

**Кирсанова Светлана Викторовна**

**Синтез и физико-химические свойства  
кристаллических материалов  
для сенсорных устройств  
в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$**

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва - 2010**

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете  
им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
Барина Ольга Павловна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Тихонов Анатолий Петрович

кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Кочурихин Владимир Владимирович

Ведущая организация: ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»

Защита состоится 7 июня 2010 г. в 12 часов на заседании диссертационного  
совета Д 212. 204. 12 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, Миус-  
ская пл., д. 9).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.12

Макаров Н.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Кристаллические материалы на основе молибдатов и вольфраматов разных катионов перспективны благодаря сочетанию широкого спектра функциональных свойств и технологичности. В настоящее время они эффективно используются в качестве сенсоров влажности ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MnWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{ZnMoO}_4$  и др.), сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений для томографии ( $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ), оптических элементов ВКР-лазеров ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{BaWO}_4$ ), а также криогенных фонон-сцинтилляционных детекторов ( $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ). Система  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Li}_2\text{WO}_4$  представляет особый интерес для получения материалов с комплексом функциональных свойств, пригодных для использования в качестве сенсоров влажности или сцинтилляционных детекторов для поиска двойного безнейтринного бета-распада нуклидов  $^{100}\text{Mo}$ . Однако к настоящему времени синтез фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и их свойства исследованы недостаточно полно. Поэтому **актуальным** является исследование процессов синтеза фаз со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и возможности улучшения их физико-химических свойств.

Работа выполнялась по тематическому плану инновационного госбюджетного НИР Федерального агентства по образованию РФ совместно с Министерством по атомной энергетике РФ по проекту «Разработка системы раннего обнаружения утечки водяных паров (канал влажность/температура в производственных помещениях атомных электростанций, обеспеченной поддержкой TSP-IP протокола».

**Цель работы.** Исследование процесса синтеза и физико-химических свойств кристаллических материалов со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Li}_2\text{WO}_4$  для создания сенсорных устройств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследование особенностей и разработка методики синтеза кристаллических фаз со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ;
- выращивание кристаллов со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ;
- исследование роста кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  из водных растворов и их морфологических особенностей;
- исследование электрофизических, термохимических, влагочувствительных, люминесцентных и сцинтилляционных свойств кристаллических материалов в системе

$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ ;

- исследование возможностей применения кристаллических материалов в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  в качестве сенсоров влажности и криогенных фонон-сцинтилляционных детекторов.

#### **Научная новизна работы:**

- выявлен двухстадийный механизм образования кристаллических фаз со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  при синтезе из трехкомпонентной системы ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ );
- показана возможность выращивания методом Чохральского кристаллов состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,15}\text{W}_{0,85}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ ;
- установлено ограничение кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в водных растворах преимущественно гранями гексагональной призмы и ромбоэдра, что соответствует центральному виду симметрии тригональной сингонии. Показано наличие анизотропии скоростей роста граней ромбоэдра и гексагональной призмы;
- установлено, что керамические материалы на основе фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  являются диэлектриками и обладают влажочувствительными свойствами;
- получены спектры собственной люминесценции и спектры возбуждения люминесценции при низких температурах кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (10 К, 85 К, 295 К),  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_4$  (10 К), спектры отражения кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (295 К), температурная зависимость интенсивности люминесценции кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (90 К÷450 К);
- показано для кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  наличие сцинтилляционных свойств с хорошим разделением  $\alpha$ - и  $\gamma$ -событий в области криогенных температур (10 мК).

#### **Практическая значимость работы:**

- разработана методика получения кристаллических фаз со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  при синтезе из трехкомпонентной системы ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ );
- показана перспективность применения кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в качестве криогенного (10 мК) фонон-сцинтилляционного детектора для поиска двойного безнейтринного бета-распада нуклидов  $^{100}\text{Mo}$ ;

- разработаны сенсоры влажности на основе влагочувствительных материалов, полученных в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ , и испытаны в макетных условиях систем контроля влажности воздуха и технологических газовых сред.

**На защиту выносятся:**

- Методика синтеза фенакитоподобных кристаллических фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  из трехкомпонентной системы;
- Выявление возможности выращивания кристаллов состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  со структурой фенакита с высоким содержанием  $\text{W}^{6+}$ ;
- Результаты корреляции морфологии кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенных из водных растворов и вида симметрии;
- Результаты исследований термохимических, электрофизических, влагочувствительных, люминесцентных и сцинтилляционных свойств фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ ;
- Результаты исследований возможности применения фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  в качестве сенсорных устройств.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Международной конференции по росту и физике кристаллов (Москва, 1998), Международной конференции «Передовые технологии на пороге XXI века ICAT'98» (Москва, 1998), конференции молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, 1998, 2001, 2002, 2003), VI Международной конференции «Безопасность АЭС и подготовка кадров» (Обнинск, 1999), Всесоюзной конференции «Функциональные материалы и структуры для сенсорных устройств» (Москва, 1999), НПК «Научно-инновационное сотрудничество» (Москва, 2002, 2005), НПК «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее» (Москва, 2003), Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2004, 2006, 2008), 8th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Use in Scientific and Industrial Applications SCINT-2005 (Украина, Алушта, 2005), Международной конференции «Рост монокристаллов и тепло-массоперенос» (Обнинск, 2005), XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Москва, 2007), 6-е ежегодное заседание ILIAS (Германия, Дрезден, 2009), VII International Conference on Luminescent

Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LumDeTr-2009 (Польша, Краков, 2009).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 22 научных работы, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, 2 статьи в зарубежных научных журналах, тезисы 6 докладов на международных конференциях.

**Личный вклад автора.** Автором лично проведены исследования особенностей фазообразования в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  и разработана методика синтеза фенаки-топодобных фаз из трехкомпонентной системы; синтезирована шихта для выращивания кристаллов; методами Белюстина-Степановой и испарения растворителя получены кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ; проведено микроскопическое исследование морфологии кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и моделирование форм ограничения в программе FACES; подобран температурно-временной режим обжига керамики на основе фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и исследованы их электрофизические и влагочувствительные свойства. Автор лично исследовал возможность их применения в качестве сенсоров влажности в медицине при исследованиях сердечной деятельности, в системе раннего обнаружения утечек водяных паров в производственных помещениях АЭС, системе контроля влажности теплоносителя при сушке керамических изделий. Автор активно участвовал в постановке задач при исследовании люминесцентных, сцинтилляционных свойств фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и возможности применения кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в качестве криогенного фонон-сцинтилляционного детектора для регистрации редких явлений. Систематизация, обработка и анализ полученных результатов проведены автором лично.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 62 рисунка, 21 таблицу, и состоит из введения, 5-ти глав, выводов, списка литературы из 149 наименований.

### **Основное содержание работы.**

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** представлен обзор литературы, посвященный проблемам фазообразования в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ , сведения о кристаллической структуре

$\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ , результаты исследования их основных физико-химических свойств. Рассмотрено применение молибдатов и вольфраматов разных катионов (в т.ч.  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ). Отмечено отсутствие единого мнения по симметрии  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , по кристаллической структуре фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ . Исследование физико-химических свойств фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  проведено только для  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ . Отмечено наличие влажочувствительных свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , и наличие люминесцентных свойств  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{:U}^{6+}$ .

**Во второй главе** описаны использованные в работе методы анализа и экспериментальные методики. Твердофазный синтез фаз проводили в циркониевых тиглях в муфельной печи по разработанной методике. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе системы “Paulic–Paulic–Erdei” фирмы MOM (Венгрия) в интервале температур 20-800 0С при скорости нагревания и охлаждения 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-3М (CuK $\alpha$ , Ni фильтр) со скоростью съемки 10 град/мин. Кристаллы выращивали методом Чохральского на установке «Кристалл-603», методами испарения растворителя по А.В. Шубникову и Белюстина-Степановой. Плотность кристаллов измеряли гидростатическую (электронные аналитические весы AND-GR-200). Кристаллооптические исследования проводили на поляризационном МИН-8 и металлографическом Altami микроскопов. Влажочувствительные свойства исследовали с помощью динамического генератора влажного газа «Родник-2М» в атмосфере азота в диапазоне от 10 до 95 % относительной влажности при температуре 22 С +- 2 С, величину отклика влажочувствительного материала регистрировали LCR-метром P5030. Электрофизические свойства (сопротивление и емкость) измеряли с помощью LCR-метра P5030 в интервале температур от 295 до 923 К в режиме нагрева и охлаждения при 100 и 1000 Гц. Методом ВУФ-спектроскопии исследовали спектры отражения, спектры возбуждения и спектры излучения кристаллов на установке Superlumi, расположенной в канале синхротронного излучения накопителя DORIS III (DESY, Гамбург, Германия) в интервале энергий 3,5 – 25 эВ при температурах 10 К и 295 К. Исследования изотопного состава, радиационной чистоты и сцинтилляционных свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$

проводились на установке CUORE R&D со сверхнизкофоновым Ge-детектором (Gran Sasso National Laboratory, Италия).

**В третьей главе** рассмотрены особенности синтеза, выращивания крупных кристаллов и получения спеченных материалов фаз со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ ; исследования морфологии кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в водных растворах.

Для оценки возможности использования отечественных реактивов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  марки «ч» для синтеза фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$  был проведен анализ методами РФА и ДТА. Анализ показал, что  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  обладал преимущественно структурой фенакита, а  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  представлял собой  $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot 4/7\text{H}_2\text{O}$  с присутствием неидентифицированной примеси, что существенно затрудняло получение фаз со структурой фенакита. Поэтому синтез фенакитоподобных фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$  в работе проводили из трехкомпонентной стехиометрической системы ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Исследование и сопоставление данных дифференциально-термического анализа (ДТА) нагрева смесей концентрационного ряда стехиометрических составов в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$  показало, что синтез фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  проходит в две стадии, которым соответствуют температуры  $t_1$  и  $t_2$ , причем увеличение содержания  $\text{W}^{6+}$  в смеси приводит к возрастанию температур  $t_1$  и  $t_2$ . На кривых нагрева смесей также наблюдали еще один пик, который был отнесен к температуре плавления. Температуры плавления фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  также возрастали с увеличением содержания  $\text{W}^{6+}$ . Концентрационные зависимости температур стадий синтеза ( $t_1$ ,  $t_2$ ) и плавления смесей хорошо описывались линейными уравнениями (рис.1). На кривых охлаждения наблюдали только один пик, соответствующий температуре кристаллизации исследуемых фаз. При проведении синтеза в корундовых тиглях обнаружено взаимодействие фаз с высоким содержанием молибдена (VI) с материалом тигля ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), приводящее к образованию оранжево-красного  $\text{LiAl}(\text{MoO}_4)_2$ . Поэтому дальнейший синтез проводили в циркониевых тиглях, так как образование соединения  $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$  возможно только при сплавлении.

Для получения фаз со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$  на основе полученных результатов была разработана методика синтеза из трехкомпонентной стехиометрической системы ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), температурно-временной режим синтеза приведен на рис.2. Температуры плавления в концентрационном ряду синтезированных по разработанной методике фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$  линейно



возрастали от содержания  $W^{6+}$  (рис.1). Полученные кристаллические фазы состава  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  идентифицируются в структурном типе фенакита  $R\bar{3}$  (148). Установлено, что, несмотря на наличие у кристаллического  $Li_2WO_4$  полиморфного перехода фенакит→шпинель, введение более 5 моль.%  $Mo^{6+}$  приводит к стабилизации фенакитной структуры кристаллических фаз в системе  $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$ .

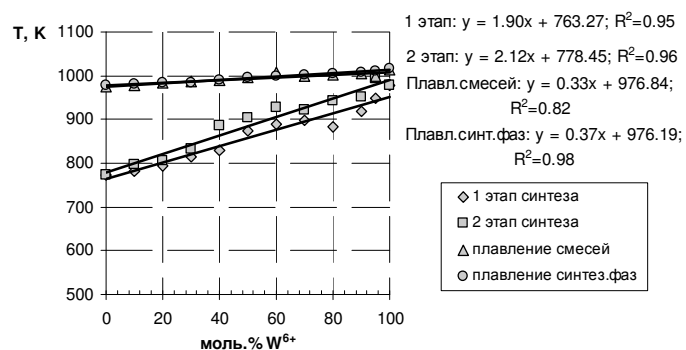


Рис.1. Концентрационные зависимости температур этапов синтеза, плавления смесей и синтезированных фаз в системе  $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$

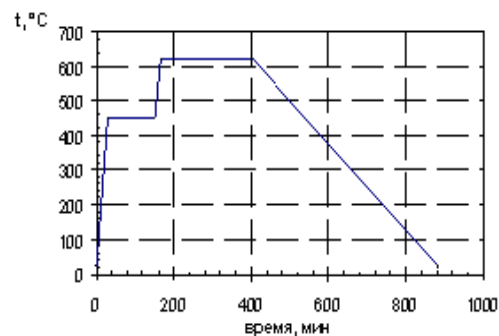


Рис.2. Температурно-временной режим синтеза фаз в системе в системе  $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$

На основе синтезированных фаз состава  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  были получены керамика и кристаллы. Методом прессования с последующим обжигом в течение 4-х часов при температуре  $600^\circ C$  получали керамические материалы на основе фаз состава  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ , которые обладали достаточной прочностью для нанесения электродов и проведения исследований электрофизических и влагочувствительных свойств.

Методом выращивания из расплавов (метод Чохральского) были выращены кристаллы состава  $Li_2MoO_4$ ,  $Li_2Mo_{0,12}W_{0,88}O_4$  (шихта  $Li_2Mo_{0,15}W_{0,85}O_4$ ),  $Li_2Mo_{0,08}W_{0,92}O_4$  (шихта  $Li_2Mo_{0,05}W_{0,95}O_4$ ) Химический состав определяли фотометрическим методом анализа. Все кристаллы были прозрачными, неокрашенными, с небольшими расплавленными включениями (рис.3). Кристаллы с высоким содержанием  $W^{6+}$  состава  $Li_2Mo_{0,08}W_{0,92}O_4$  и  $Li_2Mo_{0,12}W_{0,88}O_4$  имели структурный тип фенакита  $R\bar{3}$ . Рентгеновская плотность выращенных кристаллов незначительно (1,4 %–3,2 %) превышала гидростатическую, что свидетельствует о наличии дефектов или примесей в кристаллах. Зависимость гидростатических плотностей выращенных кристаллов составов  $Li_2MoO_4$  ( $3,03 \text{ г/см}^3$ ),  $Li_2Mo_{0,15}W_{0,85}O_4$  ( $4,27 \text{ г/см}^3$ ),  $Li_2Mo_{0,05}W_{0,95}O_4$  ( $4,39 \text{ г/см}^3$ ) от содержания  $W^{6+}$  хорошо описывается линейной зависимостью с коэф-

фициентом корреляции 1,0, что, наряду с данными РФА, свидетельствует об образовании ряда твердых растворов со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ .

Возможность легирования фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  с сохранением структуры фенакита была рассмотрена на примере состава кристалла  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,06}\text{W}_{0,94}\text{O}_4$  (шихта  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$ ). Методом Чохральского были выращены легированные  $\text{Co}^{2+}$  кристаллы: кристалл 1 (шихта с содержанием 1,0 моль.%  $\text{Co}^{2+}$ ) - прозрачный, голубого цвета; кристалл 2 (шихта с содержанием 2,5 моль.%  $\text{Co}^{2+}$ ) - непрозрачный, синезеленого цвета. По данным фотометрического и атомно-адсорбционного методов анализа вошло менее 0,05 масс.%  $\text{Co}^{2+}$ . Гидростатические плотности кобальтсодержащих кристаллов близки. Сопоставление данных РФА  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и кобальтсодержащих кристаллов показало, что последние обладают кристаллической структурой фенакита  $R\bar{3}$ .



$\text{Li}_2\text{MoO}_4$

$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,12}\text{W}_{0,88}\text{O}_4$

$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_4$

Рис.3. Кристаллы, выращенные методом Чохральского

Для установления морфологических особенностей огранения и корреляции формы кристалла с симметрией его кристаллической решетки были выращены методом испарения из водных растворов кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ . При кристаллизации из растворов преобладающей являлась комбинированная форма огранения, состоящая из граней гексагональной призмы и ромбоэдра, характерной для центрального вида симметрии тригональной сингонии (рис.4). Отмечены случаи образования кристаллов ромбоэдрического габитуса и двойниковых сростков. В условиях быстрой кристаллизации наблюдали двойники, которые со временем срастались в сферические образования радиально-лучевого строения, а также округлые или сильно искажённые формы роста: листовые, чешуйчатые, шаровидные. Соотношение габитуса в условиях медленной кристаллизации в среднем составляло 2:1, в условиях быстрой кристаллизации от 5:1 до 15:1, что указывает на высокую скорость роста вдоль главного направления. Крупные и прозрачные кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , выращенные методом испарения растворителя и методом Белюстина-Степановой имели огранение гранями ромбоэдра

и гексагональной призмы, как и кристаллы, наблюдаемые при исследованиях под микроскопом. Кристаллы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , полученные разными методами, имели близкие значения параметров решетки, рентгеновской и гидростатической плотности. Граней простых форм, характерных для примитивного вида симметрии, не наблюдали. При сопоставлении форм выращенных из водных растворов кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  с природными кристаллами фенакита  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  установлена близость их гранных форм. Моделирование форм огранения кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в программе FACES, проведенное с учетом доминантных природных форм фенакита и результатов данных РФА кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  показало, что наиболее вероятны для кристаллов молибдата лития комбинации гексагональных призм  $\{110\}$  и  $\{220\}$  и ромбоэдров  $\{101\}$ ,  $\{502\}$  (рис.4).



морфология при медленной кристаллизации: характерная форма роста, двойник, ромбоэдр



характерная форма роста при быстрой кристаллизации      моделирование формы идеального кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в программе FACES

Рис.4. Морфология кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при медленной и быстрой кристаллизации, моделирование формы идеального кристалла

Исследование временных зависимостей скоростей роста  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (4 кристалла) в условиях медленной скорости испарения растворителя показало, что скорости роста кристаллов как вдоль, так и перпендикулярно главной оси уменьшаются по гиперболической зависимости (рис.5). Скорость роста ромбоэдра (перпендикулярно главной оси) в 10 раз выше, чем скорость роста гексагональной призмы (вдоль главной оси). Доля вклада объема призмы и ромбоэдра в общий объем составила 90 % и 10 % соответственно. Общий объем, объем ромбоэдра и гексагональной призмы монотонно увеличиваются, что свидетельствует о сохранении при росте форм ромбоэдр и гексагональная призма (рис.5).

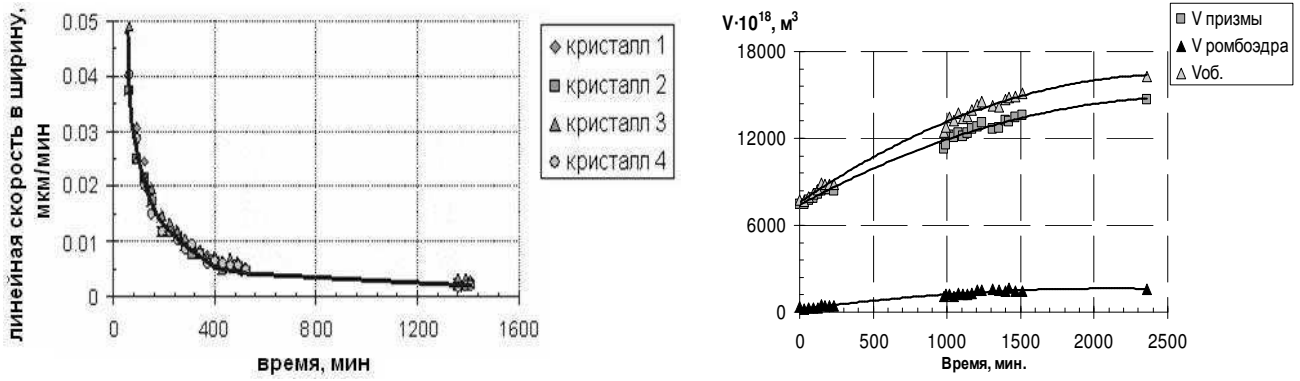


Рис. 5. Временная зависимость линейной скорости, объемов простых форм ограничения ( $V_{\text{призмы}}$ ,  $V_{\text{ромбоэдра}}$ ) и общего объема кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  ( $V_{\text{об}}$ )

**В четвертой главе** приведены результаты исследований электрофизических и влажочувствительных свойств материалов состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , рассмотрены возможности создания на их основе сенсоров влажности и применение в составе систем контроля.

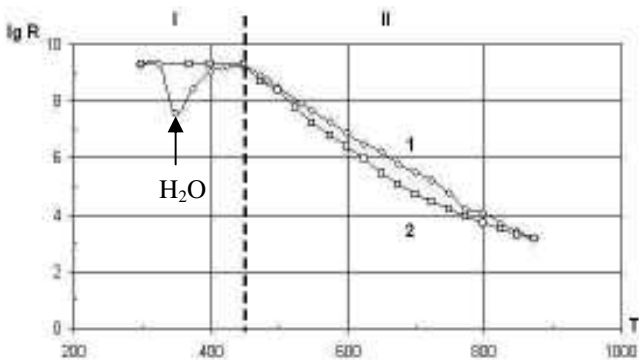


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления керамики состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  на примере  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{O}_4$  (1 и 2 – нагрев и охлаждение соответственно)

Температурные зависимости проводимости и сопротивления фаз концентрационного ряда состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  (100 Гц и 1000 Гц) имели одинаковую форму и монотонный характер с областями примесного сопротивления I ( $T \leq 425$  К) и собственного сопротивления II ( $425 \text{ К} \leq T \leq 923$  К). В области I установлено влияние паров воды на электрофизические свойства фаз  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  (рис.6). В области II температурные зависимости проводимости хорошо описываются уравнением Аррениуса с коэффициентом корреляции не менее 0,95. Увеличение концентрации  $\text{W}^{6+}$  снижает величину энергии активации проводимости. При нагреве и охлаждении наблюдали небольшой гистерезис в сопротивлении образцов. Отмечено, что диэлектрическая проницаемость в области I растет незначительно до  $8 \div 12$ . По результатам измерений керамику на основе фенакитоподобных фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  можно отнести к диэлектрическим материалам.

Таблица 1.

Коэффициенты уравнения Аррениуса вида  $\ln \sigma = a - b/T$

и энергии активации собственной проводимости  $\Delta E_a$  на частотах 1000 Гц и 100 Гц

для керамики состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$

Состав	100 Гц			100 Гц			1000 Гц			1000 Гц		
	нагрев			охлаждение			нагрев			охлаждение		
	a	b	$\Delta E_a$	a	b	$\Delta E_a$	a	b	$\Delta E_a$	a	b	$\Delta E_a$
$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	10,79	16,78	1,45	10,56	16,42	1,44	10,72	16,68	1,41	10,36	16,23	1,40
$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,90}\text{W}_{0,10}\text{O}_4$	12,84	15,16	1,31	10,75	14,10	1,33	11,95	14,47	1,21	10,17	13,48	1,16
$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,80}\text{W}_{0,20}\text{O}_4$	13,43	17,68	1,52	10,64	14,76	1,27	13,15	17,41	1,50	10,61	14,73	1,27
$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{O}_4$	10,19	13,65	1,18	11,83	14,14	1,22	9,22	12,92	1,11	11,22	13,69	1,18
$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,40}\text{W}_{0,60}\text{O}_4$	6,37	11,80	1,02	7,09	11,99	1,03	5,32	10,93	0,94	5,71	10,85	0,93
$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,25}\text{W}_{0,75}\text{O}_4$	10,82	13,74	1,18	11,09	13,65	1,18	9,89	13,08	1,13	10,32	13,17	1,13
$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,20}\text{W}_{0,80}\text{O}_4$	11,07	14,48	1,25	10,71	13,94	1,20	10,32	13,87	1,19	10,05	13,43	1,16
$\text{Li}_2\text{Mo}_{0,05}\text{W}_{0,95}\text{O}_4$	11,01	14,80	1,27	11,47	14,50	1,25	10,04	14,07	1,21	11,15	14,24	1,23

Для изучения влагочувствительных свойств были получены сенсоры влажности: на керамику состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  наносили методом трафаретной печати с последующим вжиганием при 590°C электроды (серебросодержащая паста) и припаивали токовыводы. Статические характеристики сенсоров влажности всего концентрационного ряда, измеренные по сопротивлению и емкости, имели монотонный характер и одинаковую форму, что выгодно отличает их от известных керамических сенсоров, работающих на основе сорбции паров воды в порах керамики. В концентрационном ряду влагочувствительных материалов состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  с увеличением содержания  $\text{W}^{6+}$  установлено расширение диапазона измеряемой относительной влажности, но снижение влагочувствительности и быстродействия (табл.2). Исследование динамической характеристики при изменении от 99 % отн. вл. до 20 % отн. вл. (процесс десорбции) показало, что ее можно для всего концентрационного ряда описать переходной функцией инерционного звена первого порядка. По комплексу характеристик разработанные влагочувствительные материалы состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  могут быть

перспективными для изготовления сенсоров влажности широкого диапазона влажосодержаний (табл.2).

Таблица 2.

Основные параметры влагочувствительных керамических материалов

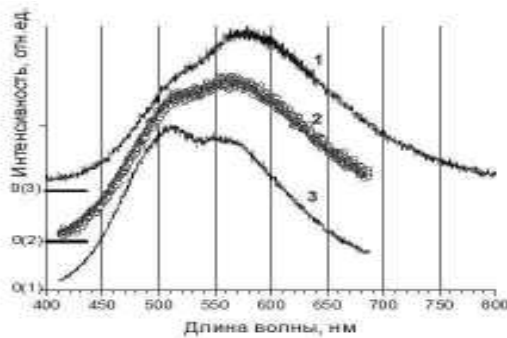
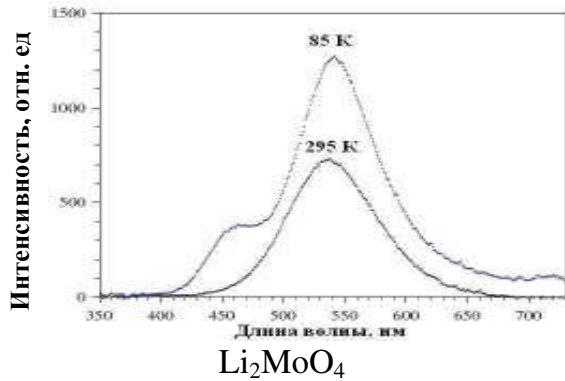
Параметр	Состав $L_2Mo_xW_{1-x}O_4$						
	X = 0,70	X = 0,50	X = 0,40	X = 0,30	X = 0,20	X = 0,05	
Диапазон рабочих температур, °С	-10 ÷ 25	-10 ÷ 30	-10 ÷ 40	-10 ÷ 45	-10 ÷ 50	-10 ÷ 60	
Диапазон измерения относительной влажности, %	5 - 75	5 - 80	5 - 80	5 - 80	5 - 85	5 - 95	
Динамический диапазон сопротивления, Ом:	$R_n$	$8,70 \cdot 10^6$	$1,87 \cdot 10^9$	$1,23 \cdot 10^9$	$2,00 \cdot 10^9$	$2,00 \cdot 10^9$	$1,23 \cdot 10^9$
	$R_k$	$1,18 \cdot 10^4$	$2,15 \cdot 10^3$	$2,34 \cdot 10^3$	$7,23 \cdot 10^3$	$5,34 \cdot 10^3$	$2,46 \cdot 10^3$
Чувствительность по сопротивлению	$\lg R / \% \text{ отн. вл}$	0,248	0,138	0,124	0,115	0,104	0,090
Быстродействие, с	8	9	15	30	40	60	

Исследование возможности применения полученных сенсоров влажности в медицине (изучения влияния психоэмоционального состояния человека на сердечно-сосудистую систему), для атомной промышленности (при макетных испытаниях в системе раннего обнаружения утечек водяных паров), в силикатной промышленности (в системе контроля влажности теплоносителя при сушке керамики) показало их эффективность.

**В пятой главе** приведены исследования люминесцентных и сцинтилляционных свойств кристаллов  $Li_2MoO_4$  и  $Li_2Mo_{0,08}W_{0,92}O_4$ , показана возможность применения  $Li_2MoO_4$  в качестве криогенного фонон-сцинтилляционного детектора.

Люминесценция кристаллического  $Li_2MoO_4$  обнаружена при облучении пучком ускоренных электронов при температурах 10 К, 85 К и 295 К. Форма спектров зависит от температуры: интенсивность люминесценции повышается с понижением температуры (рис.7). Изменение величины энергии возбуждения не влияет на форму спектра. Люминесценция  $Li_2Mo_{0,08}W_{0,92}O_4$  была зарегистрирована только при 10 К, форма спектра зависела от энергии возбуждения. Время затухания люминесценции для  $Li_2MoO_4$  и  $Li_2Mo_{0,08}W_{0,92}O_4$  составляет более 1 мкс. Сопоставление впервые измеренных спектров отражения  $Li_2MoO_4$  в интервале энергий 3,5 – 25 эВ с литературными данными спектров отражения  $CaMoO_4$ ,  $SrMoO_4$ ,  $BaMoO_4$ ,  $MgMoO_4$  показало общие особенности в диапазоне энергий до 15 эВ и различия в области более высоких энер-

гий, обусловленные электронными переходами с катионных уровней. По-видимому, это связано с тем, что кристаллическая структура рассмотренных молибдатов характеризуется изолированными тетраэдрами  $\text{MoO}_4^{2-}$ . В спектрах возбуждения люминесценции  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  также отмечены соответствия, что позволяет сделать вывод о перспективности использования молибдата лития в качестве модельного при исследованиях электронной структуры молибдатов с изолированными тетраэдрами  $\text{MoO}_4^{2-}$ .



1- $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (10 K);

2,3-  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_4$  при  $\lambda_{\text{возб}}=235$  нм  
и  $\lambda_{\text{возб}}=210$  нм соответственно (10 K)

Рис. 7. Спектры люминесценции

$\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_4$

Обнаруженная в работе низкотемпературная люминесценция позволила рассмотреть возможность применения  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в качестве криогенных сцинтилляционных болометров для поиска двойного безнейтринного бета-распада благодаря высокому содержанию молибдена в  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , возможности выращивания крупных кристаллов расплавными и растворными методами, отсутствию внутреннего радиационного фона. Световой отклик кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при криогенных температурах ( $\approx 10$  мК) составил 7 % относительно светового сигнала кристалла  $\text{CdMoO}_4$ , использовавшегося для сравнения. Достигнуто хорошее разделение  $\alpha$ - и  $\gamma$ -событий, которое свидетельствует о наличии сцинтилляционных свойств у молибдата лития и перспективности его применения в качестве криогенного фонон-сцинтилляционного детектора.

### Выводы:

1. Разработана методика синтеза кристаллических фаз со структурой фенакита в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  из трехкомпонентной системы. Установлен двухстадийный механизм протекания синтеза. Отмечена тенденция возрастания температур синтеза с возрастанием содержания  $\text{W}^{6+}$ ;
2. Установлено, что, несмотря на наличие у кристаллического  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  полиморф-

ного перехода фенакит→шпинель, введение более 5 моль.%  $\text{Mo}^{6+}$  приводит к стабилизации фенакитной структуры кристаллических фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ . Определены температуры плавления фаз, величины которых возрастают с увеличением концентрации  $\text{W}^{6+}$ ;

3. Методами выращивания из растворов и из расплавов получены кристаллы состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $x = 0,08; 0,12; 1,00$ ) и кристаллы  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,06}\text{W}_{0,94}\text{O}_4$ , легированные ионами  $\text{Co}^{2+}$ , установлена их принадлежность к структурному типу фенакита  $\text{R}\bar{3}$ ;
4. Установлено ограничение кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в водных растворах преимущественно гранями гексагональной призмы и ромбоэдра и наличие анизотропии их скоростей роста, сохранение при росте простых форм ромбоэдр и гексагональная призма;
5. Установлен монотонный характер температурных зависимостей электрофизических свойств (сопротивления, проводимости, диэлектрической проницаемости) в концентрационном ряду керамики на основе фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ; по комплексу электрофизических характеристик керамику можно отнести к диэлектрическим материалам;
6. Выявлено наличие влагочувствительных свойств керамики на основе фаз состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , отмечен монотонный характер статических и динамических характеристик сенсоров влажности (по емкости и сопротивлению). Увеличение содержания  $\text{W}^{6+}$  в составе керамики расширяет диапазон измеряемой относительной влажности. Влагочувствительные материалы в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  по комплексу характеристик могут быть перспективными для изготовления сенсоров влажности широкого диапазона изменения влажности;
7. Разработан сенсор влажности на основе керамических материалов состава  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , канал влажности на его основе, который успешно опробован в компьютеризированных системах в медицине (изучения влияния психоэмоционального состояния человека на сердечно-сосудистую систему), для атомной промышленности (при макетных испытаниях в системе раннего обнаружения утечек водяных паров), в силикатной промышленности (в системе контроля влажности теплоносителя при сушке керамики);
8. Установлено наличие люминесцентных свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_4$ ,



$\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , при температурах 10 К, 85 К и 295 К, подтвержденное спектрами собственной люминесценции. Показано, что на формирование электронной структуры  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  практически не оказывают влияние электронные состояния катиона  $\text{Li}^+$ , что делает перспективным использование кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в качестве модельных объектов при исследовании влияния природы катиона на электронную структуру молибдатов;

9. Установлено наличие сцинтилляционных свойств кристалла  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и показана перспективность его применения в качестве криогенного (10 мК) фоносцинтилляционного детектора для поиска двойного безнейтринного бета-распада.

#### **Основные результаты диссертационной работы изложены:**

1. *Баринаова, О.П.* Исследование оптических свойств и низкотемпературной люминесценции монокристаллов в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ /О.П. Баринаова, **С.В. Кирсанова**, В.Н. Колобанов и др.//Перспективные материалы, 2008.-№4.- С.34-43.
2. *Баринаова, О.П.* Влажочувствительная керамика системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ /О.П. Баринаова, **С.В. Кирсанова** // Стекло и керамика, 2008. - № 10.- С. 40-43.
3. *Баринаова, О.П.* Выращивание и исследование свойств кристаллов  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  со структурой фенакита/О.П. Баринаова, А.А. Майер, **С.В. Кирсанова**//Межд. Конф. по росту и физике кристаллов: Тез. докл. – Москва, 1998 г. – с. 40.
- 4 *Баринаова, О.П.* Твердотельные сенсоры влажности для контроля влагосодержания технологических сред при переработке и транспортировке нефти и газа/ О.П. Баринаова, **С.В. Кирсанова**, С.В. Корнилов// Передовые технологии на пороге XXI века ICAT'98: Тез. докл. Межд. конф. Ч. 1. –Москва, 1998. – С. 94 – 95.
5. *Баринаова, О.П.* Сенсоры влагосодержания для индикации микропримесей воды в авиамаслах и топливах/О.П. Баринаова, **С.В. Кирсанова**, С.В. Корнилов// Передовые технологии на пороге XXI века ICAT'98: Тез. докл. Межд. конф. Ч. 2. – Москва, 1998. – С. 456 – 457.
6. *Кирсанова, С.В.* Применение сенсоров влажности для мониторинга интенсивности потовыделения/**С.В. Кирсанова**, О.П. Баринаова, А.А. Майер, А.В. Вабниц, В.М. Хаютин//XII Межд. конф. «МКХТ-1998»: Сб. науч. тр. - Москва, 1998.-т. XII. - С.87.
7. *Баринаова, С.В.* Твердотельные быстродействующие сенсоры влажности/О.П. Баринаова, **С.В. Кирсанова**, С.В. Корнилов// VI Межд. Конф. «Безопасность АЭС и подготовка кадров»: Тез. докл. – Обнинск, 1999. – С. 95 – 96.

8. *Баринаова, О.П.* Применение сенсоров влажности в системе контроля локального потовыделения человека/*О.П. Баринаова, С.В. Кирсанова, А.В. Вабниц, В.В. Ермишкин*// Всесоюз. конф. «Функциональные материалы и структуры для сенсорных устройств»: Тез. докл.– Москва, 1999. – С. 47 – 48.
9. *Баринаова, О.П.* Синтез и исследование спектров поглощения и люминесценции фенакитоподобных фаз в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ , легированных  $\text{Co}^{2+}$ /*О.П. Баринаова, С.В. Кирсанова*// XV Межд. конф. «МКХТ-2001»: Сб. науч. тр. – Москва, 2001.- т. XV, № 3. – С. 54 – 55.
10. *Никитушкин, А.А.* Измерительная система раннего обнаружения утечек водяных паров в производственных помещениях атомных электростанций /*А.А. Никитушкин, О.П. Баринаова, С.В. Кирсанова*//Научная сессия МИФИ-2002 «Научно-инновационное сотрудничество» ч.1: Тез.док. конф - Москва, 2002. - С.87-88
- 11 *Баринаова, О.П.* Изучение характеристик сенсоров влажности СВ-В-6 применительно к условиям АЭС/ *О.П. Баринаова, С.В. Кирсанова, В.С.Гальцов, В.Г. Мальцев* и др. //Научная сессия МИФИ-2002 «Научно-инновационное сотрудничество», ч.1: Тез.док.конф."- Москва,2002.- С.88-89
- 12 *Баринаова, О.П.* Применение автоматизированной системы контроля влажности теплоносителя при сушке керамики / *О.П. Баринаова, С.А. Першиков, В.Е. Жбанко, С.В. Кирсанова*//XVII Межд. конф. «МКХТ-2003»: Сб. науч. тр –Москва, 2003 - С.16 - 22.
- 13 *Баринаова, О.П.* Система контроля влажности газовых сред для промышленности строительных материалов/ *О.П. Баринаова, С.А. Першиков, В.Е. Жбанко, А.А. Никитушкин, С.В. Кирсанова*// Межд. НПК «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее»: Тез. докл. – Москва, 2003 – т. V.- С.167- 171.
- 14 *Баринаова, О.П.* Выращивание и исследование свойств монокристаллов в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ /*О.П. Баринаова, С.В. Кирсанова, В.А. Нефедов, О.А. Василенко*// XI Нац. Конф. по росту кристаллов «НКРК-2004»: Тез. Докл. – Москва , 2004 – С. 184.
- 15 *Kitaeva, I.V.* Investigation of Molybdate Single Crystals with Light Cations / *I.V.Kitaeva, V.N. Kolobanov, V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, O.P. Barinova, S.V.Kirsanova* and etc.// Proc. of the 8th Int. Conf. on Inorg. Scint. and Their Use in Scientific and Industrial Applications, September 19-23.–Ukraine, Alushta, 2005.-P. 44-47.
- 16 *Баринаова, О.П.* Исследование люминесцентных характеристик монокристаллов  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  / *О.П. Баринаова, С.В. Кирсанова, В.А. Нефедов, Д.А.Спасский* и др.// 5<sup>ой</sup> Межд. Конф. «Рост монокристаллов и тепломассоперенос» (ICSC-05): Тез. докл. – Обнинск, 2005. – С.398-402 .
- 17 *Баринаова, О.П.* Сцинтилляционные свойства монокристаллических материалов в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ /*О.П. Баринаова, С.В. Кирсанова, Т.В.Титова* и др.// XII Нац. конф. по росту кристаллов «НКРК-2006»: Тез. докл.– Москва, 2006. – С. .280.

- 18 *Баринаова, О.П.* Монокристалл  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  – возможный криогенный сцинтилляционный болометр для исследования двойного  $\beta$ -распада изотопа  $^{100}\text{Mo}$ / О.П. Баринаова, **С.В. Кирсанова**, С. Пирро и др.// XII Нац. конф. по росту кристаллов «НКРК-2006»: Тез. докл. – Москва, 2006. – С.281
- 19 *Акимова, Е.М.* Изучение монокристаллов молибдата лития в качестве материала для криогенных сцинтилляционных болометров/ Е.М. Акимова, О.П. Баринаова, Ф.А. Даневич, **С.В. Кирсанова** и др. // XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: Тез. докл. - М.: Граница, 2007. - т.2. – С.79.
- 20 *Баринаова, О.П.* Морфологические особенности кристаллизации молибдата лития из водных растворов/ О.П. Баринаова, **С.В. Кирсанова** // XIII Нац. конф. по росту кристаллов «НКРК-2008»: Тез. Докл. – Москва, 2008. – С.226.
- 21 *Barinova, O.P.* Intrinsic radiopurity of a  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal/ O.P. Barinova, F.Cappella, R. Cerulli, F.A. Danevich, **S.V. Kirsanova** and etc.// Nuclear Instruments and Methods, 2009. – V. A607, № 3. – P. 573-575.
- 22 *Barinova, O.P.* First test of  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  crystal as cryogenic scintillating bolometer/ O.P. Barinova, F.A. Danevich, V.Ya. Degoda, **S.V.Kirsanova** and etc.// Nuclear Instruments and Methods, 2010. – V. A613, № 1. – P. 54-57.