют либо расчетные методы, основанные на модельных теориях [74, 75], либо результаты физических экспериментов [75]. При этом следует отметить, что применительно к моделированию ростовых процессов расчетные методы не всегда дают корректные результаты. Первые попытки экспериментального измерения вязкости расплавов предпринимались еще в 30-х годах прошлого века. Параллельно происходило развитие нескольких методов высокотемпературной вискозиметрии: с вращающимися цилиндрами [76], крутильных колебаний тел,

погруженных в жидкость, колебания тела, содержащего исследуемую жидкость [74, 75], ротационного [77], а также капиллярного метода [78]. Использование данных методов требует начальных приближений и достаточно сложных пересчетов полученных экспериментальных данных, что ограничивает их применение. Стандартные, относительно недорогие вискозиметры, принцип работы которых основан на перечисленных выше методах, чаще всего не позволяют получить достаточно точные данные в широком диапазоне вязкостей. Кроме того, как показал проведенный нами анализ рынка вискозиметров, только одна коммерчески доступная модель позволяет измерять вязкости при температуре расплава выше 1000°C. При этом ее стоимость составляет ~100 000 долларов США. Поэтому была поставлена задача создания и апробации вискозиметра, позволяющего проводить измерения при высоких температурах на базе современных технологий регистрации сигнала с целью повышения точности и воспроизводимости результатов.

Определение плотности и вязкости расплава необходимо для правильной организации процесса выращивания кристаллов из расплавов. Зависимость плотности и вязкости расплава от температуры необходима для проведения численного моделирования гидродинамических условий выращивания кристаллов и определения навесок шихты в тигель определённого объёма.

В виду отсутствия стандартных унифицированных приборов для определения плотности и вязкости расплавов агрессивных оксидных систем при температурах более 500 °С, впервые был разработан и апробирован крутильный вискозиметр с относительной точностью 0,5%. Определена вязкость расплавов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ в широком температурном интервале, от 570 до 650 °С и интервале составов от 50 до 90 мол.%. тримолибдата лития.

Плотность расплава определяли по стандартной методике с точность 5% через измерение массы и объёма расплава при фиксированной температуре в цилиндрическом платиновом тигле в изотермических условиях (менее 0,2°C на весь объём тигля). Точность определения плотности составила $\pm 0,1$ г/см³ при

температуре 570 °С, при точности определения массы расплава $\pm 0,01$ г, точность определения объема расплава с учётом КТР материала тигля $\pm 0,5$ мл, точность поддержания температуры $\pm 0,1$ °С.

Известны методики измерения плотности расплавов [79] методом гидростатического взвешивания, дилатометрическим методом [80], пикнометрическим методом [81].

Все известные методы измерения плотности расплавов, технологически сложны, требуют дорогой оснастки. Поскольку для нашей работы, требуемая точность измерения плотности не превышала $\pm 0,1$ г/см³, исследования известными методиками оказалась нецелесообразными.

Для исследования плотности нами была использован механизм вертикального перемещения штока, состоящий из позиционной системы Vahr EGT40 1000 000 0700 и магнитной линейки ДМП-05. Перемещение осуществлялось шаговым двигателем FL57STH56-1006. Измерение массы проводилось на тензодатчиках Mettler Toledo MT1022-C3-3kg. Измерение электропроводности расплава велось датчиком электропроводности УРМ16-04. Взвешивание реактивов велось на лабораторных весах АВ 3202СЕ с ценой деления шкалы измерения 0.01 г. Поверка весов проводилась на базе ФГУП «ВНИИМС» аттестат аккредитации по проведению испытаний средств измерения в целях утверждения типа №30004-13 от 26.07.2013 (подробнее о приборах см. раздел 2.2)

Для проведения наплавки шихты была использованы муфельная печь (см. раздел 3.1). Для определения плотности расплава, использовали четырех-зонную резистивную печь (см. раздел 2.2).

По методике, описанной в разделе 3.1, был проведен синтез шихты состава LNM в количестве 400 г. Наплавка тигля велась в несколько этапов, поскольку насыпная плотность шихты в несколько раз меньше плотности расплава. Определение значения насыпной плотности порошка не проводилось. Для проведения эксперимента выбирали тигель с заданной геометрией (Рис. 26).

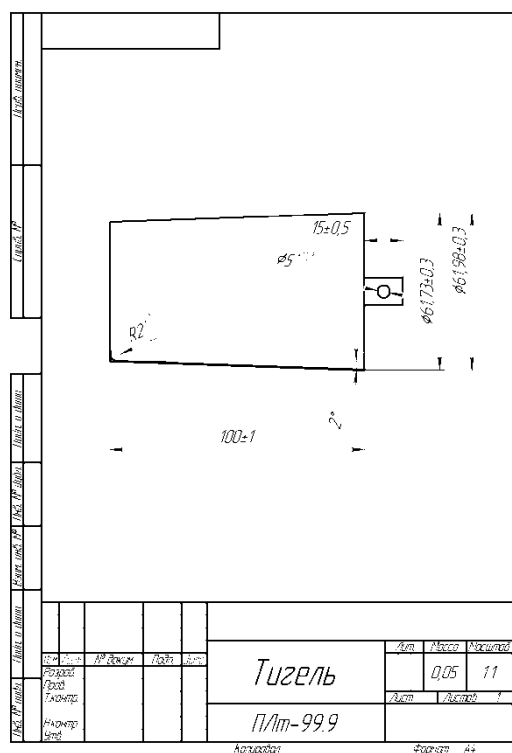


Рис. 26. Чертеж тигля для выращивания кристаллов LNM.

Шихту пересыпали в тигель, и тигель устанавливали в муфельную печь. Разогрев проводили со скоростью 50 град./час до 580 °С. Тигель выдерживали 12 часов, и затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 50 град./час. После охлаждения шихту досыпали в тигель и снова разогревали в том же режиме. Потери по массе при наплавке составили 0,1% от общей массы шихты.

Охлажденный тигель извлекали из муфельной печи и закрывали пленкой на основе высокомолекулярных парафинов (PARAFILM), для исключения попадания примесей в тигель.

Для контроля температуры в тигле, в дне подставки для тигля, установили измерительную термопару типа S. Тигель помещали в резистивную печь, устанавливали на шамотную подставку и нагревали до температуры 580 °С со скоростью 50 град./час. Предварительно к тиглю крепили платиновую проволоку, ее конец замыкали к прибору измерения проводимости. Затем, для того, чтобы выгнать газовые пузыри из расплава, его перемешивали платиновой лопаткой в течении 3 часов со скоростью 90 об/мин. Затем к механизму вертикального перемещения крепили платиновый щуп толщиной 1,5 мм длиной 300 мм. Щуп

медленно опускали в печь до контакта с расплавом. Контакт фиксировали скачком электропроводности. Положение щупа фиксировали магнитной линейкой. Затем щуп медленно погружали в расплав, по скачку массы наблюдали касание щупом дна тигля. По магнитной линейке фиксировали перемещение щупа, которое соответствовало высоте расплава.

Объем расплава определяли численным моделированием. В программе КОМПАС 3D строилась модель тигля:

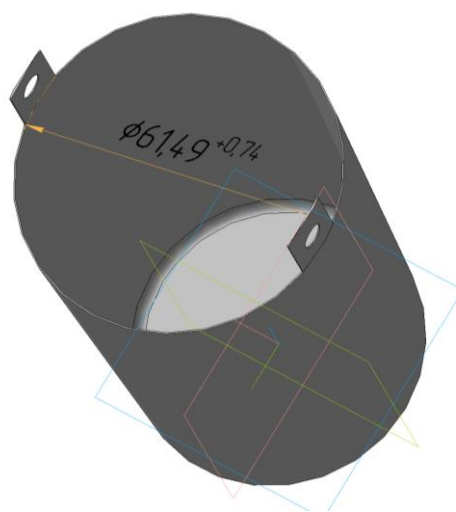


Рис. 27. Модель тигля для роста LNM.

Функцией определения параметров тигля, определяли объем тигля в зависимости от высоты расплава. Высоту расплава измеряли при температурах: 570 °С, 580 °С, 590 °С, 600 °С. С температурой плотность расплава менялась в рамках погрешности измерения высоты расплава (Таблица 12).

Таблица 12 – Плотность расплава в зависимости от температуры.

Температура, °С	Плотность расплава, г/см ³
570	3.254
580	3.252
590	3.251
600	3.250

При разработке конструкции высокотемпературного вискозиметра использовалась схема вискозиметра, работающего на принципе крутильных колебаний (Рис. 28). Логарифмический декремент затухания определяли по

соотношению амплитуд колебаний [78, 75].

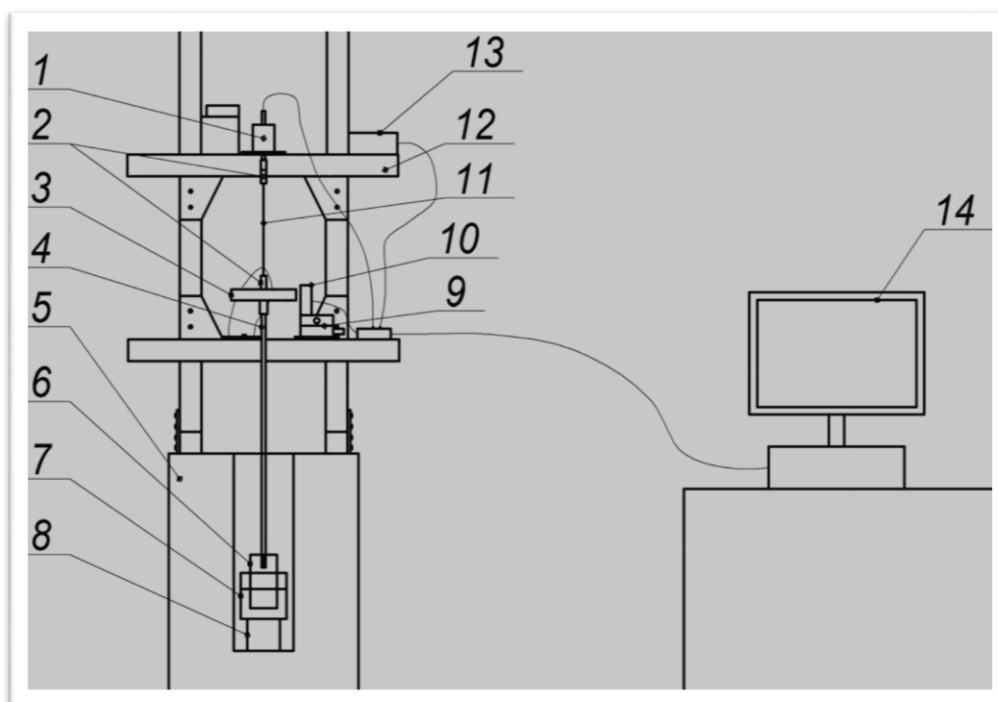


Рис. 28. Схема установки для измерения вязкости методом крутильных колебаний разработанная в рамках данной работы: 1 – шаговый двигатель, 2 – крепление нитиноловой проволоки, 3- калибровочный диск, 4 – шток держатель, 5 – печь, 6 – платиновая лопатка, 7 – тигель, 8 – подставка под тигель, 9 – юстировочный механизм, 10 – датчик движения, 11 – нитиноловая нить, 12 – несущая рама, 13 – цифровой преобразователь, 14- ПК.

Рабочее тело вискозиметра состояло из зонда (6), жестко прикрепленного к нему штока (4) и цилиндрического диска (3), располагавшегося в верхней части штока. Зонд представлял собой пластину толщиной 0,5 мм, шириной 50 мм и высотой 80 мм. Шток – цилиндрический пруток длиной 400 мм и диаметром 10 мм. В качестве конструкционного материала зонда и штока использовали платину (Пл 99,9 мас.%). В процессе измерения вязкости зонд (6) рабочего тела опускали на 30 мм в исследуемую жидкую фазу. Рабочему телу сообщали начальное крутильное колебание от двигателя (1) через нить (11). Поскольку материал нити подвесной системы не должен испытывать необратимых деформаций, то использовали Ni-Ti нить. Затем с помощью оптического датчика (10) измеряли затухание вращательных колебаний рабочего тела, путем регистрации амплитуды вращения диска (3). Оптический датчик был изготовлен на базе интегральной микросхемы PAW3606, содержащей источник лазерного излучения с длиной волны 875 нм,

датчик изображения и цифровой сигнальный процессор. В данном методе основную погрешность в величину определяемой вязкости вносила точность определения амплитуды колебаний. В разработанном устройстве оптический датчик для определения амплитуды колебаний обладал следующими характеристиками: максимальное разрешение 133 имп./мм, частота опроса 6600 Гц, максимальная скорость регистрируемого смещения 760 мм/с, наибольшее ускорение 9g, что обеспечивало погрешность измерения амплитуды колебаний 0,008 %. Коллектор данных (13) собирал и передавал данные о вращении диска на ПК (14), где полученная информация обрабатывалась с помощью оригинального программного обеспечения, и затем мы рассчитывали логарифмический декремент затухания.

Калибровку вискозиметра проводили на водно – глицериновых растворах (вода бидистиллированная ГОСТ 6709-72, глицерин чистый для анализа ГОСТ 6259-75) с вязкостью от 1 до 1500 сПз при 25°C. Вязкость калибровочных растворов определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 по стандартной методике [82]. Для нахождения калибровочной зависимости проводили измерения амплитуды колебаний рабочего тела в водно-глицериновых растворах до полного затухания колебаний (Рис. 29).

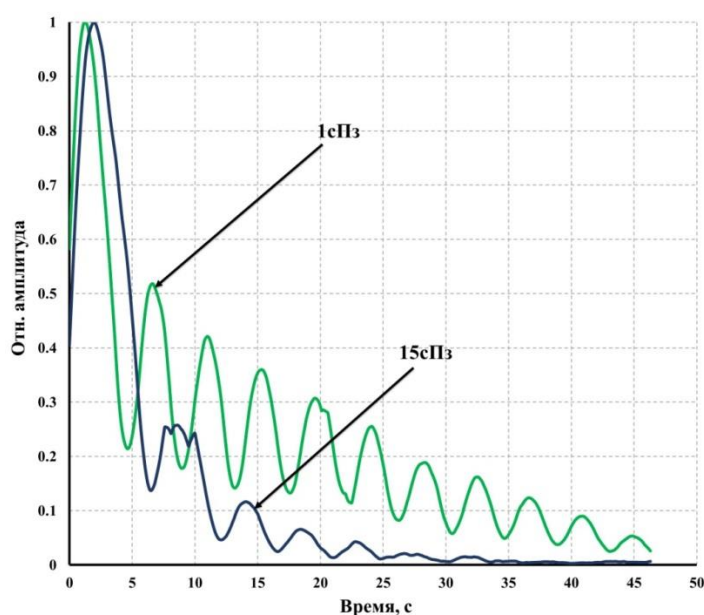


Рис. 29. Временная зависимость колебаний рабочего тела вискозиметра при вязкости калибровочных растворов 1 и 15 сПз.

На основе полученных данных был проведен расчет логарифмического декремента затухания колебаний для значений вязкостей калибровочных растворов (Таблица 13).

Таблица 13 – Рассчитанные значения логарифмического декремента затухания колебаний рабочего тела вискозиметра в калибровочных растворах (25 °С).

Концентрация глицерина, мас. %	Вязкость сПз	Вязкость, измеренная капиллярным вискозиметром, сПз	Логарифмический декремент затухания колебаний
74	25	22,6	0,117
79	40	37,3	0,157
81	50	52,2	0,224
82,5	60	62,0	0,312
84,3	75	80,3	0,437
85,9	90	95,4	0,551
86,8	100	101,2	0,642
87,9	120	126,7	0,713
89,8	150	162,1	0,762

Ниже приведены формулы для декремента затухания σ и коэффициента затухания β (Таблица 14):

$$\sigma = \ln \frac{x_k}{x_{k+1}} \quad \beta = \frac{\sigma}{T}, \quad (4)$$

где, x – данная координата, T – период колебаний.

Таблица 14 – Сравнение декремента затухания и коэффициента затухания для жидкостей с вязкостью 1 и 15 сПз.

Вязкость, сПз	$\sigma_{\text{ср}}$	$\beta_{\text{ср}}$	$\Delta x, \%$ $t=2,3$
1	0,29	0,06	0,5
15	0,79	0,2	0,5

Расчет отношения фаз затухания колебаний показал:

$$n = \frac{f_1}{f_2} = \frac{63}{8} = 7.88 \quad (5)$$

Разница почти в 8 раз.

Точность измерения при коэффициенте Стьюдента 2,3 составляла 0,5%.

Внешний вид экспериментального вискозиметра представлен на Рис. 30



Рис. 30. Фотография макета вискозиметра.

Помимо этого, измерения проводили на ротационном вискозиметре Lamu Rheology В-One Touch с диапазоном измерения крутящего момента 0,05-13 мН×м, относительная погрешность измерений составляла $\pm 1\%$, воспроизводимость $\pm 0,2\%$. Шток с платиновым зондом, закрепляли на конце вискозиметра и далее измеряли значения крутящего момента на жидкостях с известной вязкостью. Таким образом, производилась калибровка вискозиметра.

Значения вязкости расплавов LNM в интервале 21-31 сПз приведены на Рис. 31. Вязкость расплавов практически не менялась от состава и температуры, лишь при снижении температуры и увеличении концентрации молибдата лития в расплаве наблюдали небольшой рост вязкости раствор-расплава (Таблица 15).

Таблица 15 – Зависимость вязкости расплава $(Li_2Mo_3O_{10})_{1-x} - (Na_2Mo_3O_{10})_x$ от температуры ($\pm 0,1$ сПз).

Температура, С	570	580	590	600	610	620	630	640	650
Состав $(Li_2Mo_3O_{10})_{1-x}$ $(Na_2Mo_3O_{10})_x$									
90	25,0	24,8	24,3	24,5	24	23,8	23,6	23,1	22,2
83,33	25,2	24,8	24,5	24,1	23,6	23,2	22,7	22,1	21,3
70	25,6	25,2	25,0	25,1	24,5	24,1	23,7	23,2	22,1

Температура, С	570	580	590	600	610	620	630	640	650
Состав (Li ₂ Mo ₃ O ₁₀) _{1-x} (Na ₂ Mo ₃ O ₁₀) _x									
60	27,3	26,8	26,4	26,0	25,8	25,2	24,6	24,0	22,9
50	30,3	29,9	29,5	28,9	28,5	28,1	27,6	26,9	25,7

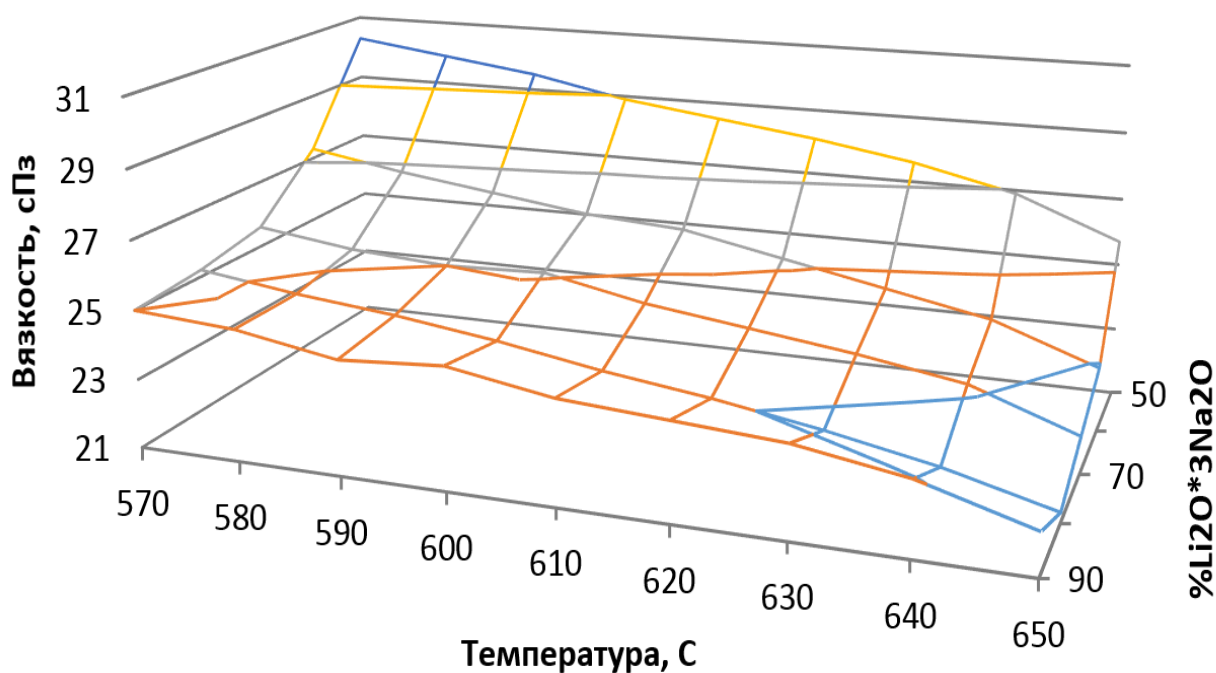


Рис. 31. Зависимость вязкости расплава (Li₂Mo₃O₁₀)_{1-x}-(Na₂Mo₃O₁₀)_x от температуры.

2.5 Интерферометрия оптических материалов

2.5.1 Исследования методом динамической голографии

Метод основан на съемке образцов в схеме двух волнового смешения второй гармоники Nd:YAG лазера и усиления изображения в кристалле LNM. Чувствительность метода к неоднородностям показателя преломления в объеме находится на уровне $\Delta n = 10^{-5}$.

Метод позволяет измерять образцы размером от 1 до 80 мм. Схема двух волнового смешения рассматривается в работах [84,83].

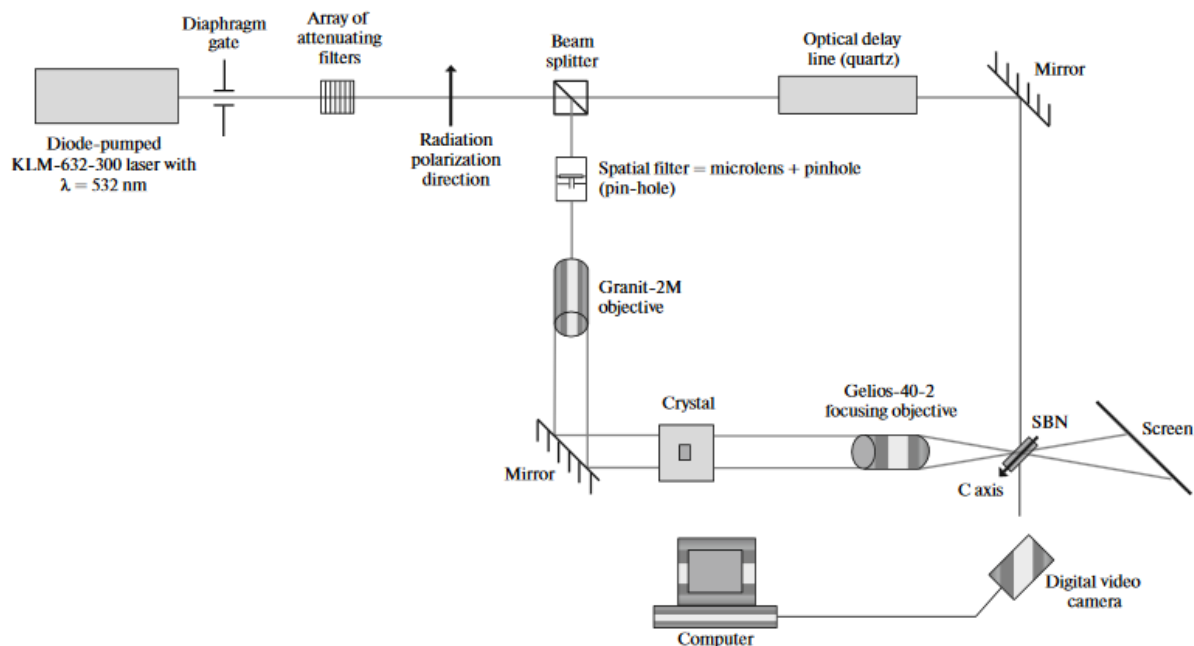


Рис. 32. Схема стенда измерения образцов кристаллов методом динамической голографии [85].

Измерения проводили на Nd:YAG лазере с длиной волны 2-ой гармоники 532 нм и $\Delta\lambda=0,1$ нм. Луч проходил через делитель, и делился на 2 луча. Кристалл Барий Стронций ниобата марки SBN:61, легированный в количестве 0,07 мол.% церием использовали в качестве фоторефрактивного материала. Коэффициент двухволнового усиления был 35 см^{-1} .

Образец кристалла помещали на пути лазерного луча, голограмму записывали на кристалле SBN в результате интерференции лучей на исследуемом кристалле и 2-го разделенного луча, сфокусированного в кристалл SBN. Голограммы записывали на видеокамеру и далее обрабатывали.

Стоит отметить, что качество изображения сильно определяется отношением вышедшего из исследуемого кристалла луча и второго луча, а также углом между ними. Путем изменения апертуры входящего в кристалл луча, можно более детально наблюдать изменение показателя преломления в интересующей части кристалла.

Методика позволяет исследовать образцы монокристаллов с высокой точностью, причем имеется возможность определять дефекты на уровне длины волны.

2.5.2 Измерение оптического поглощения методом фототермической интерферометрии (PCI)²

Принцип работы интерферометра PCI (Photothermal Common-path Interferometer) основан на определении характеристик поглощения для различных оптических элементов: покрытий, подложек, кристаллов, поверхностей раздела и пр. [86]

Установка состоит из системы накачки и сканирования. Принцип работы основан на эффекте формирования тепловой линзы в материале. Поглощение определяли на длине волны лазера, которым происходит накачка. Сканирующий луч проходя сквозь объем кристалла искажается в случае образования тепловой линзы. Для большей чувствительности используется обтюратор света, для осуществления периодичности накачки.

Теоритически чувствительность метода ничем не ограничена, практически же чувствительность выше чем 25 нВт для многих оптических материалов. В таком случае, для лазера накачки средней мощностью 2 Вт, точность определения поглощения будет на уровне 0.025 ppm. [87]. В данной работе использовали волоконный лазер средней мощностью 2,08 Вт на длине волны 1064 нм.

Периодический нагрев, обеспечиваемый периодичностью накачки, приводил к периодическому возмущению формы сканирующего луча. Фототермический сигнал представлял собой небольшую модуляцию относительно высокого тока на фотоприемнике. Средний ток, сигнал постоянного тока и его малая модуляция на периодической частоте, сигнал переменного тока, определяли степень модуляции постоянного и переменного тока, которая пропорциональна поглощению в материале. Сигналы переменного и постоянного тока регистрировали на кремниевом фотоприемнике и обрабатывали двухфазным синхронным усилителем, настроенным на частоту периодичности накачки.

² Измерения поглощения методом PCI проводились в лаборатории метрологии оптических материалов ООО «Кристаллы Сибири».

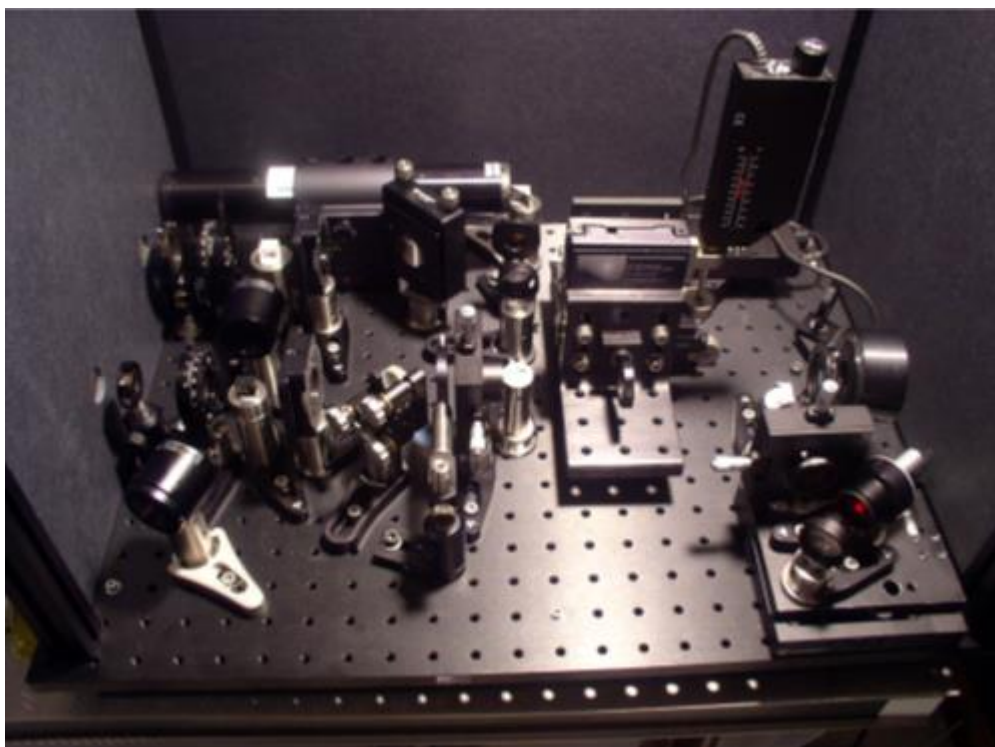


Рис. 33. Внешний вид оптической схемы интерферометра PCI.

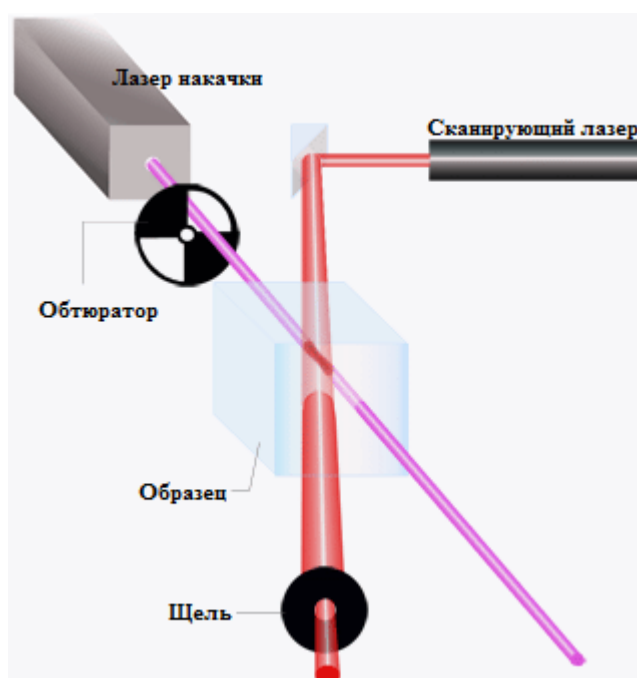


Рис. 34. Оптическая схема интерферометра PCI.

2.5.3 Исследование оптического совершенства кристаллов на интерферометре Маха-Цандера

Исследование оптической однородности объема кристаллов LNM проводили на стандартном интерферометре Маха-Цандера, с возможностью наблюдения

распределения дефектов в скрещенных поляризаторах.

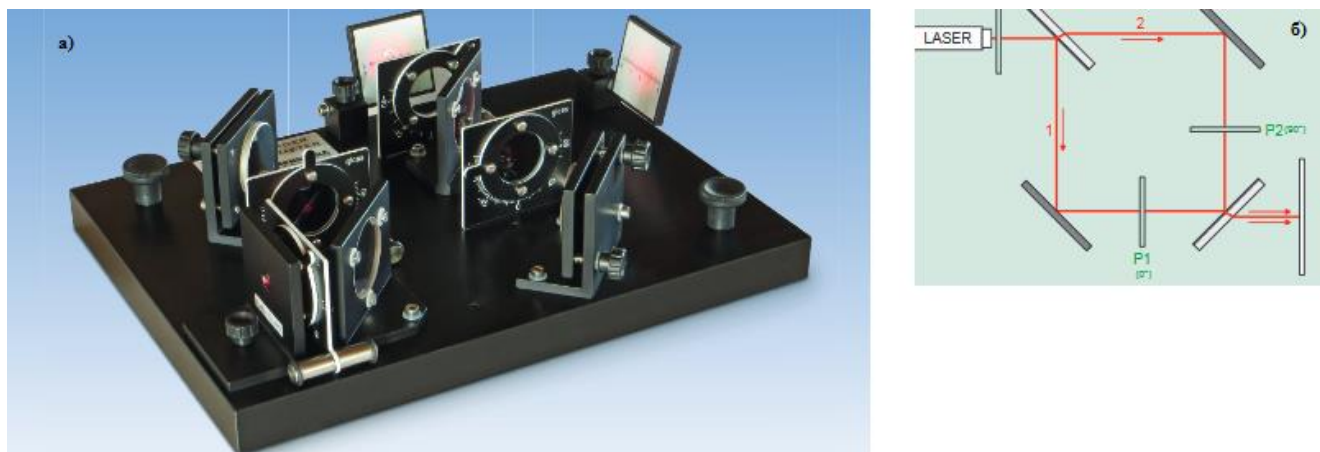


Рис. 35. Оптическая схема интерферометра Маха-Цандера а) внешний вид оптической схемы б) схема работы [88].

Для работы использовали He-Ne лазер на длине волны 632 нм, исследования проводились на оптическом столе производства Standa.

2.6 Измерение порога лазерного разрушения

В ходе измерений использовали метод R-on-1 в режиме одиночных импульсов.

Для измерения использовался волоконный лазер производства IPG Photonics с длиной волны 1,06 мкм, время импульса составляло 5 нс, максимальная средняя мощность лазера составляла 30 Вт. Метод позволяет набирать достаточный объём статистических данных с участка малых размеров. Факт разрушения тестируемой области регистрируется CCD-камерой по резкому увеличению мощности рассеянного излучения, а также по резкому изменению профиля проходящего излучения.

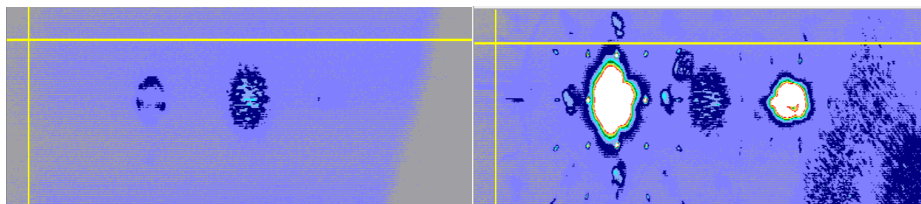


Рис. 36. Рассеянный сигнал до (слева) и после разрушения (справа) отличается в ~ 100 раз.

Для измерения объёмного лазерного разрушения перетяжка излучения погружалась в образец на оптическую глубину ~ 1 мм. Порог разрушения $P_{50\%}$

соответствует плотности энергии, при котором экспериментальная вероятность разрушения образца равна 0,5. Также выделялся порог разрушения P_{begin} , который соответствует максимальной плотности энергии, при которой не произошло ни одного прогорания.

2.7 Методы анализа примесного состава

2.7.1 Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой³

Существует множество методов масс-спектрометрического анализа веществ. Суть этих методов заключается в определении примесного состава анализируемого вещества путем испарения примесных ионов и их анализа в непрерывном или импульсном масс-анализаторе.

На Рис. 37 приведена схема источника ионов в методе ICP-MS (Inductively coupled plasma mass-spectrometry). Предварительно пробу растворяли в кислотах чистотой (9-10 N). Далее, пробу перистальтическим насосом перекачивали в аэрозольную камеру, где происходило её распыление, и по специально подведенной трубке происходило распыление пробы в пламени горелки с индуктивно-связанной плазмой, индукционное поле создавалось специальным радиочастотным генератором.

³ Автор благодарит к.х.н. Можевитину Е.Н. за проведение измерений примесной чистоты реактивов и кристаллов на кафедре химии и технологии кристаллов РХТУ им. Д.И. Менделеева

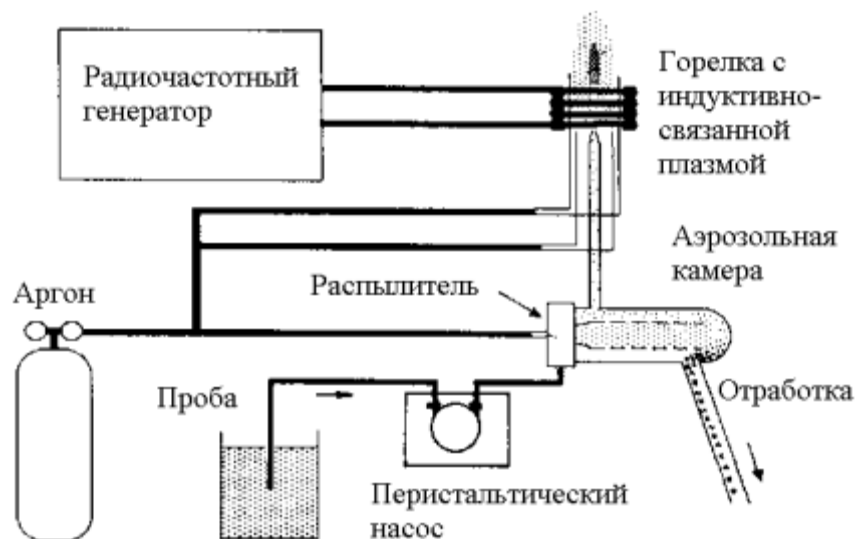


Рис. 37. Схема источника ионов в методе МС-ИСП.

Затем ионы попадали в анализатор. Предел обнаружения для большинства элементов составляет $10^{-4} - 10^{-5}$ мкг/л.

2.7.1.1 Исследование примесной чистоты исходных реактивов и кристаллов

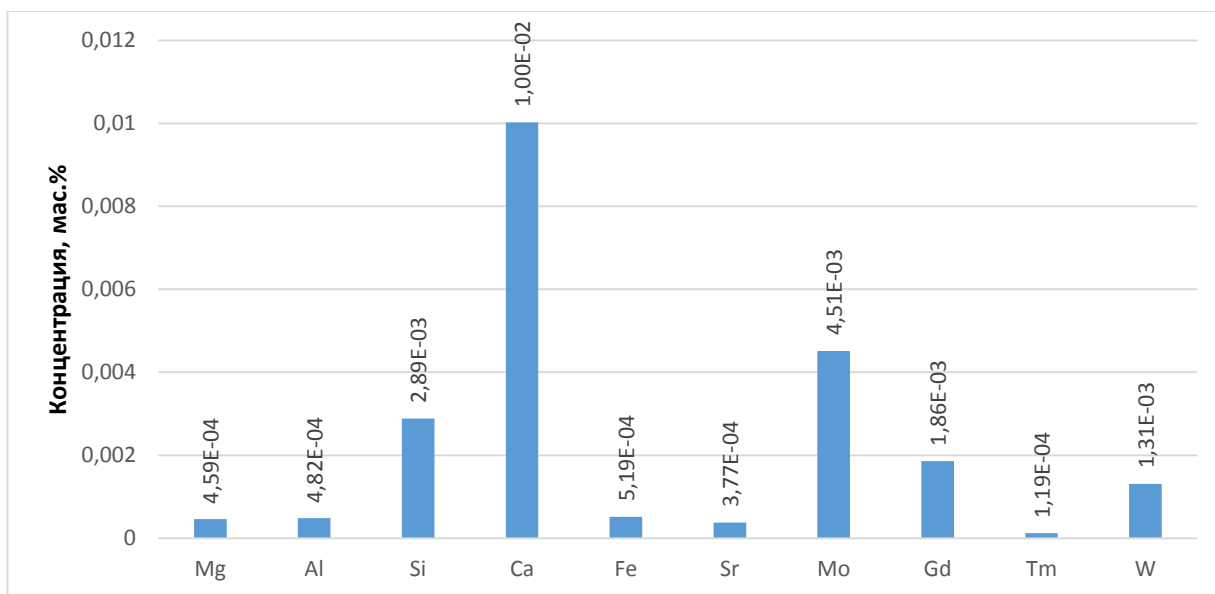


Рис. 38. Химическая чистота Na₂CO₃.

Химическая чистота карбоната натрия составила 99,98 мас.%

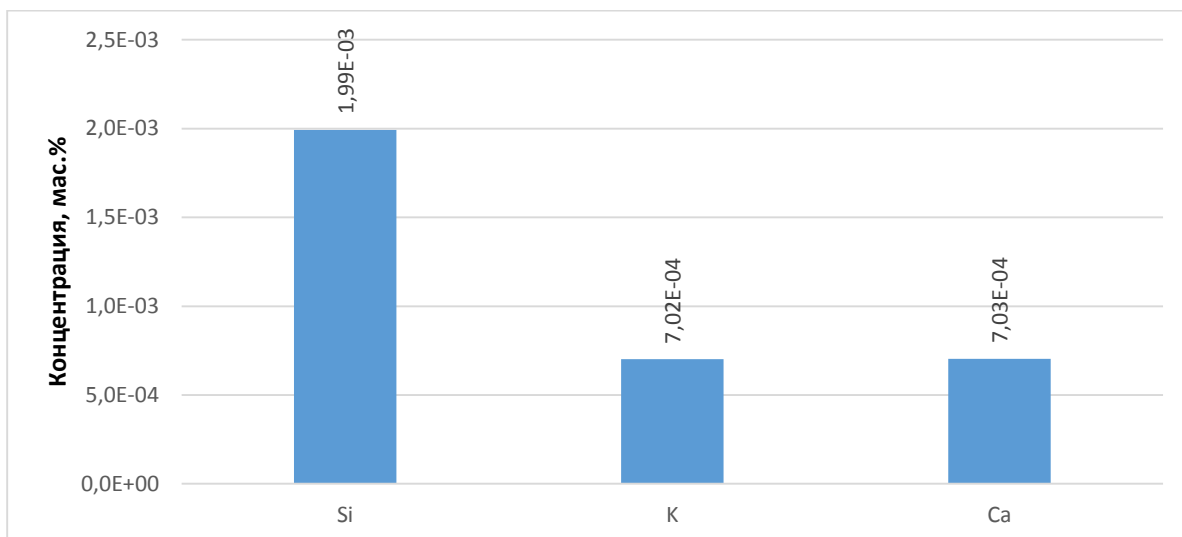


Рис. 39. Химическая чистота Li_2CO_3 .

Химическая чистота карбоната лития составляла 99,995 мас.%.

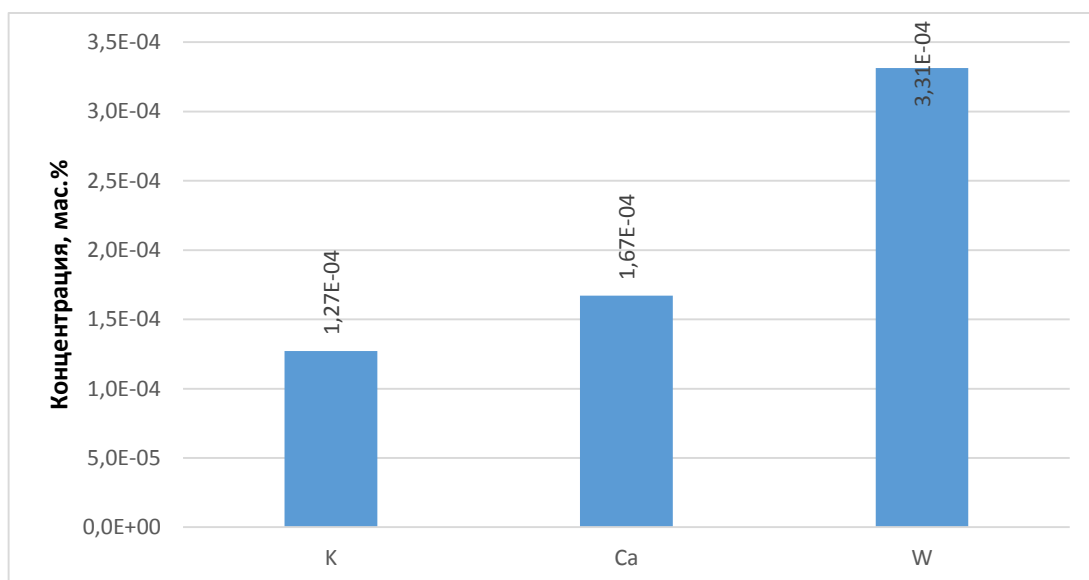


Рис. 40. Химическая чистота MoO_3 .

Химическая чистота оксида молибдена составляла 99,9996 мас.%.

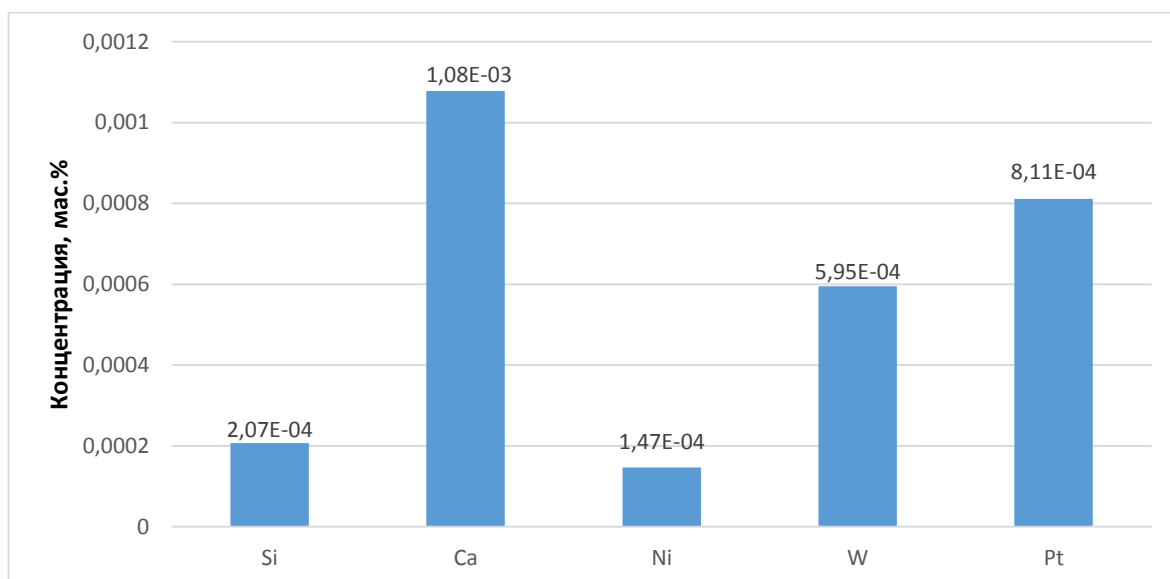


Рис. 41. Химическая чистота кристалла LNM.

Химическая чистота кристалла LNM составила 99,997 мас.%. Высокое содержание платины в кристалле связано тем, что кристалл выращивали из платинового тигля.

Анализ вхождения примесей, показало, что большинство элементов имеет низкий коэффициент вхождения в кристалл. Исключением является Ca и Si, также стоит обратить внимание на включения Ni, которые могли появиться из материала нагревателя.

Содержание остальных элементов не превышает 10^{-5} мас. %.

2.7.2 Вторично-ионная масс-спектрометрия⁴

Принцип действия ВИМС (Масс-спектрокопия вторичных ионов) основан на распылении твердотельной пробы пучком ионов (Ar^+ , Ga^+ , Cs^+ , O^{2+} , O) с энергиями 0,2 - 30 кэВ в результате с образованием ряда их столкновений в твердом теле вторичных ионов, которые далее регистрировали масс-анализатором.

В ВИМС существуют два вида представления результатов. Этим представлениям соответствуют термины – статическая ВИМС и динамическая ВИМС. В первом случае используют такие низкие значения потока первичных

⁴ Исследование препаратов методом ВИМС проводились к.ф.-м.н. Федотовым Ю.С. в ИФТТ РАН г. Черногловка.

ионов (менее 10^{12} ионов на см^2) на поверхность пробы, что статистически обеспечиваются условия, когда каждый ион попадает на поверхность, не поврежденную предыдущими ионами. При этом реализуются условия для распыления крупных молекулярных фрагментов. Во втором же случае поток существенно выше и, соответственно больше степень фрагментации. Поэтому динамический вариант используют для элементного анализа (последовательного анализа и картирования). Первая из них представляется в виде масс-спектров, а вторая в виде последовательных распределений, поверхностных и объемных распределений, а в ряде случаев и в виде масс-спектров. Для распыления обычно используют ионы O^+ и Cs^+ , поскольку с помощью этих ионов удается получить высокое пространственное разрешение (в плоскости пробы) однако в последнее время все чаще используются тяжелые кластеры – Au^{2+} , Au^{3+} , Bi^{2+} , Bi^{3+} , C_{60}^+ , позволяющие распылять и анализировать не только неорганические, но и органические пробы. Для улучшения разрешения по глубине используются низкоэнергетические ионы с энергией порядка 250 эВ, вместо обычно применяемой 10 кэВ.

2.8 Спектрофотометрия образцов кристаллов

Спектрофотометрия является важной методикой оценки функциональных и оптических характеристик материалов. По ней можно судить о диэлектрических характеристиках материала (посчитать ширину запрещенной зоны), и об оптическом качестве самого материала. Исходя из спектра, можно судить о наличии примесей или внутренних дефектов в кристалле.

Измерения проводили на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer, USA), с широким диапазоном измерения от УФ до ИК (300-3000 нм).

2.9 Исследование акустооптических свойств кристаллов⁵

Упругооптическими эффектами называют изменение оптических свойств кристалла под действием упругой деформации [89,90]. Для характеристики этого

⁵ Исследования акустооптических и акустических свойств кристаллов проводилось сотрудником МГУ им. Ломоносова Мильковым М.Г.

эффекта могут использоваться упругооптические модули, традиционно называемые фотоупругими, которые описывают изменение оптической индикатрисы под действием упругих деформаций среды, в частности динамических волновых изменений. Из этого определения непосредственно следует, что модули играют ключевую роль при взаимодействии оптических и акустических волн, например, в акустооптике. Также они важны при анализе рассеяния света на статических и низкочастотных упругих деформациях, и создании эластооптических устройств управления характеристиками оптического излучения.

Следует отметить, что на упругооптический эффект значительное влияние оказывает температурная зависимость, которая в случае высокомошного оптического излучения, проходящего через кристаллический образец, вызывает неравномерный нагрев и формирует так называемую «тепловую линзу» [91].

Метод Диксона [93] для определения показателя АО качества M_2 предполагает вычисление коэффициента дифракции света по результатам сравнительных измерений, выполняемых в одинаковых условиях в исследуемом и известном материалах (см. Рис. 42). В качестве известного (эталонного) материала целесообразно взять всесторонне исследованный материал, например, плавный кварц [94]. Выбор изотропного материала позволяет упростить измерительные процедуры за счет отсутствия сноса акустического пучка в материале. Возбуждение акустической волны в образце осуществляли посредством плотного контакта его с кристаллом-буфером, изготовленным из эталонного материала и имеющим прикрепленный акустический излучатель. Для возбуждения разных мод ультразвука можно использовать два буфера, или один с двумя пьезопреобразователями (например, на основе кристалла LiNbO_3) – для возбуждения продольной и поперечной акустической волны. Использовали генератор высокочастотных сигналов, синхронизированный с фотодетектором (см. Рис. 42), для питания пьезопреобразователя. Для изотропной дифракции частоты ультразвука обычно лежат в пределах 25-100 МГц, в зависимости от частоты

согласования АО буфера.

Исследуемый образец прикрепляли к буферу с помощью клеевого материала, пропускающего используемые в измерениях ультразвуковые волны, например, жидкой эпоксидной смолы для продольной моды, или цианакрилатного клея для сдвиговых волн. В качестве источника света в эксперименте использовали монохроматический коллимированный источник (He-Ne лазер). Акустические волны в буфере возбуждали на частотах, соответствующих дифракции света на них при выбранном угле падения.

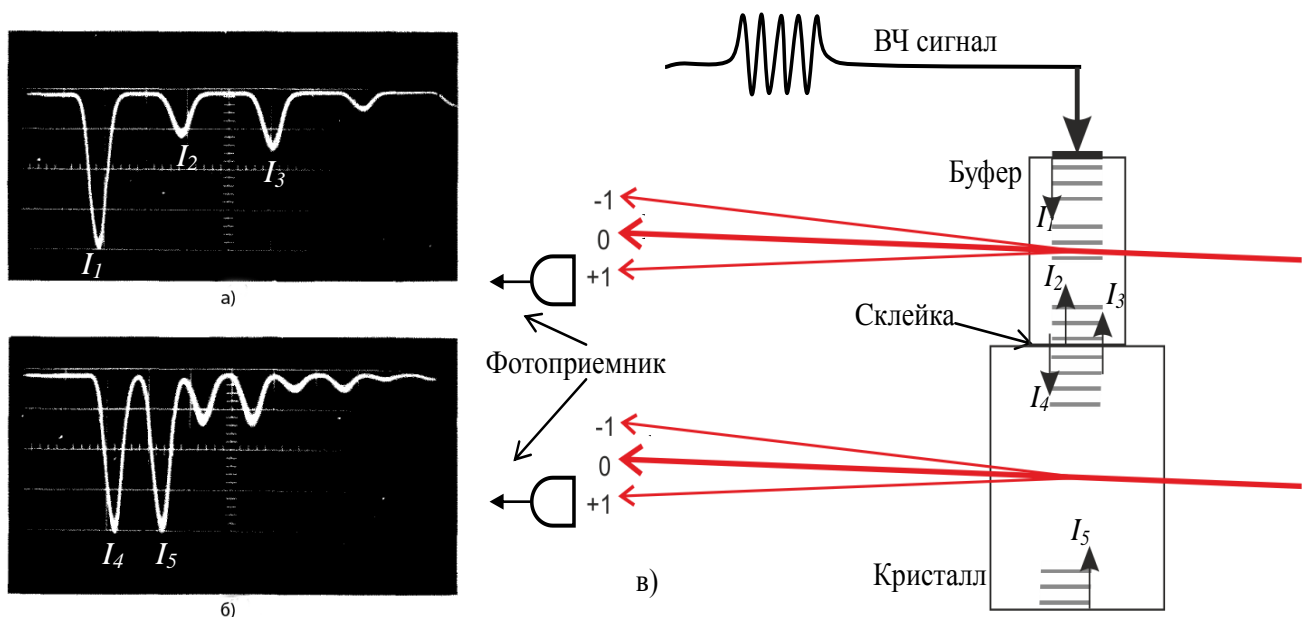


Рис. 42. Принцип измерений АО качества кристаллов по методу Диксона: (а) и (б) – осциллограммы, полученные фотодетекторами в дифракционном порядке в буфере и кристалле (взяты для иллюстрации из работы [93]); (в) – схема распространения акустических импульсов и оптических пучков; I_1 – исходный импульс; I_2 – отраженный в буфере импульс; I_3 – вернувшийся из кристалла импульс; I_4 – прошедший в кристалл импульс; I_5 – отраженный от торца кристалла импульс.

Акустические потери при распространении звука в кристалле и его прохождении через склейку (границу раздела), а также потери при отражении звуковой волны от свободной грани, сокращались при использовании следующей безразмерной комбинации амплитуд сигналов [93]:

$$M = M_{ref} \sqrt{\frac{I_4 \cdot I_5}{I_1 \cdot I_3}} \cdot \frac{I_{cr}}{I_{ref}} \quad (6)$$

Здесь M_{ref} – коэффициент акустооптического качества референтного кристалла (буфера), который, например, для плавленого кварца составляет $M_{ref} = 1,56 \cdot 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$ (при дифракции на продольной волне).

2.9.1 Методика измерения коэффициента затухания ультразвука в кристалле

Важной характеристикой того или иного материала, через который при его использовании в технологии и технике проходит акустическая волна, является величина затухания в нем ультразвука. Затухание ультразвука – это уменьшение амплитуды и, как следствие, интенсивности звуковой волны по мере ее распространения в среде.

Затухание ультразвука происходит по различным физическим причинам. Основными из них являются следующие: убывание амплитуды волны с расстоянием от источника, обусловленное расходимостью ультразвуковой волны, рассеяние ультразвука на неоднородностях среды и поглощение ультразвука, а именно необратимый переход энергии звуковой волны, например, в тепло.

Поглощение ультразвука обусловлено различными причинами – параметрами вязкости и теплопроводности среды, взаимодействием волны с различными молекулярными процессами вещества и др.

Измерения затухания ультразвука в монокристалле LNM проводили акустооптическим способом. Известно, что интенсивность дифрагированного света при акустооптическом эффекте зависит от множества факторов [95]. Что же касается зависимости интенсивности дифрагированного света от интенсивности ультразвуковой волны в области акустооптического взаимодействия, то при малой эффективности дифракции она является практически линейной. Это обстоятельство позволяет провести измерение величины затухания ультразвука [96].

Затухание ультразвука акустооптическим методом измеряли следующим образом. Ультразвуковая волна запускалась в кристалл в импульсном режиме. Длительность импульса должна быть достаточно малой, а период следования

импульсов – много больше длительности импульса. Диаметр лазерного луча, проходящего через среду, должен быть существенно меньше размеров исследуемого образца. Импульс ультразвука, запущенный в исследуемую среду через входную грань, распространялся в ней вдоль исследуемого направления, проходил через лазерный пучок, и, после отражался от грани, противоположной входной грани, возвращался назад и снова проходил через лазерный пучок.

Из-за затухания ультразвуковой волны интенсивность дифрагированного света I_2 на импульсе, идущем обратно, был меньше интенсивности I_1 . Дифрагированные пучки попадали на фотоприемник и регистрировали осциллографом, который был синхронизирован с задающим генератором импульсов. Регистрацию интенсивности каждого импульса проводили после того, как угол падения света на ультразвук соответствовал выполнению условия фазового синхронизма Брэгга [95]. Расстояние L , которое прошла акустическая волна в среде между двумя этими актами рассеяния, несложно определить, как произведение скорости распространения ультразвуковой волны вдоль выбранного направления в среде v на временную задержку между первым и вторым импульсом дифрагированного света

$$\tau - L = v \tau. \quad (7)$$

Отношение

$$a = I_2 / I_1 \quad (8)$$

дает нам абсолютное значение затухания ультразвука по интенсивности в случае прохождения ультразвуковой волной с частотой f расстояния L в среде.

Величина

$$\Gamma = \frac{10 \cdot \lg(I_2 / I_1)}{(10^{-9} \cdot f)^2 \cdot 10^{-2} \cdot L} \quad (9)$$

дает значение затухания в единицах дБ/см·ГГц².

Данный подход к измерению затухания ультразвука позволил избежать необходимости пропускания лазерного пучка через различные области

исследуемого образца и, как следствие, не требовал нормировки интенсивности дифрагированного света на интенсивность прошедшего пучка I_0 . Такая нормировка вносит дополнительную погрешность в том случае, если оптические грани кристалла сильно и по-разному в различных областях этих граней рассеивают лазерный пучок. Также следует отметить, что измерения затухания следует проводить на столь высоких частотах, на которых оно себя начинает проявлять.

Этот метод имеет некоторые ограничения: в исследуемой среде важна реализация акустооптического рассеяния и регистрация двух упомянутых выше импульсов, расходимость ультразвука должна быть малой, а ультразвуковая волна должна распространяться вдоль тех направлений среды, где нет существенного акустического сноса.

Для проверки данного метода измерения затухания продольной ультразвуковой волны с частотой 180 МГц были сначала проведены в акустооптической ячейке на основе плавленного кварца. Эти измерения дали величину абсолютного затухания $a=0,83$ раза при прохождении волной в этой среде пути $L=2,3$ см. Пересчет этого значения в единицы дБ/см·ГГц² дает значение затухания, равное -11 дБ/см·ГГц², что близко к данным, полученным в различных работах.

2.10 Исследование фазовых равновесий методом синхронного термического анализа

Методика синхронного термического анализа, представляет собой несколько методик исследования термических характеристик, которые реализуются параллельно в ходе выполнения анализа единичного образца. Это методы, ДТА (дифференциально термический анализ) и ТГА (термогравиметрия).

Методика термогравиметрии основана на изучении изменения массы образца в зависимости от температуры. Исследуемый образец помещается в специальную лодочку, и устанавливается в установку ТГА. Установка состоит из нагревательного элемента, точных весов, которые обязательно выводятся за пределы теплового узла и термопары, которая регистрирует значения температуры

в лодочке. В современном исполнении показания изменения массы с температурой записываются на ПК. Таким образом, методом ТГА довольно удобно исследовать вещества, которые подвержены разложению и испарению (либо возгонке). Также в современных приборах могут быть установлены специальные спектрометры, которые анализируют состав отходящих газов, и таким образом мы можем судить о фазах, на которые разлагается исследуемый образец, а также температурах разложения. Существует большое количество работ, посвященных исследованию различных масел, пород деревьев, керамик методами ТГА [97, 98, 99]. Также методы ТГА применяют при исследовании органических кристаллов. [100].

Метод дифференциально термического анализа (ДТА), основан на сравнении температур исследуемого образца и эталонного образца (образца сравнения) с известной температурой плавления. Измерительная ячейка и тигель с образцом для измерений методом ДТА изображены на Рис. 43.

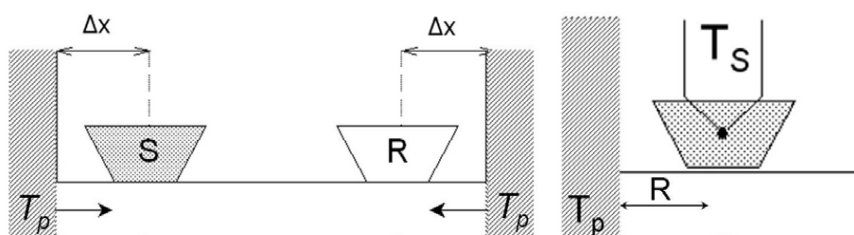


Рис. 43. Измерительная ячейка и контейнер с образцом для ДТА исследования [101].

При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).

В данной работе исследования проводили на приборе синхронного

термического анализа STA 8000, производства Perkin Elmer.

2.11 Топография кристаллов на синхротронном источнике излучения

Открытие дифракции рентгеновских лучей положило начало широкомасштабным исследованиям структурных характеристик материалов, среди которых важнейшее значение приобрели вопросы дефектообразования в кристаллах при их выращивании [102,103]. В числе методов, основанных на явлениях дифракции рентгеновских лучей и применяемых для исследования кристаллов, особое место занимает рентгеновская топография (РТ). Рентгеновская дифракционная топография является в настоящее время стандартным методом исследования реальной структуры высокосовершенных кристаллов. С началом выращивания монокристаллов полупроводников появился мощный импульс для развития РТ. Особенно много работ было выполнено на кремнии. РТ оказалась максимально адаптированной именно к исследованию этого материала, который вскоре стал одним из основных материалов микроэлектроники. Развитие РТ и совершенствование сначала технологии выращивания, а затем и приборной технологии на основе кремния шли параллельно при взаимном обогащении идеями и достижениями. Затем применение РТ расширилось и распространилось на другие материалы, в частности на полупроводниковые соединения типа A^3B^5 , A^2B^6 и другие. В соответствии с требованиями времени и в связи с накопленным опытом исследований название РТ последовательно изменялось от рентгеновской дифракционной микроскопии и микрорентгенографии к топографии и теперь к diffraction imaging. Название "рентгеновская топография" сохранилось как наиболее удобное до сих пор.

Постепенно от РТ отделялись новые направления. Сначала это была рентгеновская интерферометрия, затем с использованием синхротронного излучения (СИ) появились абсорбционная топография (радиография), фазово-контрастная топография (интроскопия), томография и топо-томография. В настоящее время РТ широко используется в физическом материаловедении. Она способствует развитию новых технологий в микро-, опто- и акустоэлектронике,

являясь необходимым звеном научно-технического прогресса.

2.11.1 Основные принципы рентгеновской топографии

Рентгеновская топография – это группа методов для получения изображения вариаций интенсивности, дифрагируемой различными точками поверхности или объема кристалла. Ее физической основой является динамическая теория рассеяния рентгеновских лучей. Интерпретация получаемых изображений проводится на основе динамической и кинематической теорий дифракционного изображения, являющихся частным случаем теории рассеяния рентгеновских лучей кристаллами с дефектами. Несмотря на сложность механизма формирования дифракционного изображения дефектов, они достаточно наглядны и позволяют получать о дефектах разнообразную информацию качественного, а иногда и количественного характера. К настоящему времени рассчитаны изображения основных типов дефектов в кристаллах.

Рентгеновская топография относится к прямым методам исследования реальной структуры кристаллов. Она объединяет группу дифракционных методов, в которых информация о дефектах извлекается из картин их дифракционного изображения – топограмм. Природа чувствительности РТ к дефектам в кристаллах деформационная. Это означает, что РТ чувствительна к таким дефектам, которые нарушают периодическое строение кристаллической решетки, смещая ее узлы из своего правильного положения: дислокациям, включениям и преципитатам, двойникам, дефектам упаковки, таким концентрационным неоднородностям, как полосы роста и “эффект грани”. Высокая чувствительность к малым (10^{-3} – 10^{-7}) деформациям обуславливает большую ширину изображения дефектов (от нескольких единиц до нескольких десятков микрон). Это ограничивает круг кристаллов для исследования методами РТ по плотности дислокаций ($ND < 10^5 \text{ см}^{-2}$). Геометрическое разрешение методов РТ составляет от одного до нескольких микрометров.

В основе формирования дифракционного изображения дефектов лежит динамическое взаимодействие рентгеновского излучения с кристаллом,

представляемое в виде распространения волнового поля. Для него характерны и имеют большое значение по крайней мере два эффекта: маятниковый эффект (или *pendellösung*), выражающийся в периодическом изменении интенсивности по толщине кристалла, и эффект поглощения, включающий в себя аномальное прохождение рентгеновских лучей (или эффект Бормана). Оба эффекта играют важную роль в формировании контраста изображений дефектов.

Существуют несколько типов контраста: экстинкционный, аномального прохождение рентгеновских лучей, ориентационный и контраст, связанный с изменением структурного фактора. Наиболее важны первые два. Они проявляются в виде усиления или ослабления интенсивности изображения дефектов относительно фона и характерны для конкретного метода РТ. На топограммах отражаются не сами дефекты, а дальнедействующее поле напряжений на расстоянии нескольких микрон от их ядра. Основой экстинкционного контраста является так называемое прямое изображение, формируемое самой нарушенной частью кристалла вблизи ядра дефекта, где разориентация решетки превышает ширину кривой отражения в 1,5–2 раза. Распространяющееся волновое поле не успевает приспособиться к деформированной решетке, и изображение по своей природе является кинематическим. Его характеризует повышенная интенсивность относительно фона, а также резкость при ширине в несколько микрон. Прямое изображение может сопровождать динамическое, обусловленное ослаблением волнового поля в связи с выталкиванием его из области сильных искажений и рождением новых волновых полей. Обычно оно выглядит как широкая тень ослабленной относительно фона интенсивности. Возможно и промежуточное изображение дефекта, возникающее в сильно искаженной области кристаллической решетки. В изображении дислокаций оно проявляется в виде интерференционных полос между прямым и динамическим изображениями.

Возможности рентгеновской топографии существенно возросли при использовании СИ. Оно позволяет использовать очень слабые отражения, выявлять предельно малые деформации, изучать рост кристаллов *in-situ*, зарождение и

миграцию дефектов в кристаллах и тонких пленках, динамику доменов и фазовых переходов и т.п. В последнее время оно успешно используется при исследовании биообъектов. В частности, топографические исследования с использованием СИ показали, что дислокации, наблюдаемые в неорганических кристаллах, могут вводиться не только в органические кристаллы с малыми молекулами, но и в кристаллы белков. Это позволяет более детально изучать особенности роста и дефекты в сложных белковых кристаллах. Также важным способом получения топограмм на СИ является использование «белого» пучка, имеющего большой спектральный диапазон, из которого сам кристалл «выбирает» излучение с энергией, удовлетворяющей условия дифракции. В этом методе наиболее ярко реализуется наблюдение ориентационного контраста, также он является чрезвычайно экспрессным.

Одним из достижений РТ с использованием СИ является развитие метода количественной топографии, или топографии качания [103]. Экспериментальной базой метода является переход в регистрации топограмм от фотографических эмульсий к цифровой регистрации. Суть метода состоит в регистрации последовательности топограмм в некотором угловом диапазоне положения кристалла около позиции максимума интенсивности. Дальнейшая математическая обработка полученного массива дает возможности построить кривую качания для каждой особенности изображения, а также построить изображения кристалла, являющиеся картой распределения той или иной физической характеристики кристалла (интегральная или пиковая интенсивность отражения, ширина кривой качания).

2.11.2 Станция «Медиана» Курчатовского источника синхротронного излучения

Работы проводились на Курчатовском специализированном источнике синхротронного излучения (КИСИ) [104].

Экспериментальная станция МЕДИАНА расположена на поворотном магните источника

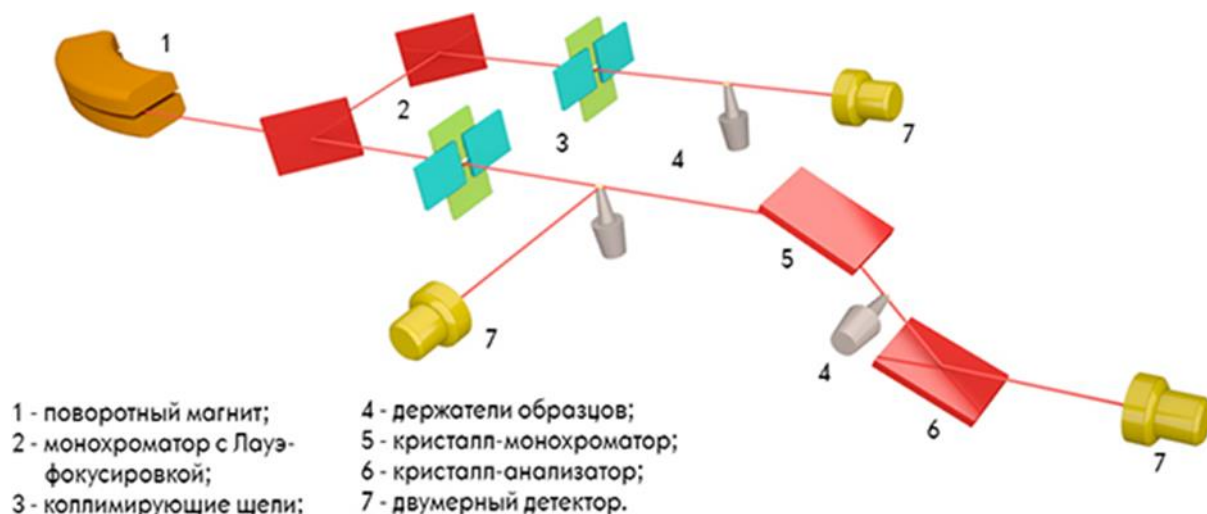


Рис. 44. Схема станции «МЕДИАНА».

Станция состоит из двух специализированных установок: порошкового дифрактометра и двухкристального дифрактометра, а также в ней имеется оптический стол, позволяющий собирать временные экспериментальные установки, такие как установка для белопучковой топографии, фазоконтрастной интроскопии и др.

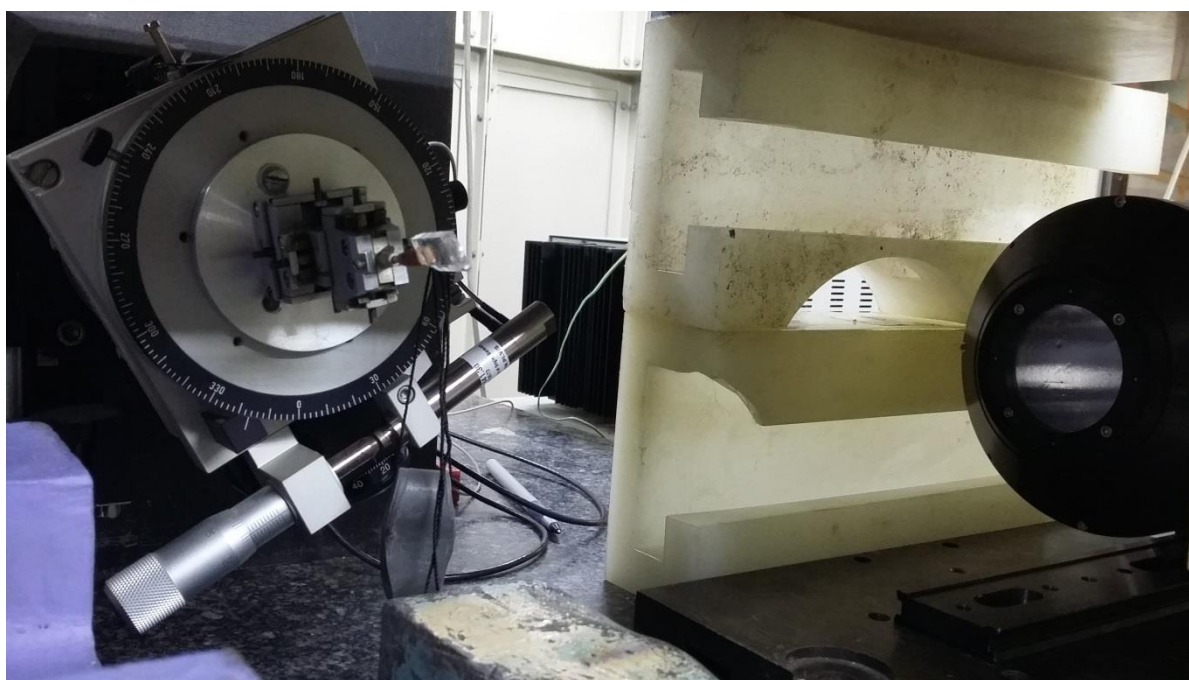


Рис. 45. Двухкристальный дифрактометр станции «МЕДИАНА».

Станция предназначена для проведения медицинской и материаловедческой диагностики, в основном ориентирована на реализацию рентгеновской

визуализации. Станция состоит из двух установок, собранных на одном канале – дифрактометра поликристаллических микрообразцов и двух установок для рентгеновской интроскопии и топографии.

2.11.3 Интроскопия с фазовым контрастом

При классической рентгеновской интроскопии изображение формируется за счет разницы в ослаблении излучения разными частями объекта. Однако существуют и другие способы формирования контраста, в частности, основанные на преломлении излучения в образце. Такой метод называется рефракционной, или фазоконтрастной интроскопией. Так как контраст формируется за счет преломления, он оказывается не связанным с поглощенной дозой, и это обстоятельство позволяет снизить радиационную нагрузку на образец. Один из способов визуализации фазы реализован, в частности, с помощью последовательного отражения излучения от двух совершенных кристаллов. Образец при этом располагается между ними. Схема позволяет визуализировать первую производную набега фазы при прохождении через объект, то есть измерить угол преломления.

2.11.4 Рентгеновская топография

Образец (монокристалл) выводят в отражающее положение на белом или монохроматическом пучке, и отраженный пучок регистрируют позиционно-чувствительным детектором. В процессе съемки могут изменяться параметры эксперимента, такие как угол образца и др.

2.11.5 Методика эксперимента

Исследования на синхротронном излучения проводили на станции «Медиана» Курчатовского источника синхротронного излучения. Изображения записывались с помощью двухкоординатного детектора на основе матрицы CCD размером 4008 x 2672, размера GdOS: Tb-экрана и размера пикселя 8,9 мкм. В случае топографии на белом пучке (Рис. 46) кристалл устанавливали в симметричной лауэвской геометрии с горизонтальной плоскостью дифракции и

отражение под брэгговским углом $\theta \approx 15^\circ$ регистрировали детектором, расположенным на расстоянии 30 см от кристалла. Поскольку размер кристалла превышал высоту пучка, кристалл смещали по высоте и итоговую топограмму составляли из нескольких изображений, полученных при разных положениях кристалла. Время съемки одного изображения составляло 1 с.

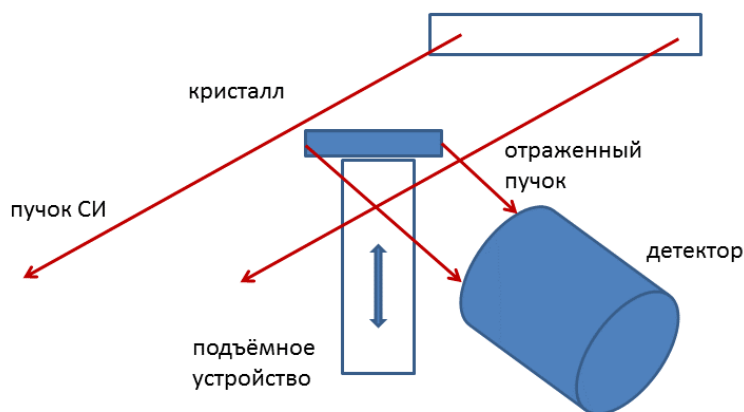


Рис. 46. Схема эксперимента по белопучковой топографии.

В случае топографии на монохроматическом (Рис. 47) пучке использовалась вертикальная плоскость дифракции. В качестве монохроматора для расширения пучка использовался плоский кристалл кремния с плоскостью поверхности, отклоненной от 100 на 7° , отражение 511 (соответственно, угол между поверхностью и отражающей плоскостью 9°), $\theta = 15.5^\circ$, $E = 22 \text{ keV}$, $\lambda = 0.56 \text{ \AA}$. Фактор асимметрии отражения $b = 0.1$, расходимость пучка после монохроматора составляет по оценкам $\sim 0.2''$. Съемка заключалась в получении серии изображений при разных углах поворота кристалла. Время съемки одного изображения составляло 10 с. Обработка изображений, проводилась с использованием программного обеспечения ImageJ [105]. Получение локальных кривых качания, выполнялось путем выделения области интегрирования размером 10×10 пикселей на всех кадрах серии и построения зависимости интеграла по выделенной области (т.е. локальной интенсивности) от номера изображения в серии, связанного с углом [106]. Смещением изображения при повороте кристалла, наблюдавшемся в [105], при использовавшемся в эксперименте расстоянии образец – детектор 20 см и

локальной ширине кривой качания около $30''$ можно по сравнению с размером области интегрирования пренебречь.

Анализ последовательности топограмм, полученных при разных углах поворота кристалла, позволяет наблюдать области кристалла, одновременно отражающие рентгеновское излучение, измерять разориентацию областей относительно друг друга, и получать кривую качания для каждой области, в пределе – для каждого элемента изображения. Для каждой локальной кривой качания могут быть определены интеграл, значения максимума и ширина, соответственно, с использованием всех кадров последовательности возможно построение изображений кристалла, представляющих распределение каждой из этих трех величин – интегральной топограммы, пиковой топограммы и шириновой топограммы.

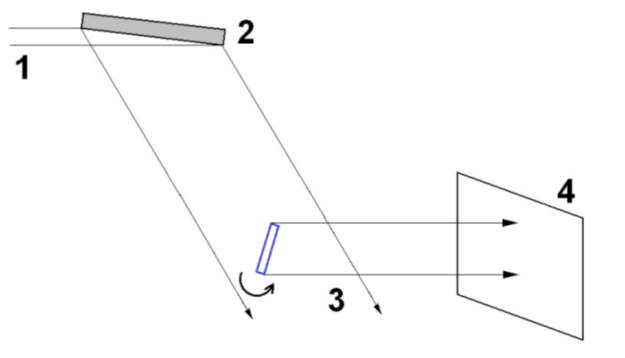


Рис. 47. Схема эксперимента по топографии с угловым сканированием: 1 - пучок, 2 - монохроматор Si (511) $d=1,045\text{\AA}$, $E=22\text{ keV}$, 3 – образец $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, 4 – детектор.

Также измерения проводили с линейным сканированием. Схема эксперимента представлена на Рис. 48.

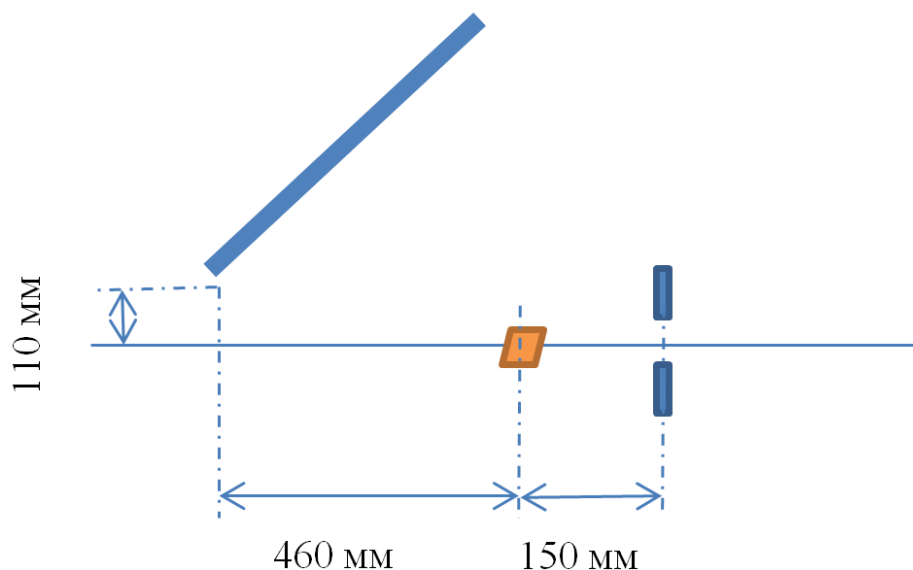


Рис. 48. Схема измерений, ход пучка справа налево.

2.12 Люминесцентные характеристики кристаллов при криогенных температурах

Люминесценцию измеряли при ультрафиолетовом и электронном импульсном возбуждении. Спектры люминесценции в диапазоне 400-800 нм и спектры возбуждения при УФ-возбуждении в диапазоне энергий 2,5-6 эВ измеряли с использованием дейтериевой газоразрядной лампы DDS-400. Длины волн возбуждения подбирали монохроматором с двойной кварцевой призмой DMR-4. Образец помещали в иммерсионный гелиевый криостат и измеряли спектры в диапазоне температур 4,2 - 300 К. Длины волн излучения выбирали с использованием монохроматора ARC SpectraPro-300i, оснащенного головкой регистрации фотонов Hamamatsu H6240-01. Спектры возбуждения корректировали на спектральное распределение падающего света с использованием желтого люминогена. 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. Спектры катодолюминесценции и кривые TSL образцов, облученных электронами, были получены на установке импульсной катодолюминесценции, подробно описанной в

[107]. Для возбуждения использовался электронный пучок с широким энергетическим спектром ($E_{\max} \sim 120$ кэВ), импульс FWHM 200 пс и пиковый ток электронов $60 \text{ А} / \text{см}^2$. Andor iStar iCCD использовали для записи спектров излучения в быстром (0-32 нс) и медленном (32 нс - 0,1 с) временных окнах. Все представленные спектры люминесценции были скорректированы с учетом спектральной чувствительности канала регистрации. Для подгонки спектров люминесценции к гауссовой функции, спектры были преобразованы из длинноволновый в энергетический масштаб. Для правильного преобразования спектрального распределения интенсивности излучения его умножили на коэффициент λ^2 в каждой спектральной точке.

2.13 Порошковая дифрактометрия и определение индексов плоскостей выращенных кристаллов.

Рентгенофазовый анализ поликристаллов (РФА) использовался для фазового анализа синтезируемых порошков заданного состава. Так как чувствительность РФА при его обычном применении составляет около 1-3 мол. % примеси, это позволяет с достаточной точностью определять однофазность образца или наличие в нем примесных фаз. Съемку порошковых рентгенограмм проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении на дифрактометре Дифрей-401С. Прибор оборудован медной трубкой (CuK α излучение, Ni фильтр). Стандартная съемка образца проводилась в диапазоне $2\theta = 5-60^\circ$ с шагом $0,03^\circ$ и длится 30 мин.

3 ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ Li-Na-Mo-O

3.1 Разработка методик получения однофазного препарата LiNa₅Mo₉O₃₀

Существует распространенная ошибка при наплавке шихты в ростовой тигель без промежуточной стадии синтеза. Особенно это касается многокомпонентных расплавов [108]. Дело в том, что при быстром разогреве непрореагировавших оксидов, могут образовываться посторонние фазы, как правило, из-за неомогенного смешивания порошков. В дальнейшем избавиться расплав от появления таких фаз крайне сложно, и они появляются в кристаллах в

виде примесей и центров рассеяния. Поэтому была разработана методика синтеза сложных молибдатов [109]. Нами был поставлен эксперимент по определению условий твердофазного синтеза фазы LNM.

Предварительно было проведено исследование потерь массы при прокаливании в навесках каждого реактива (Таблица 16). Для эксперимента использовали весы Mettler Toledo AT400 с точность 0.1 мг, и максимальной взвешиваемой массой до 200 г. Использовали платину марки ПЛТ-99.9. Прокаливание каждого реактива велось при температурах, указанных ниже (Таблица 17). Для прокаливания использовали муфельную печь СНОЛ 6/11 с регулятором температуры РПН-5, с точностью поддержания температуры 0,1 °С, температура в муфельной печи измерялась термопарой типа К.

Таблица 16 – Реактивы для исследования условий синтеза фазы LNM.

Реактив	Квалификация	Производитель	Результаты ICP-MS
Na ₂ CO ₃	4N	Ланхит	См. раздел 2.7.1.1
Li ₂ CO ₃	4N	Fox-Chemicals GmbH	См. раздел 2.7.1.1
MoO ₃	5N7	Armoled	См. раздел 2.7.1.1

Известно, что платина очень хорошо адсорбирует воду на своей поверхности [110]. Нами было установлено, что потери по массе при нагреве платиновых тиглей до 100 °С может достигать 0,5 г для тигля диаметром 60 мм и высотой 100 мм. Поэтому предварительно нагретый тигель взвешивали на весах. Затем навески порошков массой 5,000±0,001 г Na₂CO₃, Li₂CO₃, MoO₃ помещали в платиновый тигель. Порошок Na₂CO₃, нагревали до температуры 500 °С, 550 °С и 600 °С и выдерживали каждый раз сутки. Для порошка Li₂CO₃ нагрев вели до температуры 450 °С, 500 °С и 570 °С также для каждого эксперимента выдержку вели сутки. Для порошка оксида молибдена нагрев вели до температур 400 °С, 470 °С, 520 °С, выдержка длилась сутки. Затем, не охлаждая муфельную печь, тигель с порошком извлекали. Предварительно на весы ставили прокладку из шамотного кирпича толщиной 10 мм, диаметром 60 мм. После извлечения тигель быстро ставили на прокладку и взвешивали. Эксперимент повторяли 3 раза. В результате измерений

средние потери массы составили:

Таблица 17 – Потери воды при прокаливании реактивов.

Na ₂ CO ₃		Li ₂ CO ₃		MoO ₃	
Т °С	Потери, %	Т °С	Потери, %	Т °С	Потери, %
500	0,5	450	1,21	400	0
550	0,52	500	1,24	470	0
600	0,51	570	1,22	520	0

Уточнение результатов потерь массы при прокаливании проводили на синхронном термическом анализаторе. В специализированные для измерений методом СТА платиновые тигли засыпали порошки реактивов и нагревали до максимальной температуры, при которой прекращала изменяться масса образца. Результаты СТА полностью воспроизвели результаты исследования потерь при прокаливании (Таблица 18)

Таблица 18 – Потери массы при нагреве в приборе СТА 8000 фирмы «PerkimElmer, Inc.».

Na ₂ CO ₃		Li ₂ CO ₃		MoO ₃	
Т °С	Потери, %	Т °С	Потери, %	Т °С	Потери, %
720	0,51	580	1,22	520	0

Навески реактивов (Таблица 16) брали таким образом, чтобы получить стехиометрический состав, соответствующий фазе LiNa₅Mo₉O₃₀. Общая масса навески составила 200 грамм. Для нагрева порошков использовали ту же муфельную печь.

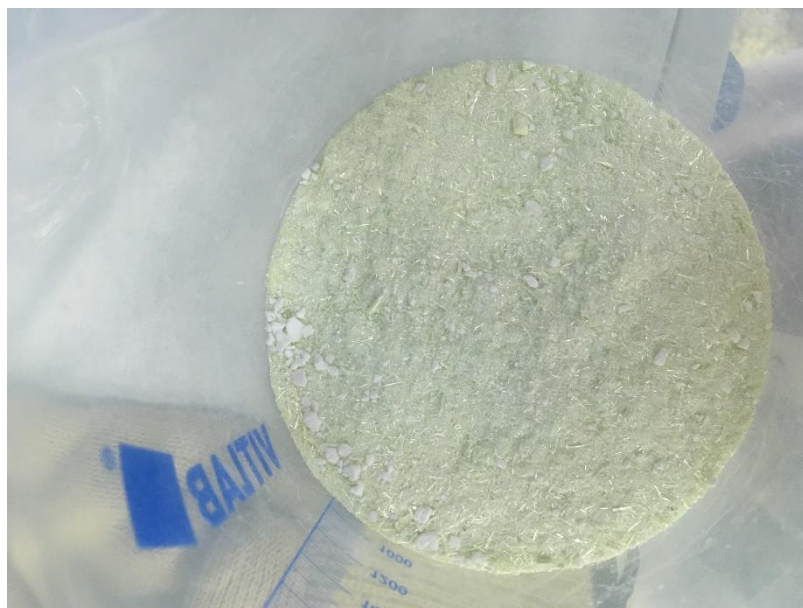


Рис. 49. Смесь порошков Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , MoO_3 до перетирания.

Затем, смесь порошков перетирали в течении 15 минут в агатовой ступке и помещали в платиновый тигель. Предварительно, взвешивали агатовую ступку. После пересыпания порошка в тигель, определили, что потери при пересыпке не превышают 0,01% масс

Первый эксперимент заключался в нагреве стехиометрической смеси до температуры 400 °С и ее выдержке в течении 7 часов. Затем состав извлекали из печи, еще раз тщательно перетирали и передавали на РФА.

Результаты РФА приведены ниже (Таблица 19).

Таблица 19 – Результаты РФА эксперимента №1.

№ эксперимента	Общее время синтеза, часы	Температура синтеза, °С	Результат РФА
1	7	400	MoO_3 , $\text{Li}_{0.04}\text{MoO}_3$

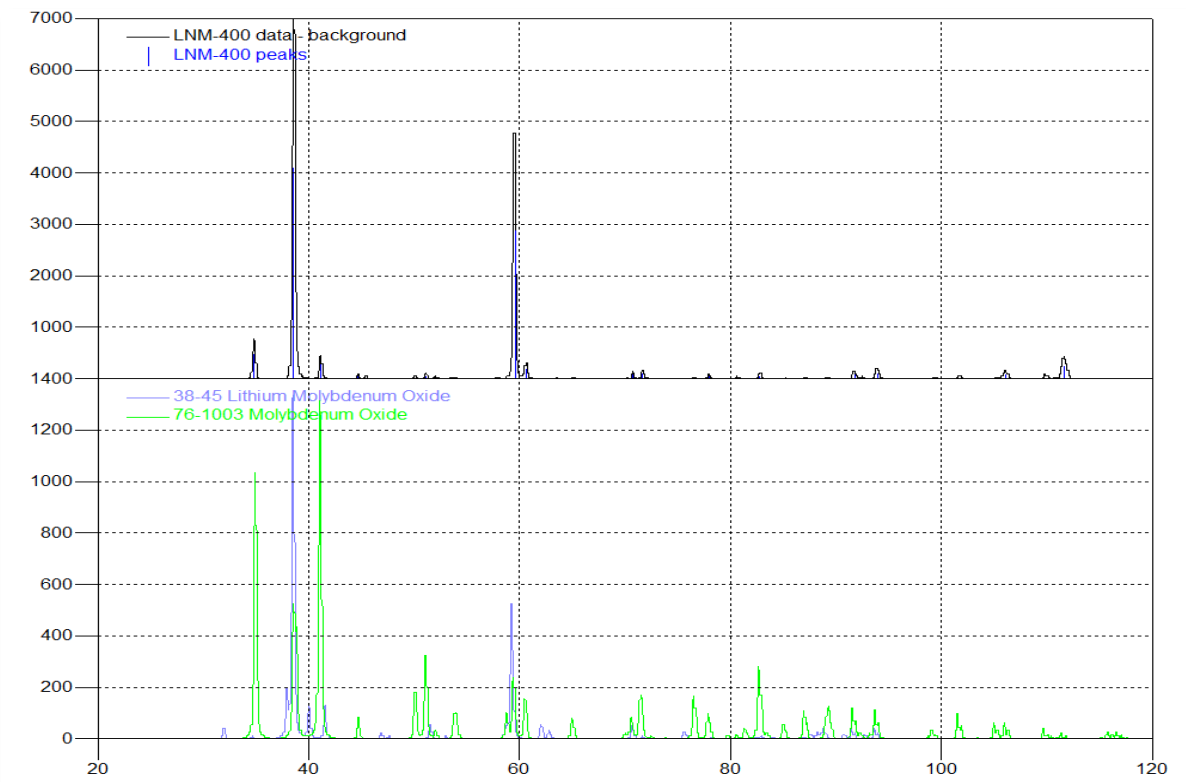


Рис. 50. Результаты РФА эксперимента №1.

Согласно данным РФА (Рис. 51) оказалось, что условия синтеза недостаточны для появления целевой фазы.

Для второго эксперимента брали ту же смесь порошков. Она была полностью перетерта в агатовой ступке и пересыпана в платиновый тигель. Печь нагревали со скоростью 100 град./час до 550 °С (0,97 $T_{пл}$) и выдерживали 72 часа. Затем тигель извлекали из печи, шихту перетирали в агатовой ступке и передавали на РФА анализ (Таблица 20).

Таблица 20 – Результаты РФА эксперимента №2.

№ эксперимента	Общее время синтеза, часы	Температура синтеза, °С	Результат РФА
2	80	550	LiNa ₅ Mo ₉ O ₃₀ , Na ₂ Mo ₂ O ₇ , MoO ₃

Таким образом, в результате твердофазного синтеза зафиксировано появление фазы LNM, но также были обнаружены и паразитные молибдатные фазы в виде Na₂Mo₂O₇ и следы не до конца прореагировавшего оксида молибдена.

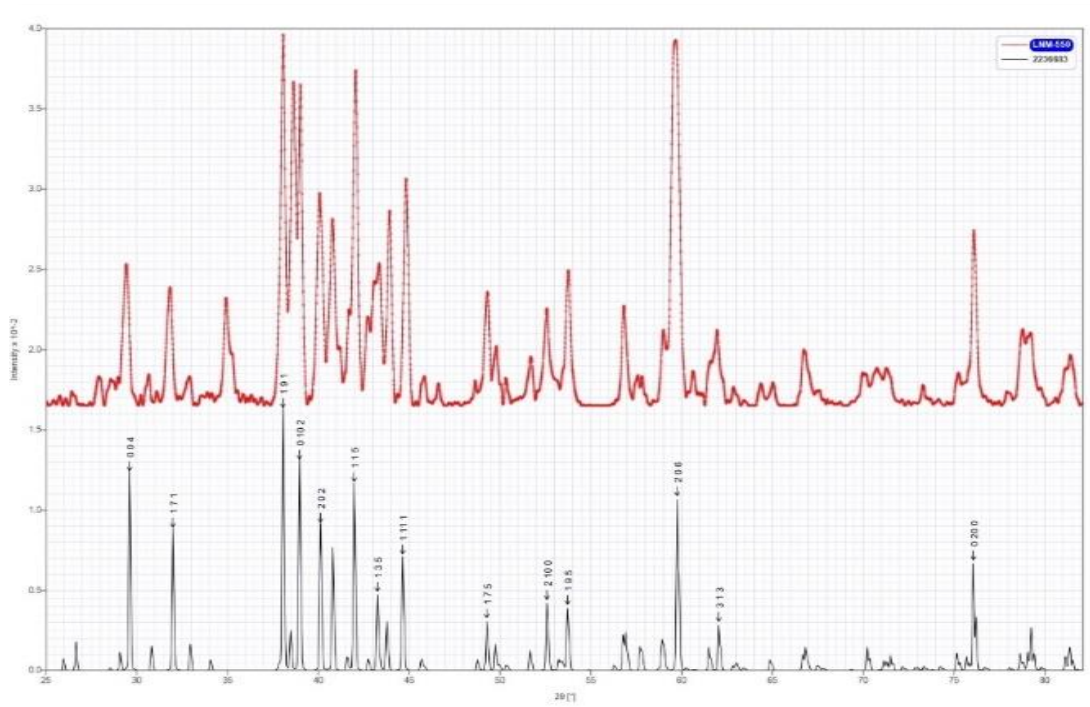


Рис. 51 Результаты РФА эксперимента №2.

Нами было решено поставить третий эксперимент при температуре 550 °С с продолжительностью отжига 72 часа. Тот же порошок предварительно перетирали в агатовой ступке и пересыпали в платиновый тигель. Затем тигель помещали в муфельную печь, которую разогревали со скоростью 100 °С/час до 550 °С.

Через 72 часа тигель извлекали из горячей печи.



Рис. 52. Внешний вид шихты после извлечения из печи.

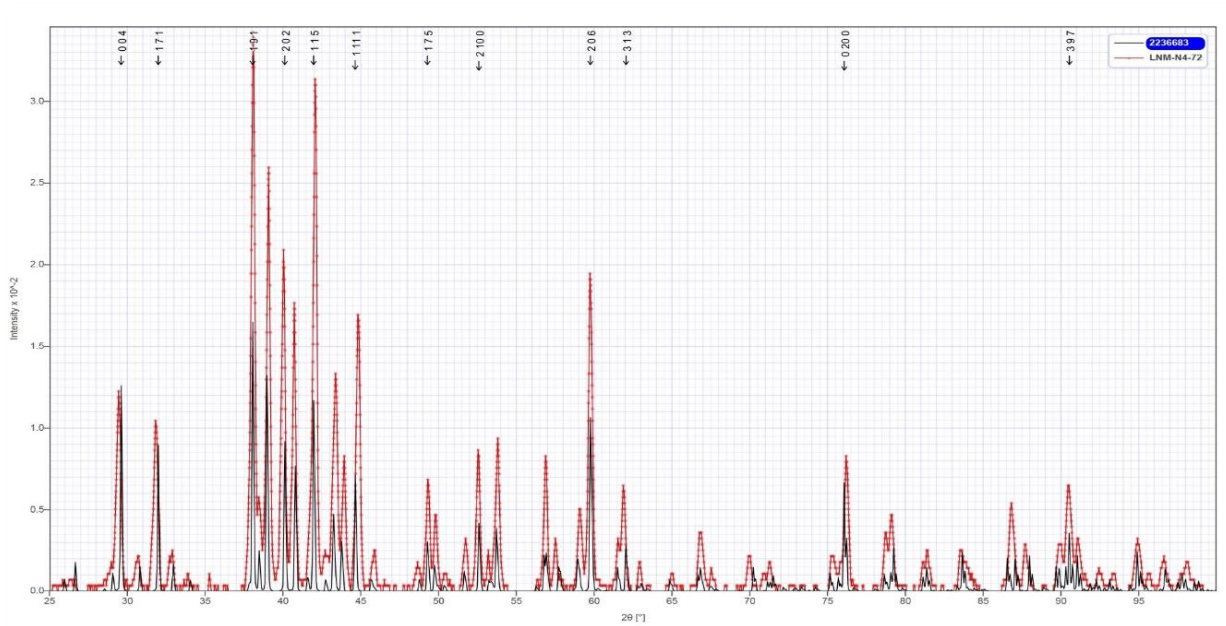


Рис. 53. Результаты РФА эксперимента №3.

Таблица 21 – Результаты РФА эксперимента №3.

№ эксперимента	Общее время синтеза, часы	Температура синтеза, °С	Результат РФА
3	152	550	LiNa ₅ Mo ₉ O ₃₀

В результате (Таблица 21) мы получили искомую фазу LNM без примесей посторонних фаз (согласно РФА). Возможно, последний этап синтеза был излишне длительным, и требуется меньше время для синтеза фазы LNM. Данный эксперимент требует дальнейшей оптимизации.

3.2 Исследования фазовых равновесий в системе Li₂O×3MoO₃-Na₂O×3MoO₃

Исследование фазовых равновесий является краеугольным камнем при постановке любого процесса выращивания кристалла. Знание фазовых переходов и характера плавлений целевой фазы, а также близлежащих, дает исчерпывающую информацию для выбора метода и условий выращивания монокристаллов.

Исследования фазовых переходов проводили методом СТА на приборе STA 8000 фирмы «PerkinElmer, Inc.», США. Калибровка была проведена 18.01.2019 в соответствии с методикой поверки МП_2413-0031-2013. Каждое из полученных значений абсолютной погрешности измерения температуры и относительной

погрешности измерения удельной теплоты не превышают пределов допускаемых погрешностей, установленных для прибора спецификацией изготовителя и описанием типа средств измерений.

Чтобы исключить появление паразитных тепловых эффектов на кривых ДТА, при исследовании фазовых равновесий мы использовали особо чистые реактивы марки ОСЧ:

После проведения экспериментов по определению потерь массы реактивов при прокаливании (см. раздел 3.1), мы приступили к синтезу шихты различного состава. Для синтеза использовали следующие реактивы (Таблица 16). Предварительно были рассчитаны навески реактивов с учетом потерь при прокаливании (Таблица 22):

Таблица 22 – Массы навесок реактивов для исследования фазовой диаграммы.

mol% (Li ₂ O×3MoO ₃)	Массы реактивов, грамм		
	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	MoO ₃
10%	0,2991	3,8347	17,2752
17%	0,4984	3,5507	17,2752
30%	0,8972	2,9826	17,2752
40%	1,1963	2,5565	17,2752
50%	1,4953	2,1304	17,2752
60%	1,7944	1,7043	17,2752
70%	2,0935	1,2782	17,2752
80%	2,3925	0,8522	17,2752
90%	2,6916	0,4261	17,2752
всего	13,1999	19,2176	155,4768

Реактивы взвешивали в герметичном перчаточном боксе в атмосфере осушенного воздуха. Каждый реактив взвешивали в отдельной, специализированной антистатической посуде для предотвращения потерь при пересыпке. Затем реактивы пересыпали в агатовую ступку и тщательно перетирали до образования однородной массы.

Затем порошки синтезировали согласно методике, приведенной в разделе 3.1. Нагрев и перетирание порошков чередовалось не менее 3 раз.

На треугольнике Гиббса $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$. данные приведены в виде квазибинарного сечения в системе $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ (Рис. 54). Также на диаграмме приведена область существования фазы LNM.

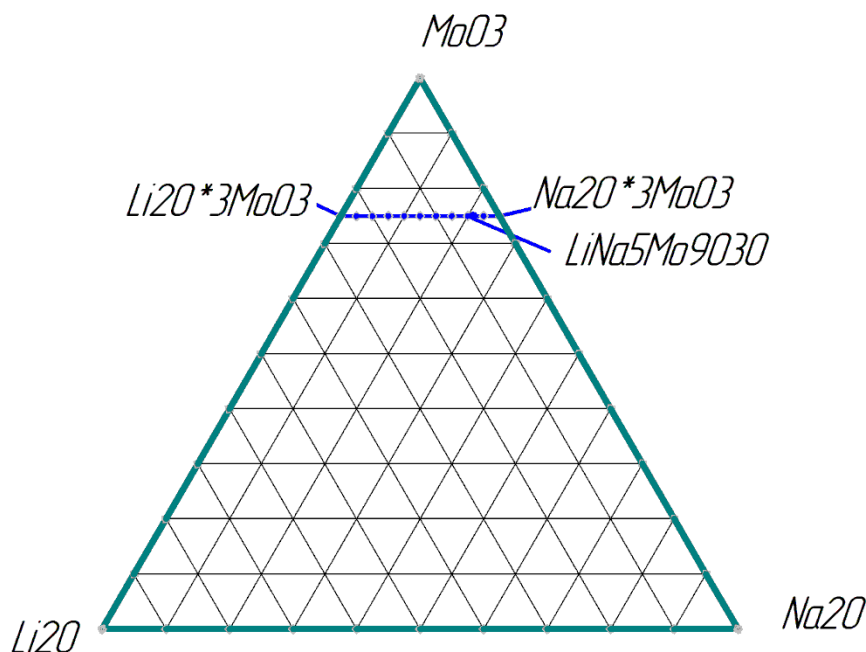


Рис. 54. Фазовый треугольник системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$.

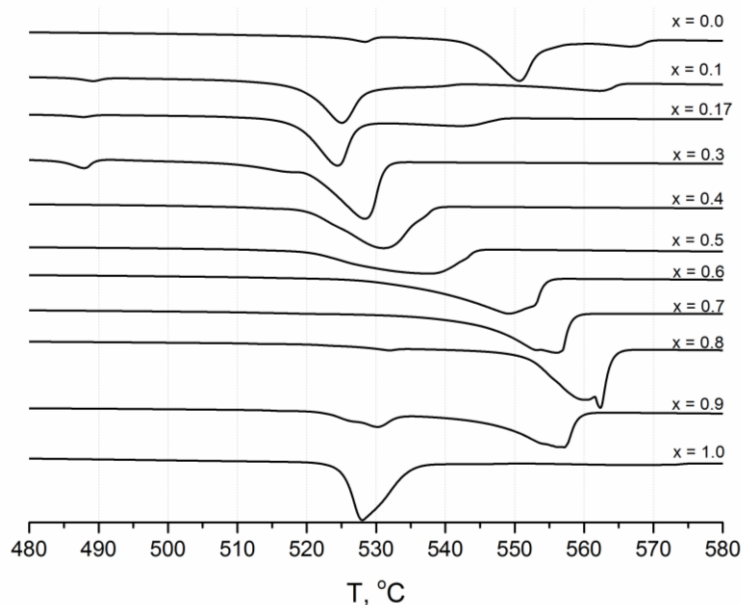


Рис. 55. Тепловые эффекты в системе $x\text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3 - (1-x)\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$.

При проведении СТА состава, соответствующего LNM, наблюдается вырождение теплового эффекта, а также небольшой тепловой эффект при температуре 530 градусов, который по своей интенсивности очень похож на

фазовый переход 2-го рода (Рис. 55). С другой стороны (см. раздел 1.1.5) этой температуре соответствует плавление соединения $\text{Na}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$. Не исключено, что недосинтезированный порошок мог содержать данную фазу с учетом того, что область существования данной фазы близка к области существования LNM.

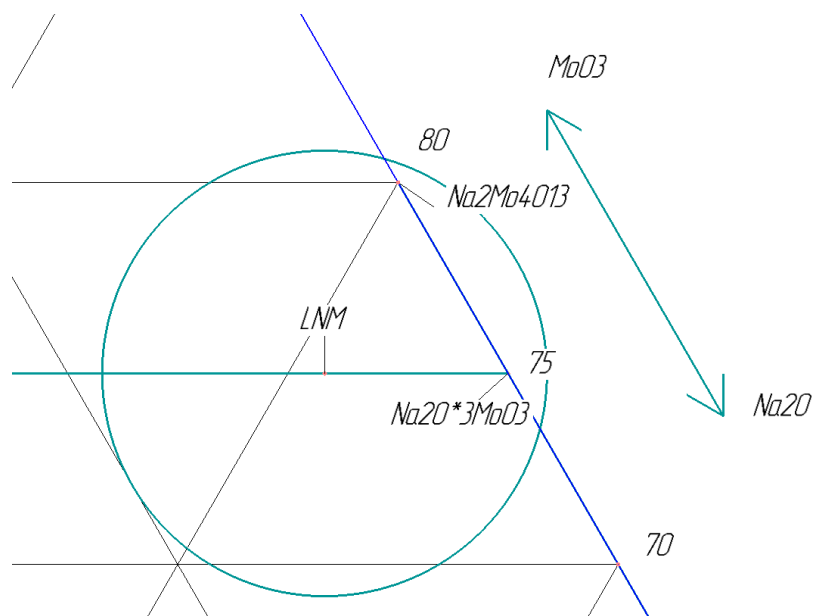


Рис. 56. Фрагмент фазовой диаграммы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$.

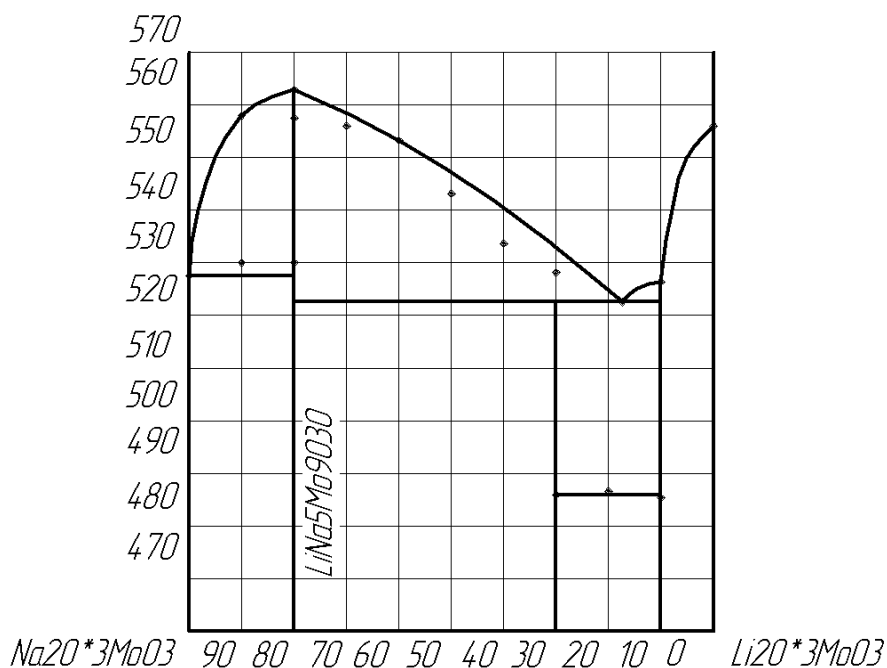


Рис. 57. Фазовая диаграмма квазибинарного сечения $x\text{Na}_2\text{O}\times 3\text{MoO}_3-(100-x)\text{Li}_2\text{O}\times 3\text{MoO}_3$.

Построенная фазовая диаграмма указывает на широкую область существования фазы LNM. Положение пиков плавления указывает на конгруэнтный характер плавления фазы LNM. Характер тепловых эффектов в

области 25 мол.% и 10 мол.% молибдата лития указывает на возможное существование еще нескольких фаз сложных молибдатов лития-натрия. С другой стороны, РФА не показал наличия каких-то неизвестных фаз. Возможно тепловые эффекты связаны с наличием молибдатов лития или натрия, которые не до конца прореагировали, либо имеют фазовое равновесие в полученной четверной системе.

Для подтверждения конгруэнтного характера плавления кристалла LNM был проведен анализ СТА выращенного кристалла. На Рис. 58 приведен СТА кристалла LNM, можно наблюдать 1 пик плавления в области температуры 558 °С. Других пиков не наблюдается и в области температур 485-530 °С нет фактов, свидетельствующих о каких-либо фазовых переходах.

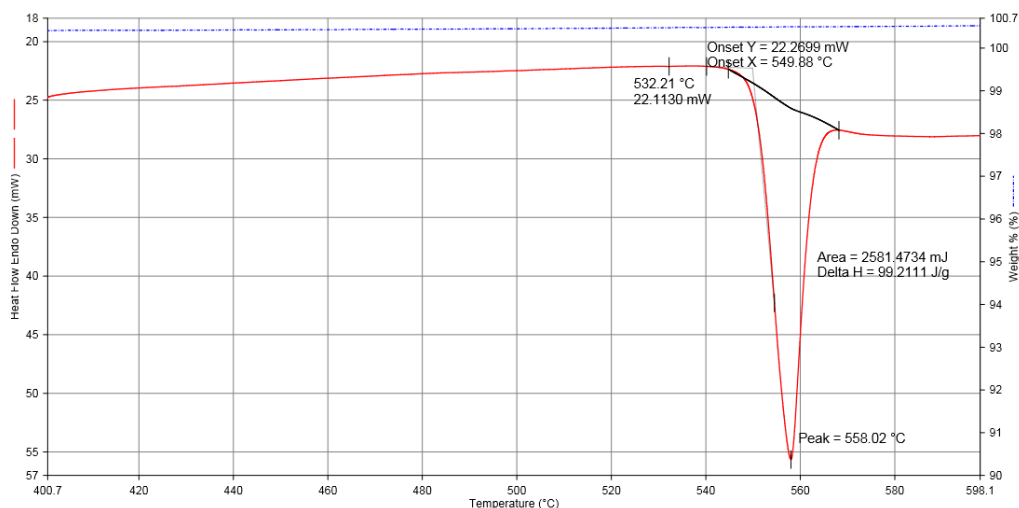


Рис. 58. СТА кристалла LNM.

Прежде чем приступить к ростовым экспериментам, нами было решено перепроверить данные [26]. Для этого по методике из раздела 3.1 были синтезированы порошки стехиометрического состава LNM. РФА измерения проводили на приборе Дифрей-401М.

Для полной идентификации, полученной дифрактограммы проведено сравнение с теоретическим расчетом в программе «Full Prof» с использованием файла «e-68-00i80.cif» для соединения LNM.

Результат анализа дифракционных максимумов исследуемой пробы представлен на Рис. 59.

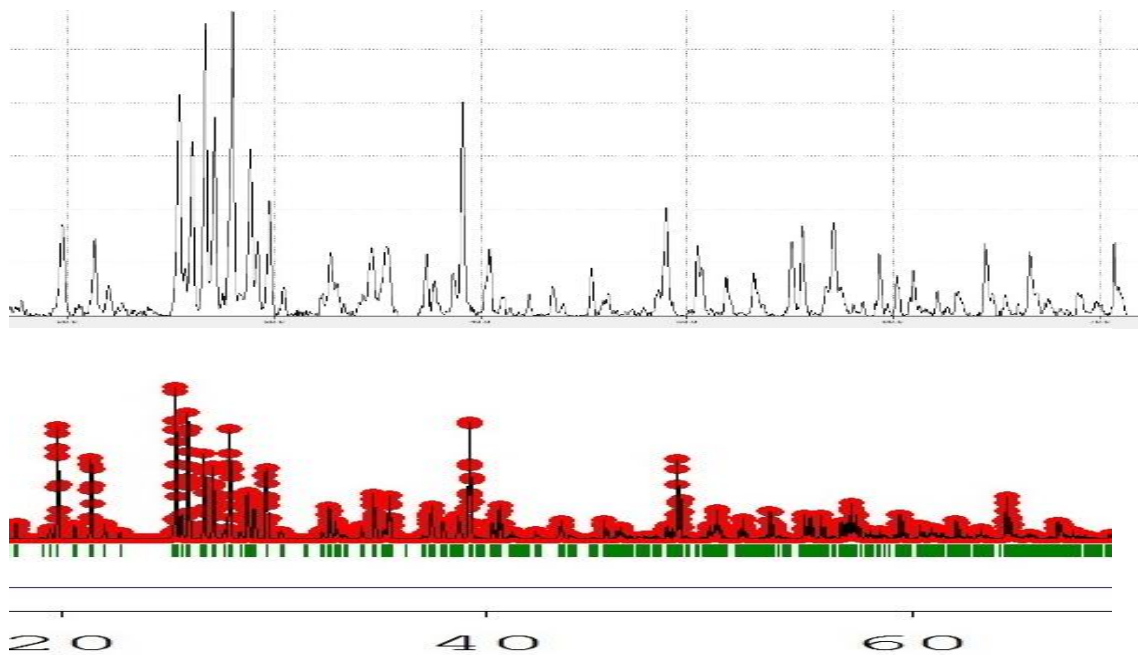


Рис. 59. Сравнительный анализ дифракционных картин исследуемой пробы (сверху) и теоретического расчета (снизу).

Состав порошка - однофазный LNM. Дифракционная картина соответствует описанию соединения LNM в работе [26].

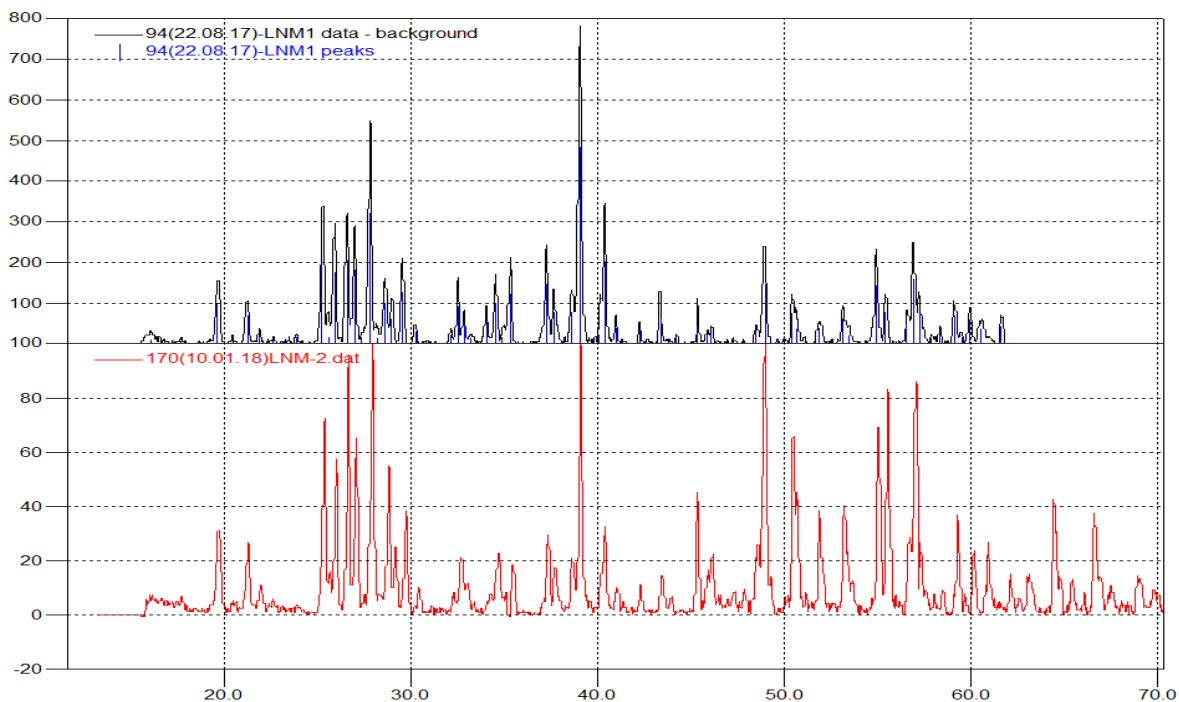


Рис. 60. Дифрактограммы пробы порошка от 22.08.17 и от 10.01.18.

Перепроверка данных [26], подтвердили существование фазы LNM. Фазовые составы порошка идентичны и соответствуют формуле LNM.

4 ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО УЗЛА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Численное моделирование теплового распределения в ростовой системе при создании нового процесса выращивания кристаллов в настоящее время стало неотъемлемой частью процесса исследования [112, 68, 114].

Экспериментальная печь для роста и располагающиеся в ней компоненты ростовой системы выполнены из следующих материалов (Таблица 23). Свойства материалов подобраны по различным справочникам.

Таблица 23 – Теплофизические свойства материалов печи и расплава.

Материал	Характеристики	Использование в компонентах ростовой системы
Каолиновая вага Kaowool	Плотность ρ (кг/м ³) 160 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 1047 Теплопроводность λ (Вт/м К) 0,16	Теплоизоляция крышки печи; Теплоизоляция стенки печи; Теплоизоляция крышки тигля
Шамотный кирпич	Плотность ρ (кг/м ³) 1300 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 1010 Теплопроводность λ (Вт/м К) 0,5	Стенка печи; Дно печи; Подставка тигля;
Керамика 82	Плотность ρ (кг/м ³) 3800 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 775 Теплопроводность λ (Вт/м К) 5	Внутренняя труба шахты
Нержавеющая сталь	Плотность ρ (кг/м ³) 7800 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 550 Теплопроводность λ (Вт/м К) 20	Обечайка; Верхняя крышка обечайки; Нижняя крышка обечайки;
Кантал (фехраль)	Плотность ρ (кг/м ³) 7200 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 460 Теплопроводность λ (Вт/м К) 15,6	Верхний нагреватель; Средний нагреватель; Нижний нагреватель;
Платина	Плотность ρ (кг/м ³) 21 200 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 135 Теплопроводность λ (Вт/м К) 76	Тигель; Крышка тигля;
Воздух (для температуры порядка 700 С)	Плотность ρ (кг/м ³) 0,33 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 1172	Свободное внутренне пространство печи

Материал	Характеристики	Использование в компонентах ростовой системы
	Теплопроводность λ (Вт/м К) $7,81 \times 10^{-2}$ Вязкость μ (Н/м с) $4,43 \times 10^{-5}$ Коэффициент теплового расширения β (1/К) $9,2 \times 10^{-4}$	
Раствор-расплав	Плотность ρ (кг/м ³) 3250 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 800 Теплопроводность λ (Вт/м К) 4 Вязкость μ (Н/м с) 25×10^{-3} Коэффициент теплового расширения β (1/К) $4,0 \times 10^{-5}$	Расплав
Монолитный нагреватель	Плотность ρ (кг/м ³) 1263 Теплоёмкость C_p (Дж/кг К) 903,18 Теплопроводность λ (Вт/м К) 4×10^{-2}	Зоны нагревателя печи

Численной моделирование проводили с использованием программного пакета ANSYS 14.5 Fluent.

4.1 Граничные условия

Область свободного пространства печи, пространство расплава, были покрыты сеткой с квадратной ячейкой, с основным размером ячейки 0,5 мм. Вблизи стенок печи, границы расплав-воздух, и других граничащих с воздушной средой печи деталей модели, были наложены граничные слои сетки. Высота первого слоя ячеек в граничном слое составила 0,05 мм, что на порядок меньше основного размера ячейки. В каждом последующем слое высота ячейки увеличивалась на 20 %. Граничный слой составил 12 слоев ячеек, так что в последнем слое высота ячеек составляла 0,44 мм, и величина ячеек в сетке не испытывала резкого скачка. Зоны модели, непосредственно граничащие с областью расплава и свободного пространства печи, были покрыты сеткой с основным размером ячейки 1 мм. Протяженные зоны, представляющие собой слои теплоизоляции, граничащие с «внешними» границами модели, для которых использовались условия теплообмена с внешней средой, были размечены сеткой с основным размером ячейки 2мм. В конечной сетке общее количество ячеек составило 122 912 ячеек. Дальнейшее

уменьшение размеров ячейки как в области свободного пространства печи и расплава, так и в примыкающих к ним областях, не дало более точного решения полей температуры и потоков в газовой и жидкой средах.

На внешних границах модели были наложены условия конвективного теплообмена с внешней средой. Были заданы температура внешней среды и коэффициент теплообмена. Значение температуры составило 28°C , а коэффициент конвективного теплообмена был принят равным 10. Выполнялось предположение о том, что в печи отсутствуют натекания, таким образом, все внешние границы печи были приняты непроницаемыми стенками. Процесс нагрева симулировался заданным тепловыделением на зонах нагревателя. Во внутреннем пространстве печи и в зоне расплава использовалась модель конвективного теплопереноса с учетом переноса тепла излучением. Поверхность расплава была принята полностью прозрачной для излучения.

В ходе настройки модели в программе ANSYS 14.5 Fluent, применялись следующие алгоритмы для расчета системы уравнений теплопереноса методами конечных разностей. Pressure Based Simple алгоритм для нахождения распределения скоростей и давлений в модели при решении потоков. Для пространственной дискретизации использовались схемы второго порядка для уравнений давления, скорости, энергии и излучения. Градиенты рассчитываемых величин вдоль ячеек расчетной сетки определялись методом наименьших квадратов.

Сходимость получаемого решения оценивалась по величине критерия сходимости, который для сошедшегося решения был принят равным 1×10^{-3} для компонент вектора скорости и дисбаланса массы; величина критерия сходимости по величине теплового излучения составила 1×10^{-8} . Величина критерия сходимости по энергии была принята равной 1×10^{-6} , но в ходе получения решения достигала 1×10^{-16} .

В расчете жидкость была принята несжимаемой и подчиняющейся системе уравнений, содержащей уравнение непрерывности (10), уравнение Навье-Стокса

(11) в приближении Буссинеска, и уравнение теплопроводности (12).

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (10)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\frac{\nabla P'}{\rho} + \nu \Delta \vec{v} - g \beta T' \quad (11)$$

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \nabla T \right) = \operatorname{div} (\lambda \nabla T) + \sigma'_{ik} \frac{\partial v_i}{\partial x_k} \quad (12)$$

Во FLUENT эти уравнения записаны для общего случая следующим образом (13) - (17), где некоторые слагаемые, как например зависимость плотности от времени и величины источника F в уравнении (14), могут быть приравнены нулю в соответствии с допущениями модели, как, например, в нашем случае

$$\frac{d\rho}{d\tau} + \nabla(\rho \vec{v}) = S_m \quad (13)$$

$$\frac{d\rho \vec{v}}{d\tau} + \nabla(\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla(\bar{\tau}) + \rho g + F \quad (14)$$

$$\bar{\tau} = \mu [(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \vec{v} \operatorname{div}] \quad (15)$$

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j) + (\bar{\tau} \vec{v}) \quad (16)$$

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (17)$$

Для случая, когда модель является аксиально-симметричной, уравнения для движения жидкости записываются в цилиндрической системе координат, где x – осевая координата, r – радиальная координата, v_z – скорость вихря

$$\frac{d\rho}{dt} + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial r} + \frac{\rho v_r}{r} = S_m \quad (18)$$

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_x v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_x v_r) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \vec{v}) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] + F_x \quad (19)$$

$$\frac{\partial(\rho v_r)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} (r \rho v_r v_x) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r v_r) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(2 \frac{\partial v_x}{\partial x} - \frac{2}{3} (\nabla \vec{v}) \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial x} \left[r \mu \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right] - 2\mu \frac{v_r}{r^2} + \frac{2}{3} \frac{\mu}{r} (\nabla \vec{v}) + \rho \frac{v_z^2}{r} + F_r \quad (20)$$

$$\nabla \vec{v} = \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_r)}{\partial r} + \frac{\rho v_r}{r} \quad (21)$$

Перенос тепла в твердом теле описывается как:

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} H) = \nabla(k \nabla T) + S_h \quad (22)$$

Второй член в левой части обуславливает конвективный теплообмен твердого тела с окружающей средой, связанный с его перемещением или вращением. Второй член справа определяет вклад возможных дополнительных источников тепла в объеме твердого тела.

4.2 Результаты расчета

Расчет проводился для трехзонной печи. Геометрия двумерной расчетной модели была выполнена на основе сборочных чертежей (Рис. 23). При построении модели были сделаны некоторые допущения, связанные с переходом к двумерному приближению. Все элементы модели были представлены как осесимметричные тела, расположенные соосно относительно друг друга.

В ходе расчета были получены распределения температур, соответствующие экспериментальным условиям. Температуры на второй и третьей зонах были одинаковы, а на верхней, четвертой зоне температура была на 100 градусов ниже. Самая нижняя, первая зона, была отключена. На внешних границах печи было поставлено условие конвективного обдува печи потоком воздуха с температурой 25 С. Коэффициент конвективного теплообмена был равен 10, что примерно соответствует свободному движению воздуха в просторном помещении.

Общее распределение температуры в печи (Рис. 61) показывает, что в области тигля формируется горячее пятно. На нагревателях формируется зона наиболее высоких температур, которые в основном охватывают третью зону нагревателя и верхнюю треть второй зоны. Тепло от горячего пятна нагревателей наиболее эффективно распространяется в нижние две трети высоты расплава. Сверху тигля формируется более холодная зона, где температура постепенно снижается с продвижением к крышке.

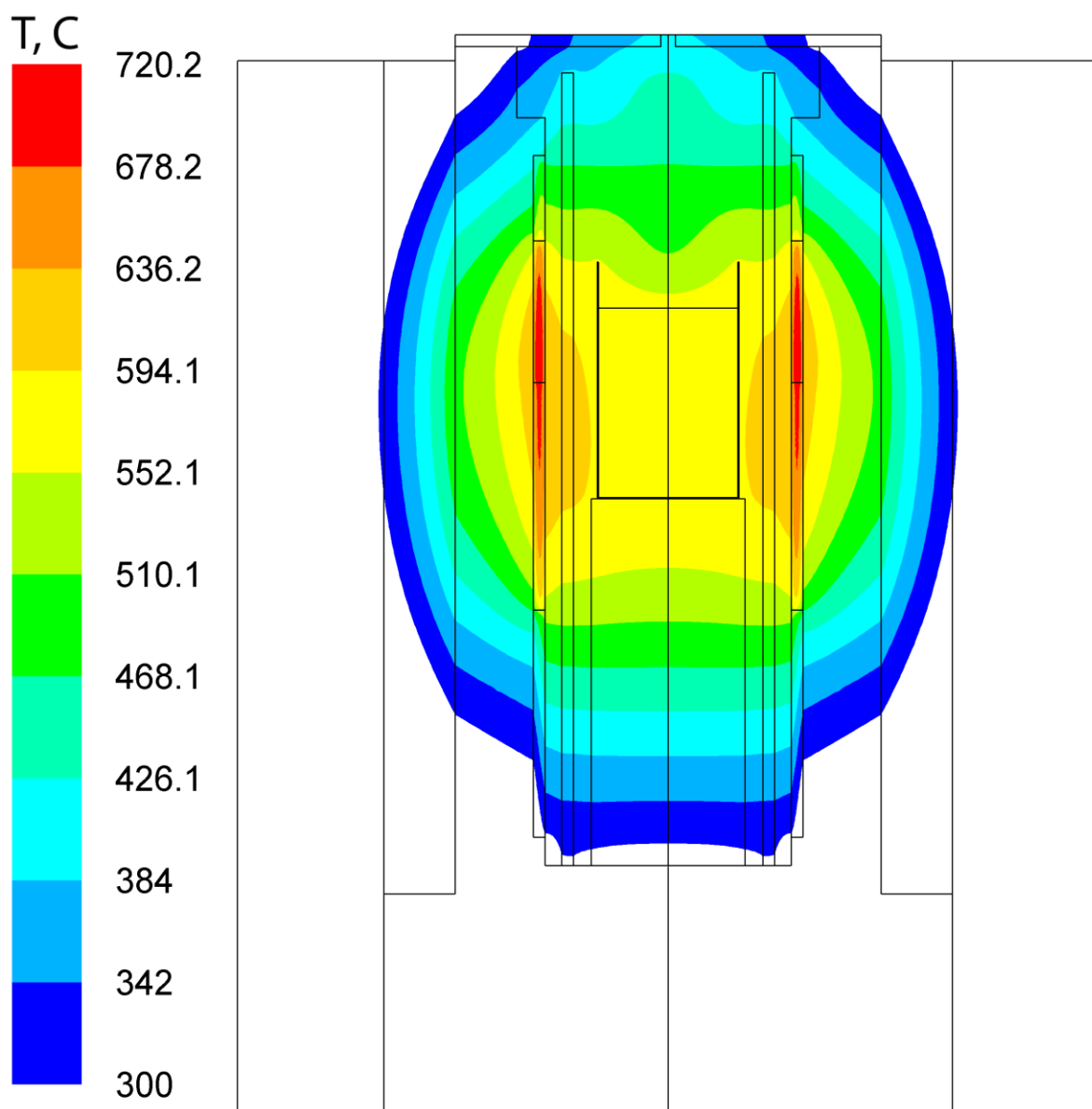


Рис. 61. Распределение температуры в шахте печи. 300 – 720 С.

Конвекция в печи над тиглем довольно интенсивная (Рис. 62). Максимальная скорость вихрей достигает почти 6 см/сек. В свободном пространстве формируются два вихря: верхний и нижний, - практически равные по интенсивности. У поверхности расплава воздух движется по оси, вниз, к поверхности.

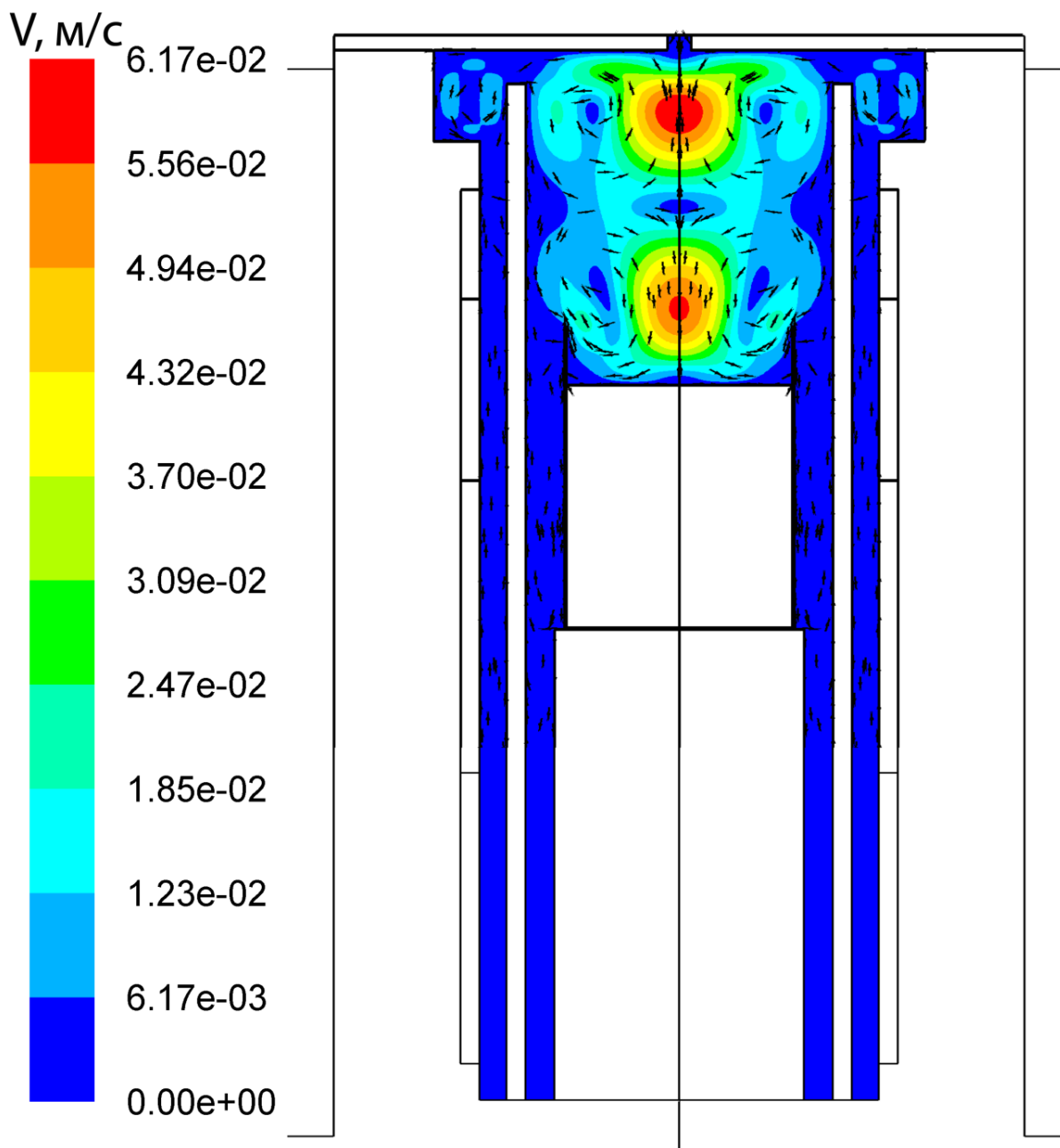


Рис. 62. Конвекция в свободном пространстве печи.

Более детальное рассмотрение распределения температуры в области тигля (Рис. 63) показывает, что нижние две трети расплава лежат в более теплой и температурно равномерной зоне. Верх расплава более холодный и имеет радиальную неоднородность в распределении температуры: середина расплава более теплая, а края – более холодные. Общий температурный перепад во всем объеме расплава составляет порядка 15 градусов, а перепад на оси расплава, порядка 10 градусов.

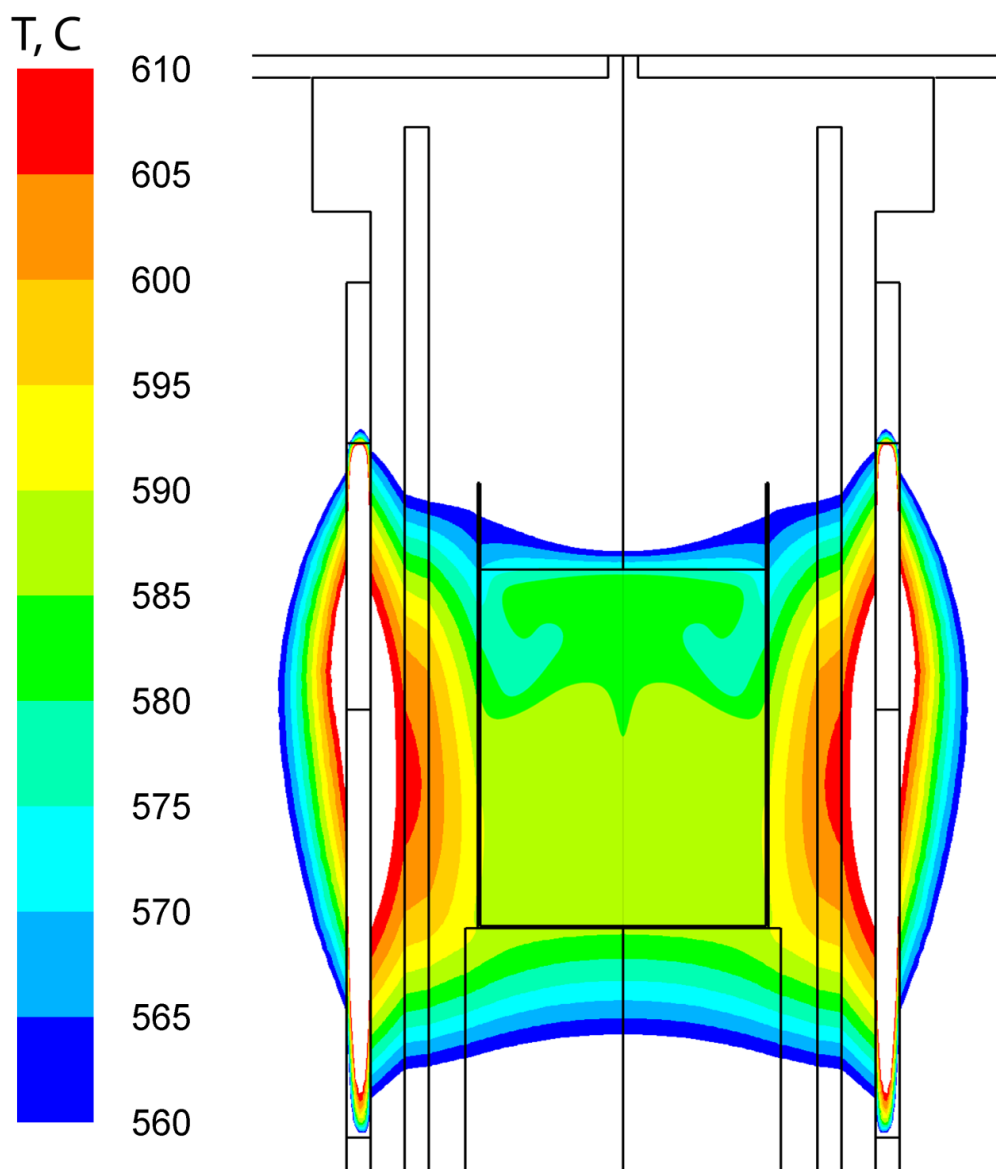


Рис. 63. Распределение температуры в печи. Интервал 560 – 610 С.

Распределение температуры в расплаве поддерживается и возникающей термогравитационной конвекцией (Рис. 64). В расплаве формируются два потока. Нижний вихрь поддерживается теплом от нагревателя, которое наиболее интенсивно греет нижнюю часть расплава. Этот теплый поток в нижней части тигля поднимается вдоль стенки, но встречается с нисходящим потоком, который начинается от холодной, прикраевых областей. В этом месте теплый поток разворачивается и по центру, вдоль оси тигля идет вниз, ко дну. В том месте на оси тигля, где потоки расходятся, более теплый расплав поднимается к поверхности. Скорости потоков не велики, до 3 мм/сек.

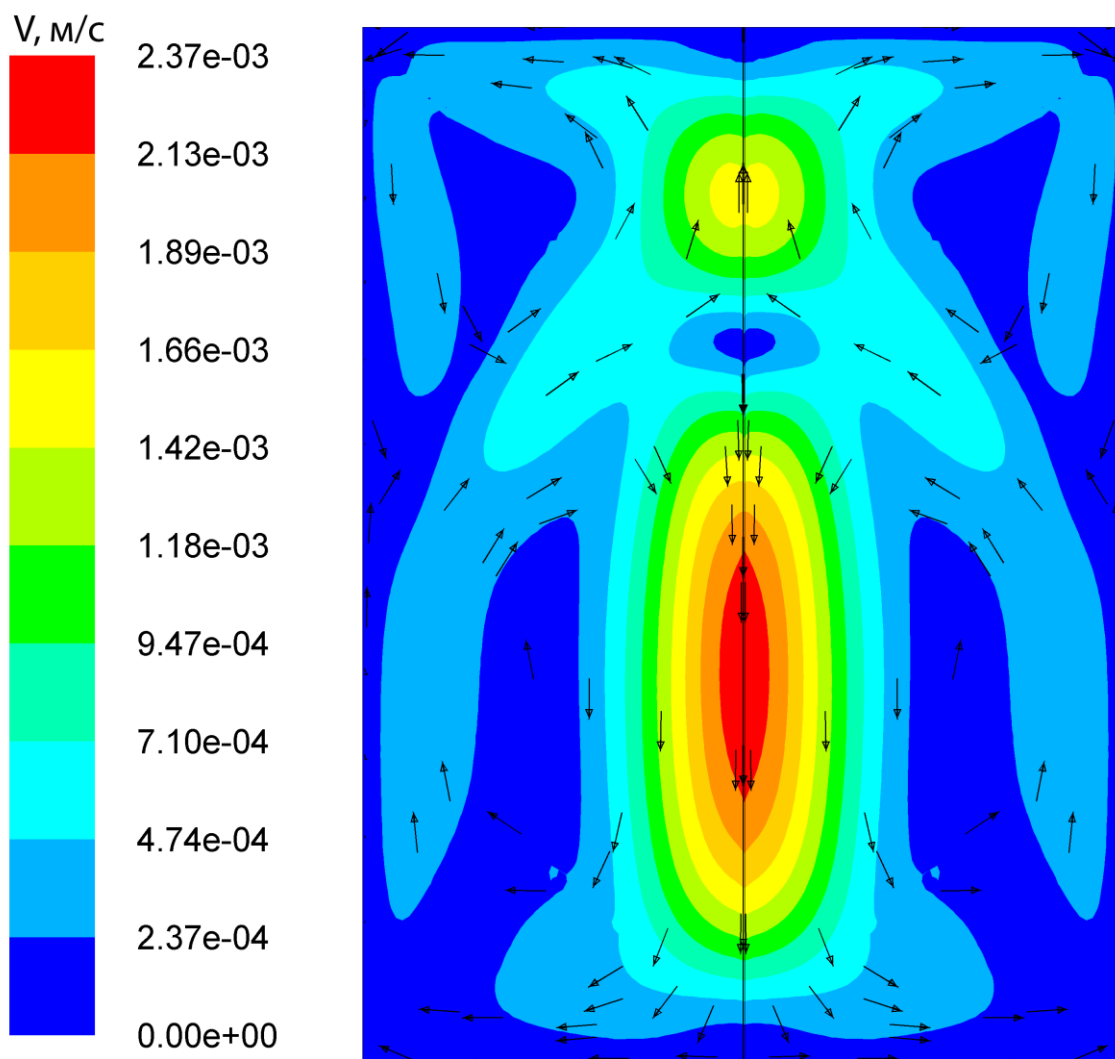


Рис. 64. Распределение конвекции в расплаве.

Расчет распределения температуры в области тигля с расплавом проводили так же и для случая, когда верхние края тигля загнуты. Сравнения температурных распределений в случае стандартного тигля и тигля с загнутыми краями показывает, что это оказывает хотя и небольшое, но заметное влияние на распределение температуры у поверхности расплава. Температурные провалы в центральной части уменьшаются.

Это отражается и в перераспределении скоростей между конвективными потоками воздуха над расплавом. Верхний вихрь становится более интенсивным, а нижний вихрь снижает скорости и уменьшается в размерах.

В самом расплаве заметных температурных изменений не происходит: распределение температуры остается прежним.

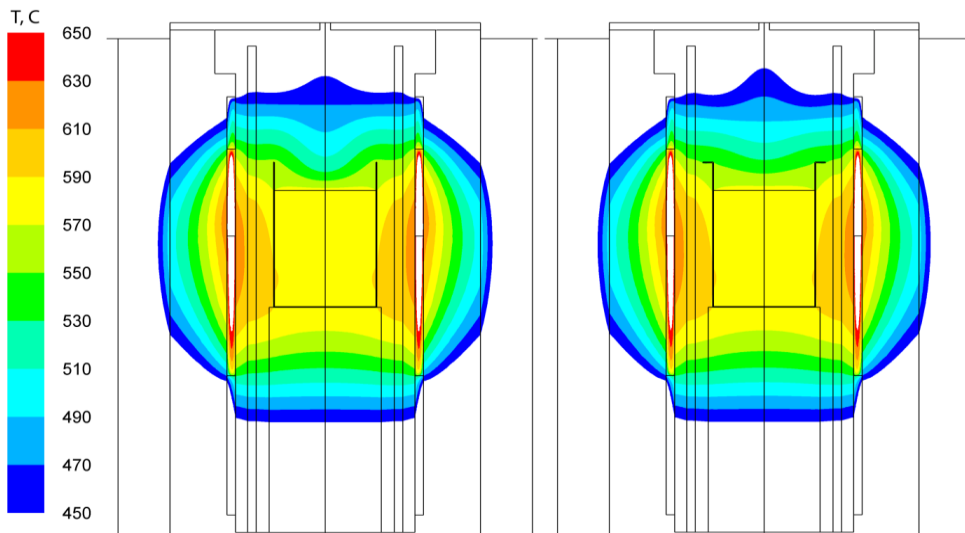


Рис. 65. Распределение температуры в печи в случае различного верха тигля.

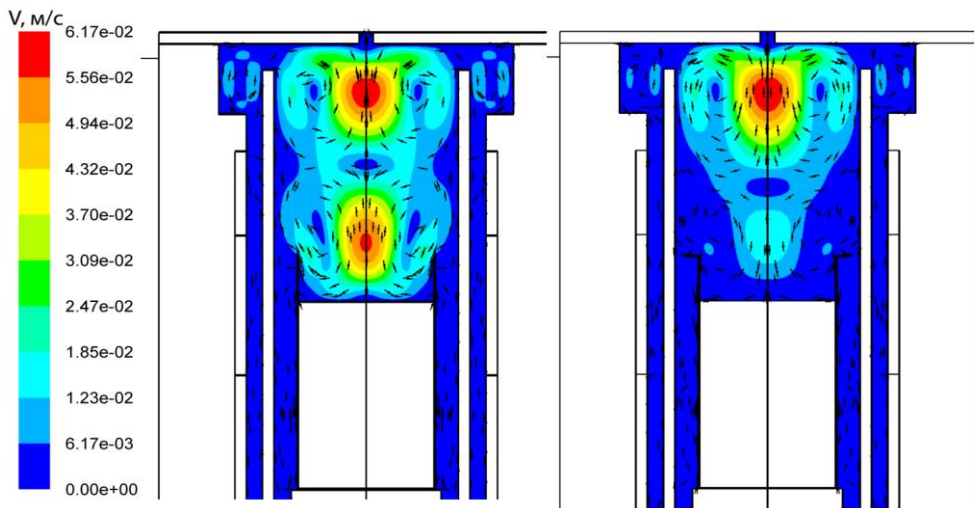


Рис. 66. Распределение конвекции в расплаве в случае различной формы верха тигля.

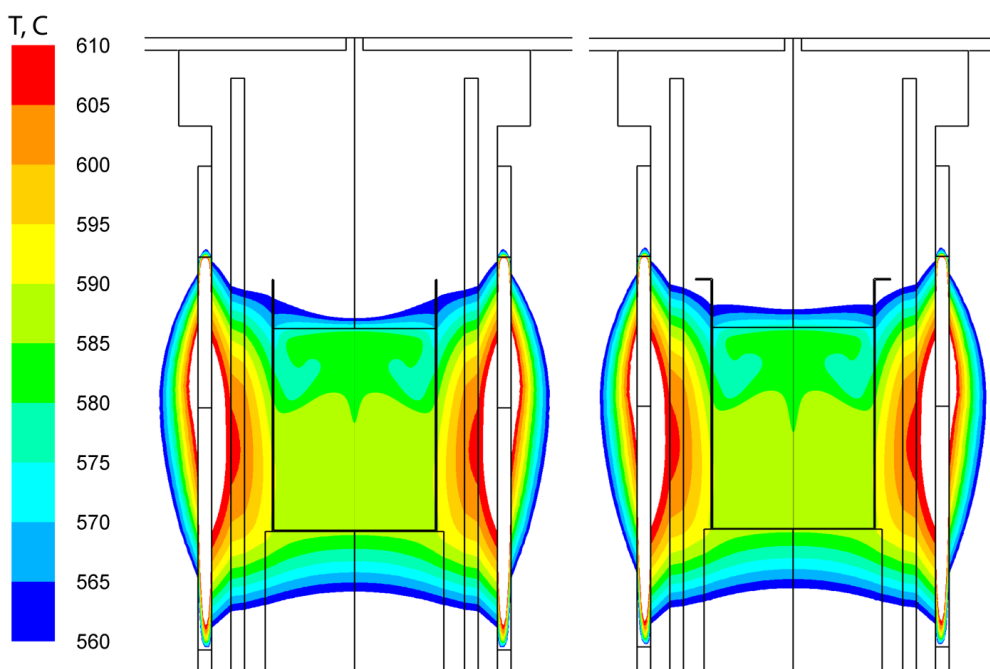


Рис. 67. Распределение температуры в расплаве в случае различного верха тигля.

4.3 Выводы по разделу 4

Определённый в эксперименте температурный режим в печи определил, что температура в расплаве снижается при движении от дна к поверхности. В нижних двух третях объема тигля возникает теплый поток, который поднимается вверх вдоль стенок тигля. В верхней трети существует обратно направленный поток, который поднимается вдоль оси тигля вверх, к поверхности расплава. Стоит обратить внимание на переохлаждение в краевых, приповерхностных областях. В случае растущего кристалла, переохлаждение в этих областях может возрастать, в этом случае расплав по краю будет «намерзать».

Формируемое температурное распределение над тиглем показывает, что в этой области нет больших перепадов температур, и растущий кристалл не должен оказаться в зоне большого температурного градиента. Это весьма важно в случае роста кристаллов низшей сингонии, которые могут обладать сильно различающимися коэффициентами теплопроводности.

5 ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК

5.1 Эксперименты по выращиванию кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Синтез шихты LNM вели по методике, описанной в разделе 3.1.

Эксперименты проводили на установке, описанной в разделе 2.2.

5.1.1 Исследование температурного распределения в расплаве

Целью эксперимента было получение низкоградиентных условий выращивания кристаллов, менее $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$ с холодной точкой в центре зеркала расплава.

Для определения распределения температуры в тигле использовали измерительную термопару типа S (ГОСТ Р 8.585-2001). Конструкция крышки печи Рис. 68 позволяла была изготовлена из теплоизоляции марки Као wool Boards (СТО 05802307-1-016-2011).

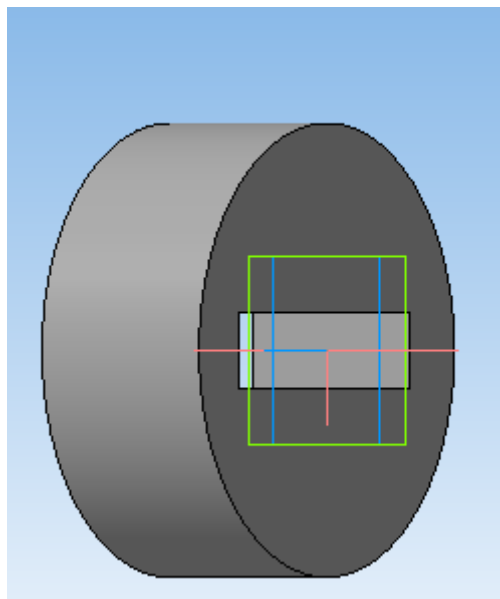


Рис. 68. Модель теплоизоляционной крышки на печь для выращивания кристаллов LNM.

В процессе экспериментов по подбору градиентов мы опирались на результаты численного моделирования (см. раздел 4.2). Поэтому высота подставки сразу была выбрана 130 мм. Таким образом, тигель располагали практически полностью во 2-ой зоне, и только верхняя часть оставалась в 3-ей зоне.

Измерение градиентов вели по следующей методике. Измерительную термопару крепили на шток механизма вертикального перемещения. К термопаре крепили электрический контакт, другой конец крепили к одному из концов прибора измерения электропроводности (аналогично методике из раздела 2.4). Термопару медленно опускали в разогретую печь, по скачку значений проводимости определяли положение зеркала расплава.

Динамика подбора температурного градиента приведена ниже.

По оси «высота тигля» 0-зеркало расплава, 88-дно тигля. По оси диаметр тигля 25-центральная ось, 50 и 0-края тигля.

Ниже приведены несколько вариантов температурного распределения, которые подбирались с учетом численного моделирования.

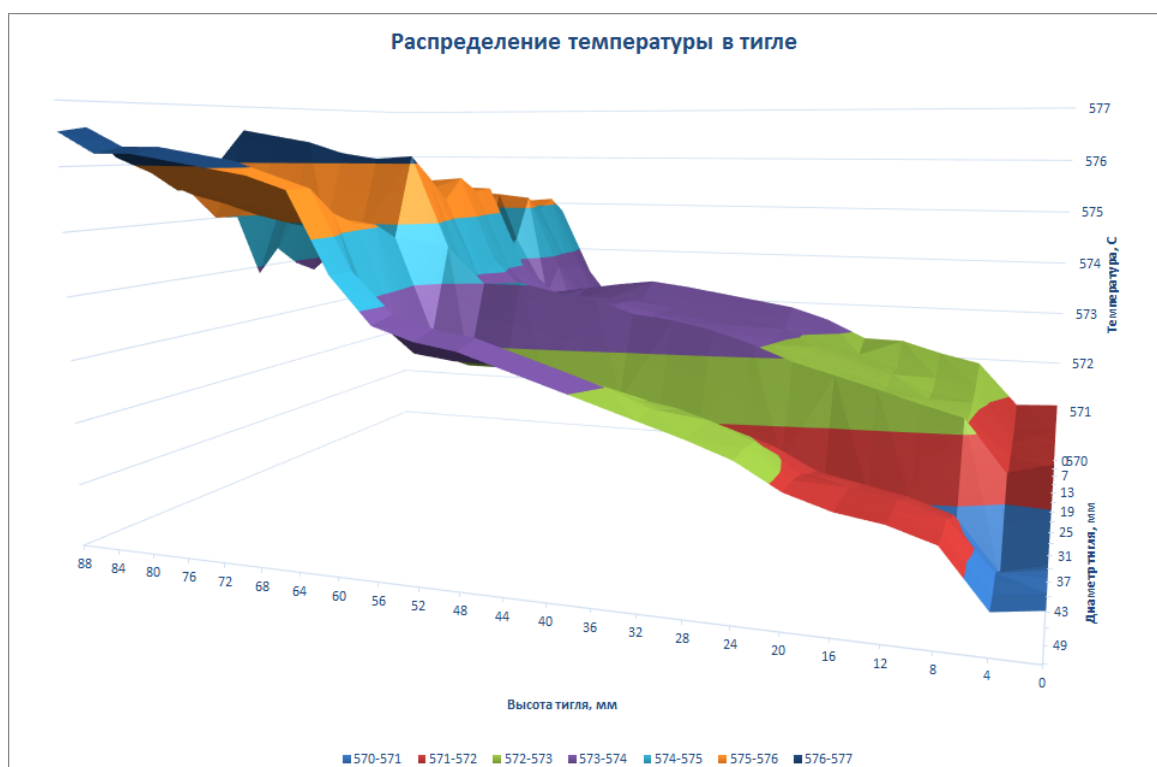


Рис. 69. Распределение температуры в режиме 580/580/580/580.

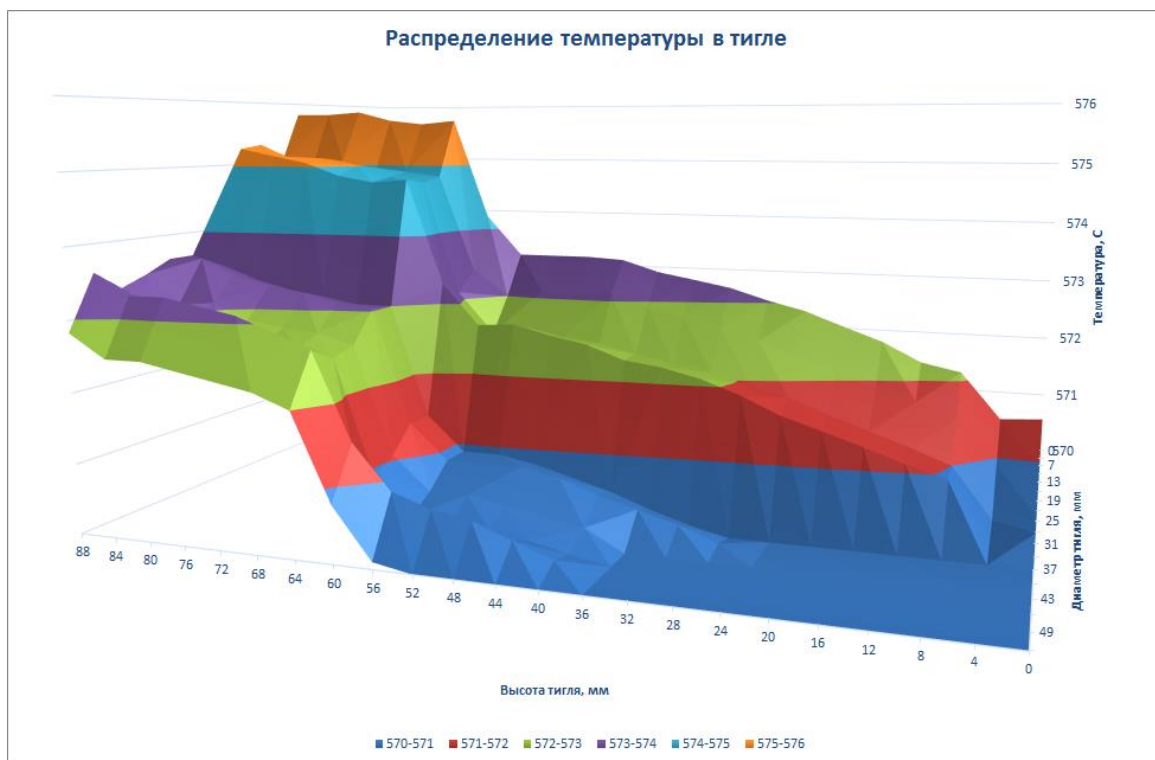


Рис. 70. Распределение температуры в режиме 580/580/600/630.

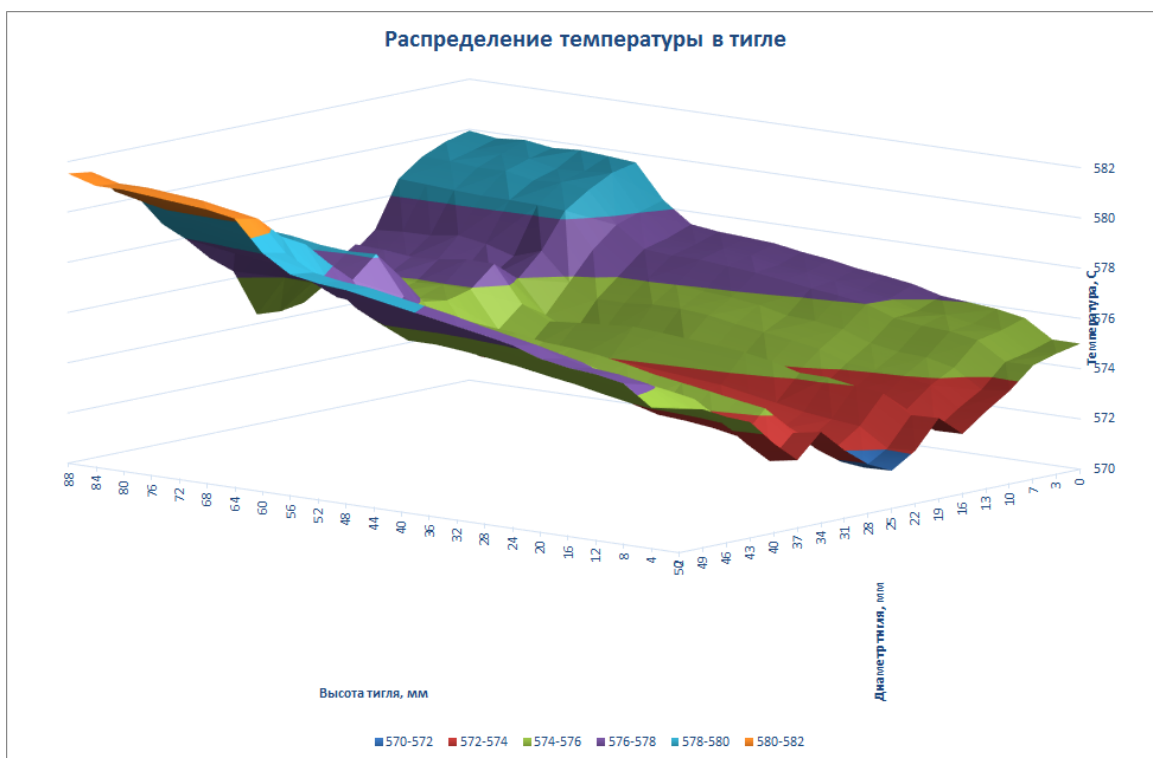


Рис. 71. Распределение температуры в режиме 580/600/650/580.

Таким образом, оптимальным температурным распределением, для выращивания кристалла методом Чохральского является режим, представленный на Рис. 71.

5.1.2 Выращивание кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Эксперименты по выращиванию монокристаллов LNM проводили из расплавов различных составов близких к стехиометрическому. Тигель имел цилиндрическую форму при диаметре 60 мм и высоте 100 мм. Высота расплава была 88 мм.

В первую очередь, стояла задача выращивания кристалла пригодного для изготовления затравочных кристаллов. Для этого мы пользовались известной методикой разрачивания кристаллов на платиновую проволоку.

Температурное распределение на зонах выбиралось в соответствии с полученным результатом в разделе 5.1.1. Для точного определения температуры равновесия, использовали измерительную термопару типа S, а также датчик электропроводности расплава, один контакт которого крепился к термопаре, другой к тиглю с расплавом.

В расплав, стехиометрического состава, погружали термопару. При касании расплава термопарой мы видели измеряли проводимость расплава (подробное описание средств измерения см. раздел 2.2) и температуру на поверхности расплава.

Мениск на термопаре подтягивали на 0.5 мм, а температуру на регуляторах постепенно снижали. Скачок (снижение) значений проводимости и скачок температуры на термопаре, свидетельствовали о начале процесса кристаллизации.

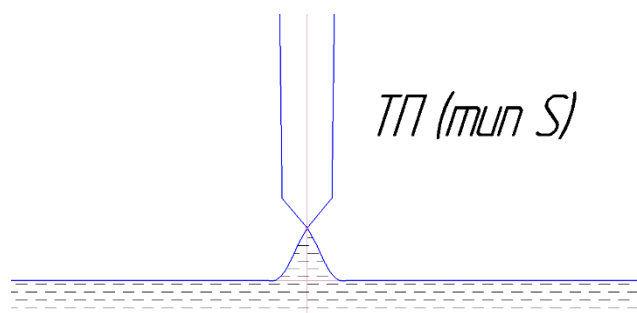


Рис. 72. Затравление на мениск.

Затем кристалл разрачивали со скоростью 1 град/час и вытягивали со скоростью 0,5 мм/час, процесс длился 18 часов, затем кристалл извлекали из расплава и охлаждали со скоростью 100 град/час до комнатной температуры и

извлекали из печи. Изменение скорости снижения температуры регулировали прибором «РПН-5», регулирование скорости вытягивания проводили прибором «БУШ-ПР», измерение температуры на термопаре проводили прибором «РПН-4», измерение проводимости проводили прибором «Кондуктометр» ИТМ г. Томск.



Рис. 73. Поликристалл LNM.

Из полученного поликристалла (Рис. 73) выбирали наиболее медленно растущую грань, и передавали на рентгеновский анализ. Было определено, что одна из наиболее медленно растущих граней соответствует плоскости (010). Полученная затравка, к большой удаче, была также довольно однородна, и была пригодная для выращивания кристалла.

Следующий рост проводили в схожих условиях, температурный градиент оставался неизменным. После того как кристалл вытянули на 5 мм с момента затравления, начинали снижение температуры со скоростью 0,5 град/час. Кристалл вращался со скоростью 10 об/мин. (Рис. 74). Регулирование вращения проводили прибором «БУШ-ВР» ИТМ.

Как видно на Рис. 74 первые 5 мм кристалл был прозрачный и не имел трещин, как только кристалл начали разращивать, сразу появились трещины.



Рис. 74. Кристалл LNM выращенный в направлении [010].

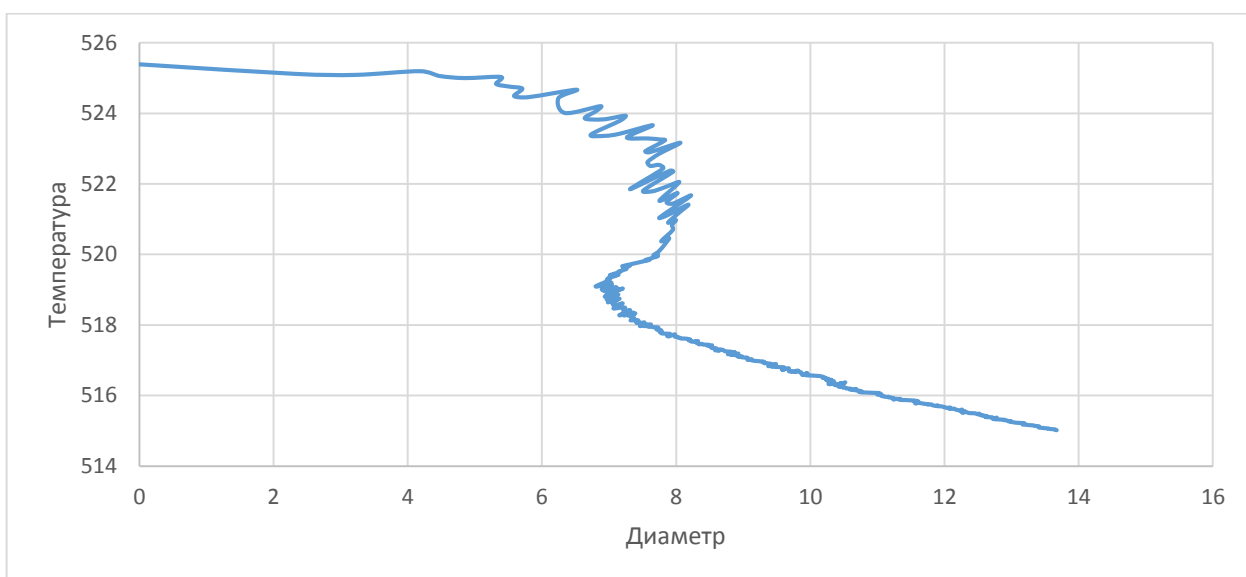


Рис. 75. График изменения диаметра с температурой.

Следующий рост решено было провести в «медленном» режиме. Со скоростью вытягивания 0,05 мм/час, снижением температуры 0,05 град/час и вращением 10 об/мин.

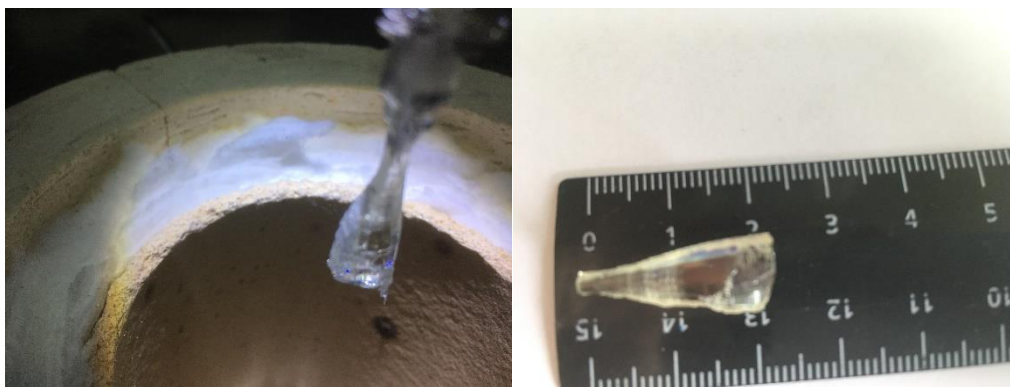


Рис. 76. Кристалл LNM выращенный в «медленных» условиях.

Затем был проведен ряд экспериментов с попыткой масштабировать кристалл,

наилучший результат представлен на Рис. 77 б, видно, что в данном направлении кристалл растет с дефектами и не пригоден для использования, поэтому, рост решено было продолжить по направлению [001]

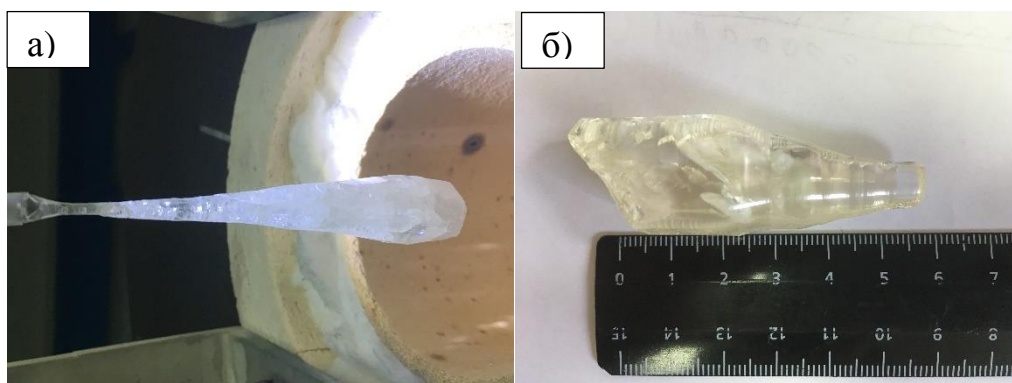


Рис. 77. Кристаллы LNM а) выращен в направлении [010] в «быстром» режиме б) в «медленном» режиме.

Для кристалла на Рис. 77 б представлена зависимость высоты от массы кристалла (Рис. 78):

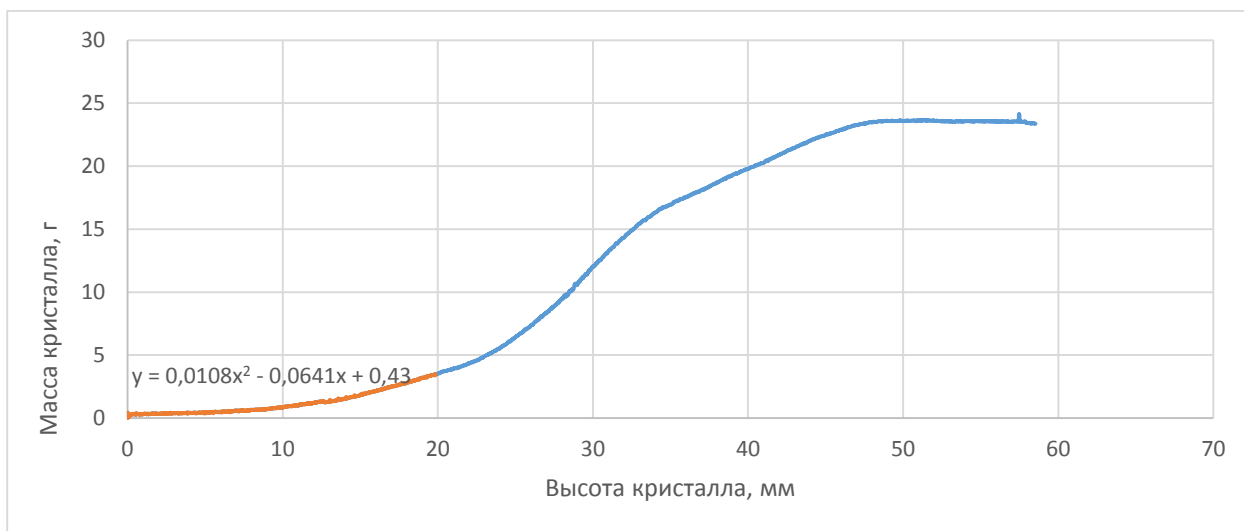


Рис. 78. Зависимость высоты от массы кристалла .

Далее провели ряд экспериментов по выращиванию кристаллов в направлении [001]. Режим роста практически не изменялся. Скорость снижения температуры изменялась от 0,4 до 1 град/час, скорость вытягивания составляла 1 мм/час.

На Рис. 79 б, представлен успешный эксперимент по выращиванию кристалла LNM. Через сутки на кристалле появились трещины (Рис. 79 в). Было

решено повторить эксперимент. На Рис. 79 г, представлен результат повторного эксперимента. Было определено, что причина трещин кроется в вогнутом фронте кристаллизации.

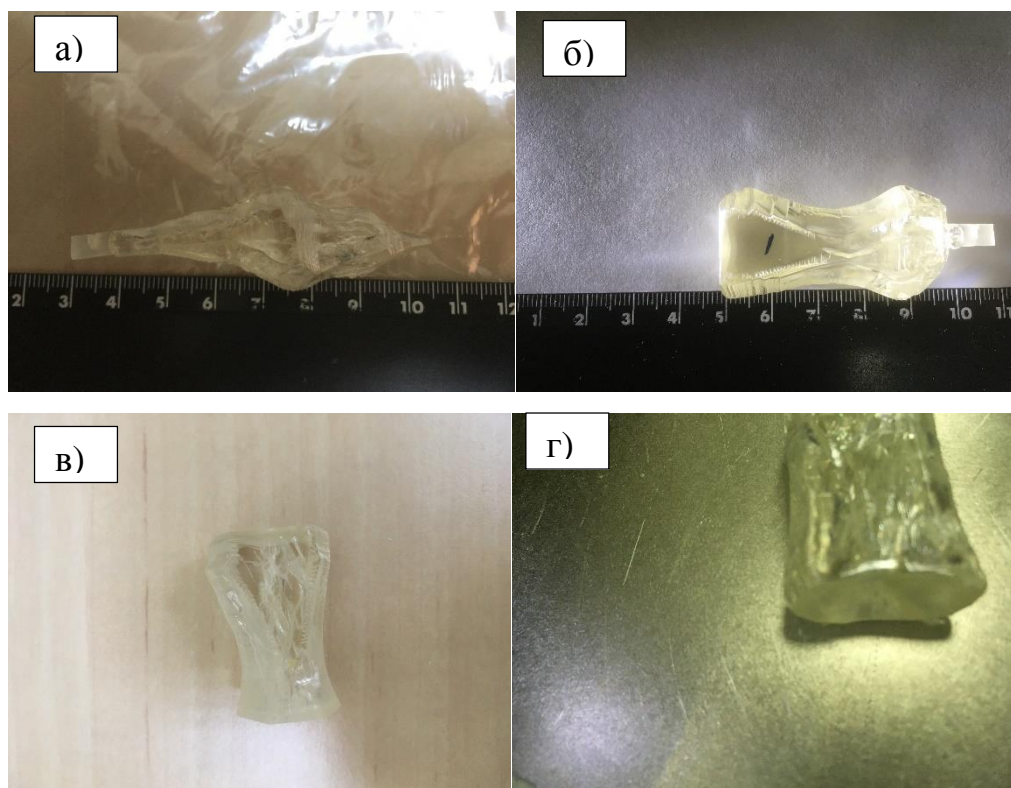


Рис. 79. Эксперименты по выращиванию кристаллов в направлении $[001]$.

Изменение градиентов в печи не привели к положительному результату. Изменив конфигурацию тигля, и подогнув его края, таким образом, что они закрывали полностью пространство между тиглем и трубой печи, удалось получить плоский фронт кристаллизации (Рис. 80). Что примечательно, градиент в тигле не изменился, судя по результатам численного моделирования, изменились конвекционные потоки воздуха в области штока и затравки (см. Рис. 66). Проверка формы фронта кристаллизации вели методом разращивания кристалла и резкого извлечения его из печи. Этим объясняется наличие трещин в кристалле (Рис. 80).

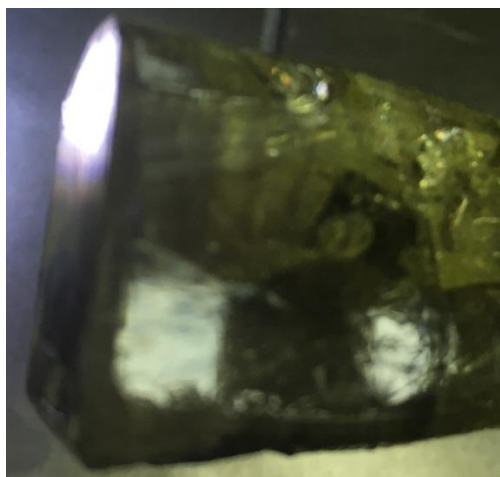


Рис. 80. Плоский фронт кристаллизации LNM.

Плоский фронт кристаллизации является одним из ключевых условий при выращивании качественных, бездефектных кристаллов. Поэтому следующие эксперименты вели в более «медленном» ростовом режиме: скорость вытягивания 0,5 мм/час, скорость снижения температуры от 0,05 до 0,3 град/час. Вращение кристалла меняли от 25 в начале до 10 об/мин в конце процесса. Это делали для поддержания плоской формы фронта кристаллизации в процессе выращивания кристалла.



Рис. 81. Кристалл LNM выращенный в направлении $[001]$ с плоским фронтом кристаллизации в эксперименте №1 а) после извлечения из печи б) после распиловки.

Как можно наблюдать на Рис. 81а, кристалл LNM имеет включения и трещины в нижней части були. Кристалл с двух сторон огранен плоскостью $[010]$. Поскольку было неизвестно влияние пьезоэффекта на растрескивание кристалла,

при распиловке струнной пилой, кристалл промывали 12% раствором NaCl, для съема накопленного заряда. Использование дисковых пил приводит к полному растрескиванию кристаллов. Было выдвинуто предположение, что наличие включений и трещин может быть связано с недостатком лития в кристаллической решетке. Поэтому были приготовлены расплавы с различным избытком $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (3 мол.%, 1 мол.%), а также расплав с избытком по оксиду лития (

№ exper.	n% Li ₂ O:Na ₂ O:MoO ₃	m% Li ₂ O:Na ₂ O:MoO ₃	Li ₂ O:Na ₂ O:MoO ₃ мол. Соотн.	Li ₂ O:Na ₂ O:MoO ₃ масс. Соотн.
1(стех)	4,16/20,83/75	1,01/10,57/88,4	1:5:18	1:10,37:86,72
2(80мол.% Na ₂ O×3MoO ₃)	5/20/75	1,22/10,17/88,6	1:4:15	1:8,3:72,27
3 (30 мол.% Li ₂ O)	5,85/20,47/73,67	1,45/10,53/88,02	1:3.5:12.6	1:7,26:60,69
4(82мол.% Na ₂ O×3MoO ₃)	4,5/20,5/75	1,1/10,4/88,5	1:4,55:16,66	1:9,44:80,29
5(+0,5 мол.% MoO ₃)	5,25/19,25/75,5	1,28/9,76/88,95	1:3,66:14,38	1:7,60:69,3

).

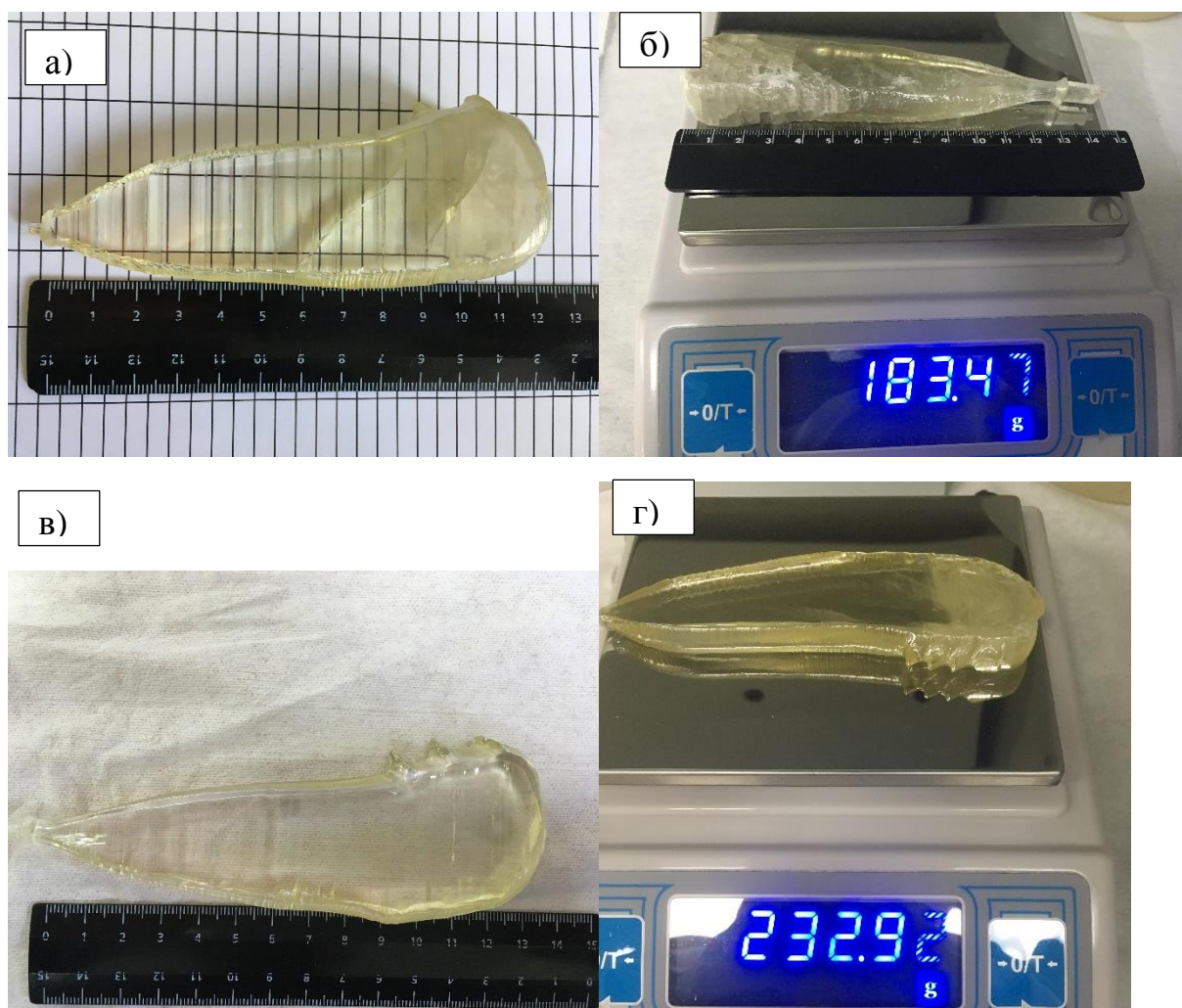


Рис. 82. Кристаллы LNM выращенные а) из избытка $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (3 мол.%); б) из избытка Li_2O ; в) из избытка $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (1 мол.%); г) из избытка MoO_3 (0,5 мол.%).

Результаты экспериментов демонстрируют, что кристалл, выращенный из состава с избытком $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ в количестве 3 мол.%. (Рис. 82а) имеет включения и трещины в нижней части кристалла. Анализ РФА не показал наличие посторонних фаз, кроме LNM. Возможно концентрация включений в нижней части находится в нижней области обнаружения РФА.

Кристалл, выращенный из состава с избытком Li_2O (см.

№ exper.	n% Li ₂ O:Na ₂ O:MoO ₃	m% Li ₂ O:Na ₂ O:MoO ₃	Li ₂ O:Na ₂ O:MoO ₃ мол. Соотн.	Li ₂ O:Na ₂ O:MoO ₃ масс. Соотн.
1(stech)	4,16/20,83/75	1,01/10,57/88,4	1:5:18	1:10,37:86,72
2(80мол.% Na ₂ O×3MoO ₃)	5/20/75	1,22/10,17/88,6	1:4:15	1:8,3:72,27
3 (30 мол.% Li ₂ O)	5,85/20,47/73,67	1,45/10,53/88,02	1:3.5:12.6	1:7,26:60,69
4(82мол.% Na ₂ O×3MoO ₃)	4,5/20,5/75	1,1/10,4/88,5	1:4,55:16,66	1:9,44:80,29
5(+0,5 мол.% MoO ₃)	5,25/19,25/75,5	1,28/9,76/88,95	1:3,66:14,38	1:7,60:69,3

) имеет ярко выраженную синеватую окраску, характерную для избытка ионов Mo^{+5} . Скорее всего данный эффект связан с недостатком кислорода в оксиде молибдена в расплаве (Рис. 83):

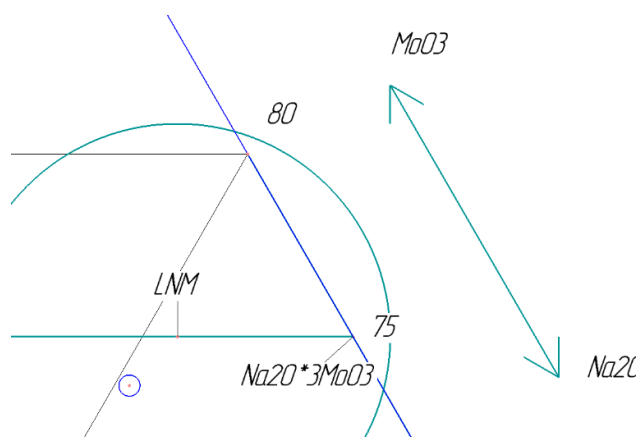


Рис. 83. Кружком выделена область из которой велось выращивание кристалла LNM из избытка оксида лития.

Кристалл, выращенный из состава с избытком $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ в количестве 1 мол.%. (Рис. 82в), не имел включений и трещин и являлся оптимальным для дальнейшего выращивания кристаллов LNM. В кристалле имеется небольшая трещина в призатравочной области кристалла. «Рога» на боковой части всех

кристаллов связаны с кривизной штока и не точной ориентировкой затравки при распиловке.

Кристалл выращенный из состава с избытком оксида молибдена 0,5 мол.%. также имел включения и трещины в нижней части кристалла, которые распространялись в объем кристалла.

Таблица 24 – Соотношение $\text{Li}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{MoO}_3$ в разных экспериментах.

№ exper.	n% $\text{Li}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{MoO}_3$	m% $\text{Li}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{MoO}_3$	$\text{Li}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{MoO}_3$ мол. Соотн.	$\text{Li}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{MoO}_3$ масс. Соотн.
1(стех)	4,16/20,83/75	1,01/10,57/88,4	1:5:18	1:10,37:86,72
2(80мол.%. $\text{Na}_2\text{O}\times 3\text{MoO}_3$)	5/20/75	1,22/10,17/88,6	1:4:15	1:8,3:72,27
3 (30 мол.%. Li_2O)	5,85/20,47/73,67	1,45/10,53/88,02	1:3.5:12.6	1:7,26:60,69
4(82мол.%. $\text{Na}_2\text{O}\times 3\text{MoO}_3$)	4,5/20,5/75	1,1/10,4/88,5	1:4,55:16,66	1:9,44:80,29
5(+0,5 мол.%. MoO_3)	5,25/19,25/75,5	1,28/9,76/88,95	1:3,66:14,38	1:7,60:69,3

Таким образом, в ходе ростовых экспериментов, были определены оптимальные условия для выращивания кристаллов LNM. Апробирована методика выращивания больших монокристаллов, массой более 230 грамм.

5.2 Исследование качества кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Исследования структурного качества полученного монокристалла проводили методами проекционной и секционной рентгеновской топографии, объемной интерферометрии, динамической голографии, методом PCI, оптической микроскопией.

5.2.1 Исследование структурного совершенства кристаллов на синхротронном источнике излучения ⁶

Измерения проводили на белом пучке синхротронного излучения в Курчатовском институте. На Рис. 84 приведена картина, построенная по точкам с максимально интенсивностью отражения СИ.

⁶ Исследование структурного совершенства кристаллов проводилось на синхротронном источнике излучения Курчатовского института научным сотрудником Калояном А.А. и главным научным сотрудником Подурцом К.М.

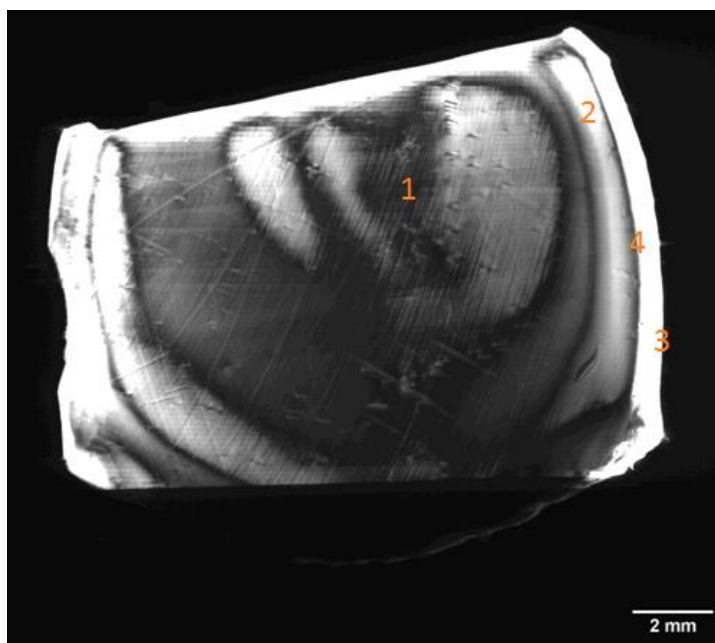


Рис. 84. Проекционная топография. 1 - Объём – кристалл с невысокой плотностью дефектов. 2 - 2-й слой искажений – высокий уровень напряжений. 3 - Поверхность – мозаичный кристалл 4- Промежуток – область релаксации напряжений.

Полученная картина весьма схожа с картиной, полученной методом динамической голографии. Судя по всему, в данных областях мы имеем дело с высокими внутренними напряжениями.

На Рис. 85 показан участок изображения, на котором видны выходы дислокаций и малоугловые границ.

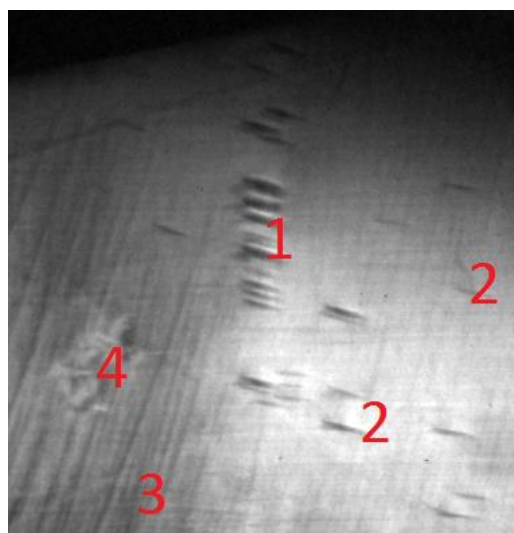


Рис. 85. Область кристалла с набором дефектов. 1 – Малоугловые границы. 2 – Дислокации 3- Царапины 4- Включение/дефект поверхности.

Также мы провели секционную топография

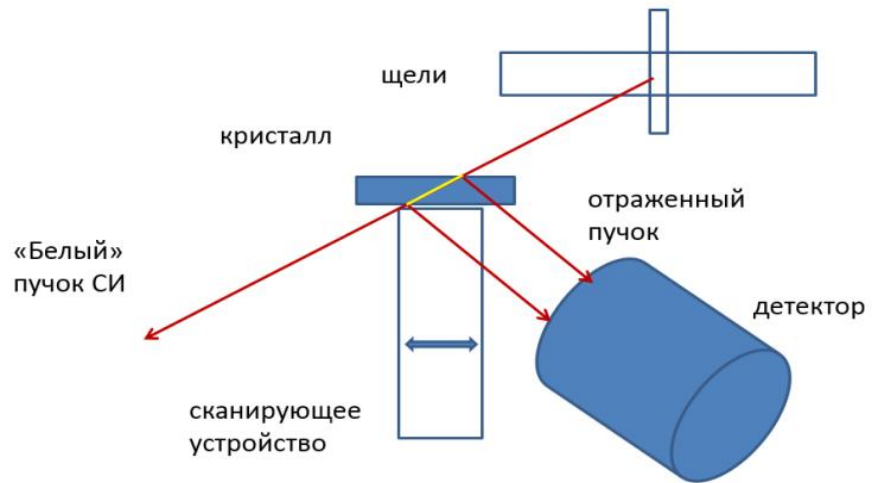


Рис. 86. Схема секционной топографии.



Рис. 87. Область сканирования.

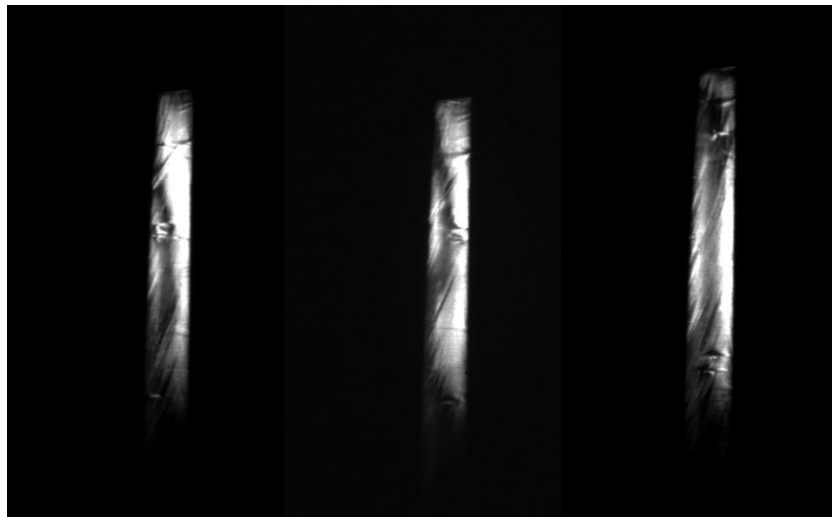


Рис. 88. Изменение темной полосы в ходе измерения, показывает изменение фронта кристаллизации по плоскости кристалла.

На Рис. 88 можно наблюдать смещение темной полосы, и её искривление в

пространстве. Искривление свидетельствует о нестабильности фронта кристаллизации по сечению кристалла. Нестабильность фронта кристаллизации приводит к появлению напряжений в кристаллической решетке, и соответственно пагубно влияет на оптические и механические свойства кристаллов.

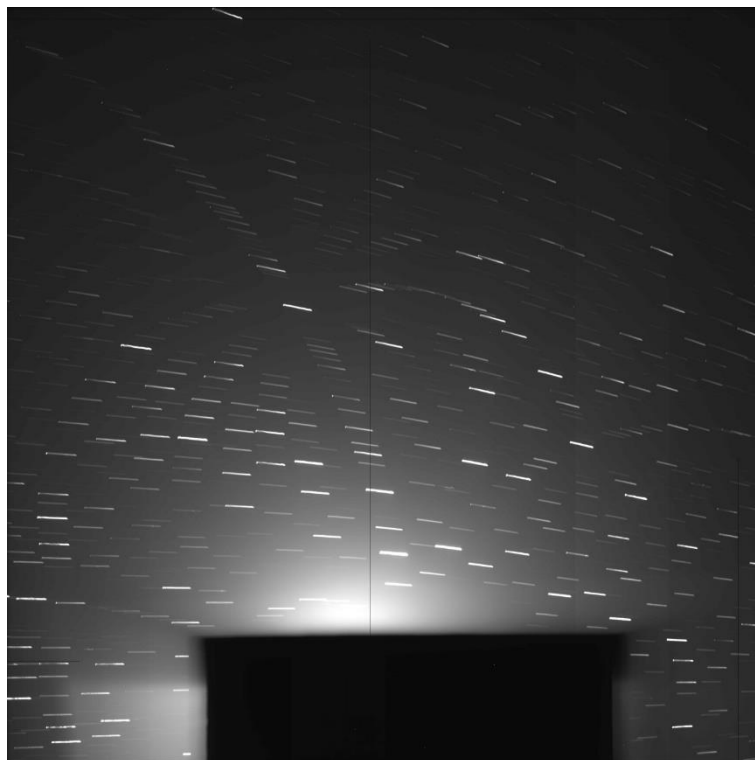


Рис. 89. Лауэграмма кристалла LNM.

Судя по характерному положению точек на лауэграмме, можно говорить об отсутствии двойникования выращенного кристалла.

Для исследования вырезали образец из выращенного ранее кристалла. Он представлял собой тонкую пластинку диаметром 20 мм толщиной 2 мм. Фотография показана на Рис. 90



Рис. 90. Образец полированной пластины LNM взятой для исследования структурного совершенства.

Кривые качания в разных точках кристалла представлены на Рис. 91 судя по их величине можно судить о высокой степени кристаллического совершенства кристалла LNM. Величина FWHM для кривых качания составила $\sim 30''$, что соотносится с данными полученными в [31].

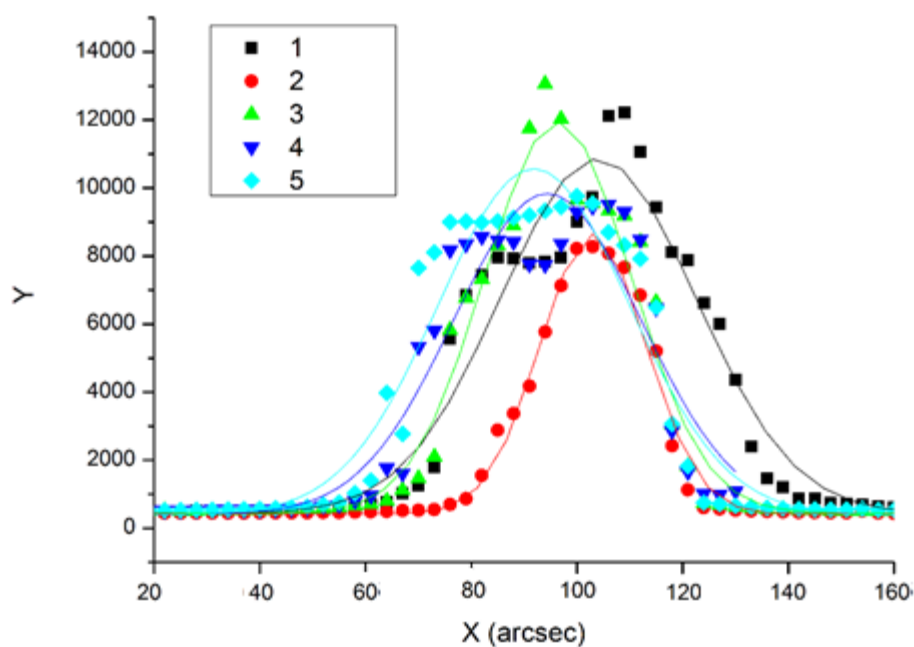


Рис. 91. Кривые качания образца кристалла LNM.

5.2.2 Исследование оптического совершенства кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ ⁷

Для исследования оптического совершенства кристалла вырезали и отполировали кристалл размером $8 \times 9 \times 14$ мм:

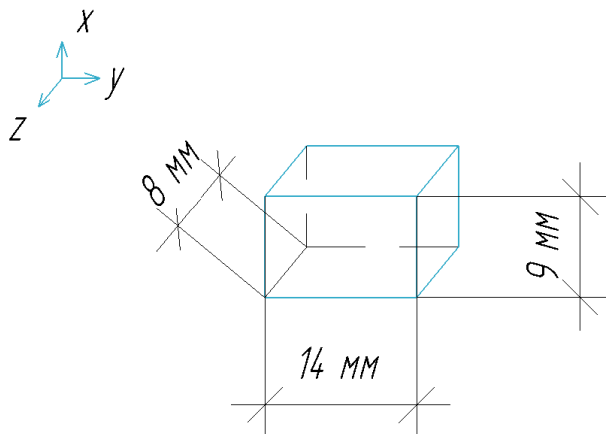


Рис. 92. образец LNM с обозначенными номинальными размерами и осями.

Проверка кристаллографической ориентации каждой грани кристалла осуществили на дифрактометре Дифрей 401М (Таблица 25)

Таблица 25 Определение ориентации граней кристалла LNM.

Размеры стороны, мм	14x9	14x8	9x8
Расположение образца в держателе (фотография образца)			
Номер PDF/CIF	CIF-2236683		
Значение индексов плоскости (hkl)	(4 0 0)	(0 0 4)	(0 20 0)
Табличное значение 2θ (для Cr-K α), °	79,14	29,62	76,12
Значение угла разориентации, °	<1	<1	<1

⁷ Исследование оптического совершенства проводилось в лаборатории метрологии оптических материалов ООО «Кристаллы Сибири»

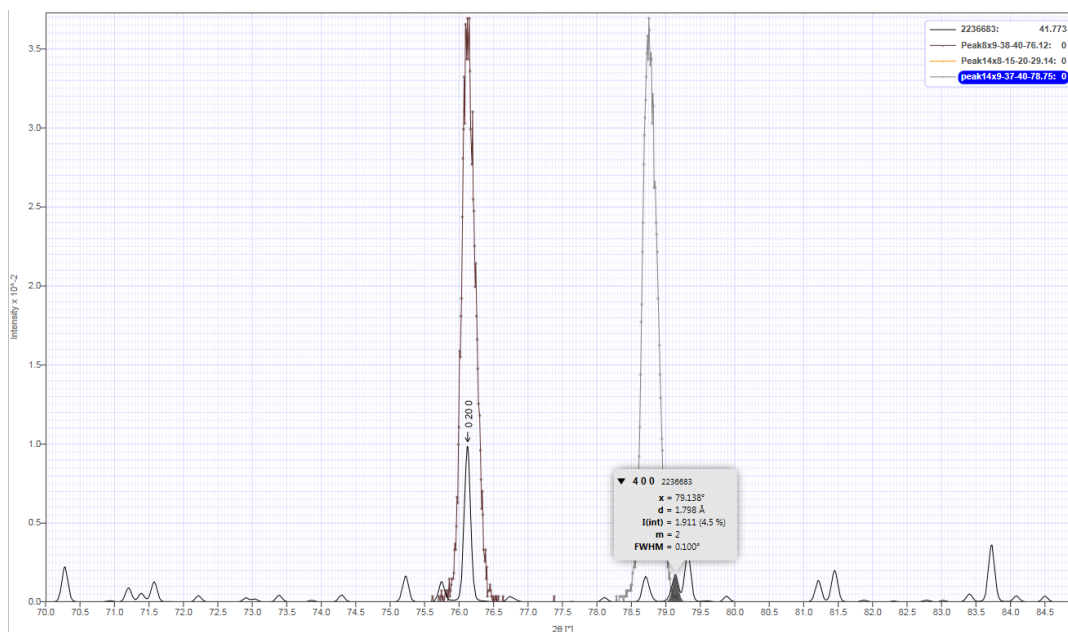
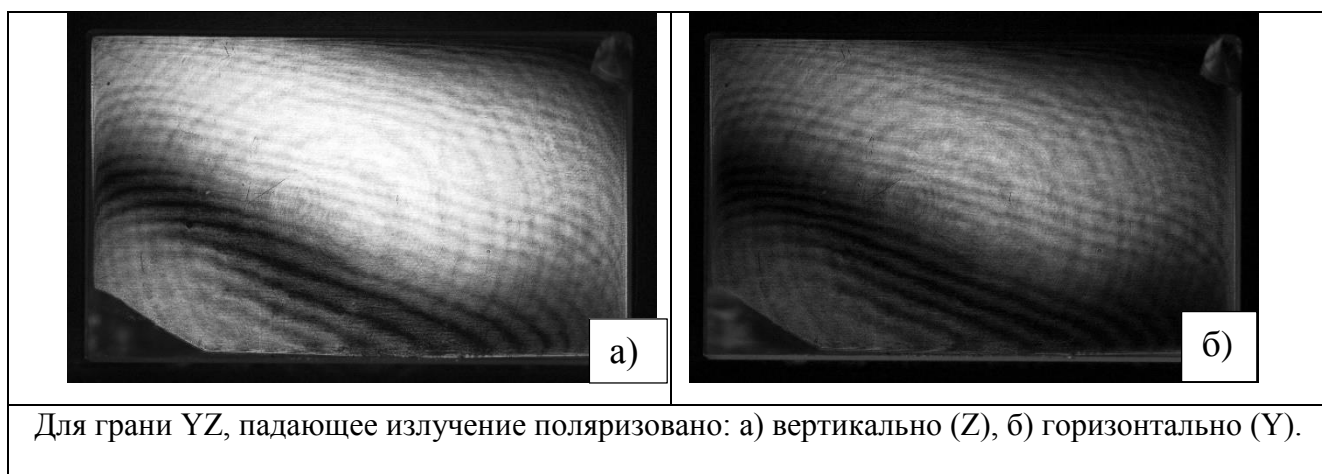


Рис. 93. Отдельные участки порошковой дифрактограммы CIF-2236683 LNM и рефлексy линий от физических плоскостей, обнаруженных при сканировании по углам θ (источник) образца LNM .

При исследовании кристалла в скрещенных поляризаторах мы наблюдали неравномерность засветки кристалла LNM в виде темных полос со стороны всех трех граней кристалла. Это по большей мере связано с микрорельефом профилей поверхностей, а также может говорить о присутствии внутренних напряжений. Отсутствие «блочности» в структуре было подтверждено рентгеноструктурным исследованием. Наблюдаемые концентрические круги на изображениях вызваны дифракцией оптического излучения, возникающей на расширителе пучка, и возникают до прохождения света через образец (Рис. 94).



Для грани YZ, падающее излучение поляризовано: а) вертикально (Z), б) горизонтально (Y).

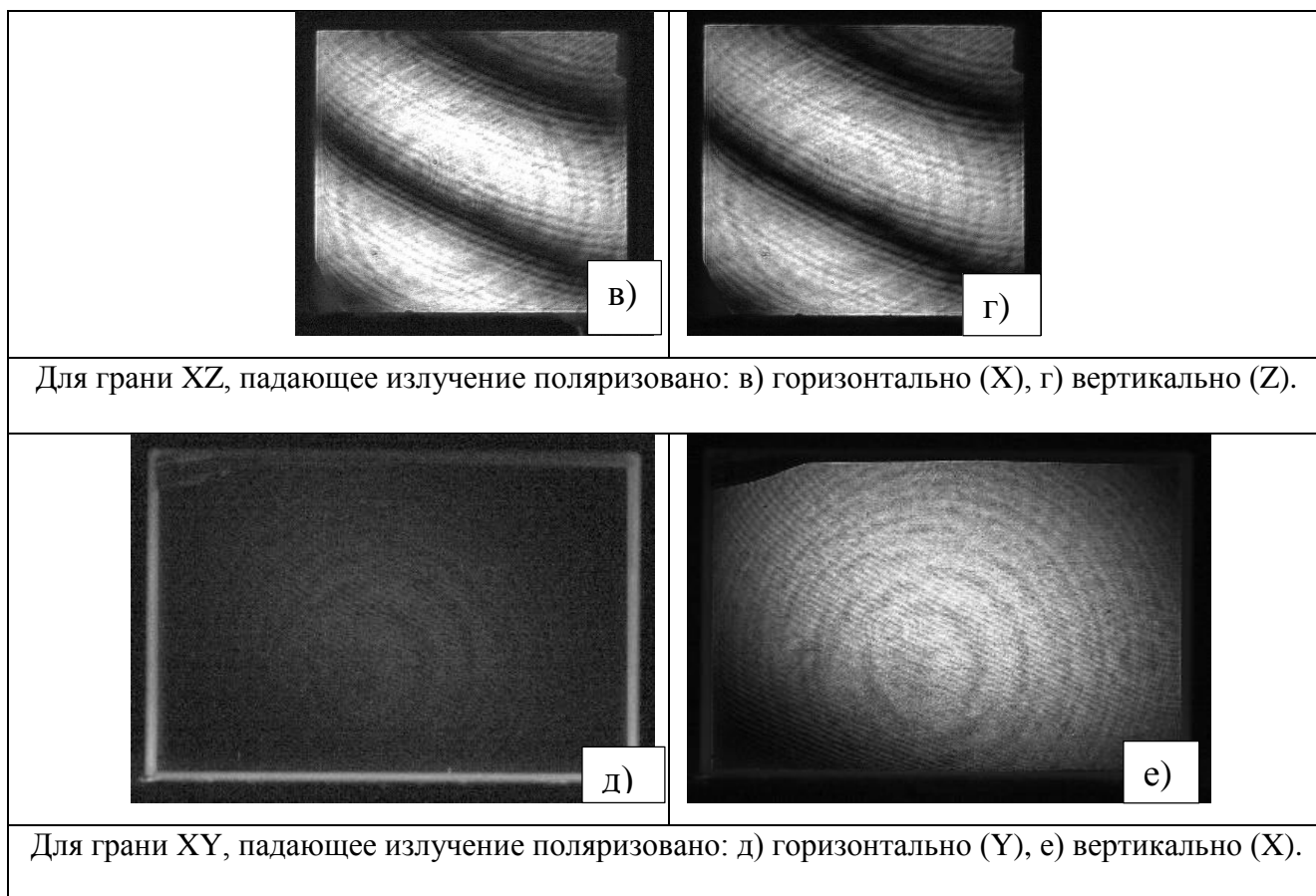


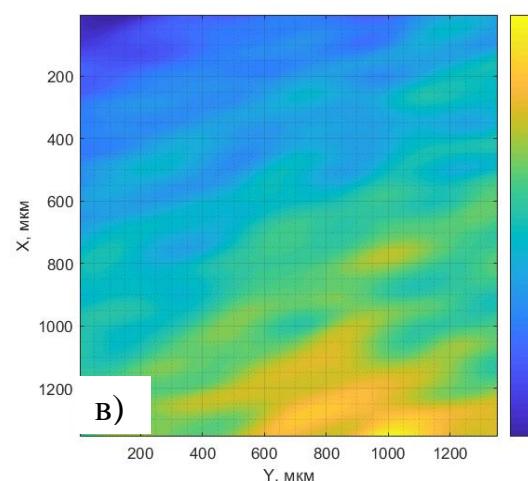
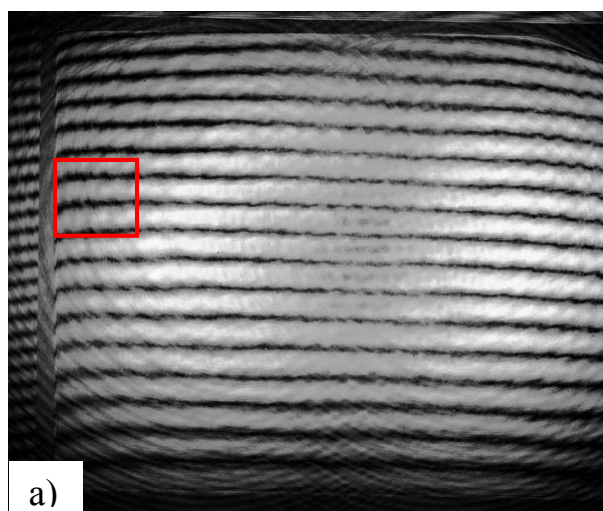
Рис. 94. Изображения кристалла LNM в скрещенных поляризаторах.

При наблюдении через анализатор со стороны грани XY (при распространении света по длинной стороне образца) наблюдается вращение плоскости поляризации проходящего оптического излучения, не превышающее 15° при распространении излучения вдоль оси Y. Вращение плоскости поляризации также наблюдается при распространении света вдоль оси Z (грань XY).

Для определения внутренних механических напряжений, объемных дефектов использовали стенд интерферометрии с He-Ne лазером (633нм). Глобальные неоднородности профилей торцов кристалла LNM приводят к максимальному относительному изменению величины оптического хода лучей на величину порядка $0,5\lambda$ в центральной части, и до 7λ на краях. Шероховатость же обеих поверхностей вносит искажения не более $0,1\lambda$. Пространственная локализация наблюдаемых глобальных искажений прошедшего волнового фронта соответствует положению неоднородностей рабочих поверхностей кристалла. Анализ наиболее существенных локальных неоднородностей волнового фронта

прошедшего излучения выделенной области 1300x1300 мкм дает величины порядка $0,1\lambda$ для LNM, длина которого вдоль направления Z составляет 8 мм. Наблюдаемая картина соответствует $\Delta n \sim 10^{-5}$ (рассчитанному на длину образца вдоль выбранного направления). Наблюдаемые концентрические круги на изображениях вызваны дифракцией оптического излучения, возникающей на расширителе пучка. Они вызывают искажения интерференционных полос вне центральной области изображения.

Также макродефекты объема и поверхности образца снимались оптическим микроскопом Olympus VX53M. После проведения процедуры очистки, обнаружено, что рабочие поверхности кристаллов имеют мелкие царапины и выколки Рис. 96 а. При наблюдении кристаллов в проходящем свете обнаружено два типа дефектов: протяженные области локального изменения показателя преломления (Рис. 96 б (обл.1)), а также объемные дефекты в виде «крестов» с линейными размерами от 20 до 150 мкм (Рис. 96 б (обл. 2)).



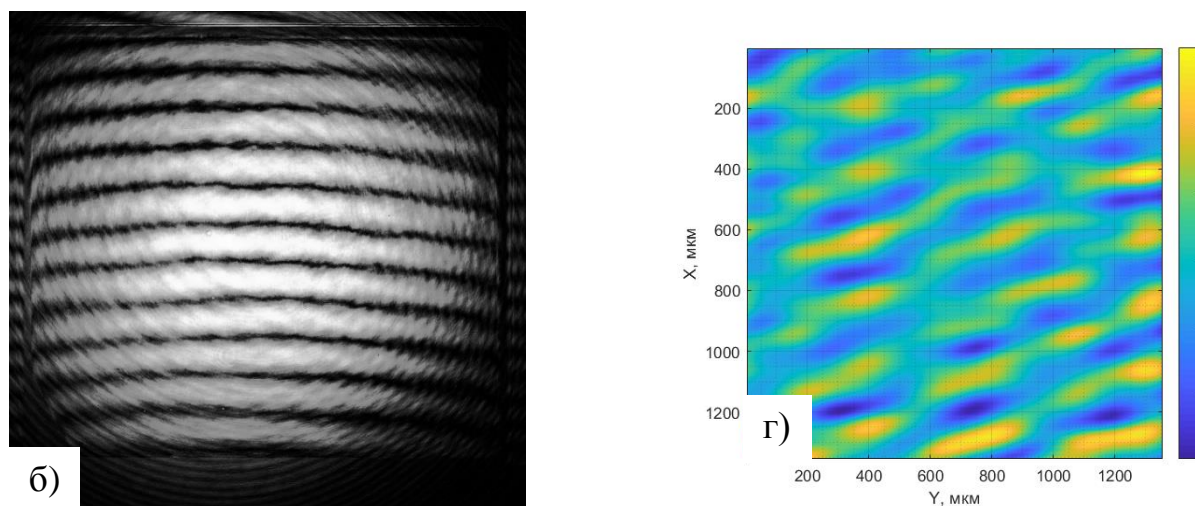


Рис. 95. Интерферограммы кристалла LNM, полученные на интерферометре Маха-Цандера: а) со стороны грани XY локальный анализ искажений волнового фронта области , б) со стороны грани XZ (в) без фильтрации низких частот, г) с фильтрацией.

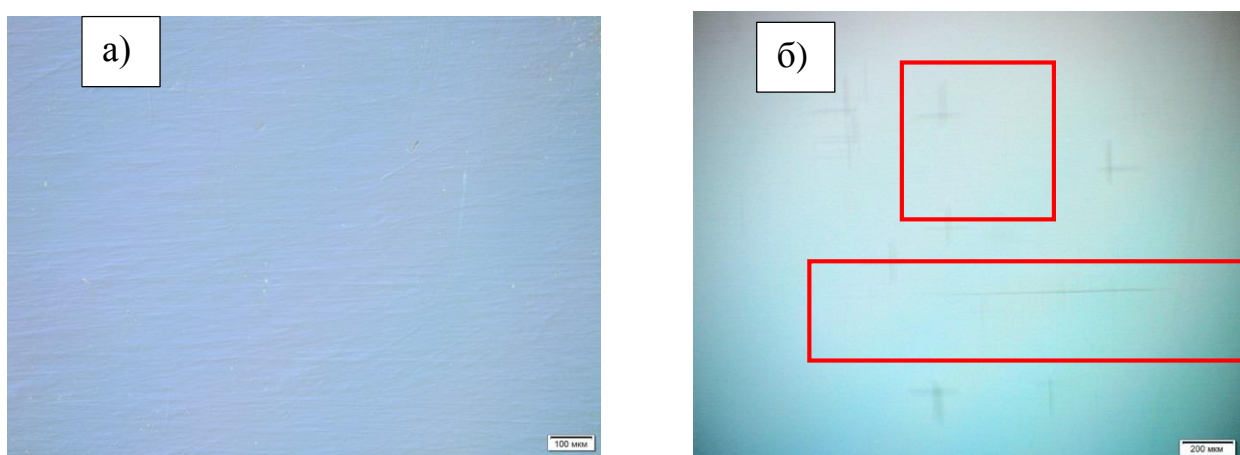


Рис. 96. Изображения кристалла LNM 51218, полученные при наблюдении со стороны грани XY: а) в отраженном свете, б) в проходящем свете.

Измерение поглощения в объеме на длине волны 1,07 мкм проводили для образца LNM на однолучевом интерферометре PCI вдоль оси X длиной 9 мм. Показатель преломления образца был принят за 1,801 [31]. В качестве калибровочного образца использовался нейтральный фильтр Schott NG12 со специфицированным поглощением на длине волны 1,06 мкм 116%/см; мощность излучения лазера накачки составляла 2.08 Вт.

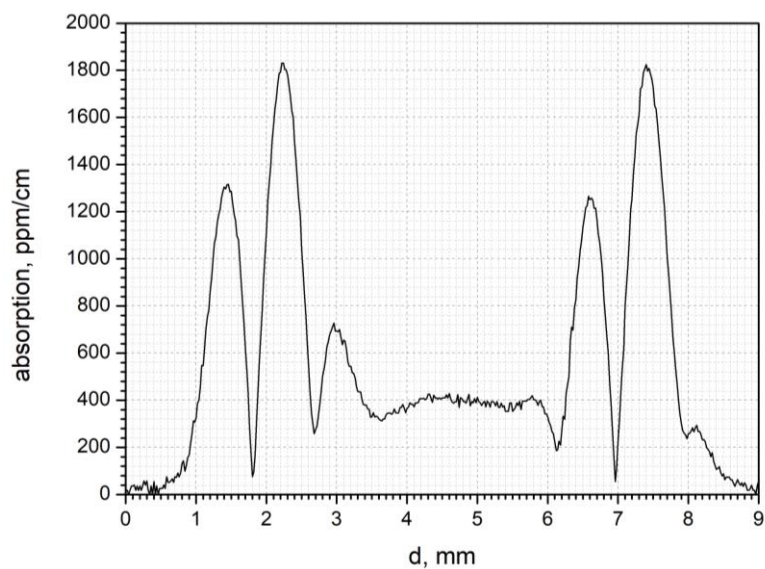


Рис. 97. График поглощения в образце кристалла LNM.

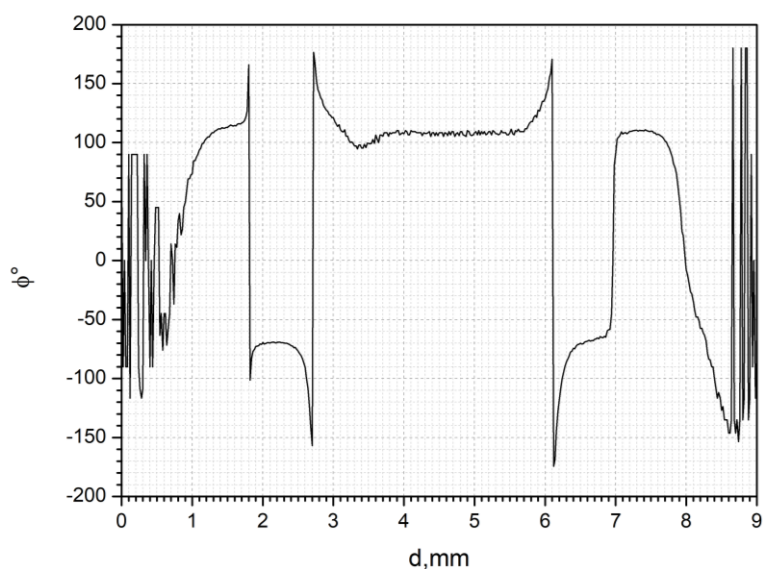


Рис. 98. График фазы кристалла LNM.

Итоговое поглощение в объеме образца кристалла LNM составило 0,042 %/см (~400 ppm), а фаза $\varphi=105^{\circ}$.

Исследование качества первого из выращенных кристаллов проводили на стенде динамической голографии.

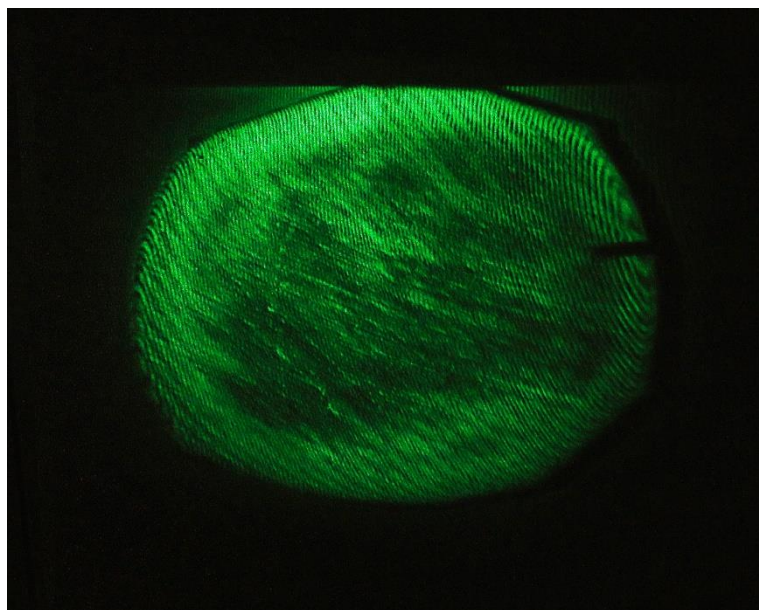


Рис. 99. Измерения 1 кристалла d20мм Н7мм.

Темный прямоугольник в правой части является тенью от крепления кристалла. Интерференционная картина указывает на достаточно высокое кристаллическое совершенство монокристалла. Темные облака скорее всего свидетельствуют о наличии напряжений кристаллической решетки.

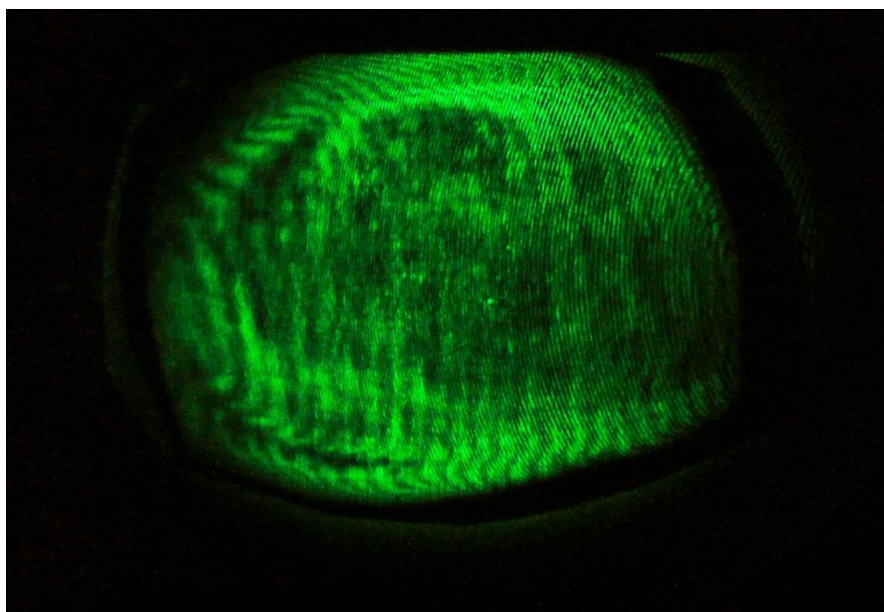


Рис. 100. Измерения 2 кристалла d20мм Н3мм.

По краям кристалла наблюдался темный ореол. Его природа не совсем понятна, возможно она связана с тем, что фронт кристаллизации был очень неровным, и по краям кристалла возникло скопление напряжений. Также в центре наблюдались темные облака, связанные с напряжениями кристаллической

решетки. На данном образце в дальнейшем была проведена топография на белом пучке синхротронного излучения. Где наблюдалась схожая картина.

Подобный ореол также наблюдается для кристалла $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в работе [115].

В дальнейших, выращенных кристаллах подобного ореола не наблюдалось.

5.3 Исследование порога лазерного разрушения кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

На Рис. 101 приведен график зависимости вероятности лазерного разрушения образца от подаваемой мощности в одиночном импульсе.

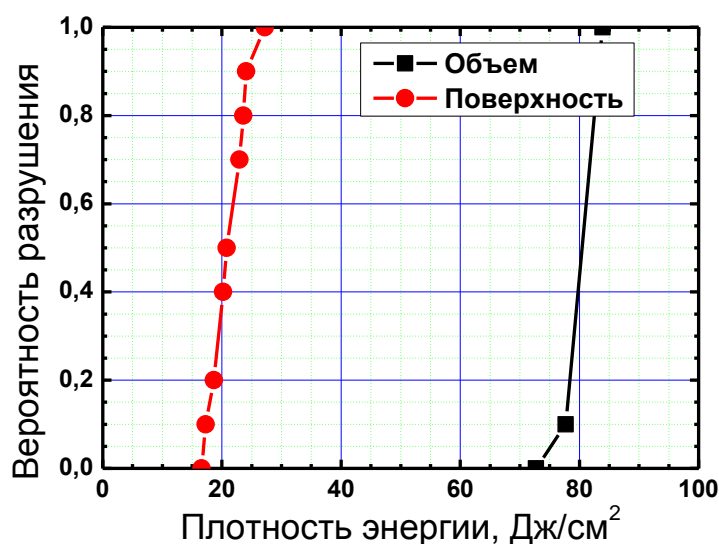


Рис. 101. Зависимость поверхностной и объёмной вероятностей разрушения образца от плотности энергии излучения.

Таблица 26 Значения порогов лазерного разрушения кристалла LNM.

Область разрушения	Количество исследованных точек	$P_{50\%}$, Дж/см ²	P_{begin} , Дж/см ²	$P_{50\%}$, ГВт/см ²
Поверхность	10	21	17	4,2
Объём	10	80	73	16

Таким образом, для кристалла молибдата лития-натрия измерили поверхностные и объёмные пороги лазерного разрушения по уровню вероятности разрушения 50% ($P_{50\%}$) и по максимальной неразрушающей плотности энергии (P_{begin}) (Таблица 26). Пороги разрушения поверхности оказались в 4 раза ниже по

сравнению с порогами в объёме. Вероятно, это связано с возникновением дополнительных дефектов при обработке поверхности.

Для сравнения акустооптических кристаллов, этим же методом был исследован коммерческий образец кристалла TeO_2 . Предоставленные кристаллы парателлурита дали очень высокий результат, и могут выдерживать плотность мощности более 6 Дж/см^2 , поскольку монокристаллы парателлурита от других источников выдерживают при таких же условиях эксперимента плотность мощности не более $2,3 \text{ Дж/см}^2$ и уже не слишком далеки к параметрам наиболее стойких акустооптических кристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (KGW), которые выдерживают плотность мощности 12 Дж/см^2 .

Столь высокие показатели порога лазерного разрушения в кристалле LNM, связаны с использованием очищенного оксида молибдена, массовая доля которого в кристалле наиболее большая.

5.4 Исследование состава кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Для исследования изменения состава кристалла, по мере его вытягивания из расплава, от выращенного кристалла по вертикали роста была вырезана пластина толщиной 1 мм из кристалла, выращенного из конгруэнтного состава. Затем распределение ионов молибдена и лития измерили методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС)



Рис. 102. Пластина LNM для исследования стехиометрии кристалла.

Области анализа были расположены не на одной прямой и не совсем

равноудалены. Так как качество поверхности пригодно для исследования не по всей длине образца были выбраны наиболее подходящие точки (отмечены кружками). Для оценки распределения по ширине были выбраны дополнительные области для анализа (отмечены квадратами).

Согласно результатам анализа (Таблица 27), распределение лития относительно ионов молибдена по длине образца неравномерно в первой и второй трети. Так как точка 2 на одной стороне дает значение 2,35 (в соотношении ${}^6\text{Li} / {}^{98}\text{Mo}$), а при небольшом отступе по ширине 1,60. Аналогично для точки 5 2,00-1,8. Далее в последней трети состав по литию в целом равномерный. Это видно по сопоставлению данных ионного состава в случайно выбранных областях 6-10 на Рис. 102 и 4-5. А также по характеру распространения трещин в образце. Трещины могут являться результатом стрессовых искажений в кристаллической решетки монокристалла, вызванных наличием участков, обедненных литием.

Таблица 27 Результаты исследования распределения Li^+ по длине образца.

Номер области анализа	Отношение интегральных значений (${}^6\text{Li} / {}^{98}\text{Mo}$) \times	Отношение интегральных значений (${}^6\text{Li} / {}^{98}\text{Mo}$) \times дополнительные точки (квадраты)	Примечание
1	1,79		xx
2	2,35	1,60	xx
3	2,18	1,75	xx
4	1,99		xx
5	2,00	1,80	xx
6	2,09		
7	2,08	2,04	xxx
8	2,07		xxx
9	1,98	2,01	xxx
10	2,06		xxx

\times - не является прямой пропорцией содержания компонента

$\times\times$ - сильная неравномерность в распределении ионов Li

$\times\times\times$ - области равномерного распределения ионов Li

Поскольку относительная погрешность прибора в режиме высокого массового разрешения составляет $m/\Delta m = 10^4$, то для случая исследования распределения ионов лития по отношению к ионам молибдена относительная погрешность измерений будет составлять 0,061.

5.5 Исследование акустических свойств кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Для исследования выбрали образец кристалла размером 4,6x11,5x8,7 мм вдоль кристаллографических осей a , b и c соответственно. Кристалл имеет орторомбическую сингонию и его диэлектрические оси не параллельны кристаллографическим (см. раздел 1.3). Образец вырезан по кристаллографическим осям, что также было подтверждено и полученными коноскопическими картинками:

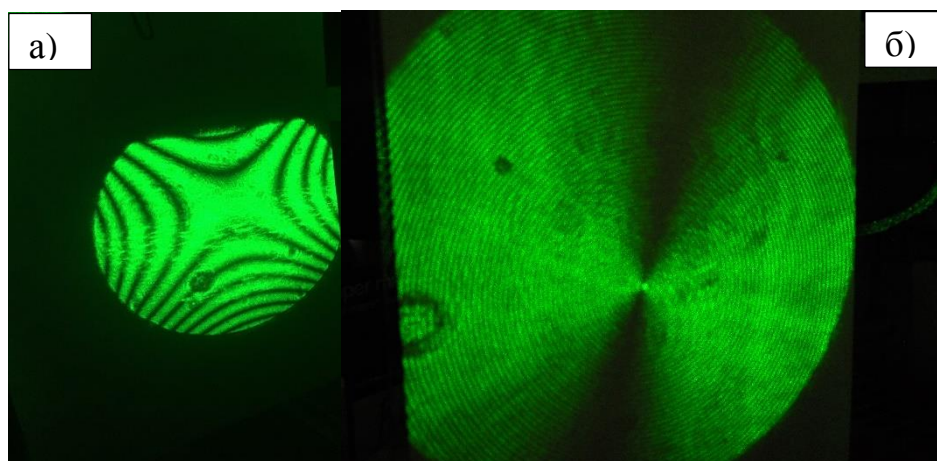


Рис. 103. Коноскопия образца кристалла LNM вдоль а) одной из кристаллографических осей кристалла б) оптической оси кристалла.

Измерены скорости продольных акустических волн акустооптическим способом: $V_a=4100\pm 10$ м/с, $V_b=5235\pm 10$ м/с, $V_c=4780\pm 10$ м/с.

Методом Диксона провели измерения величин акустооптического качества кристалла LNM (Таблица 28). Измерения проводили на продольной ультразвуковой волне с частотой 80 МГц. В качестве буфера также использовали АО ячейку на основе плавленого кварца. Измерения провели для трех направлений распространения ультразвука (вдоль осей a , b и c), шести направлениям распространения света с длиной волны $\lambda=633$ нм с поляризациями, совпадающими с собственными оптическими модами образца.

Таблица 28 Значения коэффициентов акустооптического качества

Направление распространения акустической волны (вдоль оси)	Направление распространения света (вдоль оси)	Направление поляризации света (вектор E вдоль оси)	Значение коэффициента акустооптического качества M_2 , $\times 10^{-18}$ сек ³ /Г
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	10,2±2,0
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	13,1±2.6
<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	10,9±2.2
<i>a</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	1,9±0,4
<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	0,9±0,2
<i>b</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	1,1±0.2
<i>b</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	5,6±1.2
<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	8,1±1.6
<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	5,5±1.1
<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	10,2±2,0
<i>c</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	13,1±2.6
<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	10,9±2.2

Предварительные измерения показали, что коэффициент АО качества кристалла LNM для дифракции света на продольных волнах имеет небольшие значения. Максимальное значение измеренного коэффициента составило 13-15 принятых единиц, таким образом кристалл LNM заметно превосходит по величине упруго-оптического эффекта кристаллический кварц (α -SiO₂).

Измерение скорости сдвиговых акустических волн в образце кристалла LNM производили фазовым методом (Таблица 28). К образцу крепили два преобразователя с противоположных сторон, после чего при помощи одного из преобразователей в образце возбуждали импульс сдвиговой волны, а при помощи второго – детектировали. В ходе измерения для каждого направления и ориентации сдвиговой волны посылали порядка 30000 ультразвуковых импульсов, разбитых на

серии по 50. В пределах одной серии импульсов их характеристики не менялись, что позволило улучшить точность измерения усреднением. Различные серии импульсов отличались частотой – она линейно менялась от 1,4 МГц до 7,2 МГц. При этом фаза регистрируемого сигнала так же менялась линейно.

Зная простейшее выражение для фазы волны

$$\varphi(x, t) = \omega t - kx + \varphi_0 \quad (23)$$

можно связать изменение частоты сигнала с изменением разности фаз на излучателе и приёмнике

$$\frac{\partial \varphi}{\partial f} = \frac{2\pi l}{c} \quad (24)$$

Таким образом, зная длину образца вдоль направления распространения волны L , и наклон графика зависимости фазы от частоты, можно получить скорость волны c .

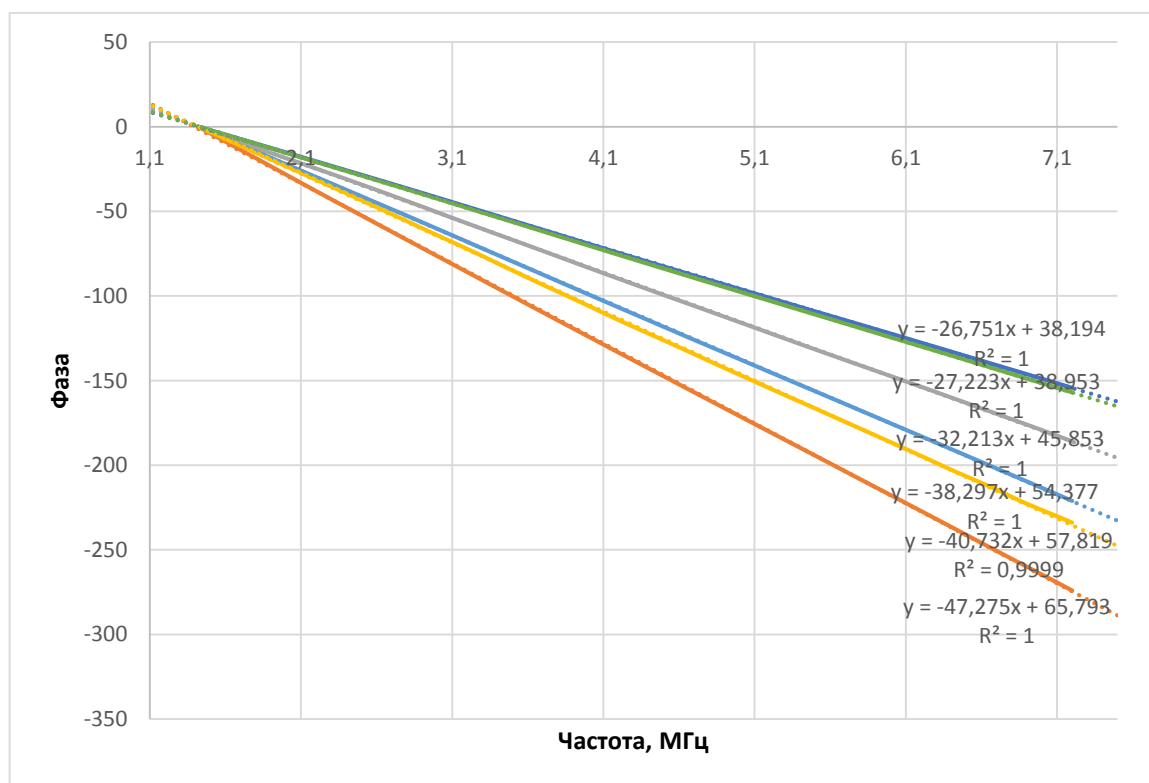


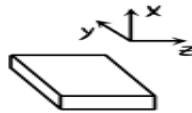
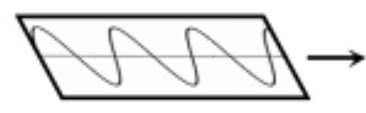
Рис. 104. Зависимость фазы от частоты с линейной аппроксимацией.

Для проведения измерений использовали два ультразвуковых импульсных преобразователя Olympus Panametrics-NTD с резонансной частотой 5 МГц,

применяющихся для возбуждения в твёрдых телах сдвиговой волны. В качестве контактной акустической смазки также применяли смазку марки Olympus, созданная специально для эффективной передачи сдвиговой волны. В качестве генератора и приёмника сигналов использовали ультразвуковой комплекс Ritesc RAM-5000. Для детектирования использовали квадратурную обработку, в ходе которой принимаемый аналоговый сигнал подавали на два канала и в каждом умножали на опорный с разной фазой, и только после этого оцифровывали. Это позволяло в разы увеличить точность измерения фазы и амплитуды по сравнению со всеми видами обработки сигнала, где его оцифровывали без предварительных действий. Таким образом, из-за малой погрешности измерения фазы, погрешность измерения скорости фазовым методом определяли погрешностью измерения линейного размера образца.

Таблица 29 Значения скоростей распространения звука в кристалле LNM.

Поляризация	C_{\perp} , [м/с]	L [мм]		
XY <i>ac</i>	1279±3	4,64±0,1		
XZ <i>ab</i>	1187±3			
XX	4100±10			
YX <i>ca</i>	1283±2	8,74±0,1		
YZ <i>cb</i>	1796±2			
YY	5235±10			
ZX <i>ba</i>	1192±2	11,53±0,1		

Поляризация	C_{\perp} , [М/с]	L [мм]		
ZY <i>bc</i>	1801±2			
ZZ	4780±10			

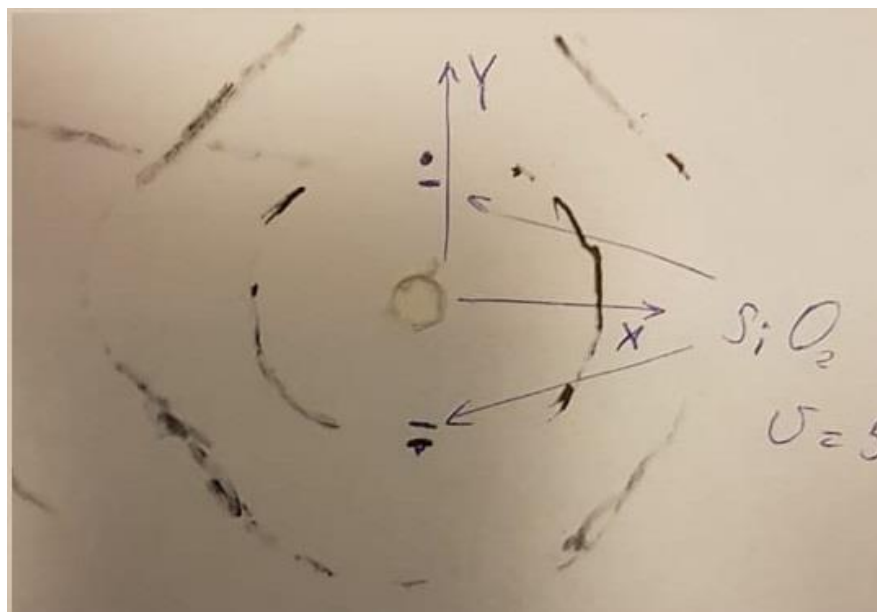


Рис. 105. Картина Шеффера-Бергмана для кристалла LNM в плоскости x-y.

Из представленной диаграммы на Рис. 105 заметно, что акустическая анизотропия кристалла LNM весьма велика.

Ниже приведена Таблица 30 со свойствами наиболее известных АО кристаллов:

Таблица 30 Свойства известных АОМ. С-сдвиговая звуковая волна, П-продольная звуковая волна [38].

Материал	Область прозрачности, мкм	Акустическая мода и направление	Скорость км/с
Ge	2–20	П <111>	5,5
Hg ₂ Br ₂	0,40–30	С <110>	0,273
Hg ₂ Cl ₂	0,36–20	С <110>	0,347
Hg ₂ I ₂	0,45–40	С <110>	0,254
LiNbO ₃	0,35–5,0	П <100>	6,5
PbBr ₂	0,36–60	С <010>	2,30
PbCl ₂	0,35–20	С <001>	2, 51
PbMoO ₄	0,42–5,5	П <001>	3,63
SiO ₂	0,12–4,5	П <100>	5,72

Материал	Область прозрачности, мкм	Акустическая мода и направление	Скорость км/с
TeO2	0,35–5,0	П <001> С <110>	4,2 0,62
Tl3AsS3	1,3–17	П <001>	2,15
LiNa5Mo9O30	0,36-5,2	П<010> С<100>	5,2 1,1

5.5.1 Измерение затухания ультразвука в кристаллах LiNa5Mo9O30.

Монокристалл LNM, принадлежит к орторомбической сингонии. Плотность кристалла составляет $4,04 \text{ гр/см}^3$ [31]. Исследуемый образец вырезали таким образом, что его грани ортогональны кристаллографическим осям. Образец имел следующие размеры - 4,6 мм вдоль кристаллографической оси a , 11,5 мм вдоль оси b и 8,7 мм вдоль оси c . Скорости продольных ультразвуковых волн вдоль этих осей, равны $V_a=4100 \text{ м/с}$, $V_b=5235 \text{ м/с}$ и $V_c=4780 \text{ м/с}$.

Продольную ультразвуковую волну с частотой 180 МГц генерировали в упомянутой выше акустооптической ячейке (буфере) на основе плавленого кварца и запускали в образец LNM поочередно вдоль каждой из трех кристаллографических осей – a , b и c . Акустический контакт входной для ультразвука грани образца и выходной грани буфера осуществляли через слой глицерина. Грань образца, противоположная входной грани (отражающая грань), не имела акустического контакта с каким-либо твердым или жидким телом для того, чтобы коэффициент отражения ультразвукового импульса от этой грани можно было считать равным единице. Кристалл просвечивали лазерным лучом от гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм и диаметром около 1 мм. Измерения затухания ультразвука проводили описанным выше способом, а именно измерением отношения интенсивности I_2 дифрагированного света на акустическом импульсе после его отражения от соответствующей грани с его интенсивностью I_1 в результате дифракции на том же импульсе, идущем в направлении отражающей грани. Луч света пропускали через образец на двух разных расстояниях от отражающей грани, что давало 2 различных значения абсолютного затухания, a ($a < 1$) для двух различных расстояний (длин пробега волны), пройденных

ультразвуком. Также мы рассчитали значения затухания Γ в единицах дБ/см·ГГц² (Таблица 31). Погрешность определения скорости ультразвука составляет 0,5%, погрешность определения промежутка времени τ , а, следовательно, и длины пробега L – около 5%. Погрешность определения интенсивности ультразвуковой волны (интенсивности дифрагированного света) –10%.

Таблица 31 значения абсолютного затухания при длине пробега волны L и затухания Γ в единицах дБ/см·ГГц².

Направление	I_1 , отн. ед.	I_2 , отн. ед.	L , см	$a=I_2/I_1$	Γ , дБ/см·ГГц ²
a	70	64	0,53	0,91	-0,73
	48	46	0,33	0,96	-0,56
b	56	50	1,8	0,89	-0,27
	48	44	1,1	0,92	-0,34
c	95	85	1,2	0,89	-0,39
	100	95	0,7	0,95	-0,33

5.6 Исследования люминесцентных свойств кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ при криогенных температурах⁸

На Рис. 106 представлены спектры люминесценции LNM при температуре кипения жидкого гелия. В спектре наблюдается три полосы свечения при селективном возбуждении кристалла излучением УФ диапазона. Широкие полосы люминесценции наблюдаются при 600 нм при возбуждении 300 нм и при 660 нм при возбуждении 365 нм. Кроме этих полос в спектре люминесценции присутствует дополнительная полоса в синей области спектра с максимумом при 430 нм. Спектр возбуждения люминесценции представлены на Рис. 107. Измерения спектров возбуждения сильно спектрально перекрывающихся полос люминесценции при 600 и 660 нм проводилось на коротковолновом и длинноволновом краях, соответственно. Это сделано для уменьшения вклада спектра возбуждения от соседней полосы. Спектр возбуждения полосы при 600 нм

⁸ Исследования люминесцентных характеристик кристаллов проводились в НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. Ломоносова Спасским Д.А. А также в институте физики г. Тарту (Эстония) Нагирным В., и Омельковым С.И при участии Сухарева В.А. Результаты работы приведены в статье V.A. Sukharev, A.P. Sadovskiy, E.A. Sukhanova, A.D. Dovnarovich, D.A. Spassky, K.M. Podurec, A.A. Kaloyan, V. Nagirnyi, S.I. Omelkov, I.Ch. Avetissov 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

имеет порог при 335 нм, что соответствует границе прозрачности кристалла. Данная полоса люминесценции возбуждается, начиная от области края фундаментального поглощения и далее, в более высокоэнергетической области, которая соответствует межзонным электронным переходам. Спектр возбуждения полосы при 660 нм имеет выраженный пик при 365 нм, который расположен в области прозрачности кристалла. Такое поведение спектра характерно для возбуждения люминесценции комплексов, содержащих дефекты кристаллической структуры в своем составе. Как правило, в молибдатах центром собственной люминесценции является оксианионный комплекс, в случае исследуемого кристалла это комплекс MoO_6 . Спектр возбуждения полосы люминесценции при 430 нм не имеет выраженного порога. Кинетика затухания данной полосы совпадает с профилем импульса возбуждающего излучения, то есть полоса характеризуется временами затухания, лежащими в субмикросекундном диапазоне. В ряде работ ранее наблюдалась подобная полоса в синей области спектра, которая была приписана излучательным переходам с синглетного возбужденного состояния регулярного оксианионного комплекса. Однако, отсутствие выраженного порога в спектре возбуждения люминесценции в области края фундаментального поглощения, не позволяет сделать аналогичный вывод для LNM. Мы предполагаем, что данная полоса связана с наличием рассеянного света в канале регистрации экспериментальной установки. Были также измерены кинетические характеристики полос люминесценции при 600 и 660 нм (Рис. 108). Кривая затухания собственной полосы при 600 нм может быть аппроксимирована суммой экспонент с характерными временами затухания 35 мкс и 7 мс. Наличие нескольких компонент свидетельствует о расщеплении возбужденного состояния центра свечения на два подуровня. Отметим также, что времена затухания 7 мс нехарактерны для собственной люминесценции молибдатов. Вероятно, такое длительное время затухания связано с другой симметрией центра свечения, так как для LNM характерна октаэдрическая координация атомов молибдена, тогда как для подавляющего большинства ранее исследованных молибдатов характерно наличие

комплексов MoO_4 . 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, измеренных при 600 нм и представляющих собой суперпозицию спектров возбуждения полос 600 и 660 нм. Видно, что с увеличением температуры происходит существенное уменьшение интенсивности свечения как при возбуждении в области пика 355 нм, так и в области фундаментального поглощения. 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.

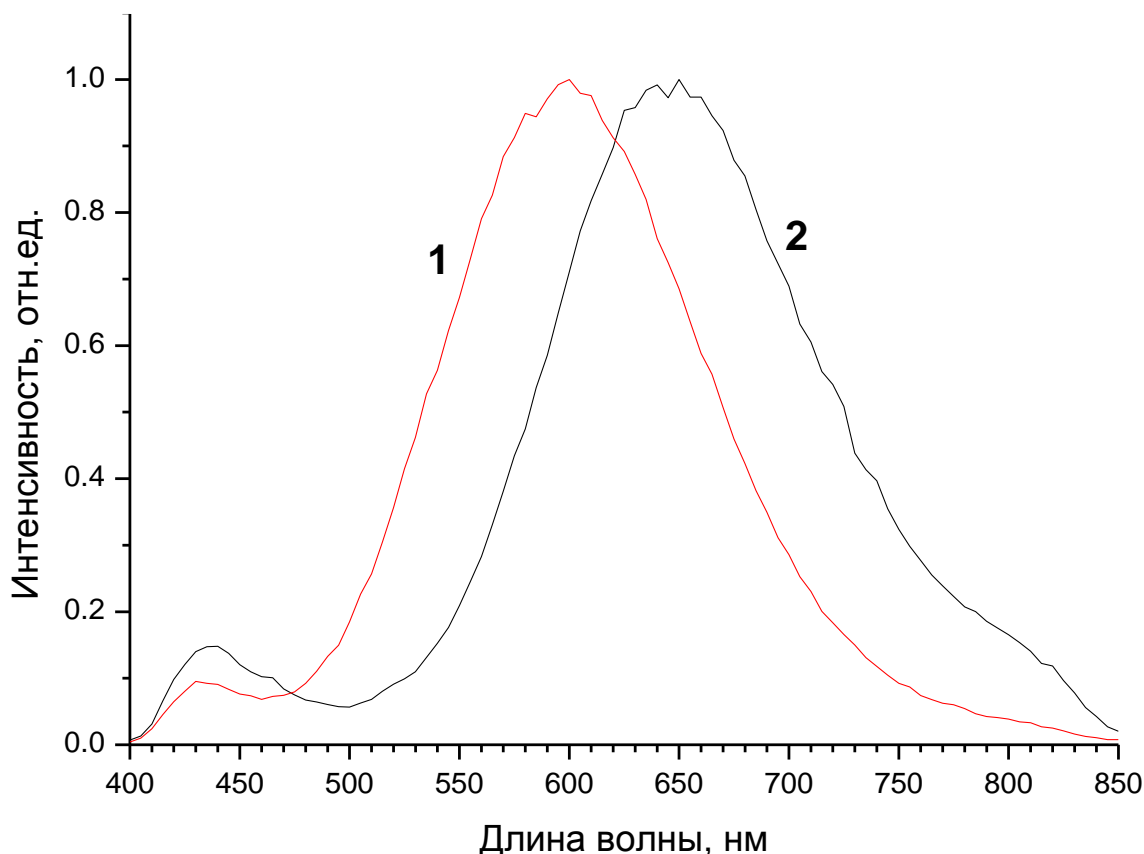


Рис. 106. Спектры люминесценции LNM, измеренные при $E_{\text{возб}} = 300$ нм (кривая 1) и $E_{\text{возб}} = 355$ нм (кривая 2), $T = 4,2$ К.

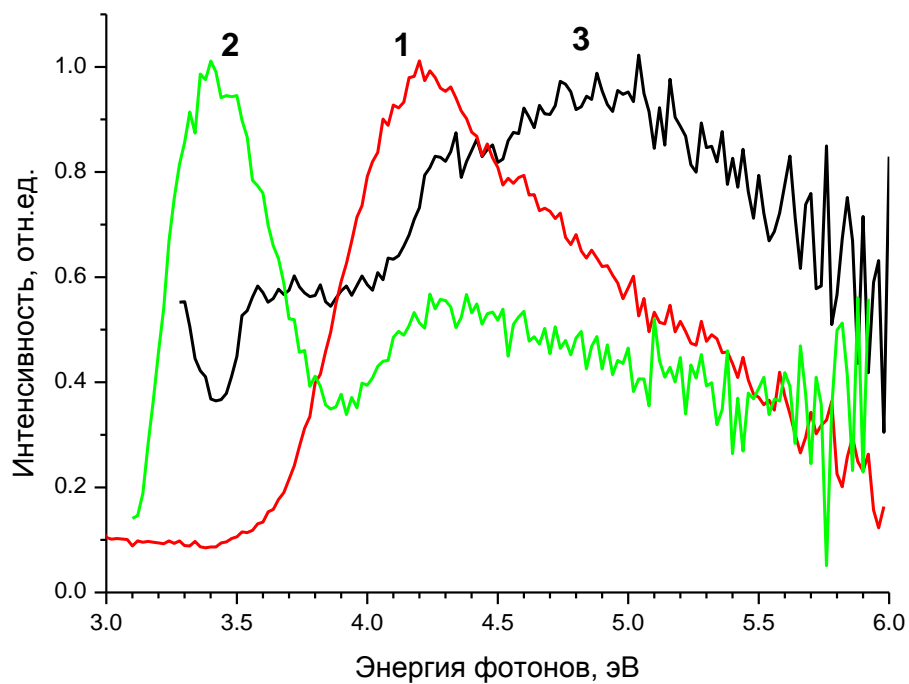


Рис. 107. Спектры возбуждения люминесценции LNM, измеренные при $\lambda_{\text{свеч}} = 510$ нм (кривая 1), и $\lambda_{\text{свеч}} = 800$ нм (кривая 2) и $\lambda_{\text{свеч}} = 415$ нм (кривая 3), $T = 4.42$ К.

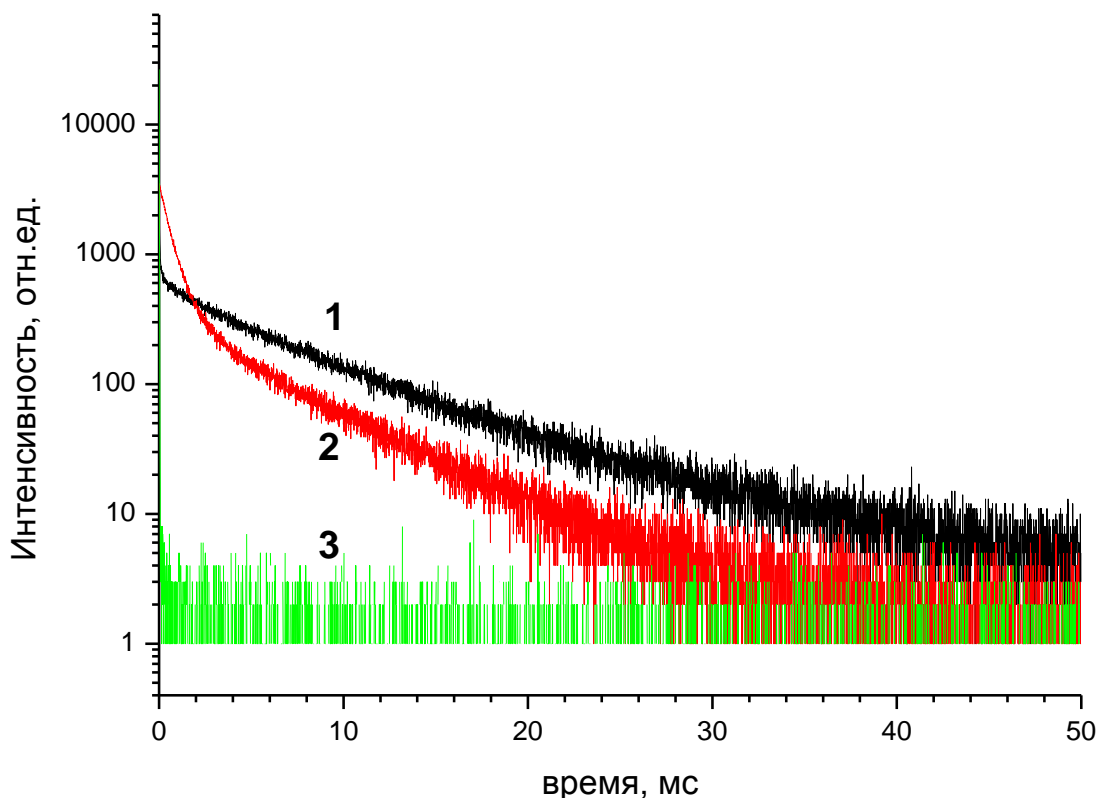


Рис. 108. Кинетики затухания люминесценции LNM, измеренные при $E_{\text{возб}} = 300$ нм, $\lambda_{\text{свеч}} = 510$ нм (кривая 1); $E_{\text{возб}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{свеч}} = 750$ нм (кривая 2); $E_{\text{возб}} = 345$ эВ, $\lambda_{\text{свеч}} = 440$ нм (кривая 3), $T = 4.42$ К.

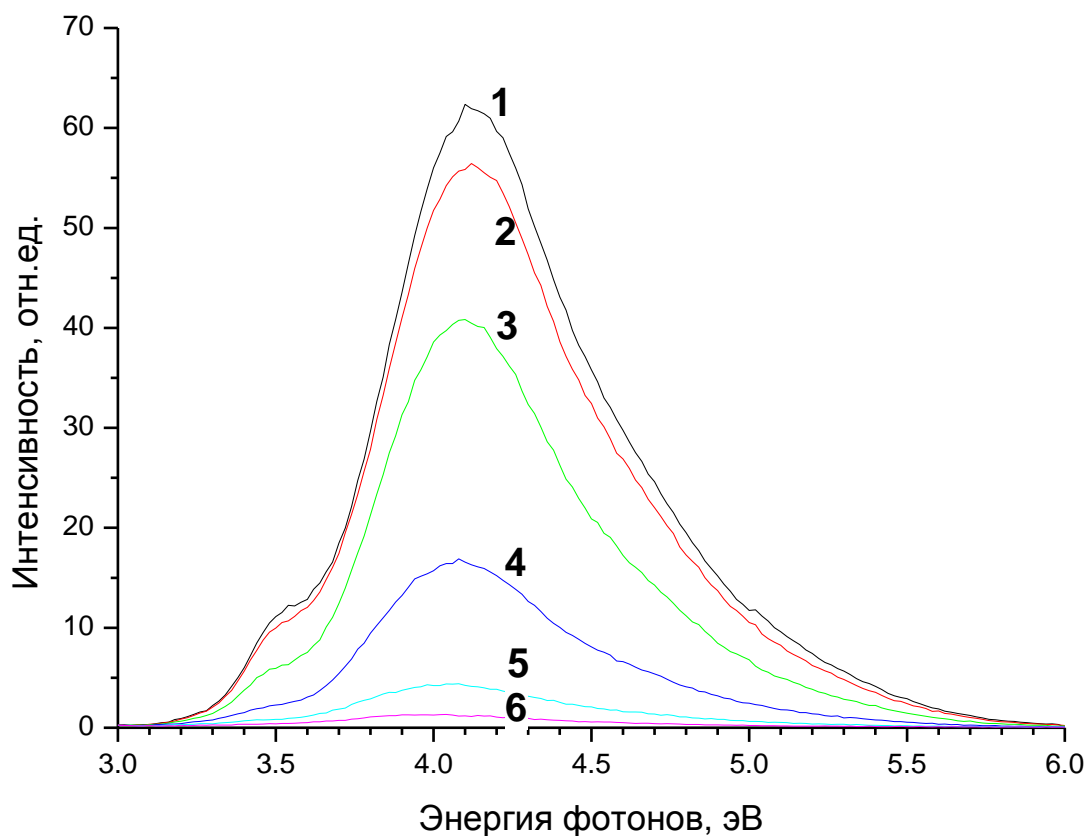


Рис. 109. Спектры возбуждения люминесценции LNM, измеренные при $\lambda_{\text{свеч}} = 600$ нм, измеренные при $T = 80$ К (кривая 1), 100 К (2), 120 К (3), 140 К (4), 160 К (5), 180 К (6). Спектры не нормированы на аппаратную функцию установки.

Температурные зависимости двух полос излучения представлены на Рис. 110. Температурная зависимость полосы собственного излучения была установлена по формуле Мотта. Энергия активации была определена как $E_{\text{акт}} = 130$ мэВ. Тушение полосы, связанной с дефектами, является более сложным и происходит в два этапа. Первая стадия начинается при $T > 15$ К, интенсивность гасится на один порядок при нагревании кристалла до 50 К. Вторая стадия начинается при $T > 100$ К.

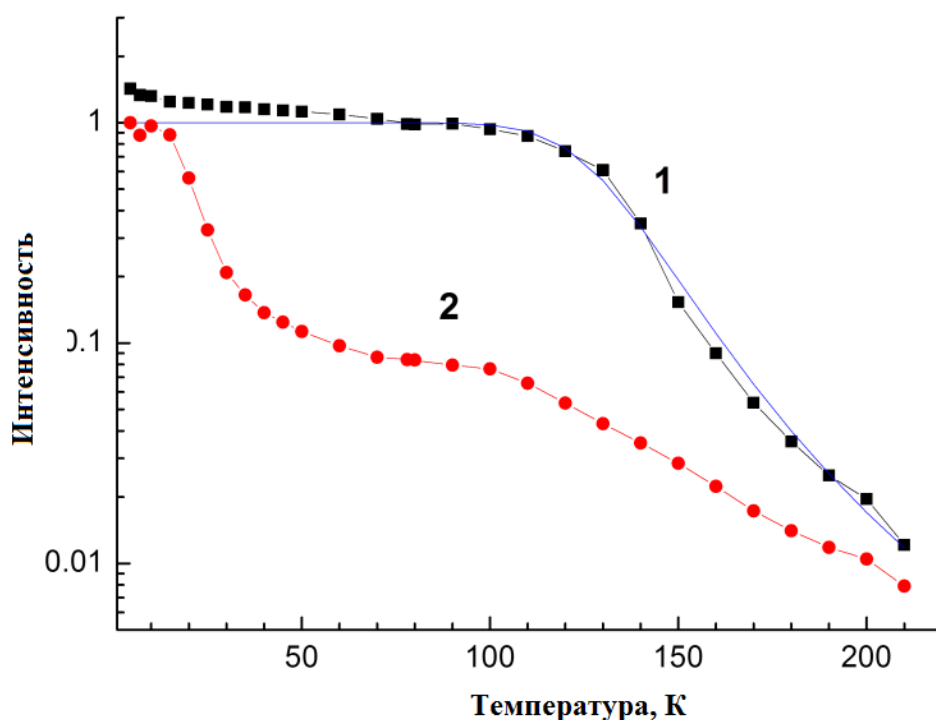


Рис. 110. Температурные зависимости интенсивностей люминесценции, полученные из интегрированных по времени кривых затухания для $E_{\text{экт.}} = 300 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{эм.}} = 510 \text{ нм}$ (кривая 1) и $E_{\text{экт.}} = 365 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{эм.}} = 750 \text{ нм}$ (кривая 2). Синяя линия представляет собой подгонку кривой 1 с использованием формулы Мотта с $E_a = 130 \text{ мэВ}$.

5.6.1 Исследование спектров катодолюминесценции

Спектры катодолюминесценции, измеренные при 5 К (Рис. 111), демонстрируют одну полосу излучения при $\sim 700 \text{ нм}$ в окне медленных времен. Эта полоса соответствует длинноволновой полосе, наблюдаемой при селективном УФ-возбуждении, поскольку положения полос совпадают, а кинетика затухания аналогична (см. на Рис. 111, б). Поэтому полоса излучения, связанная с дефектами кристаллической структуры, является доминирующей в спектре при возбуждении высокими энергиями. Спектр был преобразован в энергетическую шкалу и построен одним гауссианом со следующими параметрами: $E_{\text{макс}} = 1,73 \text{ эВ}$, $\text{FWHM} = 0,6 \text{ эВ}$.

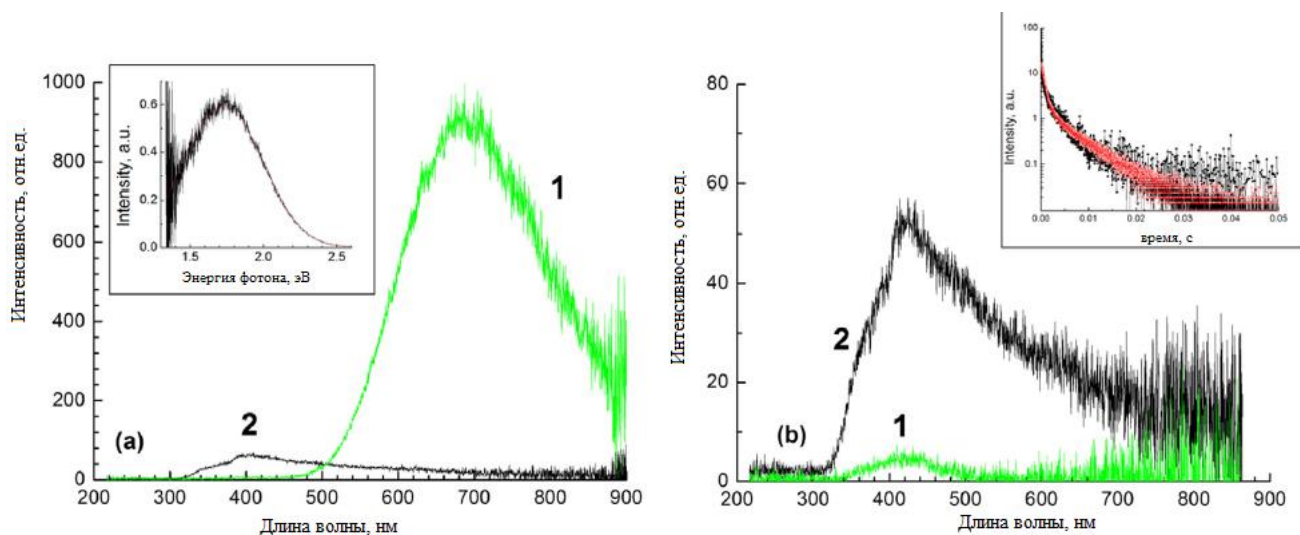


Рис. 111. Спектры катодолуминесценции, измеренные в медленном (1) и быстром (2) временных окнах при 5 К (а) и 300 К (б). На вставке графиков (а) представлен спектр люминесценции, преобразованный в энергетическую шкалу, и его гауссиан (тонкая красная линия). На вставке графика (б) кривые затухания катодолуминесценции, $T = 5$ К (черные квадраты) и фотолуминесценция $\lambda_{\text{изл.}} = 750$ нм, $E_{\text{экт.}} = 365$ нм, $T = 4,2$ К (красные полые кружки).

В быстром временном окне, излучение наблюдается в широком спектральном диапазоне. Полоса характеризуется временами затухания менее 100 пс и относится к внутризонным излучательным переходам носителей заряда в пределах энергетических зон [118, 117]. Сцинтилляционный световой выход тепловой внутризонной люминесценции LNM был оценен с использованием контрольного образца PbF_2 с известным световым выходом внутризонной люминесценции -17 фотонов / МэВ. Интегральный световыход внутризонной люминесценции LNM составляет 77% по сравнению с эталонным образцом, который составляет ~ 13 фотонов / МэВ.

При повышении температуры до 300 К полоса излучения 1,73 эВ исчезает из-за теплового гашения. Внутризонное излучение не подвергается тепловому гашению, и его интенсивность не изменяется при 300 К. Кинетика затухания катодолуминесценции излучения при 1,73 эВ сложна и может быть аппроксимирована 4-5 компонентами экспоненциального тушения. Чтобы избежать подгонки температурной зависимости с таким большим количеством параметров, кривые распада моделировались выражением $A_1(\exp(t / \tau_1))^{\gamma} + A_2(\exp$

(t / τ_2)), где $\gamma = 0,37$ [118]. Это выражение позволило сохранить количество свободных параметров до минимума, все еще получая разумную точность. Амплитуды A_1 и A_2 сохранялись фиксированными для всех температур, также температурные зависимости τ_1 и τ_2 изображены на Рис. 112. Температурная зависимость степени (τ_1) соответствует зависимости интенсивности собственного излучения при фотовозбуждении, а нормальная экспоненциальная составляющая (τ_2) - к показателю полосы излучения, связанной с дефектами (см. Рис. 110). Это доказывает, что обе полосы излучения возбуждаются электронным пучком, однако полоса, связанная с дефектами, доминирует в спектре.

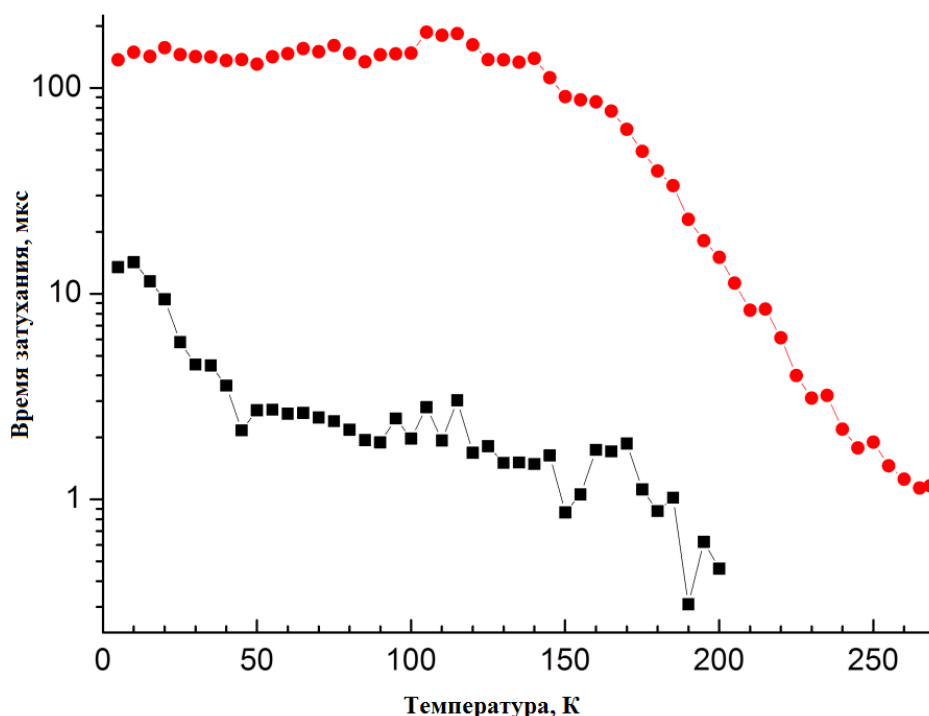


Рис. 112. Температурная зависимость постоянных распада при электронном возбуждении.

5.7 Оптическая спектроскопия образцов кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$

Спектроскопию образца проводили на спектрофотометре Lambda 950 (Perkin Elmer, США).

Френелевские потери рассчитывали на основе методики Френеля (по формулам Френеля), поскольку показатели преломления нам известны из работы [31].

Спектр пропускания в области 350-3000 нм, показан на Рис. 113

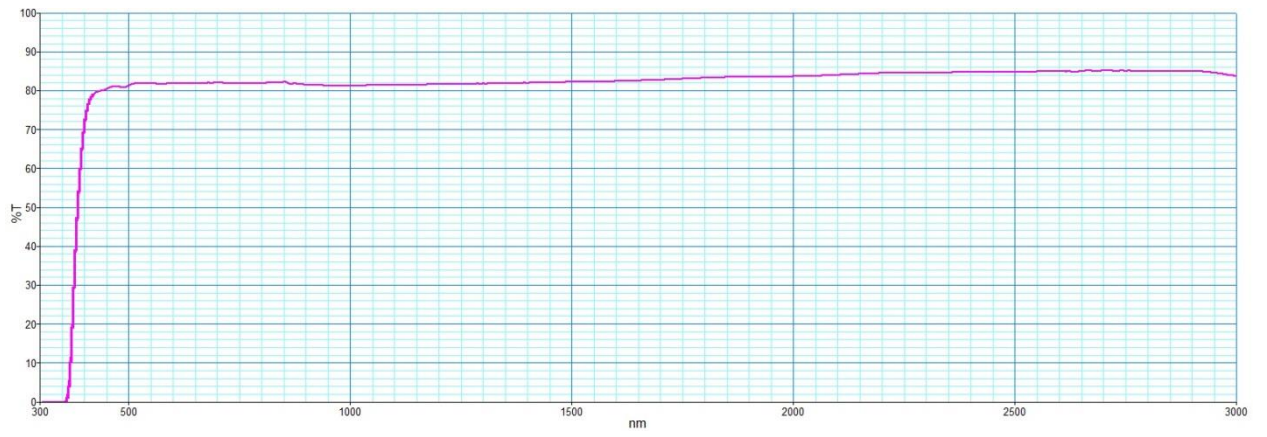


Рис. 113. Спектр пропускания кристалла LNM в области 350-3000 нм.

6 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведённой работы было определено, что фазу $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ следует синтезировать при температурах близких к температуре плавления и при тщательном соблюдении условий синтеза. Подобное поведение нехарактерно для молибдатных кристаллов, которые синтезируют при меньших температурах (относительно плавления) и за меньшие времена. С другой стороны, опираясь на полученные данные по порогу лазерного разрушения кристалла (более 80 Дж/см^2), можно сделать вывод, что энергия разрушения (образования) фазы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ относительно высока, что косвенно подтверждается подобным режимом синтеза.

Нами успешно получены затравки кристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ в направлении $[001]$ и $[010]$. Плоскость (010) имеет наибольший размер на всех поликристаллических сростках, что говорит о самой медленной скорости роста кристалла в данном направлении. В результате численного моделирования выявлено крайне сильное влияние загнутых краев тигля на тепломассоперенос в ростовой системе, использование этого эффекта позволило получить плоский фронт кристаллизации. В ходе работы успешно разработана методика выращивания крупных, оптически совершенных монокристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ массой более 230 г. Определены скорости роста, оптимальное направление, также необходимый состав расплава для выращивания кристаллов.

Эксперимент по выращиванию кристалла в направлении $[010]$ не был успешным, возможно, это связано с относительно высокой скоростью вытягивания и сравнительно быстрым охлаждением. Необходимо проведение дополнительных экспериментов по определению условий выращивания в данном направлении.

Были определены условия распиловки кристаллов, при которых они практически не подвержены растрескиванию. Остается актуальным вопрос, является ли кристалл $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ ферроэластиком, поскольку, возможно, растрескивание кристалла связано именно с этим эффектом.

В результате работы были получены фундаментальные физико-химические константы расплава состава $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, в том числе зависимости вязкости и

плотности от температуры. Разработана конструкция и изготовлен высокотемпературный вискозиметр с точностью измерения вязкости 0,5% при температурах до 600 °С.

Исследования диаграммы фазовых равновесий квазибинарной системы $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3\text{-Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ позволили установить область кристаллизации фазы $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ с конгруэнтным характером плавления. Экспериментально был определен оптимальный состав раствор-расплава для выращивания оптически совершенных монокристаллов $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$.

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

Анализ наиболее существенных локальных неоднородностей волнового фронта прошедшего излучения дает величины порядка $0,1\lambda$. Наблюдаемая картина соответствует $\Delta n \sim 10^{-5}$ (рассчитанному на длину образца вдоль выбранного направления). Локальное оптическое поглощение, измеренное методом РСІ оценивается в лучших образцах в 400 ppm. 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.

Исследование показало, что порог лазерного разрушения более чем на порядок выше кристалла парателлурита и составляет 80 Дж/см². Скорость распространения акустических волн близка к кристаллу парателлурита (600 м/с), и составляет 1187 м/с. Оптическое поглощение в кристалле $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ составило

400 ppm ($4,5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Исследования процесса затухания звука на частоте 180 МГц, показали, что затухание звука в кристалле $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ составляет 0,73 дБ/см·ГГц² для направления *a*, 0,27 дБ/см·ГГц² для направления *b*, 0,39 дБ/см·ГГц² для направления *c*. Определены константы диэлектрической проницаемости кристалла, которые составили 6, 10,5, 9 по направлениям *a, b, c*.

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 Mo в $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$, что является не характерным для молибдатов. Сцинтилляционный световой выход внутризонной люминесценции кристалла LNM при электронном возбуждении оценивался как 13 фотонов/МЭВ.

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.

7 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 °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 описана 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 xy/xz ; 1283 и 1796 м/с при поляризации yz/yz ; 1192 и 1801 м/с при поляризации zx/zy ;
 - определены коэффициенты затухания ультразвука 0,73 дБ/см·ГГц² для направления a , 0,27 дБ/см·ГГц² для направления b , 0,39 дБ/см·ГГц² 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].

8 СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Einstein A. Zur quantentheorie der strahlung //Mittl. Phys. Gesell. Zurich. – 1916. – vol. 18. – С. 47-62.
2. Басов Н. Г., Прохоров А. М. Применение молекулярных пучков для радиоспектроскопического изучения вращательных спектров молекул //Начало лазерной эры в СССР. – 1954. – С. 13.
3. Gordon J. P., Zeiger H. J., Townes C. H. Molecular microwave oscillator and new hyperfine structure in the microwave spectrum of NH_3 //Physical Review. – 1954. – vol. 95. – №. 1. – С. 282.
4. Spassky, D. A., Alenkov, V. V., Buzanov, O. A., and Kornoukhov, V. N. Molybdate Cryogenic Scintillators for Rare Events Search Experiments //International Conference on Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies. – Springer, Cham, 2016. – С. 242-258.
5. Edison T. A. //Nature. – v.54- 1896. – p. 112.
6. Okamoto H. Li-O (Lithium-Oxygen) //Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2013. – vol. 34. – №. 2. – С. 169.
7. Hoffman E. E. The Solubility of N and O in Li and Methods of Li Purification. /US Atomic Energy Commission Report ORNL-2894, 24 pp, 1960.
8. E.E. Konovalov, N.I. Seliverstov, V.P. Emelyanov //Russ. Metall. - No. 3 - 1968. – p. 77–78.
9. V.I. Cheburkov, A.N. Rozanov //Metall. Metalloved. Chistykh Metal. – No.7 – 1968. – p. 168–173.
10. ORTMAN M. S., LARSEN E. M. Preparation, Characterization, and Melting Point of High-Purity Lithium Oxide //Journal of the American Ceramic Society. – 1983. – vol. 66. – №. 9. – p. 645-648.
11. Brewer L. Thermodynamic Properties of the Oxides and their Vaporization Processes //Chemical Reviews. – 1953. – vol. 52. – №. 1. – p. 1-75.
12. Tzentnershver M., Blumenthal M. Formation and Dissociation of the Peroxides of the Alkali Metals //Bull. Int. Acad. Pol. Sci. Lett., Cl. Sci. Math. Nat., Ser.

- A. – 1933. – vol. 1933. – p. 499-522.
13. Ferapontov, Y. A., Kokoreva, N. V., Kozlova, N. P., and Ul'yanova, M. A. Thermal analysis of lithium peroxide prepared by various methods // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – vol. 79. – №. 5. – p. 891-894.
 14. Wriedt H. A. The Na– O (Sodium-Oxygen) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1987. – vol. 8. – №. 3. – p. 234-246.
 15. Petrocelli A. W., Chiarenzelli R. V. The inorganic ozonides // Journal of Chemical Education. – 1962. – vol. 39. – №. 11. – p. 557.
 16. Kihlberg L. Studies on molybdenum oxides // Acta Chem. Scand. – 1959. – vol. 13. – №. 954. – p. 962.
 17. Bousquet, J., David, J. C., Diot, M., and Guillon, A. determination of molar calorific capacities at constant pressure of molybdenum oxides iodate and para periodate of lithium // bulletin de la societe chimique de france. – 1968. – №. 6. – p. 2390
 18. Brewer L., Lamoreaux R. H. The Mo-O system (molybdenum-oxygen) // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1980. – vol. 1. – №. 2. – p. 85-89.
 19. Moser, M., Klimm, D., Ganschow, S., Kwasniewski, A., and Jacobs, K. Re-determination of the pseudobinary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ // Crystal Research and Technology. – 2008. – vol. 43. – №. 4. – p. 350-354.
 20. Brower, W. S., Parker, H. S., Roth, R. S., and Waring, J. L. Phase equilibrium and crystal growth in the system lithium oxide-molybdenum oxide // Journal of Crystal Growth. – 1972. – vol. 16. – №. 2. – p. 115-120.
 21. Hoermann F. Beitrag zur Kenntnis der Molybdate und Wolframate. Die binären Systeme: $\text{Li}_3\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$, $\text{K}_3\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$, $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$, $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$, $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{WO}_3$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{K}_2\text{MoO}_4$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1929. – vol. 177. – №. 1. – p. 145-186.
 22. Petrosyan, Y., Zhukovskii, V., Ustinov, O. and Panfilova, T. Phase-equilibria in $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$ -nio system // zhurnal neorganicheskoi khimii. – 1977. – vol.

22. – №. 10. – p. 2841-2844.
23. Gossé, S., Guéneau, C., Bordier, S., Schuller, S., Laplace, A., and Rogez, J. A thermodynamic approach to predict the metallic and oxide phases precipitation in nuclear waste glass melts // *Procedia Materials Science*. – 2014. – vol. 7. – p. 79-86.
24. Mudher, K. S., Keskar, M., Krishnan, K., and Venugopal, V. Thermal and X-ray diffraction studies on Na₂MoO₄, Na₂Mo₂O₇ and Na₂Mo₄O₁₃ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – v. 396. – №. 1-2. – p. 275-279.
25. BUKHALOVA G. A., ZUEVA V. P., DROBASHEVA T. I. PHASE-EQUILIBRIA IN LI₂MOO₄-NA₂MOO₄-MOO₃ TERNARY-SYSTEM // *ZHURNAL NEORGANICHESKOI KHIMII*. – 1977. – vol. 22. – №. 10. – p. 2874-2877.
26. Hamza, H., Ennajeh, I., Zid, M. F., and Driss, A. LiNa₅Mo₉O₃₀ // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2012. – vol. 68. – №. 11. – p. 80-81.
27. Avetissov, I. C., Sukhanova, E. A., Khomyakov, A. V., Zinovjev, A. Y., Kostikov, V. A., & Zharikov, E. V. Simulation and crystal growth of CdTe by axial vibration control technique in Bridgman configuration // *Journal of Crystal Growth*. – 2011. – vol. 318. – №. 1. – p. 528-532.
28. Czochralski J. A new method for the measurement of the crystallization rate of metals // *Zeitschrift für physikalische Chemie*. – 1918. – T. 92. – p. 219-221.
29. Абрамов А. Ю., Мазур М. М., Пустовойт В. И. Быстроперестраиваемый лазер на основе акустооптического фильтра // *Письма ЖТФ*. – 1983. – Т. 9. – №. 5. – С. 264-267.
30. O'Mara W., Herring R. B., Hunt L. P. Handbook of semiconductor silicon technology. – Crest Publishing House, 2007.-815 p.
31. Zhang, W., Yu, H., Cantwell, J., Wu, H., Poeppelmeier, K. R., and Halasyamani, P. S. LiNa₅Mo₉O₃₀: Crystal growth, linear, and nonlinear optical properties // *Chemistry of Materials*. – 2016. – vol. 28. – №. 12. – p. 4483-4491.

32. Roentgen W. C. On a new kind of rays //Br J Radiol. – 1895. – vol. 4. – p. 32,153.
33. Rutherford E. Theory of the luminosity produced in certain substances by α -rays //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1910. – vol. 83. – №. 566. – p. 561-572.
34. Hofstadter R. Alkali halide scintillation counters //Physical Review. – 1948. – T. 74. – №. 1. – C. 100.
35. Hofstadter R. The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals //Physical Review. – 1949. – Vol. 75. – №. 5. – p. 796.
36. Ter-Pogossian, M. M., Phelps, M. E., Hoffman, E. J., & Mullani, N. A. A positron-emission transaxial tomograph for nuclear imaging (PETT) //Radiology. – 1975. – Vol. 114. – №. 1. – p. 89-98
37. Spassky, D. A., Alenkov, V. V., Buzanov, O. A. and Kornoukhov, V. N. Luminescent, optical and electronic properties of $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ single crystals //Journal of Luminescence. – 2017. – Vol. 192. – p. 1264-1272.
38. Weber M. J., Monchamp R. R. Luminescence of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$: Spectral and decay properties //Journal of Applied Physics. – 1973. – vol. 44. – №. 12. – p. 5495-5499.
39. Weber M. J. CRC handbook of laser science and Technology supplement 2: optical materials. – CRC press, 1994. – Vol. 8.
40. Borovlev, Y. A., Ivannikova, N. V., Shlegel, V. N., Vasiliev, Y. V., and Gusev, V. A. Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique //Journal of crystal growth. – 2001. – Vol. 229. – №. 1-4. – p. 305-311.
41. Gironnet, J., Mikhailik, V. B., Kraus, H., de Marcillac, P. and Coron, N. Scintillation studies of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) down to a temperature of 6 K //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A:

- Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2008. – vol. 594. – №. 3. – p. 358-361.
42. Evstratov, I. Y., Rukolaine, S., Yuferev, V. S., Vasiliev, M. G., Fogelson, A. B., Mamedov, V. M. and Makarov, Y. N.. Global analysis of heat transfer in growing BGO crystals ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) by low-gradient Czochralski method // *Journal of crystal growth*. – 2002. – vol. 235. – №. 1-4. – p. 371-376.
43. Trifonov, V. A., Pavlyuk, A. A., Gorbachenya, K. N., Yasyukevich, A. S., and Kuleshov, N. V. Growth and spectroscopic characteristics of $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$ crystals // *Inorganic Materials*. – 2013. – Vol. 49. – №. 5. – p. 517-519.
44. Ivleva, L. I., Voronina, I. S., Berezovskaya, L. Y., Lykov, P. A., Osiko, V. V., and Iskhakova, L. D. Growth and properties of ZnMoO_4 single crystals // *Crystallography Reports*. – 2008. – Vol. 53. – №. 6. – p. 1087-1090.
45. Barinova, O., Kirsanova, S., Sadovskiy, A., and Avetissov, I. Properties of Li_2MoO_4 single crystals grown by Czochralski technique // *Journal of Crystal Growth*. – 2014. – Vol. 401. – p. 853-856.
46. Grigorieva, V., Shlegel, V., Bekker, T., Ivannikova, N., Giuliani, A., de Marcillac, P. Li_2MoO_4 crystals grown by low-thermal-gradient Czochralski technique // *Journal of Materials Science and Engineering B*. – 2017. – T. 7. – №. 63.
47. Grigorieva, V., Shlegel, V., Bekker, T., Ivannikova, N., Giuliani, A., de Marcillac. Exploratory growth in the $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MoO}_3$ system for the next crystal generation of heat-scintillation cryogenic bolometers // *Solid State Sciences*. – 2017. – Vol. 65. – p. 41-51.
48. BRILLOUIN L. Sur la propagation de la lumière dans un milieu dispersif // *Comptes Rendus*. – 1921. – vol. 173. – №. 23. – C. 1167-1170.
49. Debye P., Sears F. W. On the scattering of light by supersonic waves // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1932. – vol. 18. – №. 6. – C. 409.

50. Mys, O., Kostyrko, M., Smyk, M., Krupych, O., and Vlokh, R. Anisotropy of acoustooptic figure of merit for TeO₂ crystals. 1. Isotropic diffraction //Ukrainian journal of physical optics. – 2014. – №. 15. – C. 132-154.
51. Neamțu, C., Darabonta, A., Surducun, E., and Borodi, G. Crystal growth and electrical properties of TeO₂ single crystals //Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2000. – vol. 2. – №. 5. – C. 487-492.
52. Mys, O., Kostyrko, M., Smyk, M., Krupych, O., and Vlokh, R. Anisotropy of acoustooptic figure of merit for TeO₂ crystals. 1. Isotropic diffraction //Ukrainian journal of physical optics. – 2014. – №. 15. – p. 132-154.
53. Miyazawa S., Iwasaki H. Single crystal growth of paratellurite TeO₂ //Japanese Journal of Applied Physics. – 1970. – v. 9. – №. 5. – p. 441.
54. Vlokh R., Martynyuk-Lototska I. Ferroelastic crystals as effective acoustooptic materials //Ukrainian journal of physical optics. – 2009. – №. 10, № 2. – C. 89-99.
55. Chu, Y., Li, Y., Ge, Z., Wu, G., & Wang, H. Growth of the high quality and large size paratellurite single crystals //Journal of crystal growth. – 2006. – v. 295. – №. 2. – p. 158-161.
56. Chang I. C. Tunable acousto-optic filters: an overview //Optical Engineering. – 1977. – Vol.16. – №. 5. – p. 165-455.
57. URL:<https://patents.google.com/patent/US5268911A/en?q=X-cut&q=crystal&q=quartz&q=acousto-optic+modulator&oq=X-cut+crystal+quartz+acousto-optic+modulator+>
58. Bömmel H. E., Dransfeld K. Excitation and attenuation of hypersonic waves in quartz //Physical Review. – 1960. – v. 117. – №. 5. – p. 1245.
59. Pitt C. W., Skinner J. D., Townsend P. D. Acousto-optic diffraction of optical guided waves in crystal quartz //Electronics Letters. – 1984. – Vol.20. – №. 1. – p. 4-5.
60. Iwasaki F., Iwasaki H. Historical review of quartz crystal growth //Journal of crystal growth. – 2002. – v. 237. – p. 820-827.

61. Кикоин И. К. Таблицы физических величин. М.: Лондон, Рипол Классик, 1976 – 563 с.
62. Mazur M. M., Mazur L. I., Pozhar V. E. Optimum configuration for acousto-optical modulator made of KGW // *Physics Procedia*. – 2015. – Vol. 70. – p. 741-744.
63. Akimov, S. V., Stolpakova, T. M., Dudnik, E. F., & Sinyakov, E. V. Photoelastic properties of NaBi (MoO₄)₂ // *Fizika tverdogo tela*. – 1977. – Vol. 19. – №. 9. – p. 1832-1833.
64. I.V. Mochalov. // *Opt. Eng.* - 1997- Vol.36(6).- p. 1660–1669.
65. Великовский Д.Ю. Кристаллы семейства калий-редкоземельных вольфраматов как материалы для акустооптики. Дис. ... канд. ф-м. наук: 01.04.01/Великовский Дмитрий Юрьевич. -М.,:Москва, 2015. – 109 с.
66. Великовский Д. Ю., Мазур М. М., Пожар В. Э. Двухкоординатный акустооптический дефлектор для мощного лазерного излучения // *Акустооптические и радиолокационные методы измерений и обработки информации*. – 2017. – С. 280-281
67. Иванникова Н. В., Шлегель В. Н., Васильев Я. В. Оптимизация скорости кристаллизации при росте кристаллов Bi₄Ge₃O₁₂ низкоградиентным методом чохранского // *Кристаллография*. – 2014. – Т. 59. – №. 4. – С. 676-676.
68. Avetissov, I. C., Sukhanova, E. A., Sadovskii, A. P., Kostikov, V. A., and Zharikov, E. V. Experimental and numerical modeling of Czochralski crystal growth under axial vibrational control of the melt // *Journal of Crystal Growth*. – 2010. – Vol. 312. – №. 8. – p. 1429-1433.
69. Janz G. J., Neuenschwander E., Kelly F. J. High-temperature heat content and related properties for Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, and the ternary eutectic mixture // *Transactions of the Faraday Society*. – 1963. – v. 59. – p. 841-845.
70. URL: http://www.bahr.ru/pdfs/egt_egk.pdf

71. Barinova, O.P. and Kirsanova, S.V., Moisture-sensitive ceramics of the $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{WO}_4$ system // *Glass Ceram.* - 2008. - vol. 65. - no. 9-10. - pp. 362-365.
72. Воронина И.С. Выращивание и исследование монокристаллов молибдатов и вольфраматов кальция, стронция и бария для вкр-лазеров: дис канд.техн.наук. 05.27.06/Воронина Ирина Сергеевна. -М.,: Москва, 2006.- 149 с.
73. Mackenzie J. D. The viscosity, molar volume and electric conductivity of liquid boron trioxide // *Transactions of the Faraday Society.* - 1956. - vol. 52. - p. 1564-1568.
74. Grosse A. V. Viscosity and self-diffusion of liquid metals // *Science.* - 1964. - vol. 145. - №. 3627. - p. 50-51.
75. Saxton H. J., Sherby O. D. Viscosity and atomic mobility in liquid metals // *Am. Soc. Metals, Trans. Quart.* - 1962. - Vol. 55. -p.67-75.
76. Вертман А.А., Самарин А.М. Методы исследования свойств металлических расплавов. /А.А. Вертман, Самарин А.М.-1-ое изд.-М.: Наука - 1969. -197 с.
77. Логунов С. В. Измерение вязкости высокотемпературных металлических расплавов методом крутильных колебаний : дис. канд. физ-мат наук: 01.04.01/ Логунов Сергей Валентинович - М., 2000. - 124 с.
78. Buchdahl R., Curado J. G., Braddicks Jr R. A Variable Speed Rotational Viscosimeter // *Review of Scientific Instruments.* - 1947. - vol. 18. - №. 3. - p. 168-172.
79. Mackenzie J. D. Simultaneous Measurements of Density, Viscosity, and Electric Conductivity of Melts // *Review of Scientific Instruments.* - 1956. - Vol. 27. - №. 5. - p. 297-299.
80. Петров Д. А., Глазов В. М. Аппаратура и методика для изучения физико-химических свойств веществ в твердом и жидком состоянии // *Заводск. лаб.* - 1958. - Vol.24. - №. 1. - p. 34.

81. Klemm, W., Spitzer, H., Lingenberg, W., and Junker, H. J. Monatshefte für Chemie // Chemical Monthly. – 1952. – Vol. 83. – p. 42.
82. Определение коэффициента вязкости с помощью капиллярного вискозиметра: Методические рекомендации, 2005/Иркутский государственный университет. М.: ИГУ, 2005. С. 3-10.
83. Zernike F., John E. Midwinter. Applied Nonlinear Optics // John Wiley and Sons. – 1973. – vol. 40. – p. 409-414.
84. Sweeney D. W., Vest C. M. Measurement of three-dimensional temperature fields above heated surfaces by holographic interferometry // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1974. – vol. 17. – №. 12. – p. 1443-1454.
85. Bogodaev, N. V., Ivleva, L. I., Lykov, P. A., Osiko, V. V. and Gordeev, A. A.. Dynamic holography method for nondestructive testing of optical homogeneity of transparent media // Crystallography Reports. – 2010. – vol. 55. – №. 6. – p. 1000-1005.
86. Лукьянов А. Ю., Погорелко А. А. Фазовый (интерференционный) фототермический метод для отдельного измерения поверхностного и объемного поглощения // Журнал технической физики. – 2002. – Т. 72. – №. 5. – С. 72-77.
87. Alexandrovski A. L. et al. UV and visible absorption in LiTaO₃ // Laser Material Crystal Growth and Nonlinear Materials and Devices. – International Society for Optics and Photonics, 1999. – v. 3610. – p. 44-52.
88. URL: https://www.3bscientific.ru/product-manual/UE4030520_RU.pdf
89. Писаревский Ю. В., Сильвестрова И.М. Рассеяние света на упругих волнах в оптически двуосных кристаллах // Кристаллография. -1976.- т. 18.- № 5.- с. 1003-1013.
90. Гуляев Ю.В., Проклов В.В., Шкердин Г.Н. // Дифракция света на звуке в твердых телах.- 1978.- т.124.- №1.- с.61-111.
91. Aaron McKay, Ondrej Kitzler, and Richard P. Mildren. Thermal lens evolution and compensation in a high power KGW Raman laser. // OSA OPTICS

- EXPRESS. 2014. Vol. 22. No. 6. p. 6707-6718.
92. Loiko, P. A., Savitski, V. G., Kemp, A., Pavlyuk, A. A., Kuleshov, N. V. and Yumashev, K. V. Anisotropy of the photo-elastic effect in Nd: KGd (WO₄)₂ laser crystals // Laser Physics Letters. – 2014. – Vol. 11. – №. 5. – p. 1-7.
93. R.W. Dixon, M.G. Cohen. A new technique for measuring magnitudes of photoelastic tensors and its application to lithium niobate. // Appl. Phys. Lett. 1966. -Vol. 8.- No. 8.- P. 205-206.
94. Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики: учебное пособие // М.П. Шаскольская, Ю.И. Сиротин- 2-е изд., перераб. –М.: Наука-Москва:1979-680 с.
95. Балакший В.И., Парыгин В.Н., Чирков Л.Е. Физические основы акустооптики. М.: Москва, Радио и связь, 1985. -279 с
96. V.B. Voloshinov, E.A. Lemyaskina Acousto-Optic Measurements of Ultrasound Attenuation in Tellurium Dioxide Crystal. // Acta Physica Slovaca. -v.46.- №6.- p.733-738.-1996.
97. Ghetti P. A rapid heating TGA method for evaluating the carbon residue of fuel oil // Fuel. – 1994. – Vol. 73. – №. 12. – p. 1918-1921.
98. Jeske H., Schirp A., Cornelius F. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC) // Thermochemica Acta. – 2012. – Vol. 543. – p. 165-171.
99. Zeng Y., Lin Y. S. A transient TGA study on oxygen permeation properties of perovskite-type ceramic membrane // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 110. – №. 3-4. – p. 209-221.
100. Pal, T., Kar, T., Bocelli, G., and Rigi, L. Synthesis, growth, and characterization of L-arginine acetate crystal: a potential NLO material // Crystal growth & design. – 2003. – Vol. 3. – №. 1. – p. 13-16.
101. Методы термического анализа: Методическая разработка, 2011/Московский государственный университет. М.:Москва, 2011. С.72.

102. Шульпина И. Л., Прохоров И. А. Рентгеновская дифракционная топография в физическом материаловедении //Кристаллография. – 2012. – Vol.57. – №. 5. – p. 740-740.
103. Боуэн Д. К., Таннер Б. К., Шульпина И. Л. Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография. – М.: СПб : Наука, 2002-145 с..
104. Зубавичус Я.В., Мухамеджанов Э.Х., Сенин Р.А. Экспериментальные станции КИСИ // Природа. – 2013. – № 12. – С. 37-44.
105. URL: <http://imagej.nih.gov/ij/>
106. Kaloyan, A. A., Tikhomirov, S. A., Podurets, K. M., Maisheev, V. A., Sandomirskiy, Y. E., and Chesnokov, Y. A. Study of the crystal device for deflecting high-energy proton beams using synchrotron radiation diffraction //Crystallography Reports. – 2017. – Vol. 62. – №. 3. – p. 370-373.
107. S.I. Omelkov, V. Nagirnyi, A.N. Vasil'ev, and M. Kirm, New features of hot intraband luminescence for fast timing //Journal of Luminescence.- №176.- 2016.- pp. 309–317.
108. Остроушко А. А., Могильников Ю. В., Остроушко И. П. Синтез сложных оксидов, включающих молибден, ванадий, из полимерно-солевых ассоциатов //Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36. – №. 12. –С. 1490.
109. Мохосоев М. В. Двойные молибдаты и вольфраматы.-М: Новосибирск: Наука, 1981.-325 с
110. Bowden F. P., Throssell W. R. Adsorption of water vapour on solid surfaces //Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1951. – Т. 209. – №. 1098. – С. 297-308.
111. Rudolph P. Handbook of crystal growth: Bulk crystal growth. – Elsevier, - Vol.2 part A, 2014 1146 P.
112. Avetissov, I. C., Sukhanova, E. A., Khomyakov, A. V., Zinovjev, A. Y., Kostikov, V. A., and Zharikov, E. V. Simulation and crystal growth of CdTe by

- axial vibration control technique in Bridgman configuration //Journal of Crystal Growth. – 2011. – Vol. 318. – №. 1. – p. 528-532.
113. Avetissov, I. C., Sukhanova, E. A., Sadovskii, A. P., Kostikov, V. A., and Zharikov, E. V. Experimental and numerical modeling of Czochralski crystal growth under axial vibrational control of the melt //Journal of Crystal Growth. – 2010. – Vol. 312. – №. 8. – p. 1429-1433.
114. Avetissov, I. C., Sukhanova, E. A., Sadovskii, A. P., Kostikov, V. A., and Zharikov, E. V. Modeling of axial vibrational control technique for CdTe VGF crystal growth under controlled cadmium partial pressure //Journal of Crystal Growth. – 2014. – Vol. 385. – p. 88-94.
115. Трифонов В.А. Условия выращивания низкоградиентным методом Чохральского, состав и свойства кристаллов литий-цинкового и литий-магниевого молибдатов. Дис. канд. техн. Наук: 02.04.00/Трифонов Вячеслав Александрович.-М.,2017. – 122 с.
116. Weber M. J. CRC handbook of laser science and Technology supplement 2: optical materials. – CRC press, 1994. – Vol. 8.
117. S.I. Omelkov, V. Nagirnyi, A.N. Vasil'ev, and M. Kirm, New features of hot intraband luminescence for fast timing //Journal of Luminescence.- №176.- 2016.- p. 309–317
118. R. Chen Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids //Journal of Luminescence.- №102–103.- 2003.- p.510–518.

СПИСОК ВВЕДЕННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АО	Акустооптический
АОМ	Акустооптический модулятор
TRXRD	Time-Resolved X-Ray Diffraction
ВИМС	Масс-спектрометрия вторичных ионов
ДТА	Дифференциально-термический анализ
ПЛР	Порог лазерного разрушения
ЛNM	$\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$
ПЭТ	Позитронно-эмиссионная томография
КТ	Компьютерная томография
$0\nu\beta\beta$	Без нейтринный двойной бета распад
$2\nu\beta\beta$	Двойной бета распад с излучением 2-х нейтрино
Q_{bb}	Энерговыделение
БР.	Метод Бриджмана
Чохр.	Метод Чохральского
BGO	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
KGW	$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$
Nd:YAG	$\text{Nd:YAl}_5\text{O}_{12}$
SBN	$\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$
PCI	Photothermal Common-path Interferometer : фототермический интерферометр
ICP-MS/ИСП-МС	Inductive coupled plasma mass-spectrometry/Масс-спектрометрия с индукционно связанной плазмой
УФ	Ультрафиолет (спектральный диапазон)
ИК	Инфракрасный (спектральный диапазон)
ТГА	Термогравиметрия

СТА	Синхронный термический анализ
РФА	Рентгенофазовый анализ
РТ	Рентгеновская топография
СИ	Синхротронное излучение
КИСИ	Курчатовский источник синхротронного излучения
ОСЧ	Особо чистый
FWHM	full width at half maximum – полная ширина на уровне полувысоты (спектрального) пика

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Высокотемпературная дифрактометрия⁹

Исследования проводились методом Time-Resolved X-Ray Diffraction (TRXRD).

Первый нагрев проводился в среде гелия при давлении 0.1 АТм.

Измерения проводились для состава соответствующего стехиометрическому составу LNM.

Измерения показали: изменение дифрактограммы при температуре чуть выше 450 градусов, возможно, это говорит о наличии полиморфного перехода. В пользу этого предположения также говорит исследование на СТА, где при похожей температуре для этого состава наблюдается тепловой эффект. С другой стороны, дифрактометрия порошка состава $\text{Li}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{O} \times 3\text{MoO}_3$ (1:1), показывает наличие фазы LNM, но СТА исследование показывает отсутствие теплового эффекта при температуре 475°C. Скорее всего это объясняется наличием некой второй фазы, которая исчезает при смещении в сторону избытка молибдата лития.

⁹ Исследования порошков проводились методом TRXRD сотрудником ИСМАН (г. Черноголовка) Ковалевым Д.Ю.

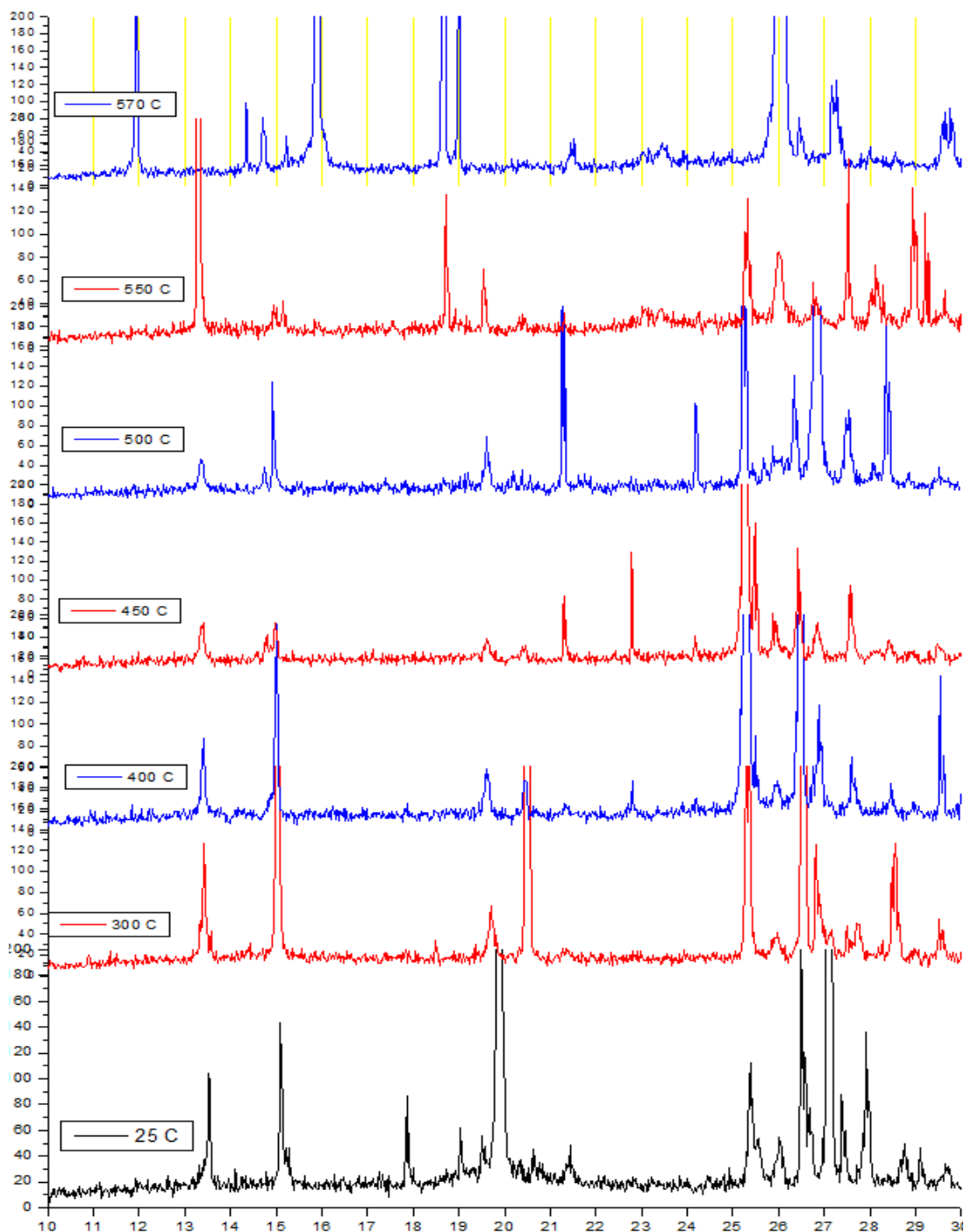


Рис. П-1-1. Динамика изменения рентгенограммы состава LNM до температуры плавления

Следующее измерение проводили на воздухе, поскольку предположили разложение оксида молибдена при недостатке кислорода в атмосфере.

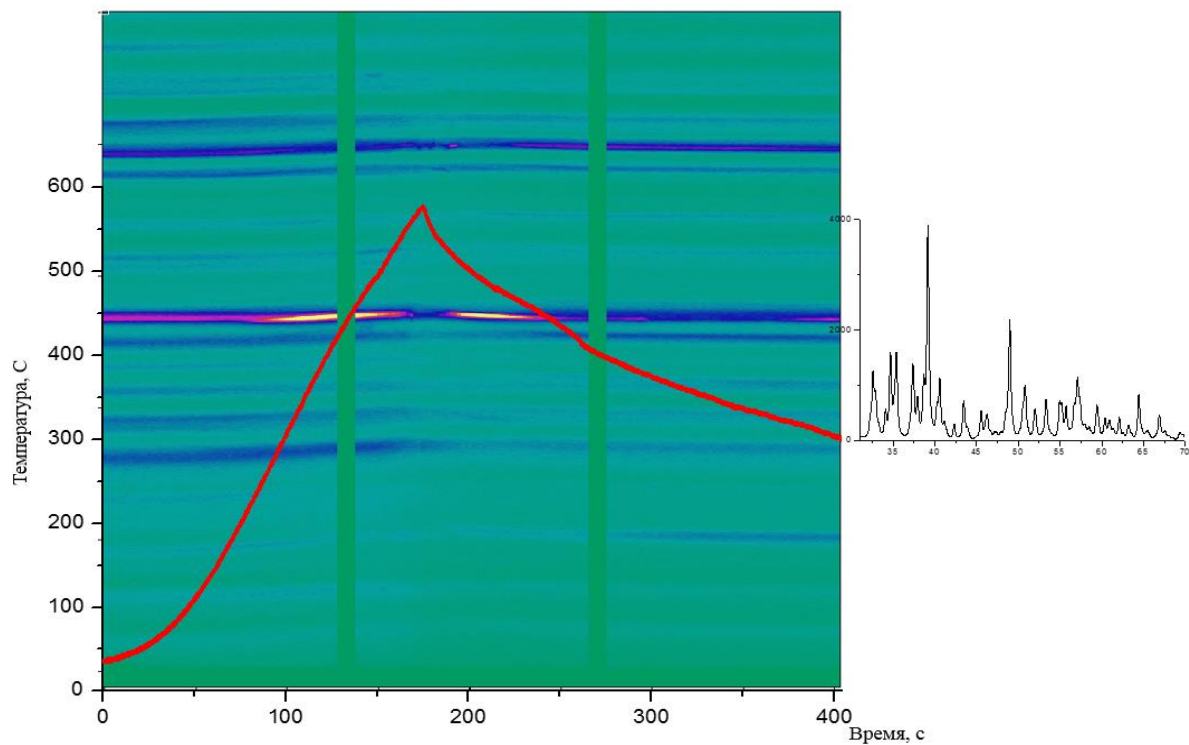


Рис. П-1-2. Набор рентгенограмм для нагрева состава LNM

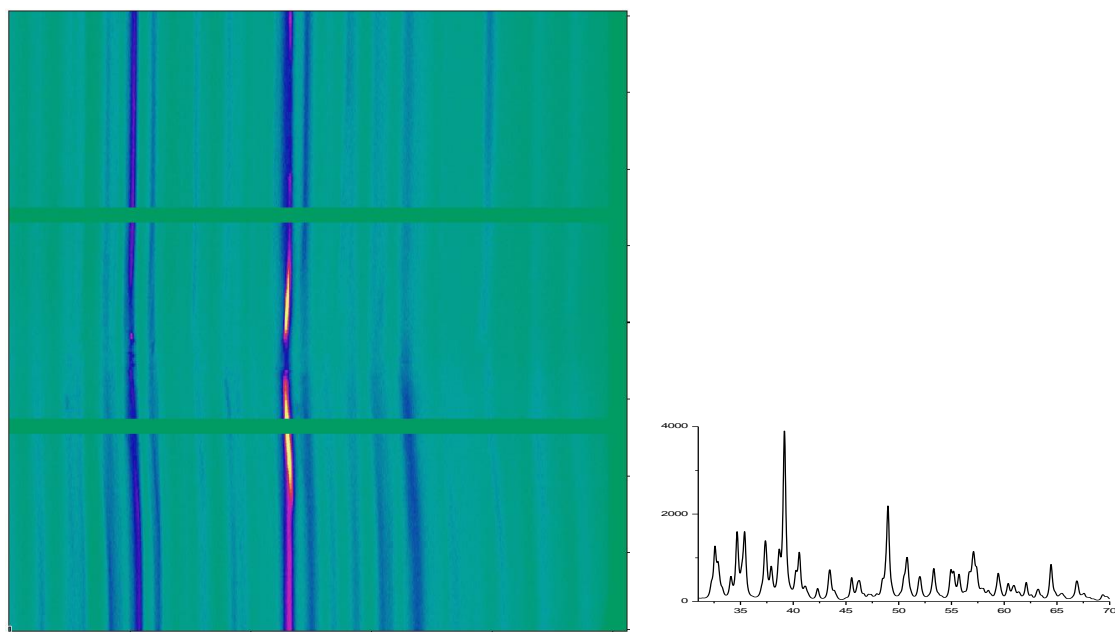


Рис. П-1-3. Рентгенограмма состава LNM, при температуре до 150 градусов

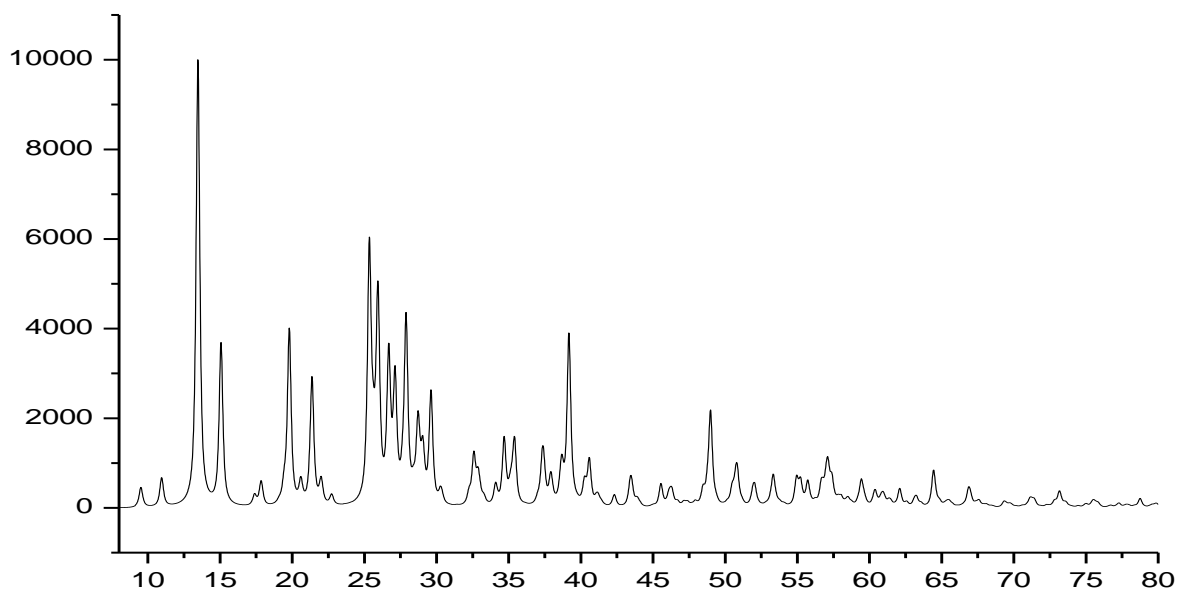


Рис. П-1-4. Рентгенограмма состава LNM, при температуре до 300 градусов

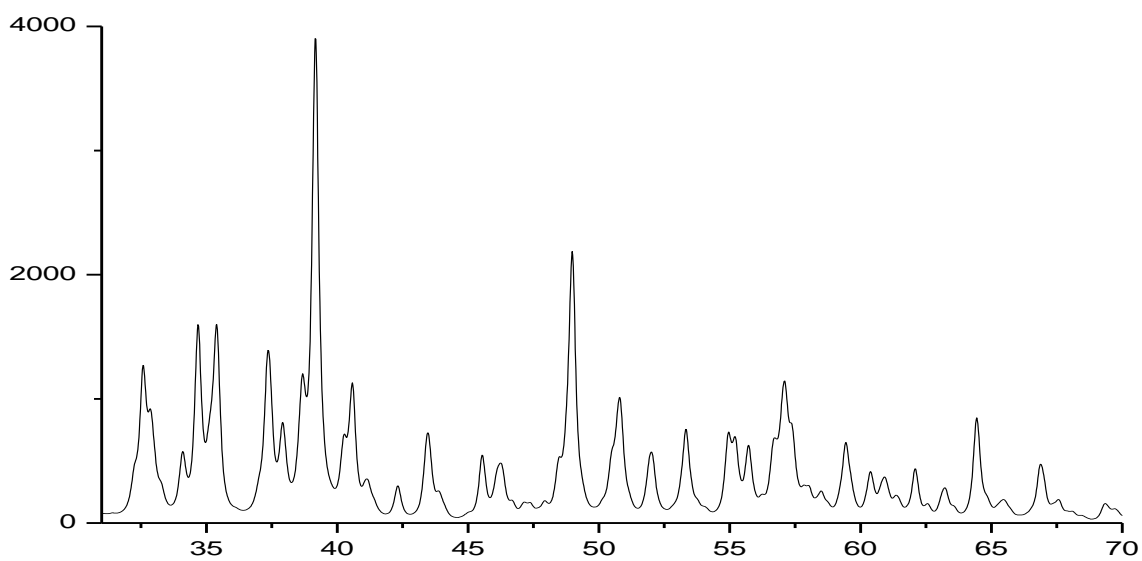


Рис. П-1-5. Рентгенограмма состава LNM, при температуре от 300 градусов до плавления

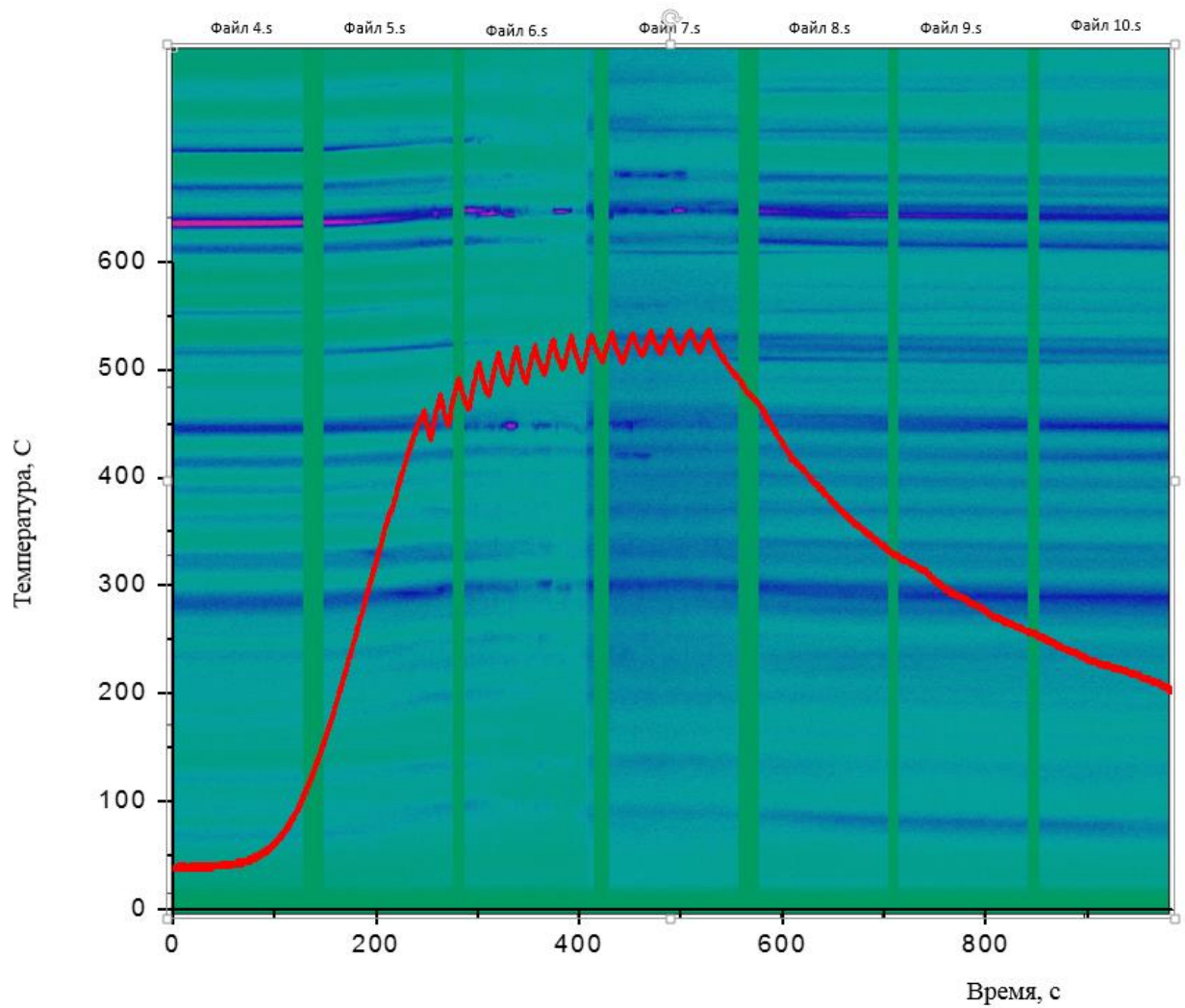


Рис. П-1-5. Фазный переход наблюдаемый при охлаждении от 470 градусов

Экспозиция 1 рентгенограммы 2 секунды.

Дифрактометрия с нагревом показывает, что изменение кристаллической структуры начинается с 450 градусов °С, возможно это связано с расслоением из-за разложения исходной фазы. Причина разложения до конца не понятна, в виду успешности проведенных ростовых экспериментов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Определение диэлектрических констант кристалла LNM¹⁰

Диэлектрические проницаемости определены на пластинах толщиной 2 мм и 600 мкм. Частоты теста 100, 120, 1000Гц и 1,10,100кГц

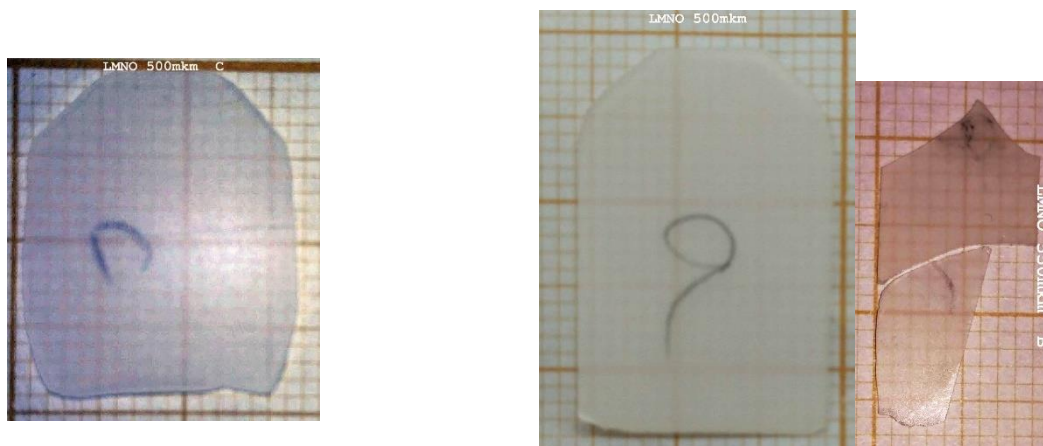


Рис. П-2-1. Образцы пластин LNM для исследования диэлектрической проницаемости кристалла

Значения диэлектрической проницаемости получились следующие:

Таблица П-2-1 Значения диэлектрической проницаемости по осям кристалла

Направление	ϵ
a	6+-0,2
b	10+-1
c	9,5+-0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Эффект двойникования в кристаллах LNM

При изучении оптического качества образцов кристалла LNM, на одном из них был обнаружен дефект в виде полосы на плоскости (100). Внешний вид дефекта приведен ниже:

¹⁰ Исследование констант диэлектрической проницаемости проводилось сотрудником ООО «Кристаллы Сибири» Горчаковым А.В.

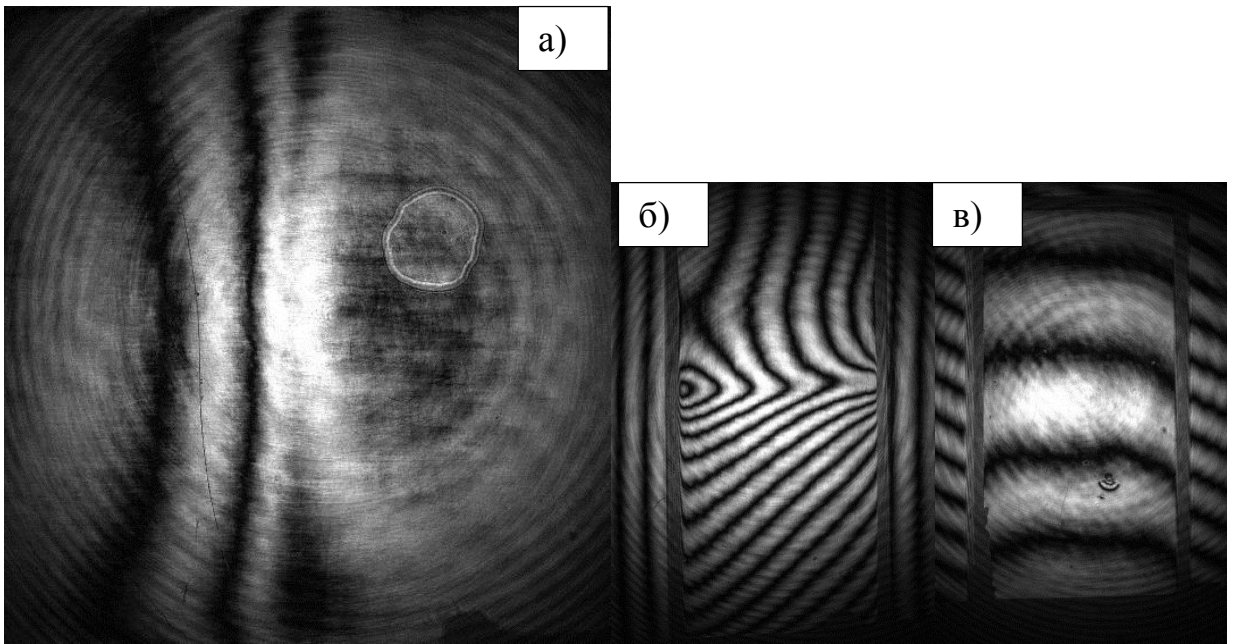
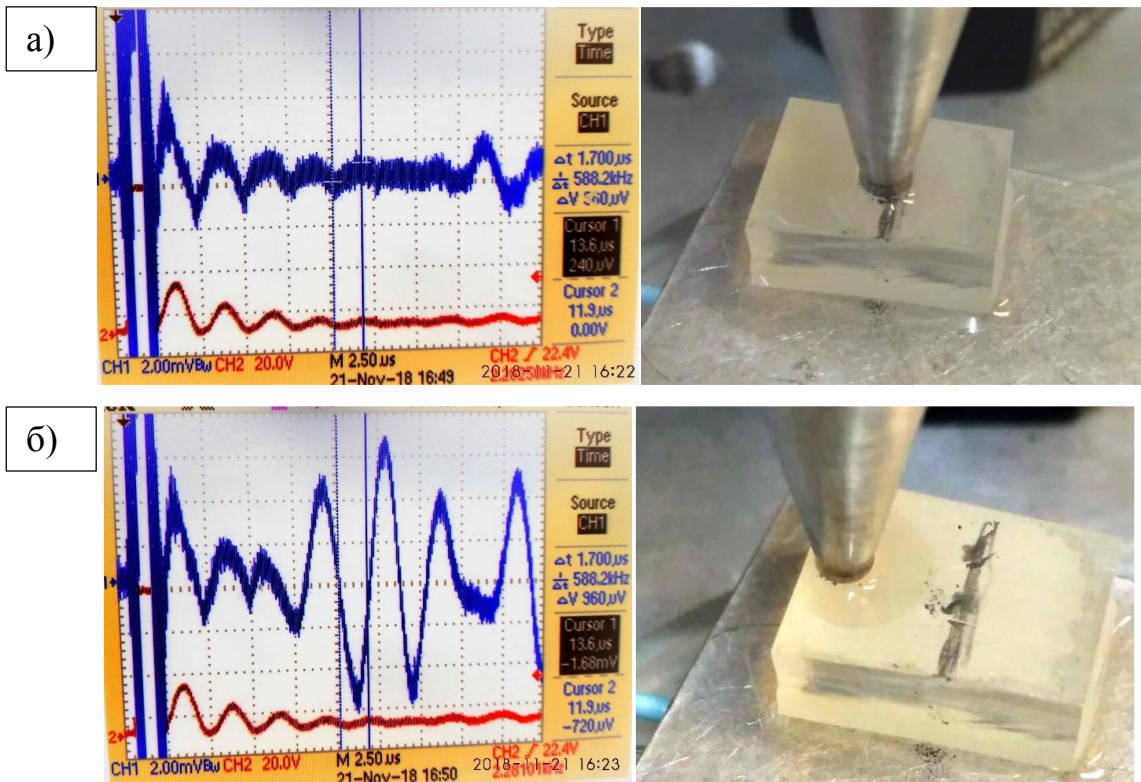


Рис. П-3-1. Интерферограммы кристалла LNM-о, полученные на интерферометре Маха-Цандера: а) со стороны грани YZ, б) со стороны грани XZ, в) со стороны грани XY.



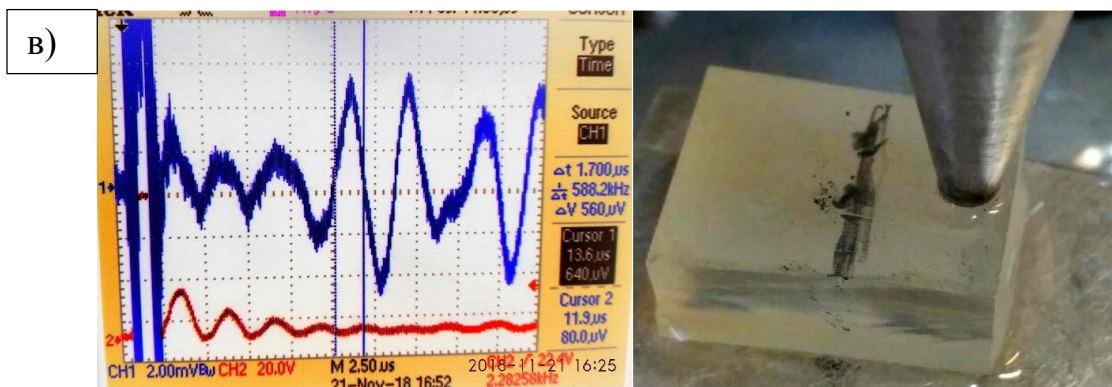


Рис. П-3-2. Исследование пьезоэффекта. в кристалле LNM а) Отсутствие пьезоэффекта на границе раздела двойников б) отрицательное значение пьезоэффекта в левой части кристалла в) положительное значение пьезоэффекта в правой части кристалла

Разные знаки пьезоэффекта говорят об инвертированности кристаллической решетки по обе стороны границы раздела двойников, что может быть интересно для дальнейших исследований.