

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, Миусская 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 (Li_2MoO_4 , MnWO_4 , CaMoO_4 , ZnMoO_4 и др.), сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений для томографии (CdWO_4 , ZnWO_4), оптических элементов ВКР-лазеров (CaMoO_4 , SrWO_4 , BaWO_4), а также криогенных фонон-сцинтилляционных детекторов (CaMoO_4 , PbMoO_4). Система Li_2MoO_4 - Li_2WO_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}Mo . Однако к настоящему времени синтез фаз в системе Li_2MoO_4 - Li_2WO_4 и их свойства исследованы недостаточно полно. Поэтому **актуальным** является исследование процессов синтеза фаз со структурой фенакита в системе Li_2MoO_4 - Li_2WO_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 Li_2MoO_4 - Li_2WO_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 Li_2MoO_4 - Li_2WO_4 ;
- выращивание кристаллов со структурой фенакита в системе Li_2MoO_4 - Li_2WO_4 ;
- исследование роста кристаллов Li_2MoO_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 (Li_2CO_3 , MoO_3 , 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 Li_2MoO_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 Li_2MoO_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 Li_2MoO_4 (295 К), температурная зависимость интенсивности люминесценции кристалла Li_2MoO_4 (90 К÷450 К);
- показано для кристалла Li_2MoO_4 наличие сцинтилляционных свойств с хорошим разделением α - и γ -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 (Li_2CO_3 , MoO_3 , WO_3);
- показана перспективность применения кристаллов Li_2MoO_4 в качестве криогенного (10 мК) фонон-сцинтилляционного детектора для поиска двойного безнейтринного бета-распада нуклидов ^{100}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 W^{6+} ;
- Результаты корреляции морфологии кристаллов Li_2MoO_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 Li_2MoO_4 ; проведено микроскопическое исследование морфологии кристаллов Li_2MoO_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 Li_2MoO_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

Li_2MoO_4 , Li_2WO_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. Li_2MoO_4 и Li_2WO_4). Отмечено отсутствие единого мнения по симметрии Li_2MoO_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 Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 . Отмечено наличие влажочувствительных свойств кристаллов Li_2MoO_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 °С при скорости нагревания и охлаждения 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-3М (CuK α , 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 Li_2MoO_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 Li_2MoO_4 в водных растворах.

Для оценки возможности использования отечественных реактивов Li_2MoO_4 и Li_2WO_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 Li_2MoO_4 обладал преимущественно структурой фенакита, а Li_2WO_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 (MoO_3 , WO_3 , Li_2CO_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 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 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 (Al_2O_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 (MoO_3 , WO_3 , и Li_2CO_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 $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$.

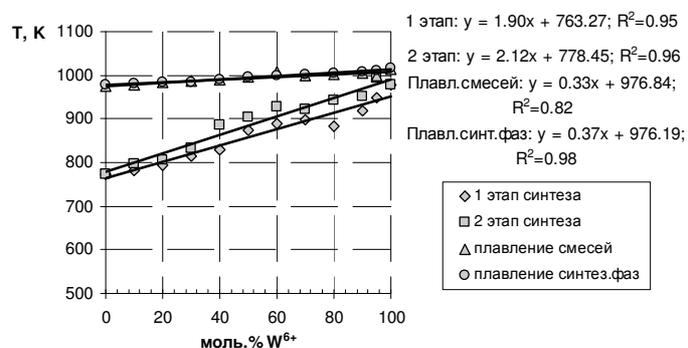


Рис.1. Концентрационные зависимости температур этапов синтеза, плавления смесей и синтезированных фаз в системе $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$

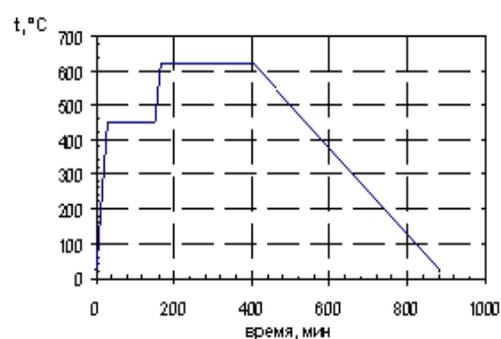


Рис.2. Температурно-временной режим синтеза фаз в системе в системе $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$

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 Co^{2+} кристаллы: кристалл 1 (шихта с содержанием 1,0 моль.% Co^{2+}) - прозрачный, голубого цвета; кристалл 2 (шихта с содержанием 2,5 моль.% Co^{2+}) - непрозрачный, сине-зеленого цвета. По данным фотометрического и атомно-адсорбционного методов анализа вошло менее 0,05 масс.% Co^{2+} . Гидростатические плотности кобальтсодержащих кристаллов близки. Сопоставление данных РФА Li_2MoO_4 и кобальтсодержащих кристаллов показало, что последние обладают кристаллической структурой фенакита $R\bar{3}$.



Li_2MoO_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 Li_2MoO_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 Li_2MoO_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 Li_2MoO_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 Li_2MoO_4 с природными кристаллами фенакита Be_2SiO_4 установлена близость их гранных форм. Моделирование форм огранения кристалла Li_2MoO_4 в программе FACES, проведенное с учетом доминантных природных форм фенакита и результатов данных РФА кристалла Li_2MoO_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 медленной кристаллизации моделирование формы идеального кристалла Li_2MoO_4 в программе FACES

Рис.4. Морфология кристаллов Li_2MoO_4 при медленной и быстрой кристаллизации, моделирование формы идеального кристалла

Исследование временных зависимостей скоростей роста Li_2MoO_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).

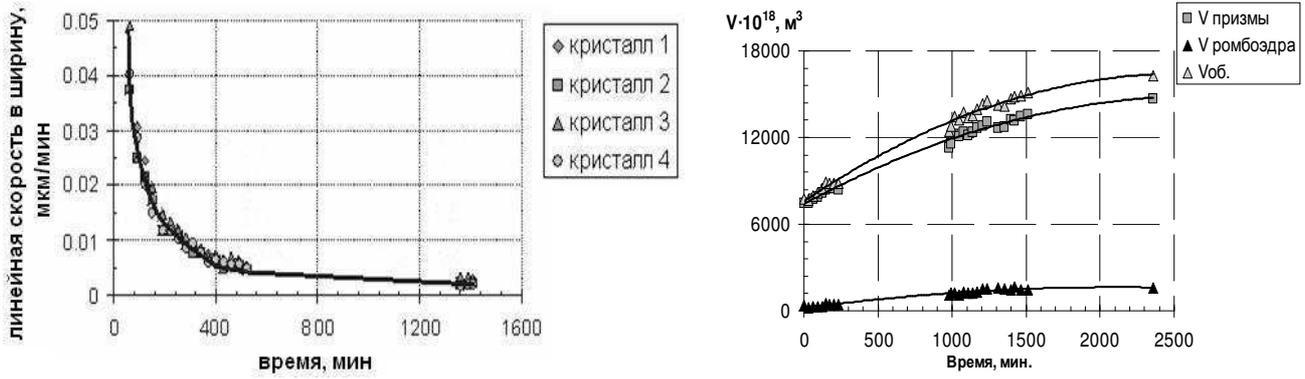


Рис. 5. Временная зависимость линейной скорости, объемов простых форм ограничения ($V_{\text{призмы}}$, $V_{\text{ромбоэдра}}$) и общего объема кристаллов Li_2MoO_4 ($V_{\text{об}}$)

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.

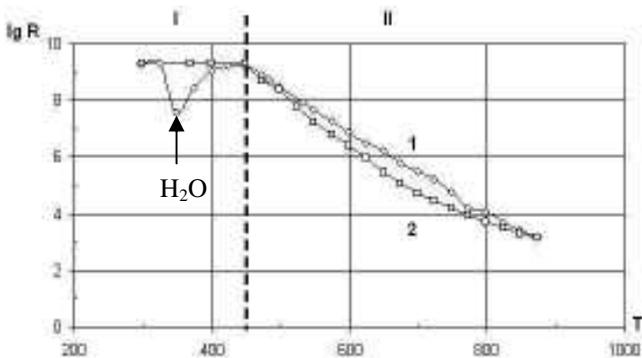


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления керамики состава $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ на примере $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{O}_4$ (1 и 2 – нагрев и охлаждение соответственно)

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 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 ΔE_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	ΔE_a	a	b	ΔE_a	a	b	ΔE_a	a	b	ΔE_a
Li_2MoO_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 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

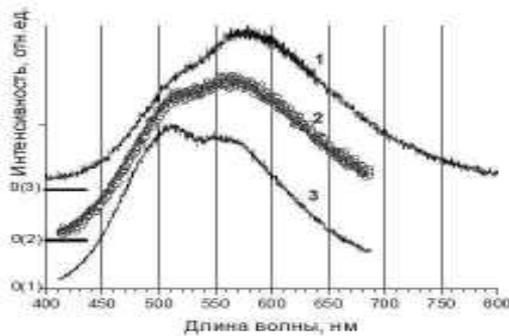
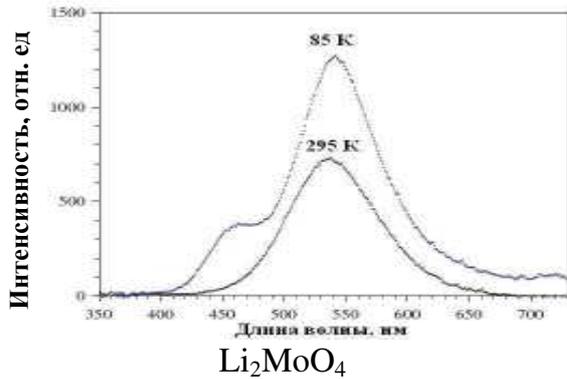
Параметр	Состав $L_2Mo_xW_{1-x}O_4$						
	X = 0,70	X = 0,50	X = 0,40	X = 0,30	X = 0,20	X = 0,05	
Диапазон рабочих температур, °С	-10 ÷ 25	-10 ÷ 30	-10 ÷ 40	-10 ÷ 45	-10 ÷ 50	-10 ÷ 60	
Диапазон измерения относительной влажности, %	5 - 75	5 - 80	5 - 80	5 - 80	5 - 85	5 - 95	
Динамический диапазон сопротивления, 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	$lgR/\%$ 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 MoO_4^{2-} . В спектрах возбуждения люминесценции Li_2MoO_4 также отмечены соответствия, что позволяет сделать вывод о перспективности использования молибдата лития в качестве модельного при исследованиях электронной структуры молибдатов с изолированными тетраэдрами MoO_4^{2-} .



1- Li_2MoO_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

Li_2MoO_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 Li_2MoO_4 в качестве криогенных сцинтилляционных болометров для поиска двойного безнейтринного бета-распада благодаря высокому содержанию молибдена в Li_2MoO_4 , возможности выращивания крупных кристаллов расплавными и растворными методами, отсутствию внутреннего радиационного фона. Световой отклик кристалла Li_2MoO_4 при криогенных температурах (≈ 10 мК) составил 7 % относительно светового сигнала кристалла CdMoO_4 , использовавшегося для сравнения. Достигнуто хорошее разделение α - и γ -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 Li_2MoO_4 - Li_2WO_4 из трехкомпонентной системы. Установлен двухстадийный механизм протекания синтеза. Отмечена тенденция возрастания температур синтеза с возрастанием содержания W^{6+} ;
2. Установлено, что, несмотря на наличие у кристаллического Li_2WO_4 полиморф-

ного перехода фенакит→шпинель, введение более 5 моль.% Mo^{6+} приводит к стабилизации фенакитной структуры кристаллических фаз в системе Li_2MoO_4 - Li_2WO_4 . Определены температуры плавления фаз, величины которых возрастают с увеличением концентрации 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 Co^{2+} , установлена их принадлежность к структурному типу фенакита $R\bar{3}$;
4. Установлено ограничение кристаллов Li_2MoO_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 W^{6+} в составе керамики расширяет диапазон измеряемой относительной влажности. Влагочувствительные материалы в системе Li_2MoO_4 - Li_2WO_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 $\text{Li}_2\text{Mo}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_4$,

Li_2MoO_4 , при температурах 10 К, 85 К и 295 К, подтвержденное спектрами собственной люминесценции. Показано, что на формирование электронной структуры Li_2MoO_4 практически не оказывают влияние электронные состояния катиона Li^+ , что делает перспективным использование кристаллов Li_2MoO_4 в качестве модельных объектов при исследовании влияния природы катиона на электронную структуру молибдатов;

9. Установлено наличие сцинтилляционных свойств кристалла Li_2MoO_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 Li_2MoO_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 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^{ой} 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 Li_2MoO_4 – возможный криогенный сцинтилляционный болометр для исследования двойного β -распада изотопа ^{100}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 Li_2MoO_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 Li_2MoO_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.