

ОПТИЧЕСКИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В КРИСТАЛЛАХ CaMoO_4 Козлова Н.С., Бузанов О.А., Гореева Ж.А., Забелина Е.В., Козлова А.П.,
Спасский Д.А., Черных А.Г.

НИТУ «МИСус», г. Москва, Россия, E-mail: kozlova_nina@mail.ru

Монокристаллический молибдат кальция – материал, давно и достаточно хорошо исследован. Монокристаллы молибдата кальция, легированные редкими землями, используются в качестве активной среды квантовых генераторов. Генерация на кристалле $\text{CaMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ была получена еще в 1963 г. [1]. Эти кристаллы перспективны для создания перестраиваемых акустооптических фильтров, основанных на коллинеарном акустооптическом (АО) взаимодействии света и звука для видимого диапазона длин волн [2], так же рассматриваются в качестве ВКР-сред [3]. Очевидным преимуществом этого кристалла является его технологичность.

Несмотря на наличие внушительного списка кандидатов в перспективные сцинтилляторы, долгое время широко использовались только кристаллы йодида цезия с таллием и натрием CsI-Tl , CsI-Na и фторид кальция, активированный ионами европия. В последующем для регистрации больших энергий частиц стали применять вольфраматы и молибдаты [4].

Полезным свойством молибдатов является наличие у них внутрицентральной люминесценции. Несмотря на то, что люминесцентные свойства их были изучены более полувека назад [5], в последнее десятилетие этот класс монокристаллов снова привлекает к себе внимание в связи с возможностью использования его в качестве материала для сцинтилляционного криогенного детектора, предназначенного для регистрации безнейтринного двойного бета-распада ($0\nu 2\beta$) при использовании в качестве детектора изотопнообогащенного молибдата кальция $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$. Для некоторых соединений молибдатов существует возможность использования их для поиска темной материи, а именно гипотетических слабовзаимодействующих массивных частиц (WIMP). В частности, возник интерес к молибдату кальция, обогащенному изотопом ^{100}Mo , в связи с возможностью использования его как для поиска темной материи, так и для наблюдения процесса двойного безнейтринного бета-распада.

Требования к оптическому совершенству кристаллов, используемых в качестве ВКР, лазерных и сцинтилляционных сред исключительно высоки. Например, для использования монокристаллов в качестве ВКР-активных материалов необходимо, чтобы оптические потери, как излучения накачки, так и ВКР - излучения в кристаллах были низкие, то есть кристаллы должны быть оптически однородными, не содержать дефектов структуры, а также иметь широкое спектральное «окно» прозрачности [6].

Для успешного выполнения задачи по поиску безнейтринного бета-распада требуется большая чувствительная масса детектора, рабочие элементы которого обладали бы высокими оптическими качествами и необходимыми сцинтилляционными свойствами. Показатель ослабления при максимуме высвечивания на длине волны 520 нм должен быть не более $0,01 \text{ см}^{-1}$, световыход сцинтиллятора должен быть более 10000 фотонов на МэВ при криогенных температурах, а содержание примеси радиоактивных изотопов, принадлежащих к U-238 и Th-232 рядам, было бы на уровне 10^{-11} гр/гр. Саму низкофоновую установку размещают глубоко под землей для снижения радиационного фона от космического излучения и тщательно экранируют с использованием радиационно-чистых материалов [6,7].

Одним из недостатков молибдата кальция является приобретение им в процессе выращивания синей окраски. Для применения $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ в качестве материала детектора окраска его в видимом диапазоне длин волн (350–700) нм крайне нежелательна. Было показано [2], что причиной окрашивания кристаллов является образование в ходе роста центров окраски. Данный тип дефектов возникает в кристалле вследствие отклонения состава расплава от стехиометрического, что происходит из-за высокой летучести MoO_3 при температуре выше 650°C . Обедненный по Mo^{6+} кристалл уменьшает свою свободную энергию образованием вакансий молибдена и кислорода (V_{Mo}^{6-} и $(V_{\text{O}})^{2+}$) [8]: $\text{CaMoO}_4 \rightarrow \text{CaMo}_{1-y}\text{O}_{4-3y} + y\text{MoO}_3\uparrow$. Образование вакансий представляется как $\text{Mo}_{\text{Mo}}^{6+} + 3\text{O}_{\text{O}}^{2-} \leftrightarrow (V_{\text{Mo}})^{6-} + 3(V_{\text{O}})^{2+} + \text{MoO}_3\uparrow$.

Анализ литературных данных [2,9,10] свидетельствует, что снижения интенсивности окраски кристаллов $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ и получения кристаллов необходимого оптического качества можно достичь, используя следующие технологические приемы:

- легирование элементами с валентностью V (например, Nb^{5+}) [2, 0];
- добавление избыточного MoO_3 для компенсации летучести компонентов при выращивании [0];
- оптимизация режима окислительных отжигов: изменение температуры процесса, давления паров и т.д. [2, 0].

Использование первого способа нежелательно из-за негативного влияния легирующих добавок на световой выход при криогенных температурах, второго из-за высоких требований по сохранению сверхнизких концентраций U-238 и Th-232 в кристалле.

Детальных исследований сверхпрозрачных кристаллов молибдата кальция в зависимости от режимов отжигов ранее не проводилось. В России монокристаллы $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$ для рабочих элементов таких детекторов выращивают только в компании ОАО «Фомос – Материалс».

В работе изучались монокристаллы молибдата кальция, выращенные методом Чохральского на установках типа «Кристалл-3М» в платиновом тигле с использованием высокочастотного способа нагрева из шихты стехиометрического состава высокой степени чистоты. Были исследованы образцы из кристаллов: CaMoO_4 «asgrown»; $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$, обогащенные ^{100}Mo и ^{40}Ca , прошедшие несколько стадий многочасового изотермического окислительного отжига. Оптическое качество монокристаллов исследовалось на спектрофотометре Cary 5000 с приставкой «УМА» в оптическом диапазоне длин волн (350-700 нм).

Спектрофотометрическими методами на образцах в виде кубиков были проведены исследования влияния изотермических окислительных отжигов на оптические характеристики. В процессе исследования спектральных зависимостей показателя ослабления был обнаружен дихроизм полос ослабления в случае прохождения естественного частично поляризованного света перпендикулярно оптической оси и при дополнительном повороте образцов на 90° вокруг оси падения пучка (в данной работе ось z) (рис. 1).

По формуле (1) была рассчитана степень дихроизма и получена ее зависимость от длины волны (правая шкала на рис.1).

$$\Delta = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{D_{\max} + D_{\min}} \quad (1)$$

Кроме спектральных зависимостей показателей ослабления были исследованы спектральные зависимости коэффициента 90° -градусного рассеяния света и диффузного отражения.

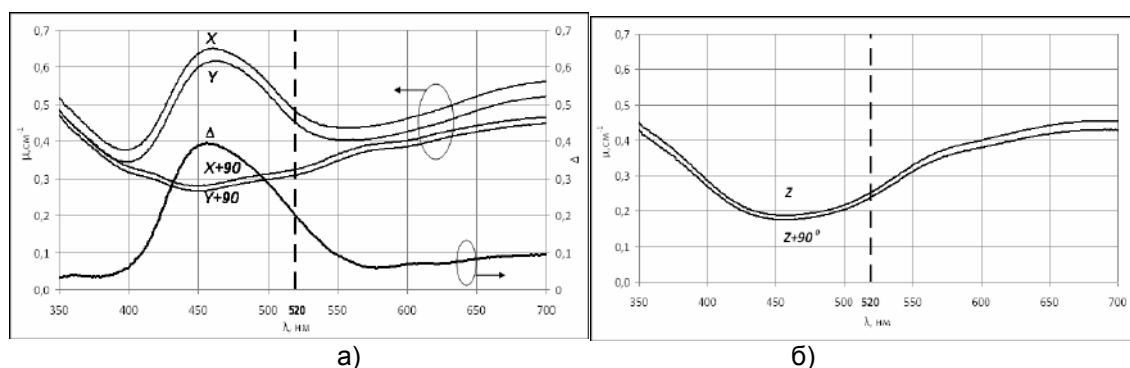


Рисунок 1 – Спектральная зависимость $\mu(\lambda)$ монокристаллов CaMoO_4 «asgrown» и степень дихроизма Δ : а – перпендикулярно оптической оси; б – вдоль оптической оси[11]

На цилиндрических образцах получены индикатрисы рассеяния света в диапазоне длин волн 240 – 700 нм. Это позволило оценить размер рассеивающих центров (рис.2).

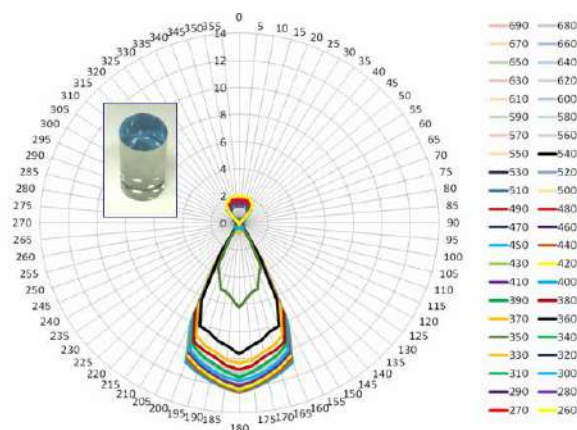


Рисунок 2 – Индикатрисы рассеяния света образца «asgrown»

Для оценки оптического качества монокристалла молибдата кальция были проведены исследования образцов «asgrown» и при различном времени изотермического отжига аномального двулучепреломления методом Малляра, показателей преломления методом призмы. Получены спектры люминесценции таких кристаллов.

Список литературы:

1. Johnson L. F. // Journal of Applied Physics. – 1963. – Т. 34. – №. 4. – С. 897-909.
2. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. - М.: МИСиС, 2007.
3. Блистанов А. А., Галаган Б.И., Денкер Б.И. и др. // Квантовая электроника. – 1989. – Т. 16, №. 6. – С. 1152-1154.
4. Шендрик. Р.Ю. Введение в физику сцинтилляторов. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2013.
5. Kroger. F. A. Some Aspects of the Luminescence of Solids. New York City: Elsevier Publishing Company, Inc, 1948.
6. Khanbekov N.D. // Physics of Atomic Nuclei. – 2013. – Т. 76, №. 9. – С. 1086-1089.
7. Busanov O.A., Etezov R.A., Gavriljuk Yu.M. e.a. // EPJ Web of Conferences. EDP Sciences 2014. - 2014. – Т. 65. – С. 03002.
8. Petrov A., Kofstad P. // J. of Solid State Chem. 1979. -V. 30. -P.83-88.
9. Flournoy P.A., Brixner L.H. // Journal of The Electrochemical Society. – 1965. - Т. 112, №. 8. -С. 779-781.
10. Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов / Под ред. М. В. Пашковского; «Вицашкола». – Львов, 1978.
11. Nina S. Kozlova, Oleg A. Buzanov, Evgeniya V. Zabelina, e.a. // Modern Electronic Materials. – 2016. – № 2. – С.41–44.