Wzrost monokryształów molibdenianu wapnia domieszkowanych jonami ziem rzadkich ($CaMoO_4$: RE) do badań w zakresie immobilizacji odpadów radioaktywnych

Marek Świrkowicz[1], Włodzimierz Szyrski[1], Jarosław Kisielewski[1], Krzysztof Wieteska[2], Wojciech Wierzchowski[1], Agnieszka Malinowska[1], Edyta Wierzbicka[1], Agata Karaś[1], Elżbieta Jurkiewicz-Wegner[1]

[1] Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: marek.swirkowicz@itme.edu.pl

[2] Narodowe Centrum Badań Jądrowych,
ul. A. Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk

Streszczenie: Stosując metodę Czochralskiego oraz układ cieplny z tyglem platynowym o średnicy 55 mm i wysokości 55 mm oraz biernym dogrzewaczem platynowym uzyskano monokryształy $CaMoO_4$ niedomieszkowane i domieszkowane europem, neodymem oraz jednocześnie europem i neodymem o średnicy do 25 mm i długości do 90 mm. Szybkość wzrostu zawarta była w zakresie 1,5 - 3,0 mm/h, a szybkość obrotowa 10 - 15 obr./min. Pierwsze procesy wzrostu przeprowadzono stosując niezorientowane zarodki z $CaWO_4$ (National Institute of Standards and Technology, USA). W oparciu o otrzymane monokryształy przygotowano zarodki o orientacji [001]. Przeprowadzono badania dyfrakcyjne rentgenowskie, synchrotronowe topograficzne, właściwości optycznych i składu chemicznego. Określono współczynniki segregacji europu i neodymu ($k_{Eu} \approx 0{,}40$, $k_{Nd} \approx 0{,}28$). Stwierdzono, że w przypadku współdomieszkowania rośnie współczynnik segregacji neodymu a maleje europu ($k_{Eu} \approx 0{,}30$ i $k_{Nd} \approx 0{,}32$). Transmisja optyczna monokryształów silnie zależy od domieszki. W przypadku neodymu obserwuje się wyraźne i ostre pasma absorpcji. Monokryształy z europem wykazują silną absorpcję w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni.

Słowa kluczowe: metoda Czochralskiego, molibdeniany, materiały scyntylacyjne, immobilizacja odpadów radioaktywnych, ziemie rzadkie, ICP-OES, topografia synchrotronowa

Single crystal growth of calcium molybdate doped with rare earth ions ($CaMoO_4$: RE) for investigation of nuclear waste immobilisation

Abstract: Single crystals of $CaMoO_4$ either undoped or doped with europium, neodymium and europium and at the same time with neodymium with a diameter of 25 mm and a length of up to 90 mm, were obtained using the Czochralski method and a thermal system with a platinum crucible 55 mm in diameter and 55 mm in height and a passive platinum afterheater. The growth rate was in the 1.5 - 3.0 mm/h range and the rotation rate varied between 10 and 15 r./min. At the beginning, the growth processes were carried out applying un-oriented $CaWO_4$ seeds (from the National Institute of Standards and Technology, USA). Based on the resultant single crystals, [001] - oriented seeds were prepared. X-ray powder diffraction patterns, synchrotron topography, optical transmission and chemical compositions were measured. Segregation coefficients of europium and neodymium were determined to be $k_{Eu} \approx 0.40$ and $k_{Nd} \approx 0.28$ respectively. In the case of co-doping, the segregation coefficient of neodymium increases and that of europium decreases ($k_{Eu} \approx 0.30$ and $k_{Nd} \approx 0.32$). The optical transmission of single crystals strongly depends on the dopant. Sharp and narrow absorption bands are observed for neodymium, whereas single crystals with europium exhibit a strong absorption in the visible and near-infrared regions.

Key words: Czochralski method, molybdates, scintillator materials, immobilisation of nuclear waste, rare earths, ICP-OES, synchrotron topography

1. Wprowadzenie

Molibdenian wapnia ($CaMoO_4$) odpowiednik minerału powelit (*powellite*) jest materiałem występującym w standardowej matrycy służącej do immobilizacji odpadów radioaktywnych w Europie jakim jest szkło R7T7 [1 - 2]. Stwierdzono, że w szkle R7T7 występują wydzielenia molibdenianu, charakteryzujące się wysoką zawartością atomów izotopów radioaktywnych. Spowodowało to zainteresowanie tym materiałem, szczególnie pod względem badania jego odporności na defektowanie radiacyjne i reakcję na promieniowanie jonizujące. $CaMoO_4$ jest bardzo ciekawym materiałem z wielu względów. Po pierwsze, jak wiele tlenków zawierających dwie podsieci kationowe, charakteryzuje się znaczną odpornością na defektowanie i umożliwia wbudowanie w strukturę krystaliczną dodatkowych atomów, w tym izotopów radioaktywnych. Spełnia więc podstawowe wymogi nakładane na pierwszą barierę immobilizacji odpadów. Po drugie charakteryzuje się silną luminescencją, co umożliwia wykorzystanie emitowanego światła do badań struktury defektowej. Po trzecie możliwe jest uzyskanie dużych monokryształów $CaMoO_4$ co pozwala na wykonanie ilościowych pomiarów stopnia zdefektowania i skorelowania uzyskanych wyników z pomiarami luminescencyjnymi.

Badania $CaMoO_4$ mają duże znaczenie dla opracowania materiałów służących do immobilizacji odpadów

http://rcin.org.pl

radioaktywnych, a także nad opracowaniem procedur nadzoru nad składowiskami. Kierunek ten stał się ostatnio istotnym tematem badawczym rozwijanym w kraju ze względu na decyzje rządowe o budowie elektrowni jądrowych. Biorąc pod uwagę silną luminescencję molibdenianu możliwe jest też wykorzystanie takich kryształów jako detektorów scyntylacyjnych [1 - 5].

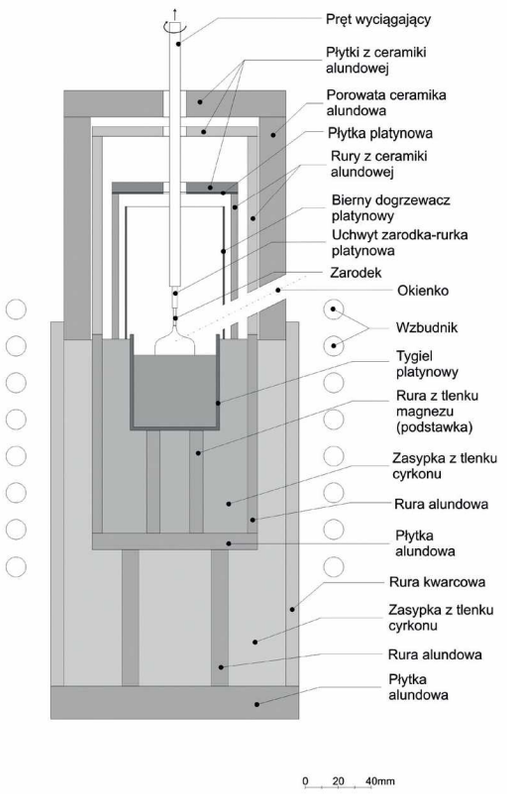
Minerał powelit został po raz pierwszy opisany w 1891 r. Pochodził on z kopalni w stanie Idaho (USA) i został nazwany na cześć amerykańskiego geologa (John Wesley Powell). Powelit jest jednym z głównych minerałów, z których pozyskuje się molibden (zawartość Mo ~ 45 %). Oprócz niego występują jeszcze - molibdenit MoS_2 (zawartość Mo ~ 60 %) oraz wulfemit $PbMoO_4$ (zawartość Mo ~ 25 %). Prace nad wzrostem monokryształów molibdenianu i wolframianu wapnia rozpoczęły się na początku lat 60-tych poprzedniego wieku (XX) w związku z pracami nad maserami i laserami krystalicznymi. W tej dziedzinie przodowała firma Bell Telephone Lab. [6 - 9]. W kolejnych dziesięcioleciach pojawiało się bardzo mało prac dotyczących tych materiałów. Znaczny wzrost zainteresowania molibdenianami i wolframianami metali ziem alkalicznych nastąpił dopiero w ostatnich kilkunastu latach, gdy okazało się, że związki te mogą znaleźć zastosowanie w technice jądrowej przy immobilizacji odpadów promieniotwórczych. Główną rolę mogą tu odegrać szkła lub ceramika, natomiast badania procesów zachodzących w tych związkach najlepiej jest prowadzić na monokryształach. Do wzrostu monokryształów stosuje się metodę Czochralskiego [4 - 5], pozwalającą na uzyskanie dużych monokryształów dobrej jakości ale także metodę mikro-wyciągania, gdy potrzebne są jedynie małe włókna [10]. Stosowano również inne metody lecz na znacznie mniejszą skalę [11]. Ostatnio, niedomieszkowany molibdenian wapnia jest także intensywnie badany jako potencjalny materiał na detektory rozpadu 2β [12 - 13].

Molibdenian wapnia ma strukturę tetragonalną należącą do grupy przestrzennej I $4_1/a$. Stałe sieci komórki elementarnej wynoszą odpowiednio: a = b = 5,226 Å, c = 11,439 Å (baza FindIt - ICSD).

2. Eksperyment

Zadaniem pracy było określenie warunków wzrostu metodą Czochralskiego niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami ziem rzadkich monokryształów $CaMoO_4$. Temperatura topnienia tego związku wynosi ~ 1445 °C (ACerS-NIST „Phase Equilibria Diagrams") dlatego możliwe jest zastosowanie tygla platynowego oraz dogrzewacza platynowego i prowadzenie procesów w powietrzu, co zapobiega tworzeniu się w monokryształach defektów tlenowych.

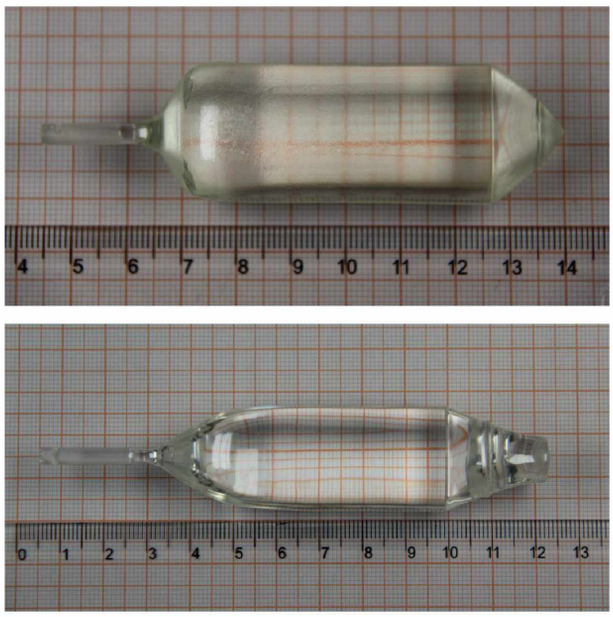
Jako odczynniki wyjściowe stosowano: węglan wapnia ($CaCO_3$) o czystości 99,99 %, tlenek molibdenu (MoO_3), tlenek europu (Eu_2O_3) oraz tlenek neodymu, wszystkie o czystości 99,995 %. Węglan wapnia oraz tlenek molibdenu zostały zakupione w firmie Auer - Remy (Niemcy), natomiast tlenki europu i neodymu pochodziły z chińskiej firmy Metall Rare Earth Limited. Mieszaninę wyjściową przygotowano z węglanu wapnia oraz tlenku molibdenu z nadmiarem 1 % at. molibdenu aby uwzględnić parowanie MoO_3 z roztopu [4]. Syntezę w fazie stałej przeprowadzano w piecu oporowym Nabertherm w temperaturze 1050 °C z czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej 15 h. W wyniku takiego procesu uzyskiwano całkowite rozłożenie się węglanu, co było każdorazowo sprawdzane.



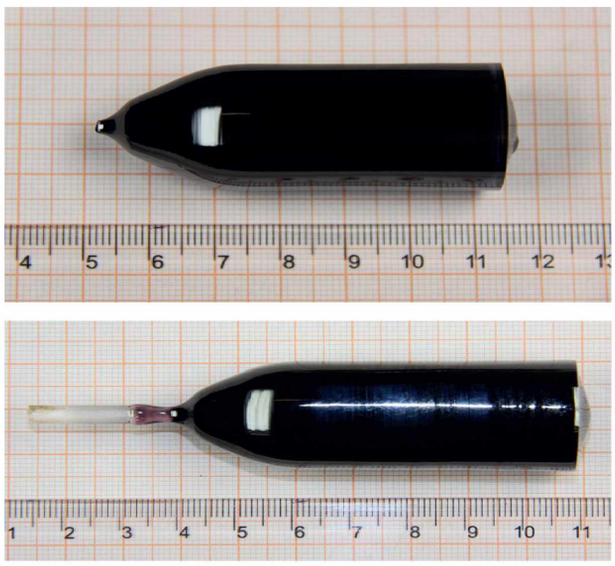
Rys. 1. Termiczny układ wzrostu monokryształów $CaMoO_4$.
Fig. 1. Thermal system for growth of $CaMoO_4$ single crystals.

Procesy wzrostu monokryształów przeprowadzono stosując urządzenie OXYPULLER 05 - 03 produkcji francuskiej firmy CYBERSTAR (Grenoble), z generatorem indukcyjnym niskiej częstotliwości typu TIG30, firmy Hüttinger. Urządzenie wyposażone jest w program zapewniający automatyczny wzrost monokryształów od momentu dotknięcia zarodka do cieczy aż do wystudzenia układu. Automatyczna regulacja średnicy monokryształów wykorzystuje układ wagowy z wagą elektroniczną firmy Sartorius, ważącą rosnący monokryształ. Podstawę termicznego układu wzrostu stanowiły: tygiel platynowy, wykonany z platyny o czystości 3 N, o średnicy wewnętrznej 55 mm, wysokości 55 mm i grubości ścianek 2 mm oraz bierny dogrzewacz platynowy w postaci przeciętego cylindra o średnicy 60 mm, wysokości 70 mm i grubości ścianki 1 mm. Dogrzewacz umieszczony był na pierścieniu z ceramiki alundowej znajdującym się na ceramice otaczającej tygiel. Schemat całego układu termicznego wzrostu przedstawia Rys. 1.

http://rcin.org.pl



Rys. 2. Niedomieszkowane monokryształy $CaMoO_4$.
Fig. 2. $CaMoO_4$ undoped single crystals.



Rys. 3. Monokryształy $CaMoO_4$: u góry domieszkowany 0,5 % at Eu; u dołu 0,5 % at. Nd.
Fig. 3. Single crystals of $CaMoO_4$: at the top, doped with 0.5 at. % Eu; at the bottom, doped with 0.5 at. % Nd.

Rys. 4. Monokryształy $CaMoO_4$: 0,5 % at. Nd, 0,5 % at. Eu., (u dołu o orientacji [001], u góry o orientacji [100]).
Fig. 4. $CaMoO_4$ single crystals doped with 0.5 at. % Nd and 0.5 at. % Eu (at the bottom of the [001] orientation, at the top of the [100] orientation).

W pierwszych procesach wzrostu stosowano zarodki krystalizacji o przypadkowej orientacji wycięte z monokryształu wolframianu wapnia ($CaWO_4$), otrzymanego z National Institute of Standards and Technology, USA. Wolframian wapnia jest monokryształem izomorficznym z $CaMoO_4$. Po uzyskaniu pierwszych monokryształów $CaMoO_4$ przygotowano zarodki z tego materiału o orientacji [001] oraz [100].

Procedura wzrostu monokryształów była następująca. Po stopieniu materiału wsadowego dotykano zarodkiem do cieczy i ustalano początkowy poziom mocy. W pierwszym etapie przedłużano zarodek, a następnie włączano układ automatycznej regulacji średnicy działający zgodnie z zaprojektowanym programem. Stosowano szybkości wzrostu od 1,5 do 3,0 mm/h oraz szybkości obrotowe 10 - 15 obr./min. Nie zmieniano szybkości wzrostu podczas procesów wzrostu. W przypadku monokryształów niedomieszkowanych była to szybkość 3 mm/h; w przypadku domieszkowania europem i neodymem zmniejszano szybkość do 1,5 mm/h, gdyż przy większych szybkościach pojawiały się defekty makroskopowe. Wzrost odbywał się w atmosferze powietrza z dodatkowym przepływem tlenu 3 - 5 ml/min. Po procesie wzrostu temperaturę obniżano z szybkością ~ 50 K/h aż do temperatury pokojowej.

Otrzymano monokryształy o średnicy do 25 mm i długości do 90 mm bez widocznych defektów makroskopowych. Rys. 2 przedstawia otrzymane monokryształy niedomieszkowane. Wyraźnie widoczne są długie stożki, które tworzą się podczas odrywania monokryształów od cieczy.

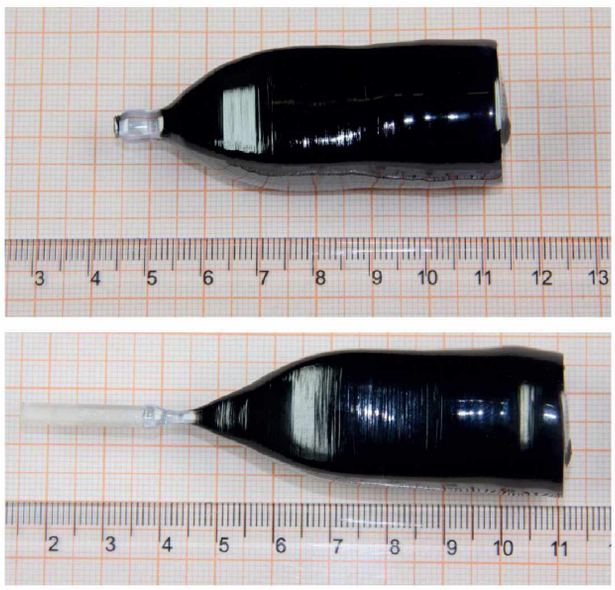
Aby monokryształy $CaMoO_4$ mogły być stosowane do badań związanych z immobilizacją odpadów radioaktywnych konieczne jest wprowadzenie do ich sieci krystalograficznej pierwiastków ziem rzadkich, gdyż właśnie w odpadach radioaktywnych w obszarach wydzieleń powelitu znajdują się znaczne ilości tych pierwiastków, będących wynikiem rozpadów promieniotwórczych. Do tego celu wybrano europ i neodym. Pierwiastki ziem rzadkich podstawiono za wapń co wynika z podobieństwa promieni jonowych [14]. Domieszkowanie prowadzono według następującej ogólnej formuły, w której kompensację ładunku przeprowadza się poprzez odpowiednie zmniejszenie zawartości jonu dwuwartościowego:

$$Ca_{[1-3(x+y)/2]}Eu_xNd_yMo_{1,01}O_4. \quad (1)$$

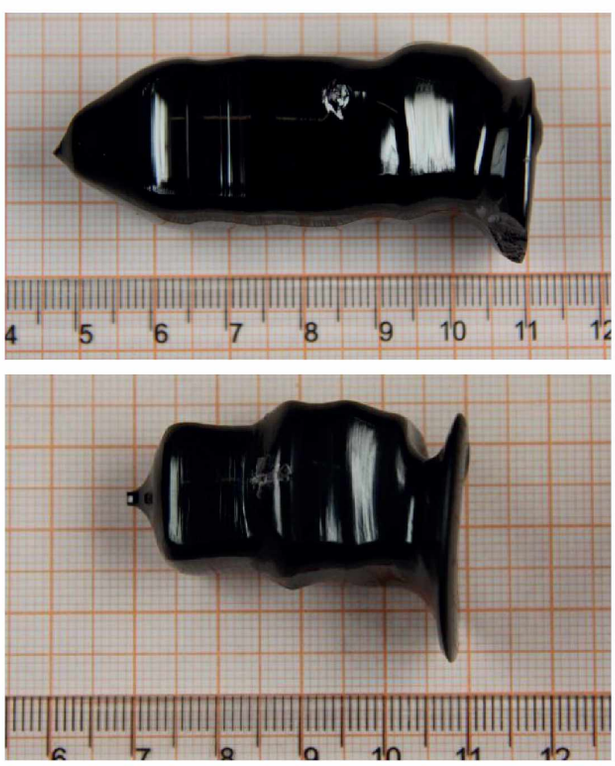
Monokryształy domieszkowano niezależnie europem i neodymem oraz jednocześnie europem i neodymem. Koncentracja domieszek we wsadach wyjściowych wynosiła od 0,5 do 2 % at. Ilość molibdenu była zwiększona aby uwzględnić jego parowanie z roztopu podczas wzrostu.

Większość monokryształów była wyciągana w kierunku [001], pewna ilość w kierunku [100]. Rys. 3 - 6 przedstawiają zdjęcia kilku z uzyskanych monokryształów.

http://rcin.org.pl

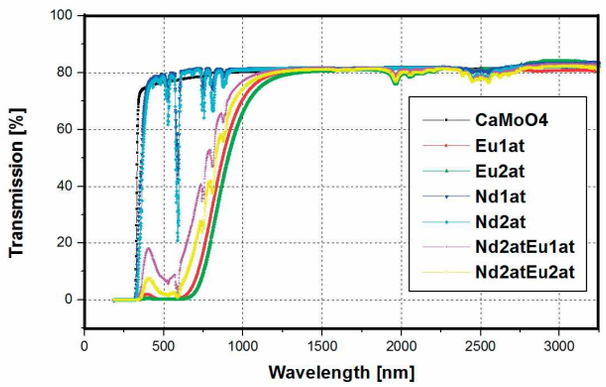


Rys. 5. Monokryształy $CaMoO_4$: u góry domieszkowany 1% at. Nd; u dołu 2 % at. Nd.
Fig. 5. Single crystals of $CaMoO_4$ doped with neodymium: at the top 1 at. %; at the bottom 2 at. %.



Rys. 6. Monokryształy $CaMoO_4$: u góry domieszkowany 1 % at. Eu; u dołu 2 % at. Eu.
Fig. 6. Single crystals of $CaMoO_4$ doped with europium: at the top 1 at. %; at the bottom 2 at. %.

Stosując opisaną wyżej procedurę można uzyskać regularne monokryształy bez defektów makroskopowych ale jedynie wtedy, gdy zawartość europu nie przekracza 1 % at. we wsadzie. Przy większej zawartości tego jonu w stopie, w wyniku odrzucania domieszki na froncie



Rys. 7. Transmisja $CaMoO_4$ w zakresie 250 - 3250 nm.
Fig. 7. Optical transmission of $CaMoO_4$ in the 250 - 3250 nm region.

krystalizacji, jej koncentracja w krysztale rośnie i zaczyna się wzrost śrubowy, świadczący o trudności z odprowadzeniem ciepła krystalizacji z obszaru wzrostu.

Za pomocą badań chemicznych (metoda ICP-OES) określono rzeczywiste zawartości domieszek w monokryształach. Na podstawie tych danych oszacowano współczynniki segregacji europu i neodymu:

- współczynnik segregacji Eu w $CaMoO_4$ $k \approx 0{,}40$,
- współczynnik segregacji Nd w $CaMoO_4$ $k \approx 0{,}28$,
- przy współdomieszkowaniu współczynnik segregacji europu maleje ($k \approx 0{,}30$) natomiast neodymu nieznacznie rośnie ($k = 0{,}32$).

Badania zawartości domieszek przeprowadzono jedynie dla monokryształów wyciąganych w kierunku krystalograficznym [001].

Rzeczywiste zawartości domieszek w monokryształach są zatem następujące (Tab. 1):

Zawartość domieszki we wsadzie	Zawartość domieszki w monokrysztale
0,5 % at. Eu	0,2 % at. Eu
0,5 % at. Nd	0,14 % at. Nd
1 % at. Eu	0,4 % at. Eu
2 % at. Eu	0,8 % at. Eu
1 % at. Nd	0,28 % at. Nd
2 % at. Nd	0,56 % at. Nd
2 % at. Nd, 1 % at. Eu	0,64 % at. Nd, 0,3 % at. Eu
1 % at. Nd, 2 % at. Eu	0,32 % at. Nd, 0,6 % at. Eu
2 % at. Nd, 2 % at. Eu	0,64 % at. Nd, 0,6 % at. Eu

Tab. 1. Zawartości domieszek w monokryształach.
Tab. 1. The real dopant content in the single crystals.

Transmisję optyczną próbek $CaMoO_4$ niedomieszkowanych i domieszkowanych europem i neodymem wyznaczono za pomocą spektrofotometru UV-VIS-NIR typu CARRY 500 firmy VARIAN. Rys. 7 przedstawia sumaryczny wykres transmisji w funkcji długości fali dla próbek $CaMoO_4$ niedomieszkowanych i domieszkowanych europem i neodymem.

http://rcin.org.pl

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że monokryształy wykazują dużą jednorodność, a pomimo nie najlepszego przygotowania powierzchni transmisja optyczna ma wysoką wartość. W przypadku monokryształów niedomieszkowanych występuje bardzo ostra krawędź absorpcji, a następnie szybki wzrost transmisji do wartości maksymalnej. Monokryształy domieszkowane neodymem wykazują wyraźne i ostre pasma absorpcji z krawędzią absorpcji tylko nieznacznie przesuniętą w stronę większych długości fal w stosunku do monokryształów niedomieszkowanych. Monokryształy domieszkowane europem lub równocześnie europem i neodymem wykazują znaczną absorpcję w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni z wyraźnym przesunięciem krawędzi absorpcji w stronę większych długości fali.

W przypadku monokryształów niedomieszkowanych, dla których występuje wyraźna krawędź absorpcji (λ = 0,33 μm), można oszacować szerokość przerwy wzbronionej $CaMoO_4$: E_g = 3,65 eV.

Badania topograficzne zostały wykonane na stacjach F1 i E2 w HASYLAB w Hamburgu. Badaniom poddano próbki o orientacji <001> (Camo1 i Camo2) oraz o orientacji, w której oś „z" była odchylona o 27° od normalnej do powierzchni próbki (Camo3 i Camo4). Te drugie próbki zostały wycięte z monokryształu, którego wzrost odbywał się w znacznym odchyleniu od osi „z". Określenie doskonałości strukturalnej monokryształów przeprowadzono następującymi metodami:

- metodą projekcyjnej i przekrojowej dyfrakcyjnej topografii odbiciowej przy użyciu wiązki białej promieniowania synchrotronowego;
- metodą przekrojowej dyfrakcyjnej topografii transmisyjnej przy użyciu wiązki białej promieniowania synchrotronowego;
- metodą dyfrakcyjnej wielokrystalicznej topografii odbiciowej (w wiązce monochromatycznej promieniowania synchrotronowego).

Szczegóły zastosowanych metod synchrotronowych zostały opisane w pracy W. Wierzchowskiego i wsp. [15]. Otrzymane topogramy wraz z opisami są przedstawione na Rys. 8 - 15.

Topogramy ujawniają stosunkowo dobrą jakość krystalograficzną kryształu. Nie zaobserwowano kontrastów dyfrakcyjnych pochodzących od pasm segregacyjnych, co wskazuje na jednorodność chemiczną materiału (Rys. 8 - 15).

Otrzymane obrazy ujawniają dość dużą gęstość kontrastów w formie „przecinków", fragmentów linii lub kropek (Rys. 8 - 9, 12 - 14), które mogą być związane z wyjściami dyslokacji na powierzchnię próbki lub skupiskami kilku dyslokacji. Związek tych kontrastów z dyslokacjami potwierdzają transmisyjne topogramy przekrojowe (wykonane przy użyciu wąskiej szczeliny o wysokości 5 μm i szerokości 7 mm) (Rys. 11, 15). Zaobserwowano dyslokacje tworzące lokalne granice ziaren.

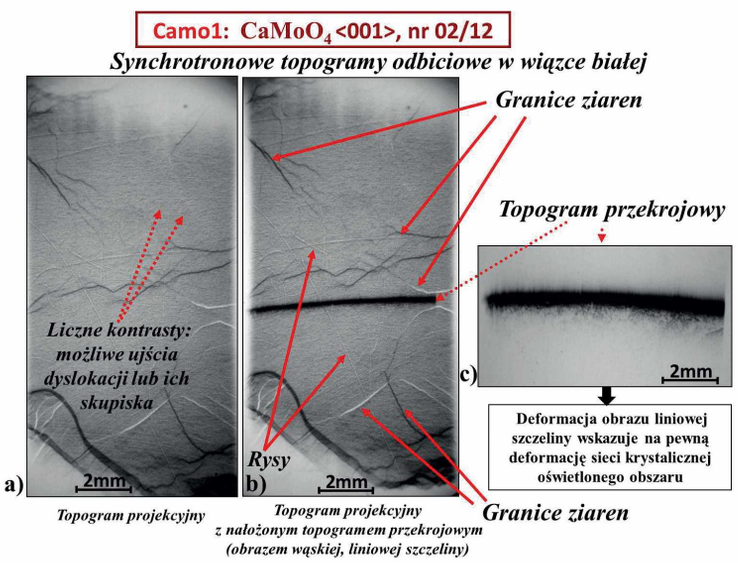
Granice ziaren tworzą biały lub czarny kontrast w zależności od wzajemnej dezorientacji sąsiednich ziaren (Rys. 8 - 15). Kontrasty te powstają w wyniku nakładania się lub rozsunięcia obrazów poszczególnych ziaren (różne bloki uginają promieniowanie w nieco innych kierunkach - „wybierają" z wiązki białej promieniowanie o różnej długości fali tak, by były spełnione dla nich warunki dyfrakcji - co prowadzi do wzajemnego przemieszczania się obrazów zdezorientowanych bloków). Z przemieszczenia obrazów można oszacować dezorientację, która w tym przypadku jest rzędu pojedynczych minut kątowych.

Deformację sieci krystalicznej związaną ze strukturą blokową i dyslokacjami ujawniają odbiciowe (Rys. 8b, 8c, 9b, 12b, 14b) i transmisyjne (Rys. 11, 15) topogramy przekrojowe.

Obrazy wykonane metodą topografii odbiciowej w wiązce monochromatycznej (bardziej czułej na lokalną dezorientację sieci krystalicznej) dały możliwość ujawnienia pojedynczych ziaren, jak również wygięcia płaszczyzn sieciowych (Rys. 10).

Ujawniona struktura blokowa może być spowodowana pękaniem materiału podczas procesu chłodzenia. Pękanie to związane jest z występowaniem pewnego rodzaju naprężeń termicznych.

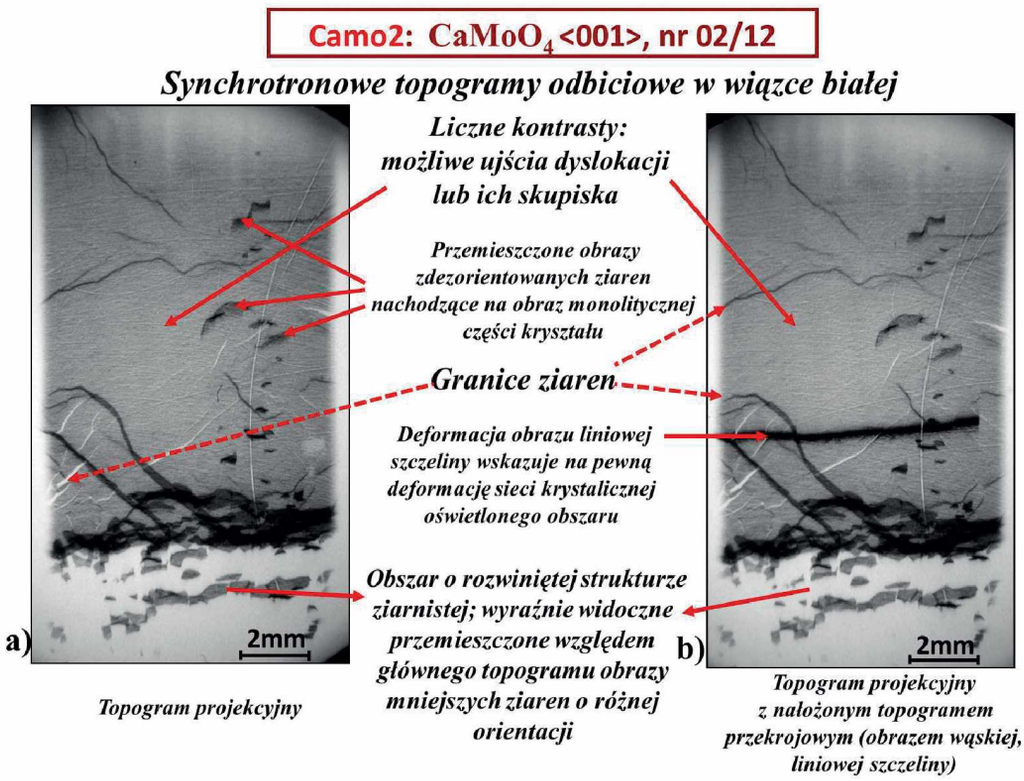
Zaobserwowano obecność kontrastów pochodzących od rys (Rys. 8 - 10, 12 - 14) co wskazuje na pewne niedoskonałości zastosowanego procesu polerowania.



Rys. 8. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki Camo1. Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm: a) topogram projekcyjny, b) nałożony topogram projekcyjny i topogram przekrojowy oraz c) topogram przekrojowy.

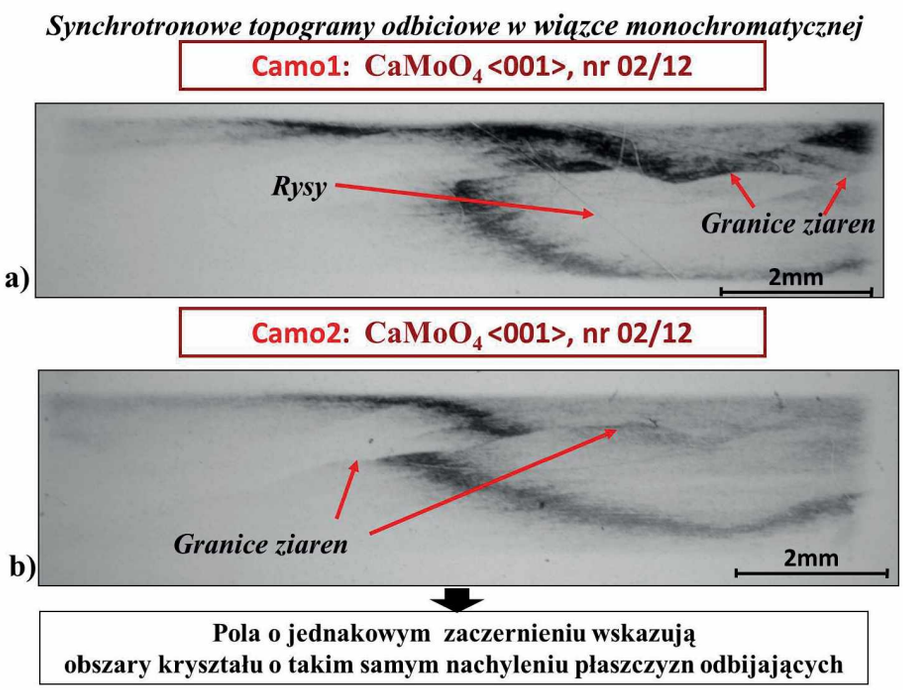
Fig. 8. Synchrotron white beam back-reflection diffraction topographs of a fragment of the sample Camo1. Horizontal dimension of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width: a) projection topograph, b) superimposed projection and section topographs and c) section topograph.

http://rcin.org.pl



Rys. 9. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki Camo2. Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm: a) topogram projekcyjny oraz b) nałożony topogram projekcyjny i topogram przekrojowy .

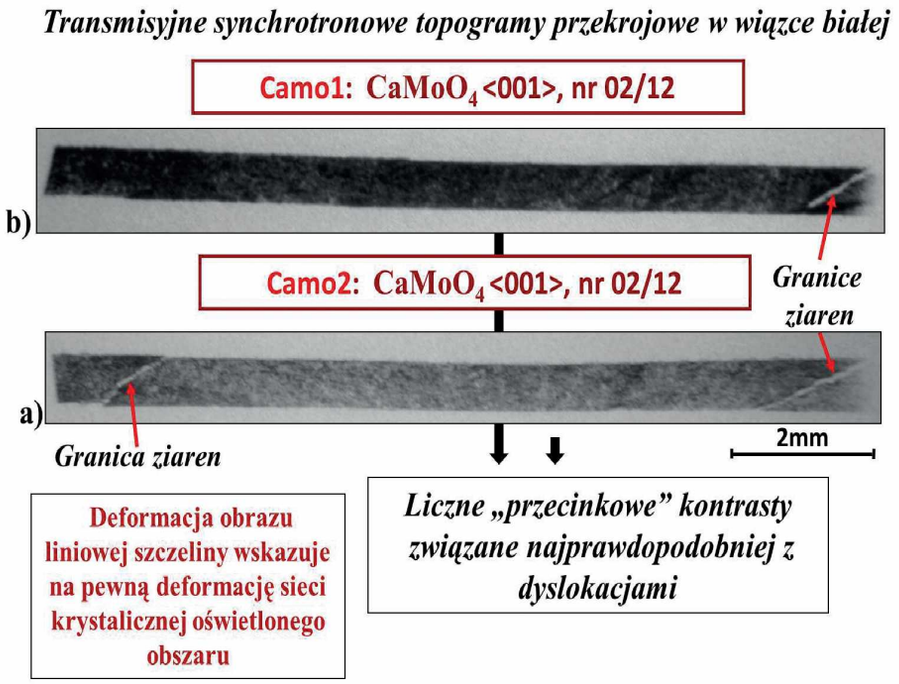
Fig. 9. Synchrotron white beam back-reflection diffraction topographs of a fragment of the sample Camo2. Horizontal dimensions of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width: a) projection topograph and b) superimposed projection and section topographs.



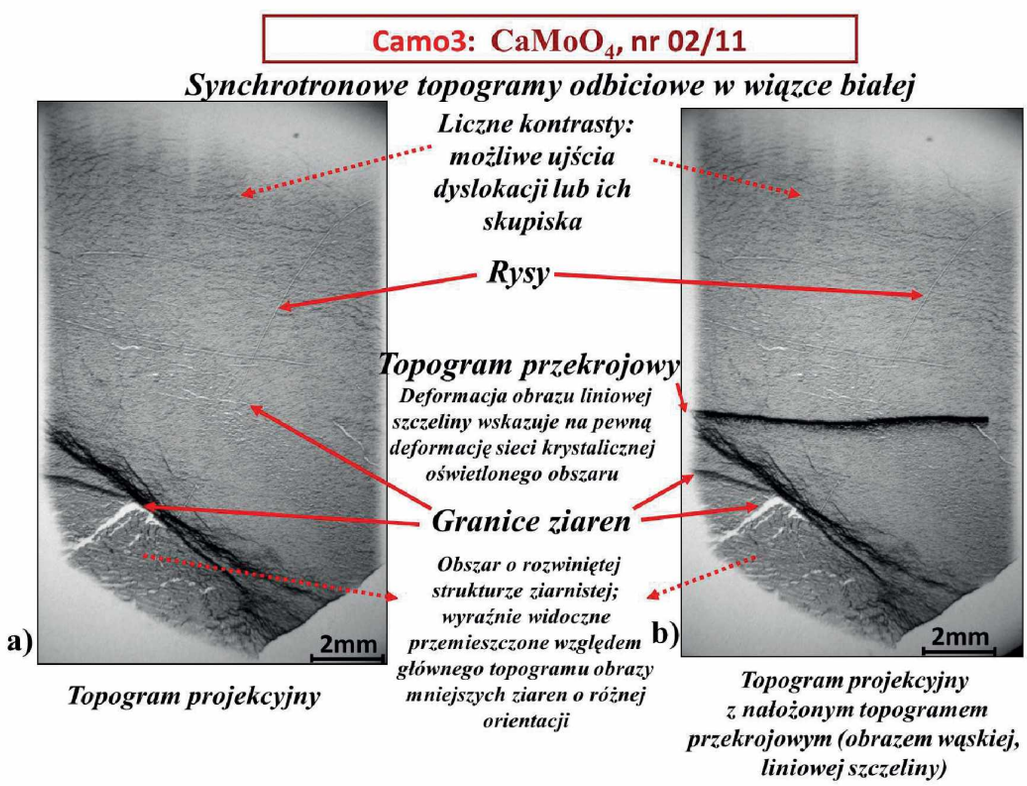
Rys. 10. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce monochromatycznej fragmentów próbek Camo1 (a) i Camo2 (b). Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm.

Fig. 10. Synchrotron monochromatic beam back-reflection diffraction topographs of fragments of samples Camo1 (a) and Camo2 (b). Horizontal dimension of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width.

http://rcin.org.pl

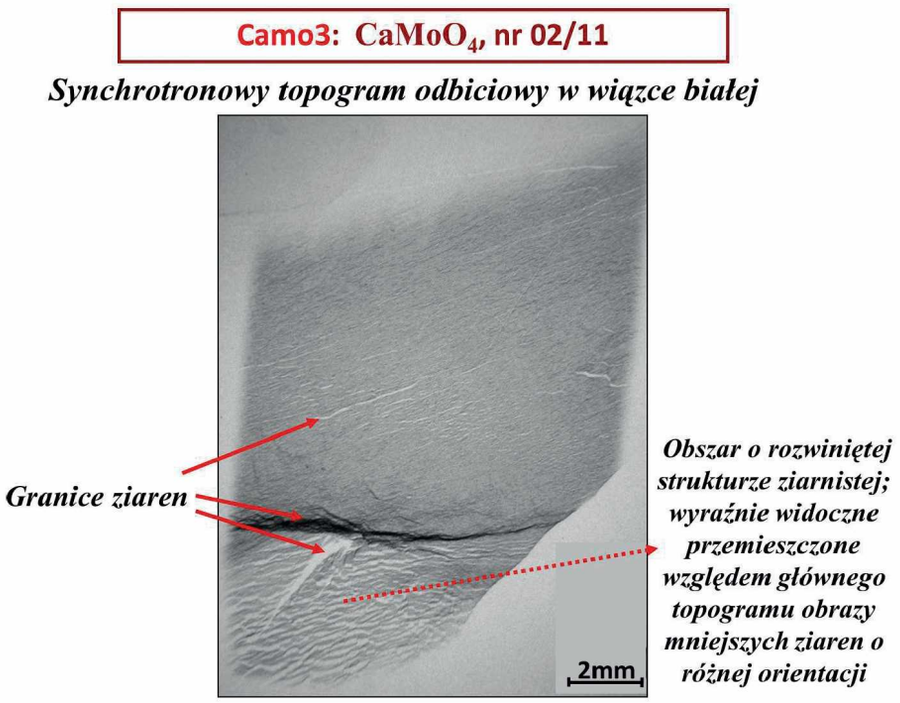


Rys. 11. Synchrotronowe topogramy transmisyjne w wiązce białej fragmentów próbek Camo1 (a) i Camo2 (b). Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm.
Fig. 11. Synchrotron white beam transmission diffraction topographs of fragments of samples Camo1 (a) and Camo2 (b). Horizontal dimension of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width.

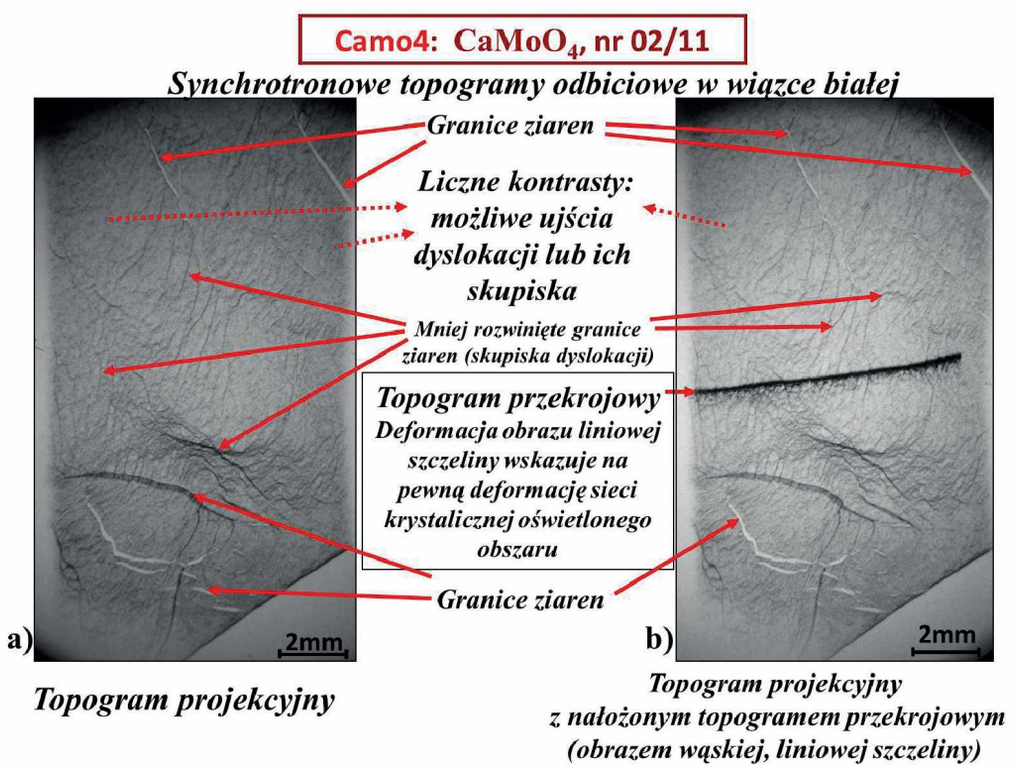


Rys. 12. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki Camo3. Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm.: a) topogram projekcyjny oraz b) nałożony topogram projekcyjny i topogram przekrojowy.
Fig. 12. Synchrotron white beam back-reflection diffraction topographs of a fragment of the sample Camo3. Horizontal dimensions of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width: a) projection topograph and b) superimposed projection and section topographs.

http://rcin.org.pl

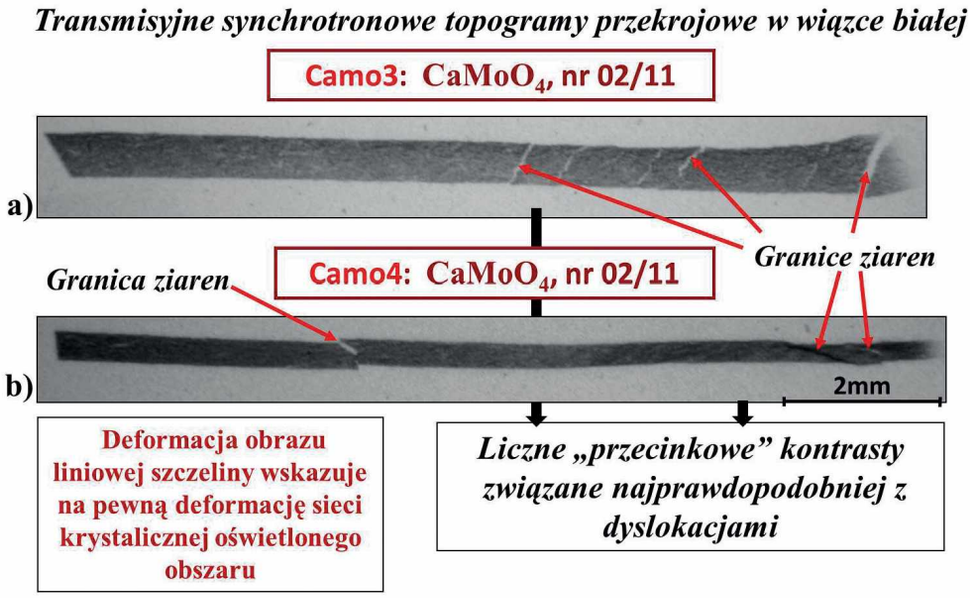


Rys. 13. Topogram odpowiadający fragmentowi próbki z Rys. 12, ale wykonany dla innego refleksu (odpowiada ugięciu na innej rodzinie płaszczyzn sieciowych); dużo lepiej (niż na Rys. 12) widoczna struktura blokowa w dolnej części zdjęcia.
Fig. 13. Topograph of the same fragment of the sample Camo3 as in Fig. 12 but measured for a different reflection (corresponds to a different set of lattice planes); the block structure in the lower part of the photograph is much more visible than in Fig. 12.



Rys. 14. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki Camo4. Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm: a) topogram projekcyjny oraz b) nałożony topogram projekcyjny i topogram przekrojowy.
Fig. 14. Synchrotron white beam back-reflection diffraction topographs of a fragment of the sample Camo4. Horizontal dimension of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width: a) projection topograph and b) superimposed projection and section topographs.

http://rcin.org.pl



Rys. 15. Synchrotronowe topogramy transmisyjne w wiązce białej fragmentów próbek Camo3 (a) i Camo4 (b). Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm.
Fig. 15. Synchrotron white beam transmission diffraction topographs of fragments of samples Camo3 (a) and Camo4 (b). Horizontal dimensions of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width.

3. Podsumowanie

Ustalono warunki wzrostu monokryształów $CaMoO_4$ niedomieszkowanych i domieszkowanych europem i neodymem. Otrzymano monokryształy o orientacji [001] i [100] o średnicy do 25 mm i długości do 90 mm.

Stwierdzono, że aby uzyskać bezbarwne monokryształy niedomieszkowane, bez ciemnych obszarów, konieczne jest nie tylko prowadzenie procesów w atmosferze powietrza ale dodatkowe wprowadzenie przepływu tlenu w ilości 3 - 5 ml/min.

Przeprowadzono badania transmisji optycznej i stwierdzono, że monokryształy niedomieszkowane i domieszkowane neodymem są przepuszczalne w zakresie od 330 do 3250 nm. W przypadku neodymu obserwuje się wyraźne i ostre pasma absorpcji z krawędzią absorpcji tylko nieznacznie przesuniętą w stosunku do monokryształów niedomieszkowanych. Monokryształy domieszkowane europem wykazują silną absorpcję w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, a krawędź absorpcji jest rozmyta. Natomiast transmisja tych monokryształów w zakresie podczerwieni jest tak samo wysoka jak w przypadku monokryształów niedomieszkowanych i domieszkowanych neodymem.

Monokryształy domieszkowane europem oraz europem i neodymem mają ciemne zabarwienie, gdyż pochłaniają promieniowanie widzialne, a nawet bliską podczerwień.

Monokryształy domieszkowane neodymem mają zabarwienie liliowe, związane z charakterystycznymi pasmami absorpcji.

Silna absorpcja monokryształów domieszkowanych europem, obserwowana w obszarze widzialnym i bliskiej podczerwieni może być wynikiem oddziaływania luk kationowych z domieszką. Dalsze badania będą zmierzały do wyjaśnienia przyczyn tego efektu m.in. poprzez określenie wpływu kompensacji ładunku za pomocą sodu, charakteryzującego się promieniami jonowymi zbliżonymi do promieni jonowych wapnia [14].

Stosując opisaną wyżej procedurę można uzyskać regularne monokryształy bez defektów makroskopowych ale jedynie wtedy, gdy zawartość europu nie przekracza 1 % at. we wsadzie. Przy większej zawartości europu w stopie, w wyniku odrzucania domieszki na froncie krystalizacji podczas wzrostu, jego koncentracja w krysztale rośnie i zaczyna się wzrost śrubowy, świadczący o trudności z odprowadzeniem ciepła krystalizacji z obszaru wzrostu. Potwierdza to też obserwacja monokryształów niedomieszkowanych, które mają długie stożki wzrostu i nie ma problemów z uzyskaniem długich monokryształów.

Autorzy pragną podziękować Panu Prof. dr hab. inż. Jackowi Jagielskiemu za zachęcenie nas do prac nad wzrostem monokryształów $CaMoO_4$ domieszkowanych ziemiami rzadkimi. Panom T. Telakowi i D. Artelowi dziękujemy za pomoc w procesach wzrostu monokryształów.

Bibliografia

[1] Chouard N., Caurant D., Majérus O., Dussossoy J.-L., Ledieu A., Peuget S., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.R.: Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO_3 in an aluminoborosilicate

http://rcin.org.pl

glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357, 2752 – 2762

[2] Caurant D., Majerus O., Fadel E., Lenoir M., Gervais C., Pinet O.: Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO_2–Na_2O–CaO–B_2O_3 Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 2007, 90, 774 – 783

[3] Dardenne K., Bosbach D., Denecke M. A., Brendebach B.: EXAFS investigation of the $NaLn(MoO_4)_2$ – $Ca_2(MoO_4)_2$ solid solution series local structure. Speciation Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Workshop Proceedings Karlsruhe, Germany, 18 - 20 September 2006, 193 - 202

[4] Solskii I.: Growth and investigation on CMO single crystal. International Workshop on Double Beta Decay Searches, 15 - 17 October, 2009, Seoul National University, Seoul, Korea, presentation

[5] Mikhailik V. B., Henry S., Kraus H., Solskii I.: Temperature dependence of $CaMoO_4$ scintillation properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,* 2007, 583, 350 – 355

[6] Preziosi S., Soden R. R., Van Uitert L. G.: Large alkali metal and alkaline earth tungstate and molybdate crystals for resonance and emission studies, *J. Appl. Phys.,* 1962, 33, 1893

[7] Van Uitert L. G., Swanekamp F. W., Preziosi S.: Single-crystal molybdates for resonance and emission studies, *J. Appl. Phys.* 1961, 32, 1176

[8] Rubin J. J., Thomas R. A.: Preparation and fabrication of molybdate single crystals for optical maser studies, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1964, 43, 253

[9] Johnson L. F., Boyd G. D., Nassau K., Soden R. R.: Continuous operation of a solid-state optical maser., *Physical Rev.,* 1962, 126, 1406

[10] Parker H. S., Brower W. S.; Growth of calcium molybdate crystals by a temperature-gradient zone--melting technique. Crystal Growth, Proc. Inter. Conf. Boston, 1966, 489 - 491

[11] Barbosa L. B., Reyes Ardila D., Cusatis C., Andreeta J. P.: Growth and characterization of crack-free scheelite calcium molybdate single crystal fiber, *J. Cryst. Growth*, 2002, 235, 327 - 332

[12] Annenkov A. N., Buzanov O. A. et al.: Development of $CaMoO_4$ crystal scintillators for a double beta decay experiment with ^{100}Mo, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,* 2008, 584, 334 – 345

[13] Lee S. J., Choi J. H., Danevich F. A. et al.: The development of a cryogenic detector with $CaMoO_4$ crystals for neutrinoless double beta decay search, *Astroparticle Physics*, 2011, 34, 732 – 737

[14] Shannon R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halide and chalcogenides, *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751

[15] Wierzchowski W, Wieteska K., Malinowska A., Wierzbicka E., Lefeld-Sosnowska M., Świrkowicz M., Łukasiewicz T., Pajączkowska A., Paulmann C.: Synchrotron diffraction topography in studying of the defect structure in crystals grown by the Czochralski method, *Acta Phys. Pol.*, 2013, 124, 350 - 359

http://rcin.org.pl