СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.33+546.6

РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОЛЬФРАМАТА ЛИТИЯ, ЗАМЕЩЕННОГО МОЛИБДЕНОМ

© 2022 г. Н. И. Мацкевич^{*a*, *}, В. Н. Шлегель^{*a*}, В. Д. Григорьева^{*a*}, Д. А. Самошкин^{*a*, *b*}, С. В. Станкус^{*b*}, А. Н. Семерикова^{*a*}, В. А. Кузнецов^{*a*}, А. Ю. Новиков^{*a*}

^аИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия ^bИнститут теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: nata.matskevich@yandex.ru Поступила в редакцию 17.04.2022 г. После доработки 29.04.2022 г. Принята к публикации 05.05.2022 г.

Низкоградиентным методом Чохральского выращены монокристаллы вольфрамата лития с содержанием молибдена 10 и 15 мол. %. Показано, что монокристаллы имеют структуру фенакита (пр. гр. $R\overline{3}$). Теплоемкость монокристалла Li₂W_{0.85}Mo_{0.15}O₄ измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в температурных интервалах 190–370 и 320–970 К. Теплоемкость в интервале температур 190–970 К хорошо описывается уравнением: $C_p = 37.95541 + 0.42875T - 4.87201 \times 10^{-4}T^2 + 2.15184 \times 10^{-7}T^3$ (Дж/(К моль)). Установлено, что для монокристалла Li₂W_{0.85}Mo_{0.15}O₄ отсутствуют фазовые переходы во всем исследуемом интервале температур. Это делает данный монокристалл перспективным для поиска редких событий, таких как двойной безнейтринный β-распад и упругое когерентное рассеяние нейтрино на ядрах.

Ключевые слова: оксид молибдена, оксид вольфрама, теплоемкость **DOI:** 10.31857/S0044457X22100579

введение

Кристаллы молибдатов и вольфраматов различных металлов являются перспективными материалами для создания сцинтилляционных детекторов ионизирующих излучений, используемых в медицине, физике высоких энергий, оптоэлектронике и др. [1–10]. Оптические и люминесцентные характеристики молибдатов и вольфраматов заметно отличаются в зависимости от используемого катиона. Одним из существенных недостатков кристаллов молибдатов и вольфраматов является наличие радиоактивных изотопов катионов, из-за которых кристалл при регистрации редких событий дает постоянный неустранимый фон. В этой связи наиболее интересно исследовать кристаллы, которые не содержат долгоживущих радиоактивных изотопов, мешающих регистрации редких событий, например молибдаты и вольфраматы лития, принадлежащие к структурному типу фенакита Be₂SiO₄. Материалы на основе таких соединений позволяют сконструировать устройство, способное и генерировать редкие события, и регистрировать их. Например, эти монокристаллы широко используются для решения одной из важнейших задач современной физики эле-

1373

ментарных частиц — регистрации безнейтринного двойного β-распада, а также упругого когерентного рассеяния нейтрино на ядрах. В 2017 г. получила старт программа BASKET, цель которой — разработка криогенных болометров, пригодных для обнаружения и измерения упругого когерентного рассеяния нейтрино. В качестве таких болометров подходят сцинтилляционные кристаллы, содержащие тяжелые элементы, например вольфрам и молибден, а также литий для уменьшения радиоактивного фона.

Однако, по данным [1, 5], получение кристаллов незамещенного Li_2WO_4 методом Чохральского прямой кристаллизацией из расплава со стехиометрическими количествами исходных веществ невозможно из-за фазового перехода шпинель—фенакит (583 K) [11], происходящего при охлаждении кристалла, после которого происходит сильное расширение, приводящее к разрушению кристалла. В попытках решить эту проблему исследователи стали использовать систему $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$ [1, 5]. Выбор молибдена в качестве добавки обусловлен сходными свойствами вольфраматов и молибдатов, а также одинаковой фенакитовой структурой. По некоторым

данным, в системе $Li_2MoO_4 - Li_2WO_4$ при содержании >5 мол. % молибдена фенакитная структура стабилизируется. Поэтому задача роста кристаллов $Li_2Mo_{1-x}W_xO_4$ с составом, близким к Li_2WO_4 , и структурой фенакита является актуальной и важной.

В настоящей работе низкоградиентным методом Чохральского были выращены кристаллы вольфрамата лития с содержанием молибдена 10 и 15 мол. %, выполнено их исследование и измерена теплоемкость монокристалла вольфрамата лития с содержанием молибдена 15 мол. %. В литературе отсутствует информация о свойствах кристаллов с таким составом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рост монокристаллов вольфрамата лития, замещенного 10 и 15 мол. % молибдена ($\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$, x = 0.1, 0.15), проводили низкоградиентным методом Чохральского с весовым контролем, разработанным в ИНХ СО РАН [12–14]. Исходными реагентами служили карбонат лития Li_2CO_3 (ос. ч. 15-2, ТУ 609 589-77, Новосибирский завод редких металлов) и прошедшие глубокую очистку в ИНХ СО РАН оксиды вольфрама WO₃ и молибдена MoO₃. Очистку проводили по методикам, представленным в работах [15, 16].

Качество и состав исходных материалов имеют огромное значение при выращивании низкофоновых сцинтилляционных кристаллов. Содержание радиоактивных примесей в веществах, как правило, не приводится в сертификатах на них. По этой причине не все вещества можно использовать для выращивания низкофоновых кристаллов. Почти всегда требуется предварительная химическая подготовка исходного материала и вспомогательных веществ для удаления основной массы примесей. Очищение исходных реагентов от примесей, особенно радиоактивных Ra, Th и ⁴⁰K, необходимо для получения вольфраматов лития с хорошими оптическими характеристиками.

Очистку карбоната лития проводили путем растворения порошка Li₂CO₃ в муравьиной кислоте, кристаллизации полученного формиата лития и осаждения карбоната лития раствором карбоната аммония. Для получения высокоочищенного WO₃ применяли перекристаллизацию метавольфрамата аммония, полученного термолизом твердого паравольфрамата аммония. Очистка оксида молибдена от многих примесей возможна разными способами, в том числе вакуумной возгонкой. Вакуумную возгонку МоО₃ с исходным содержанием примесей не более 10 ррт проводили в кварцевом реакторе при температуре 873 К и пониженном давлении со скоростью 50 г/ч. За две операции возгонки содержание многих примесей в очищенном образце снижалось до уровня

<1 ppm, кроме содержания примесей Ca, Na, Si. Степень очистки MoO₃ возрастала с увеличением количества циклов возгонки.

Исходные порошки тщательно перемешивали в стехиометрических пропорциях и помещали для спекания в тот же платиновый тигель и ростовую установку, в которых затем осуществляли рост кристаллов. Это делали для уменьшения потенциального загрязнения кристаллов. Твердофазный синтез проводили в диапазоне температур 623–723 К при нагреве со скоростью 15 град/ч по реакции:

$$Li_2CO_3 + xMoO_3 + (1 - x)WO_3 \rightarrow$$

→ $Li_2W_{1-x}Mo_xO_4 + CO_2\uparrow$, (x = 0.1, 0.15).

Полноту прохождения реакции оценивали по изменению веса тигля вследствие улетучивания углекислого газа. Расхождение реального изменения веса с расчетным весом составляло <0.5 вес. %.

Особенность низкоградиентного метода Чохральского (LTG Cz) заключается в аксиальных и радиальных градиентах температур, сниженных на два порядка по сравнению с традиционным методом Чохральского, от более 100 град/см до менее 1 град/см. Благодаря этому нет локальных перегревов расплава, подавляются процессы разложения и улетучивания компонентов расплава. Поскольку кристаллы в течение всего процесса роста находятся в околоравновесных условиях, количество термоупругих напряжений в них значительно меньше. Это особенно важно при работе с такими соединениями, как Li_2WO_4 , для которых характерны полиморфные переходы при изменении температуры.

Уникальная методика роста кристаллов методом Чохральского в условиях низких градиентов температур имеет ряд важных преимуществ, а именно: высокий коэффициент использования шихты (до 90 вес. %) по сравнению с традиционным методом Чохральского, где вес выращенного кристалла составляет 25-30 вес. % от веса загружаемой шихты; низкие потери исходных материалов; высокое качество кристаллов. Первые два качества ставят метод практически вне конкуренции, когда речь идет о росте кристаллов из дорогостоящих обогащенных изотопов. Ростовая установка представляет собой камеру с печью [12-14] и механизмом вытягивания и вращения штока. Камера с печью находится внутри водоохлаждаемой оболочки, на верхней плите камеры установлен механизм подъема и вращения штока, на нижней плите – крепление датчика весов. Печь, используемая в ростовой установке, состоит из секционного нагревателя (зоны 1, 2, 3), слоя теплоизоляции, кожуха и крышки с отверстием для затравкодержателя.

Процесс роста кристаллов управляется системой для автоматического контроля диаметра сечения кристалла. Перед каждым экспериментом вводили следующие данные: геометрию кристалла, длину и сечение на каждом участке, скорость кристаллизации, скорость вращения, распределение температуры по зонам, коэффициент регулирования для устранения рассогласования реального и программного веса кристалла.

По завершении твердофазного синтеза температуру в тигле увеличивали до 998 К со скоростью 60 град/ч и выдерживали не менее 3 ч до полной гомогенизации расплава. Затем температуру понижали до температуры затравления со скоростью 50 град/ч и параллельно в тигель через патрубок крышки опускали платиновый затравкодержатель, закрепленный на сапфировом стержне. Первые процессы роста проводили на платине затравкодержателя, где вырастал поликристалл. Из полученного поликристалла были изготовлены затравки, используемые в последующих ростовых процессах для получения монокристаллов. Скорость вращения в процессе роста составляла 20 об./мин, скорость кристаллизации – 0.6 мм/ч.

Решить проблему повышения выхода монокристаллов удалось, доведя градиенты температуры в зоне кристаллизации до уровня ~0.1–1 град/см. После завершения программы роста готовый кристалл отрывали от поверхности расплава и охлаждали со скоростью 60 град./ч.

Рентгенофазовый анализ монокристаллов $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ и $Li_2W_{0.9}Mo_{0.1}O_4$ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (шаг 0.05°, 10°-70°, Cu K_{α} -излучение).

Измерения теплоемкости монокристалла Li₂W_{0.85}Mo_{0.15}O₄ проводили в температурных интервалах 190-370 и 320-970 К на установке DSC 404 F1 с использованием платиновых тиглей с корундовыми вкладышами и платиновых крышек со скоростью нагрева 6 град/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин). Методика проведения измерений детально описана в работах [17–19]. Для измерения теплоемкости из выращенного монокристалла были вырезаны цилиндры размером 1.5×5 мм со шлифованными основаниями. Такие цилиндры помещали непосредственно в тигель для обеспечения необходимого теплового контакта с его поверхностью. Образцы взвешивали на электронных весах AND GH-252 с погрешностью не более 0.03 мг. Масса навески для измерения в области температур 190-370 К составляла 73.52 мг. Масса образца для измерения высокотемпературной теплоемкости составляла 73.46 мг. После проведения всех измерений масса образцов не изменялась. Перед проведением каждого термического цикла рабочий объем установки откачивали до вакуума 1 Па и несколько раз промывали аргоном, чистота которого составляла 99.992 об. %, а основными примесями являлись, об. %: O₂ - 0.0001; N₂ - 0.0005; H₂O - 0.0004;



Рис. 1. Монокристалл вольфрамата лития, замещенный 15 мол. % молибдена.

 $CO_2 - 0.00002$; $CH_4 - 0.0001$; $H_2 - 0.0001$. В качестве калибровочного образца использовали сапфир массой 85.26 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены выращенные монокристаллы вольфрамата лития, замещенного 15 и 10 мол. % молибдена.

Рентгенофазовый анализ подтвердил структуру фенакита (пр. гр. $R\overline{3}$) в образцах Li₂W_{0.9}Mo_{0.1}O₄ и Li₂W_{0.85}Mo_{0.15}O₄. Типичная дифрактограмма образцов представлена на рис. 3. Параметры решетки для Li₂W_{0.85}Mo_{0.15}O₄: a = b = 14.354(4) Å, c = 9.599(5) Å. Параметры решетки для Li₂W_{0.9}Mo_{0.1}O₄: a = b = 14.357(4) Å, c = 9.601(5) Å. Параметры решетки для Li₂W_{0.9}Mo_{0.1}O₄: a = b = 14.357(4) Å, c = 9.601(5) Å. Параметры решетки для сираметри решетки были определены при температуре 295 К. Для замещенных вольфраматов лития провели энергодисперсионный, химический и масс-спектрометрический анализы. Согласно проведенным анализам, кристаллы имеют высокую радиационную чистоту (содержание К составляет 91 ррb, Ra – 54 ррb, Th – 45 ррt, U – 8 ррt) и монокристаллы близки к формулам Li₂W_{0.9}Mo_{0.1}O₄ и Li₂W_{0.85}Mo_{0.15}O₄.

Для измерения теплоемкости монокристалла $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ проводили три термических цик-



Рис. 2. Монокристалл вольфрамата лития, замещенный 10 мол. % молибдена.

ла. Данные по теплоемкости второго и третьего нагрева хорошо согласуются между собой, но отличаются от данных первого нагрева. Это связано с тем, что при первом нагреве происходит отжиг образца и выделение с его поверхности абсорбированных примесей. Полученные значения величин теплоемкости соединения $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ (третий нагрев) для интервала температур 190–370 К приведены на рис. 4 (кривая *I*). Полученные значения величин теплоемкости соединения $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ для интервала температур 320–970 К (третий нагрев) также представлены на рис. 4 (кривая *2*).

Для сглаживания теплоемкости использовали разные полиномы. Сглаживание теплоемкости проводили для обоих температурных интервалов одним полиномом. Показано, что наилучший результат при сглаживании теплоемкости Li₂W_{0.85}Mo_{0.15}O₄ во всем исследуемом интервале температур 190–970 К достигается с помощью полинома третьей степени: $C_p = 37.95541 + 0.42875 T - 4.87201 \times 10^{-4}T^2 + 2.15184 \times 10^{-7}T^3$ (Дж/(К моль)). Сглаживание проводили по программам БНД СМЭТ (Банк данных по свойствам материалов электронной техники). Отклонение экспериментально измеренной теплоемкости от сглаженного значения во всем температурном интервале не превышало 1.5%.

Как видно из рис. 4, температурная зависимость теплоемкости $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ меняется плавно, какие-либо аномалии отсутствуют. Таким образом, полученные впервые данные по теплоемкости для соединения $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов в интервале температур 190–970 К.

В настоящей работе с использованием низкоградиентного метода Чохральского впервые выращены два монокристалла состава $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ и $Li_2W_{0.9}Mo_{0.1}O_4$. Кристаллы являются низкофоно-



Рис. 3. Дифрактограмма монокристаллов $Li_2W_{1-x}Mo_xO_4$ (x = 0.1, 0.15).



Рис. 4. Низкотемпературная (1) и высокотемпературная (2) теплоемкость соединения $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$.

выми. Содержание радиоактивных примесей составляет: Ra – 54 ppb, Th – 45 ppt, U – 8 ppt. Низкофоновость кристаллов достигнута за счет специальной очистки карбоната лития, оксида вольфрама и оксида молибдена. Теплоемкость монокристалла вольфрамата лития, замещенного 15 мол. % молибдена, впервые измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в двух температурных интервалах: 190–370 и 320– 970 К. Как было установлено, для этого соединения отсутствуют фазовые переходы. Это делает его перспективным для практики.

Следует отметить, что низкофоновость монокристаллов очень важна для практики и позволяет использовать эти кристаллы для исследования процессов, связанных с когерентным рассеянием нейтрино.

Замечено, что в литературе крайне мало информации по изучению теплоемкости соединений в системе $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$ [20–25]. Так, в работе [20] методом калориметрии смешения изучена высокотемпературная теплоемкость Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 . Показано, что температурная кривая для Li_2MoO_4 является плавной, а температурная кривая для Li_2WO_4 имеет излом выше 964 К. В работах [21–25] измерена низкотемпературная теплоемкость Li_2MoO_4 и вольфрамата лития, замещенного 5 мол. % молибдена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые низкоградиентным методом Чохральского получены монокристаллы $Li_2W_{0.9}Mo_{0.1}O_4$ и $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$, имеющие соответственно длину 50 и 30 мм, диаметр 50 и 20 мм. Рентгенофазовый анализ определил структуру фенакита (пр. гр. $R\overline{3}$). Измерения теплоемкости соединения $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ в интервалах температур 190–370 и 320–970 К проведены впервые. Экспериментальные данные по теплоемкости $Li_2W_{0.85}Mo_{0.15}O_4$ показывают отсутствие фазовых переходов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект № 19-19-00095-П). В.Н. Шлегель, В.Д. Григорьева, А.Н. Семерикова, В.А. Кузнецов благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5) за использование калориметра и установок для роста монокристаллов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Barinova O., Sadovskiy A., Ermochenkov I. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 468. P. 365. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.009

- Gavrichev K.S., Smirnova N.N., Khoroshilov A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 727. https://doi.org/10.1134/S0036023607050129
- Matskevich N.I., Shlegel V.N., Sednev A.L. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 143. P. 106059. https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106059
- Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1779. https://doi.org/10.1134/S0036023621120160
- Aliane A., Avetissov I., Barinova O. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2020. V. 949. P. 162784. https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.162784
- Fattakhova Z.A., Vovkotrub E.G., Zakharova G.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 35. https://doi.org/10.1134/S0036023621010022
- Kustov L.M., Kustov A.L., Salmi T. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2022.01.001
- Xu F., Zhang G., Luo M. et al. // Nat. Sci. Rev. 2021. V. 8. P. 104.
- https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa104
- Khoroshilov A.V., Sharpataya G.A., Gavrichev K.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. P. 1123. https://doi.org/10.1134/S0036023612080074
- Makarova M.V., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D. et al. // Physica C. 2005. V. 419. P. 61. https://doi.org/10.1016/j.physc.2004.12.003
- 11. *Pistorius C.W.F.T.* // J. Solid State Chem. 1975. V. 13. P. 325.
 - https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90147-4
- 12. Atuchin V.V., Bekenev V.L., Borovlev Yu.A. et al. // J. Opt. Adv. Mater. 2017. V. 19. P. 86.
- Pandey I.R., Karki S., Daniel D.J. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 860. P. 158510. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158510

- 14. Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Borovlev Y.A. et al. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 523. P. 125144. https://doi.org/10.1016/0022-4596(75)90147-4
- Berge L., Boiko R.S., Chapellier M. et al. // JINST. 2014. P06004. https://doi.org/10.1088/1748-0221/9/06/P06004
- Ivanov I.M., Stenin Yu.G., Shlegel V.N. et al. // Inorg. Mater. 2008. V. 44. P. 1330. https://doi.org/10.1134/S0020168508120121
- Matskevich N.I., Wolf T., Le Tacon M. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6493-z
- Uspenskaya I.A., Vakhovskaya Z.S., Efremova M.M. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2006. V. 80. P. 529. https://doi.org/10.1134/S0036024406040078
- Samoshkin D.A., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V. // J. Phys.: Conf. Series. 2021. V. 2119. P. 012138. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2119/1/012138
- Denielou L., Petitet J.P., Tequi C. // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. P. 901. https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90100-7
- Velazquez M., Veber P., Moutatouia M. // Solid State Sci. 2017. V. 65. P. 41. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.006
- Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 145. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.159
- Musikhin A.E., Bespyatov M.A., Kuzin T.M. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2119. P. 012137. https://doi.org/10.1088/1742-6596/2119/1/012137
- 24. Gamsjager E., Wiessner M. // Monatsh Chem. 2018. V. 149. P. 357. https://doi.org/10.1007/s00706-017-2117-3
- 25. *Naumov V.N., Musikhin A.E.* // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 130. P. 257. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.01.025