

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Юрченко Антон Миколайович

УДК [548.524:546.34'11'18'21]:547.587.1

**ВПЛИВ СТЕХІОМЕТРІЇ ТА ДОМІШКОВОГО СКЛАДУ РОЗЧИНУ
НА РІСТ ТА ВЛАСТИВОСТІ
МОНОКРИСТАЛІВ ДИГІДРОФОСФАТУ ЛІТІЮ**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків-2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті монокристалів Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук
ПРИГУЛА ІГОР МИХАЙЛОВИЧ
Інститут монокристалів НАН України,
директор

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, старший науковий співробітник
КУДІН ОЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ
Національний університет цивільного захисту України,
професор кафедри фізико-математичних дисциплін

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
ПИЛИПЕНКО МИКОЛА МИКОЛАЙОВИЧ
Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та
технологій ННЦ «ХФТІ» НАН України, вчений секретар

Захист відбудеться «6» грудня 2017 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України (61072, м. Харків, проспект Науки, 60).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (61072, м. Харків, проспект Науки, 60) та на веб-сайті інституту за адресою http://isc.kharkov.ua/page-specialized_concuil.html

Автореферат розісланий « 1 » листопада 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

М. В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кристали групи KDP знаходять широке застосування в нелінійній оптиці, оптоелектроніці та лазерній техніці. Кристали дигідрофосфату літію (LDP, LiH_2PO_4) належать до цієї групи, однак, на відміну від KDP та ADP, дигідрофосфат літію кристалізується в орторомбічній сингонії, ці кристали мають п'єзоелектричні властивості. В кристалічній ґратці LDP є розвинена мережа водневих зв'язків, завдяки чому ці кристали є протонними провідниками. Серед твердих сполук з водневими зв'язками LDP має надзвичайно високу протонну провідність 10^{-3} – 10^{-5} $\Omega^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ навіть при кімнатній температурі (проти 10^{-9} – 10^{-10} $\Omega^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для KDP), що робить їх перспективним матеріалом для застосування в якості електроліту в електрохімічних паливних елементах.

Актуальною задачею сучасного матеріалознавства є пошук радіаційно-чутливих матеріалів, що можуть використовуватися як детектори теплових нейтронів. У зв'язку з важкодоступністю ізотопу ^3He , на основі якого створюються детектори нейтронів, кристали LDP викликають інтерес як недорогий матеріал, чутливий до теплових нейтронів, оскільки ізотоп ^6Li має великий перетин захоплення теплових нейтронів (940 барн). Ця властивість може бути використана для створення детекторів теплових нейтронів на основі монокристалів LDP.

На відміну від KH_2PO_4 , LiH_2PO_4 при температурі вище 20°C розчиняється інконгруентно, а наявність ортофосфорної кислоти в розчині зсуває рівновагу в сторону конгруентного розчинення LiH_2PO_4 . Однак розчини на основі ортофосфорної кислоти є достатньо в'язкими, що утруднює застосування класичних підходів вирощування кристалів з водних розчинів. У зв'язку з цим є актуальною задача розробки способу вирощування чистих і легованих монокристалів LDP з в'язких водних нестехіометричних розчинів.

Відомо, що легуючі домішки суттєво впливають на фізичні властивості кристалів. На час початку роботи над дисертацією були відсутні дані про монокристали LDP, леговані органічними та неорганічними домішками, наведено лише нечисленні дані з дослідження чистих кристалів LDP. Тому дослідження механізмів входження легуючих домішок в кристалічну матрицю, а також їх вплив на фізичні властивості, зокрема на спектральні властивості кристалів LDP, має важливе наукове та практичне значення.

Таким чином, розробка способу вирощування чистих та легованих монокристалів LDP, що містять інкорпоровані молекули органічних активаторів та/чи іонів металів з в'язких розчинів є актуальною задачею сучасного матеріалознавства, що спрямована на пошук нових радіаційно-чутливих матеріалів та матеріалів, що мають високу протонну провідність.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження, які складають зміст дисертації, виконувались відповідно до затвердженої теми дисертаційної роботи й особистого плану аспіранта Інституту монокристалів НАН України (протокол Вченої ради ІМК НАНУ № 1 від 17.01.2013 р.), а також відповідно до тематичного плану науково-дослідної роботи Інституту монокристалів НАН України в рамках держбюджетних тем “Створення комбінованих середовищ на основі монокристалічних матриць з інкорпорованими активаторними комплексами і

наночастинками” (“Активатор-2”, 2010-2013 рр., номер держреєстрації № 0110U002399), “Створення нових радіаційно стійких сцинтиляційних матеріалів для детекторів інтенсивних потоків іонізуючого випромінювання” (“Грань”, 2013-2015 рр., номер держреєстрації № 01130003452), “Оптичні гетерогенні середовища на основі кристалів фосфатів з наночастинками і люмінофорами: процеси формування та властивості” (“Активатор-3”, 2014-2016 рр., номер держреєстрації № 0114U003152).

Мета та задачі дослідження. Метою роботи є розробка способу вирощування чистих та легованих кристалів LDP з в'язких фосфорнокислих розчинів для їх застосування в якості чутливого до теплових нейтронів матеріалу (детекторах теплових нейтронів); встановлення впливу стехіометрії та домішкового складу розчину на ріст та властивості кристалів LDP.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні задачі:

1. дослідити фізико-хімічні параметри насичених розчинів LiH_2PO_4 : густину, в'язкість, рН та залежність розчинності LiH_2PO_4 від температури та стехіометрії розчину;
2. вивчити вплив гідродинамічних умов на ріст кристалів LDP з в'язких фосфорнокислих розчинів;
3. дослідити вплив стехіометрії розчину на габітус та морфологію граней кристалів LDP, виявити переважний механізм росту;
4. розробити ефективний спосіб вирощування кристалів LDP з нестехіометричних фосфорнокислих розчинів, розробити спосіб контролю та управління швидкістю кристалізації;
5. вивчити механічні властивості монокристалів LDP: твердість та тріщиностійкість, дослідити природу ефектів, що спостерігаються; отримати леговані саліциловою, 5-аміносаліциловою кислотами та іонами Tl^+ кристали LDP, дослідити їх спектрально-флуоресцентні характеристики.

Об'єкт дослідження – процеси росту монокристалів LDP з фосфорнокислих розчинів, а також фізичні властивості чистих та легованих кристалів LDP.

Предмет дослідження – фізико-хімічні закономірності та технологічні параметри процесу вирощування чистих та легованих (саліциловою, 5-аміносаліциловою кислотами та іонами Tl^+) кристалів LDP з в'язких фосфорнокислих розчинів; зв'язок морфології граней, габітусу, механічних та спектрально-флуоресцентних властивостей кристалів з умовами вирощування.

Методи дослідження. Вирощування всіх кристалів, що досліджувались в роботі, здійснювалося кристалізацією з фосфорнокислих водних розчинів методом випаровування розчинника. Дослідження структури та хімічного складу вирощених монокристалів проводилося за допомогою методів ІЧ-, оптичної та УФ-спектроскопії, рентгенівської дифрактометрії, атомно-силової та оптичної мікроскопії. Оптичні властивості досліджувались методами спектрофотометрії та флуоресцентної спектрофотометрії. Радіаційна чутливість кристалів LDP досліджувалась спектрофотометричним методом. Визначення механічних характеристик проводилося за допомогою метода вимірювання мікротвердості за Віккерсом,

тріщиностійкості та наноіндентування. Морфологію поверхні граней кристалів досліджували методом атомно-силової мікроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступних вперше встановлених положеннях:

1. Показано, що розчинність LiH_2PO_4 зі зміною температури змінюється незначно: 0,1 мас.% (LiH_2PO_4)/град. Разом з тим, розчинність LiH_2PO_4 зменшується зі збільшенням концентрації H_3PO_4 в розчині: – 0,6 мас.% (LiH_2PO_4)/мас.% (H_3PO_4). Встановлено, що найбільший вихід кристалічної речовини можна отримати із застосуванням метода випаровування розчинника.
2. Встановлено граничні умови стабільності насиченого нестехіометричного (20 мас.% H_3PO_4) розчину LiH_2PO_4 : швидкість випаровування води не повинна перевищувати 0,5 %/добу, а відносне пересичення – 0,6 %/добу, що обумовлено нестабільністю і високою імовірністю масової кристалізації в розчині при вищих значеннях наведених параметрів.
3. Показано, що зміна габітусу та морфології граней кристалів LDP зі зміною стехіометрії розчину може бути пояснена зміною ступеня асоціації дигідрофосфат-аніонів. Встановлено, що зі збільшенням концентрації H_3PO_4 в розчині грані $\{110\}$ виклинюються із подальшим збільшенням площі грані $(00\bar{1})$ за рахунок зменшення площі граней $\{11\bar{1}\}$. Показано, що кристали LDP ростуть за дислокаційним механізмом незалежно від стехіометрії розчину.
4. Вперше виявлено зворотний розмірний ефект при індентуванні природних граней (110) та (111) кристалів LDP, який обумовлений поверхневою напруженою розтягнення та пов'язаний з утворенням радіальних тріщин. Показано, що незалежна від навантаження твердість кристалів LDP у 1,5 рази більша, ніж кристалів KDP та ADP, а тріщиностійкість у 3-4 рази менша, ніж кристалів KDP, що обумовлено більшою довжиною водневих зв'язків у ґратці кристалів LDP.
5. Встановлено, що в допованих кристалах LDP: H_2Sal , LDP: NH_2Sal та LDP:Ti збільшується щільність та зменшується ширина терас сходінок росту граней, що обумовлено блокуванням сходінок росту домішками та утворенням макросходінок.
6. Запропоновано механізм вбудовування молекул саліцилової кислоти в кристали LDP. Показано, що в кристали, орієнтовані гранню (110) , молекули саліцилової кислоти вбудовуються в міжплощинний простір на торцях сходінок росту паралельно площинам (111) та (011) . При цьому в площині (011) відбувається їх часткова, а в площині (111) – повна дисоціація, що обумовлено різною локальною полярністю граней.

Практичне значення отриманих результатів. Узагальнення експериментальних та теоретичних досліджень склали підґрунтя технологічних рішень, у тому числі:

– розроблено оригінальний спосіб вирощування кристалів фосфатів на затравку витягуванням із в'язких водно-кислотних розчинів, який дозволяє вирощувати кристали LDP заданої орієнтації (Патент № 114692 від 10.07.2017 р.);

– запропоновано конструкцію ростового апарату для вирощування кристалів LDP із в'язких водно-кислотних розчинів.

Отримано чисті кристали LDP, а також леговані саліциловою, 5-аміносаліциловою кислотами та іонами талію, орієнтовані гранню (110). Отримані кристали можуть бути застосовані в якості протонного провідника в електрохімічних паливних елементах, а також у якості чутливого до теплових нейтронів матеріалу у детекторах теплових нейтронів.

Особистий внесок здобувача. Тему дисертаційної роботи та напрямки досліджень було обрано спільно з науковим керівником. Оригінальний спосіб вирощування кристалів LDP із в'язких фосфорнокислих розчинів [6] та конструкцію ростового апарату було розроблено у співавторстві з науковим керівником д.ф.-м.н. Притулою І.М. та к.ф.-м.н. с.н.с. Вороновим О.П.

В роботі [2] автором було досліджено фізико-хімічні параметри насичених розчинів LiH_2PO_4 та обґрунтовано вибір методу вирощування кристалів LDP, в роботі [1] автором було проаналізовано морфологію кристалів LDP, вирощених з розчинів різної стехіометрії. Дослідження гідродинамічних умов при вирощуванні кристалів проведено у співавторстві з к.ф.-м.н. н.с. Куликом К.М, в роботі [3] автором виміряно швидкість течії розчину при різній інтенсивності перемішування та температурі, зроблено висновки щодо ефективності перемішування. В роботі [4] автором було виміряно мікротвердість та довжину тріщин кристалів LDP; розрахунок тріщиностійкості та виявлення природи зворотного розмірного ефекту при індентуванні зроблено у співавторстві з колегами Люблінської політехніки Польської АН – проф. Сангвалом К. та Борцом Я. В роботі [5] автором було вирощено та підготовлено зразки допованих кристалів LDP, досліджено морфологію їх поверхні, а також їх спектральні і флуоресцентні властивості; у співавторстві з к.х.н. доц. Рошалем О.Д. було зроблено висновки щодо розташування легуючих домішок в кристалах LDP. Постановка задач і мети роботи, планування та проведення експериментів, обробка результатів, фізико-хімічні розрахунки, математичне моделювання, а також обговорення і інтерпретація отриманих результатів проводилися спільно з науковим керівником і співавторами публікацій.

Внесок здобувача в одержання наукових результатів щодо розробки способу вирощування, дослідження морфології поверхні, спектральних та механічних характеристик кристалів є визначальним. Здобувачем сформульовано й обґрунтовано висновки та положення розділів дисертації, підсумкові висновки та узагальнення.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на таких українських та міжнародних конференціях: 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), Warsaw, Poland, 2013; VII-й міжнародної школи-семинаре молодих учених «Рост кристаллов», Харків, Україна, 2013; VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), Харків, Україна, 2014; VIII Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества", Иваново, Россия, 2014; VIII-й міжнародної школи-семинаре молодих учених «Рост кристаллов», Харків, Україна, 2014; 4th International Scientific and Technical Conference for Young Scientists "Luminescent Processes in Condensed State of Matter" (LUMCOS-2015), Kharkiv, Ukraine, 2015; XXIV Відкритій науково-технічній

конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України (КМН – 2015), Львів, Україна, 2015; 10th International Conference of Polish Society for Crystal Growth (ICPSCG10), Zakopane, Poland, 2016.

Публікації. Основний зміст дисертації викладено в 14 наукових роботах. З них 5 статей у вітчизняних та зарубіжних фахових наукових виданнях, 1 патент України на винахід і 8 тез українських та міжнародних конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків, списку цитованої літератури і додатку. Дисертація містить 48 рисунків, 7 таблиць, 204 найменувань цитованої літератури і має загальний обсяг 126 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** викладено актуальність обраної теми дисертаційної роботи, сформульована мета роботи та поставлені задачі, які необхідно вирішити для її досягнення, визначені об'єкт та предмет дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Також наведено дані про особистий внесок здобувача, публікації та апробацію результатів роботи.

Перший розділ “Способи вирощування та фізичні властивості легованих кристалів групи KDP” є оглядом літератури, в якому проаналізовано методи вирощування та механізми росту водорозчинних кристалів. Розглянуто особливості вирощування кристалів з водно-кислотних розчинів. Розглянуто структуру, основні фізичні властивості кристалів LDP, вплив різних органічних та неорганічних домішок на кінетику росту, структурну досконалість, оптичні та механічні властивості кристалів групи KDP. Проаналізовано механізми вбудовування легуючих домішок в кристали групи KDP. Розглянуто можливість використання легованих кристалів LDP у якості чутливого до теплових нейтронів матеріалу. На підставі узагальнення літературних даних сформульовано задачі роботи, вирішення яких дозволяє отримати гетерогенні матеріали із заданими властивостями, обґрунтовано необхідність оптимізації процесу вирощування кристалів LDP, комплексного вивчення структури та функціональних властивостей вирощених кристалів.

У **другому розділі** “Методика експерименту” наведено опис об'єктів, методів дослідження, експериментальних установок, а також використаної науково-дослідної апаратури. Описано методику та обладнання для вимірювання рН розчинів, їх густини, в'язкості, розчинності LiH_2PO_4 . Наведено методи вивчення гідродинамічних властивостей фосфорнокислих розчинів LiH_2PO_4 . Всі досліджувані кристали було вирощено методом випаровування розчинника. Для дослідження впливу стехіометрії розчину на габітус кристала, останні було вирощено способом спонтанної кристалізації. Леговані кристали LDP були вирощені оригінальним способом вирощування на затравку витягуванням із в'язких водно-кислотних розчинів. Наведено методи та обладнання для дослідження структури і властивостей кристалів LDP методами оптичної, ІЧ-, флуоресцентної спектроскопії, методом вимірювання анізотропії флуоресценції. Морфологія граней легованих та нелегованих монокристалів LDP вивчалася методами оптичної та атомно-силової мікроскопії. Описано методи та обладнання для рентгеноструктурного аналізу, а також вимірювання мікротвердості за Віккерсом, наноіндентування та тріщиностійкості

монокристалів LDP. Наведено методики та обладнання для визначення вмісту легуючих домішок в кристалах LDP.

Третій розділ “Склад та фізико-хімічні параметри фосфорнокислих розчинів LiH_2PO_4 ” присвячено особливостям, складу та властивостям насичених розчинів LiH_2PO_4 в ортофосфорній кислоті різної концентрації. Наведено результати дослідження розчинності LiH_2PO_4 , а також рН, густини та в'язкості нестехіометричних розчинів дигідрофосфату літію. Дано обґрунтування вибору метода та підбору умов вирощування кристалів LDP.

Для вибору метода вирощування кристалів LDP було досліджено вплив температури та концентрації кислоти на розчинність LiH_2PO_4 методом пробних затравок. На підставі аналізу температурних (рис. 1. а) та концентраційних (рис. 1. б) залежностей розчинності LiH_2PO_4 в розчинах H_3PO_4 встановлено, що домінуючий внесок у зміну розчинності LiH_2PO_4 вносить зміна концентрації ортофосфорної кислоти в розчині. Вплив температури на розчинність незначний, і не перевищує 6 мас.% зі зміною температури в інтервалі $20\div 80^\circ\text{C}$. Виявлено зменшення розчинності LiH_2PO_4 зі збільшенням концентрації кислоти, що обумовлено зсувом протолітичної рівноваги в розчині в сторону утворення кристалічної речовини. Проаналізовано способи створення пересичення в розчині для вирощування монокристалів LDP: зниження температури розчину, випаровування розчинника та збільшення концентрації кислоти. На підставі чисельних оцінок показано, що метод випаровування розчинника дозволяє отримати найбільший вихід кристалічної маси.

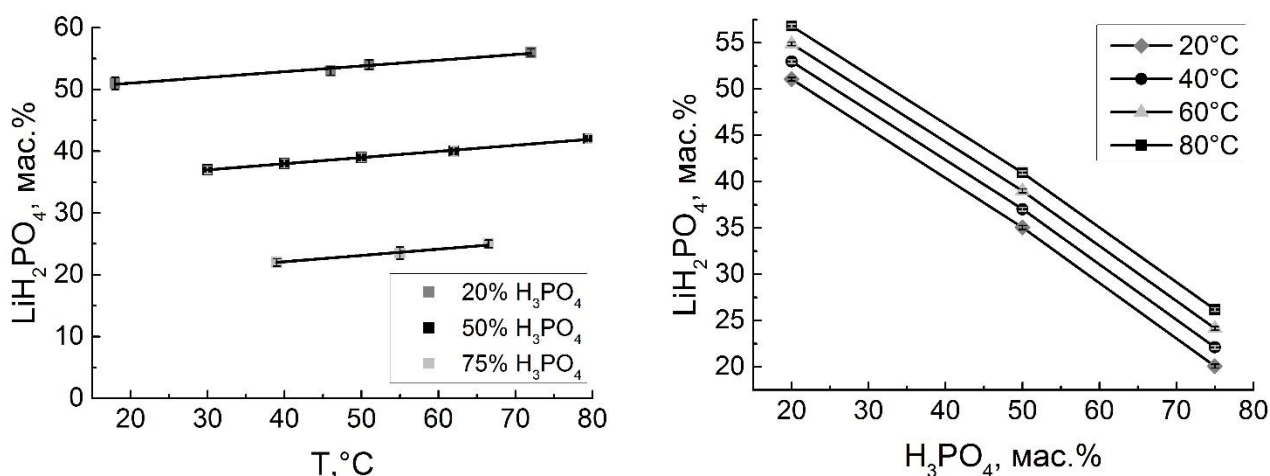


Рис. 1. а) Температурна та б) концентраційна залежності розчинності LiH_2PO_4 у водних розчинах H_3PO_4 .

Для підбору режиму вирощування було досліджено вплив концентрації ортофосфорної кислоти на рН (рис. 2), густину та в'язкість насичених розчинів LiH_2PO_4 . Встановлено, що зі збільшенням температури густина насичених розчинів збільшується через збільшення розчинності солі (рис. 3). При збільшенні концентрації кислоти у вихідному розчині, в якому розчиняють LiH_2PO_4 , з 20 до 85 мас.%, густина насиченого розчину збільшується і практично не залежить від температури через зменшення розчинності солі.

Зі збільшенням концентрації кислоти в насиченому розчині його в'язкість спочатку зменшується, що обумовлено зменшенням вкладу розчиненої солі в значення в'язкості, в потім збільшується відносно мінімального значення, що

пояснюється збільшенням внеску ортофосфорної кислоти в значення в'язкості розчину (рис. 4). Зменшення в'язкості розчинів зі збільшенням температури, що спостерігається експериментально, пояснюється тим, що в'язкість чистого розчину LiH_2PO_4 більшою мірою залежить від температури, ніж в'язкість ортофосфорної кислоти, при цьому область підвищеної в'язкості для мінімальної концентрації кислоти стає менш вираженою.

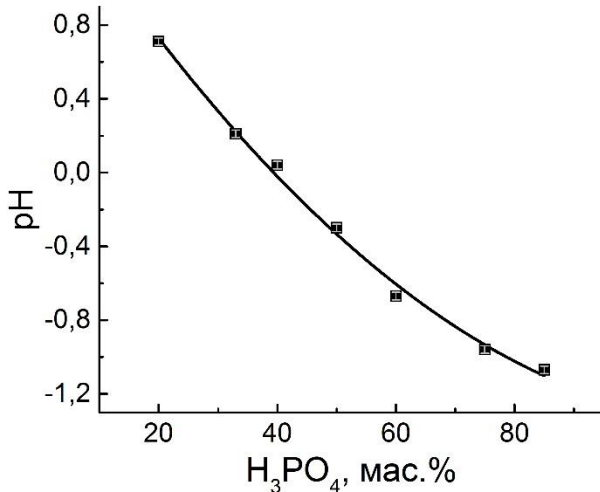


Рис. 2. Залежність pH насичених розчинів LiH_2PO_4 від вмісту H_3PO_4 .

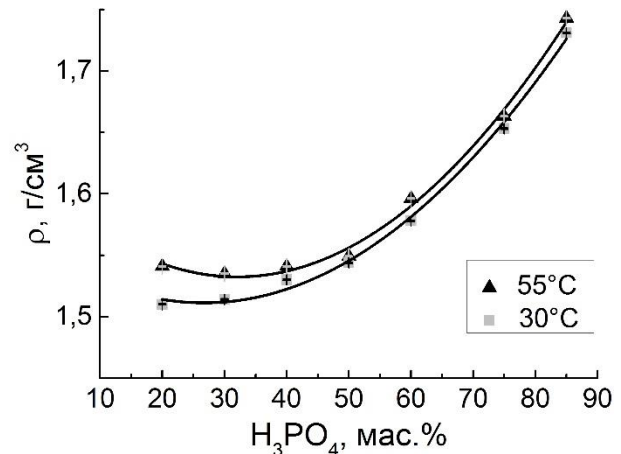


Рис. 3. Залежність густини насичених розчинів LiH_2PO_4 від вмісту H_3PO_4 .

Показано, що для вирощування кристалів LDP оптимальним є розчин на основі 20% H_3PO_4 , оскільки даний вміст кислоти є достатнім для конгруентного розчинення LiH_2PO_4 , при цьому розчинність солі є максимальною. На основі аналізу температурної залежності пружності водяної пари визначено оптимальну температуру вирощування монокристалів LDP, яка складає 40°C .

Експериментальне та теоретичне дослідження вихорових течій фосфорнокислих розчинів LiH_2PO_4 в циліндричній моделі ростового апарату дозволило визначити оптимальний гідродинамічний режим перемішування. Методами математичного моделювання встановлено виникнення тороїдального вихорового плинину при перемішуванні розчину в циліндрі з радіусом R , зміна стану якого описується співвідношенням h/L , де h – характерний вертикальний розмір вихору, L – рівень розчину (рис. 5). В якості критерію інтенсивності перемішування розчину обрано критерій Рейнольдса (Re), який дозволяє застосувати результати модельного експерименту у ростовому апараті та оптимізувати умови вирощування монокристалів. На основі теоретичних оцінок показано, що збільшення характерного вертикального розміру вихору, а отже і зони активного плинину, відбувається пропорційно кореню квадратному від числа Рейнольдса:

$$\frac{h}{L} \approx \frac{\pi}{16,9} \cdot \frac{R}{L} \cdot \sqrt{Re}$$

Залежності, що приведені на рис. 5 демонструють гарну узгодженість математичного моделювання з експериментальними даними. Отримані значення вертикальної швидкості течії розчину ~ 30 см/с вказують на перехід до кінетичного режиму вирощування кристала, який досягається при числах Рейнольдса 250-300 та при температурах $35-45^\circ\text{C}$.

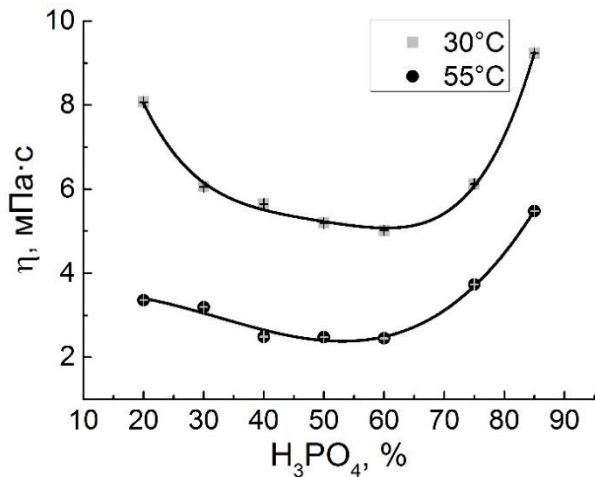


Рис. 4. Залежність в'язкості насичених розчинів LDP від вмісту H₃PO₄.

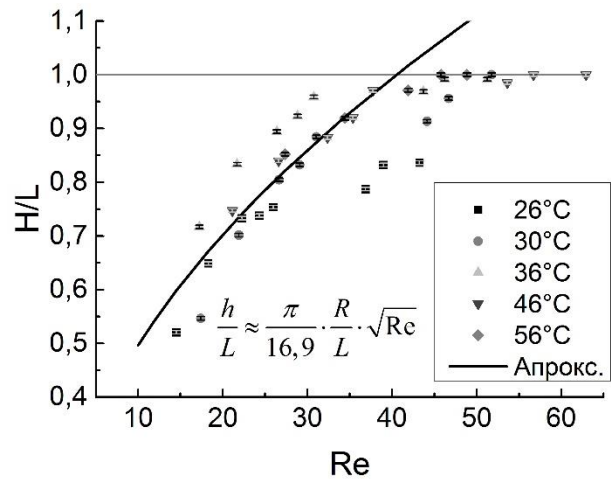


Рис. 5. Залежність характерного вертикального розміру вихору від інтенсивності перемішування.

Четвертий розділ “Особливості вирощування кристалів LDP” присвячено отриманню кристалів LDP. Описано оригінальний спосіб вирощування кристалів на затравку витягуванням із в'язких водно-кислотних розчинів, який дозволяє вирощувати орієнтовані кристали LDP, оснований на поєднанні класичних умов вирощування кристалів з розчинів з прийомами вирощування витягуванням з розплаву. Описано методику вирощування чистих кристалів LDP та кристалів, легованих саліциловою, 5-аміносаліциловою кислотою, а також іонами талію.

Проаналізовано фактори, що впливають на швидкість випаровування рідини, серед яких основними, при використанні метода випаровування розчинника, є наступні: площа випаровування, пружність пари розчинника та їх парціальний тиск, які визначаються геометрією кристалізатора, температурою та тиском в системі над поверхнею рідини відповідно. Для дослідження умов вирощування монокристалів LDP методом випаровування розчинника було розроблено експериментальну установку, що дозволяє контролювати випаровування розчинника. Проведено оцінку впливу швидкості випаровування розчинника на зміну пересичення, що створюється в розчині. В процесі випаровування розчинника, в основному, випаровується вода, H₃PO₄ практично не випаровується, а отже, концентрація кислоти збільшується. Рівноважну концентрацію солі в розчині визначали, спираючись на вираз лінійної функції розчинності LDP від вмісту H₃PO₄ в розчині (при 40°C):

$$\omega(\text{LiH}_2\text{PO}_4) = -0,5647 \times \omega(\text{H}_3\text{PO}_4) + 0,65269$$

Якщо підставити в це рівняння замість значень розчинності LiH₂PO₄ та концентрації кислоти відповідні вирази для визначення масової долі солі та кислоти, то рішення отриманого рівняння відносно маси LiH₂PO₄ дає вираз залежності маси LiH₂PO₄ в розчині від маси води. На рис.6 представлено залежність пересичення, що створюється, від швидкості випаровування води, яка в інтервалі пересичень 0÷5% добре апроксимується лінійною функцією і дозволяє розрахувати програму вирощування кристалів LDP.

Описано процес приготування вихідного розчину для вирощування кристалів LDP, в якому вміст H₃PO₄ становив ¼ від маси води у перерахунку на готовий вихідний розчин LiH₂PO₄. При використанні розчину на основі 20% H₃PO₄

розчинність солі є найбільшою, водночас це достатня концентрація кислоти для забезпечення конгруентної розчинності LiH_2PO_4 .

На підставі залежності пружності водяного пару від температури наведено обґрунтування вибору температури вирощування. Встановлено, що вона становить 40°C , оскільки при більш низьких температурах в'язкість розчину збільшується, а при більш високих швидкість самовільного випаровування розчинника стає істотною.

Розроблено пристрій, за допомогою якого на затравку витягуванням із в'язкого фосфорнокислого розчину із застосуванням методу випаровування розчинника вирощено чисті та леговані монокристали LDP. Пристрій (рис. 7) являє собою кристалізатор, що містить термостат 1, в середині якого розташована камера росту 2. В середині камери росту встановлено затравкоутримувач із віссю 4. Кристал 3 укріплено на вертикальній осі механізму приводу 6, що забезпечує реверсивне обертання за заданою програмою навколо вертикальної осі симетрії. Механізм приводу 6 встановлений на основі із шаговим підйомним механізмом 7, що укріплений на кришці кристалізатора. В камері є отвір 5 для підключення програмованого блоку відкачки повітря. Також в камері росту передбачено отвір 12 для підливу розчину. Термостат обладнаний двома мішалками 11 для рівномірного перемішування теплоносія (води). Температурний режим в термостаті підтримується за допомогою двох нагрівачів 10 та контактного термометра 8.

Показано, що вирощування орієнтованих кристалів дозволяє забезпечити ефективне використання об'єму вирощеного кристалу, оскільки габітус кристала достатньо складний (повна форма кристала налічує 19 граней). Кристали LDP вирощувалися на затравці, орієнтованій за кристалографічною площиною (110) або (111) тому, що ці грані є найбільш розвиненими в кристалі. Занурення затравки на 1–2 мм в розчин гранню, що зростає, забезпечує знаходження фронту кристалізації в зоні підвищеного пересичення, яка утворюється в приповерхневому шарі розчину за рахунок випаровування води з поверхні та відсутності перемішування розчину по всьому об'єму, що дозволяє збільшити швидкість росту кристала до 0,2 мм/добу. Встановлено, що регулюючи глибину занурення кристалу в розчин можна здійснювати контроль розрощування граней затравки. Визначено оптимальну швидкість випаровування розчинника 0,5–0,6 % H_2O /добу, яка забезпечує необхідне пересичення в розчині (0,6–0,7%), адже при більших пересиченнях виникає небезпека виникнення масової кристалізації в розчині.

Оскільки насичений розчин LiH_2PO_4 з необхідним вмістом кислоти надто в'язкий ($5\div 6$ мПа·с при 40°C) і не витримує інтенсивного перемішування, запропоновано альтернативний спосіб забезпечення масопереносу при вирощуванні кристалів LDP. При обертанні затравкоутримувача у реверсивному режимі розчин перемішується в межах близько до поверхні кристалу, що росте, тим самим підсилюється підведення речовини до фронту роста кристалу, що призводить до зменшення товщини збідненого дифузійного шару та збільшення пересичення у зоні росту. Встановлено оптимальну швидкість обертання затравкоутримувача 70–90 об/хв у реверсивному режимі, який забезпечує ефективний масоперенос та постійність пересичення розчину в зоні росту. При зниженні швидкості обертання через достатньо високу в'язкість розчину збільшується товщина збідненого

дифузійного шару розчину та зменшується пересичення в зоні росту кристала, при збільшенні швидкості – збільшується імовірність масової кристалізації в розчині.

Безперервне витягування вирощуваного монокристалу зі швидкістю його лінійного росту при обертанні затравкоутримувача забезпечує постійне знаходження фронту кристалізації у зоні підвищеного пересичення. При цьому швидкість росту кристала складала 0,2 мм/добу і визначалася як усереднена величина, що дорівнює відношенню розмірів кристала до часу його вирощування.

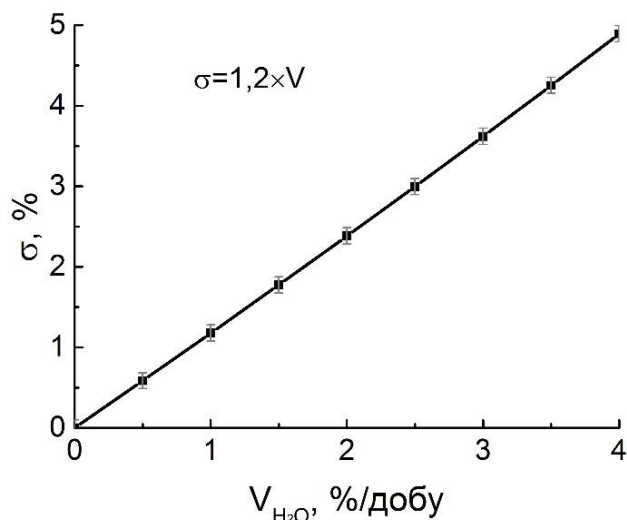


Рис. 6. Залежність пересичення від швидкості випаровування води.

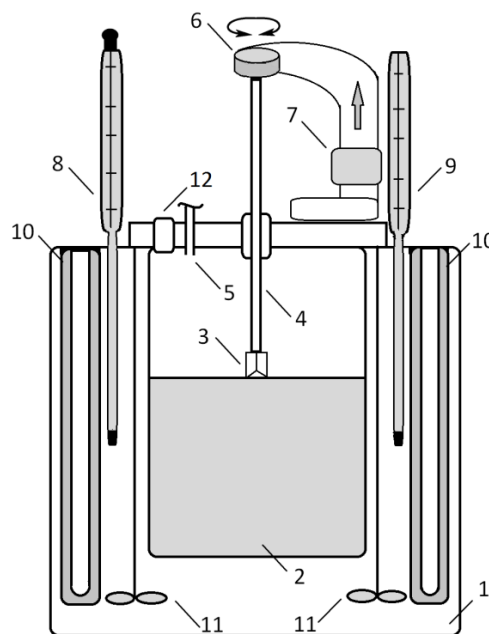


Рис. 7. Схема пристрою для вирощування кристалів LDP на затравку.

П'ятий розділ “Властивості кристалів LDP” присвячено вивченню впливу стехіометрії розчину на габітус та морфологію поверхні кристалів LDP, їх механічних властивостей, особливостей взаємодії легуючих домішок з кристалічною ґраткою LDP, а також вивченню властивостей легованих кристалів. Показано, що лімітуючим параметром, що впливає на габітус кристалів LDP, є стехіометрія розчину, а саме рН. Виявлено зворотний розмірний ефект при індендуванні та показано, що його природа пов'язана з поверхневою напругою розтягнення. Встановлено, що кристали LDP у 1,5 рази твердіші та у 3-4 рази менш стійкі до утворення тріщин, ніж кристали KDP.

Були вирощені кристали LDP з розчинів на основі H_3PO_4 концентрацією від 20 до 85 мас.% (рис. 8). Виявлено, що збільшення концентрації кислоти в розчині призводить до зміни габітусу кристалів LDP.

Встановлено, що з розчину на основі 20% H_3PO_4 ростуть кристали LDP, представлені повною формою. Зі збільшенням концентрації кислоти грані призми $\{110\}$ розвиваються слабше, що свідчить про збільшення відносної швидкості їх росту; в кристалах, вирощених з розчину на основі 75% H_3PO_4 в основному розвинені грані піраміди $\{111\}$, а грань п'єдестала $(00\bar{1})$ займає практично всю область призми $\{110\}$, що свідчить про значне зниження швидкості росту цих граней, особливо грані $(00\bar{1})$. Висновки стосовно зміни відносної швидкості росту різних граней кристала від зміни концентрації кислоти в розчині підтверджує моделювання варіантів габітусу кристала LDP, які формуються.

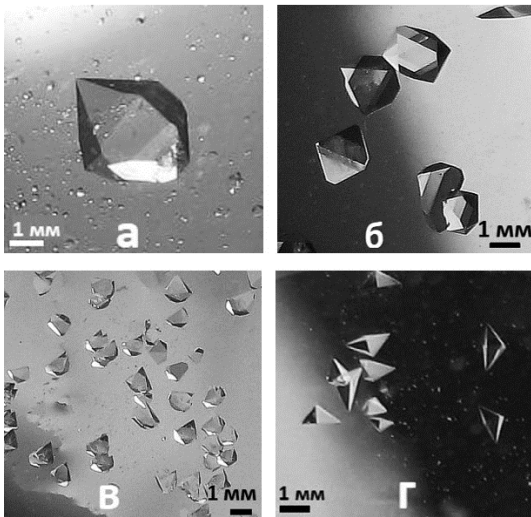


Рис. 8. Мікрофотографії кристалів LDP, вирощених з розчинів на основі: а) 20%; б) 33%; в) 50%; г) 75% H_3PO_4 .

Детальне дослідження поверхні граней кристалів показало, що концентрація ортофосфорної кислоти в розчині також впливає на морфологію граней, а саме: при збільшенні концентрації кислоти змінюється нахил горбків росту з симетричного на асиметричний (рис. 9).

Для виявлення природи вищеписаних ефектів було проведено моделювання поверхні та виявлено кінцеві функціональні групи, що виходять на грані кристала. В розчинах LiH_2PO_4 ($\text{pH} \leq 0,9$) знаходяться недисоційовані молекули H_3PO_4 та дигідрофосфат-аніони, що схильні до утворення димерів. Ані димери, ані молекули кислоти не вбудовуються в грані, і стерично утруднюють доступ будівельних одиниць до поверхні грані, накопичуючись у приповерхневому шарі.

Зі збільшенням концентрації кислоти зв'язок між мономерами аніонів зміцнюється як наслідок збільшення ступеня асоціації дигідрофосфат-аніонів в розчині. На підставі моделювання кристалічної ґратки LDP показано, що грані $\{111\}$, $\{110\}$ та $\{20\bar{1}\}$, в яких до поверхні виходять ряди тетраедрів LiO_4 та аніонів H_2PO_4^- , що чергуються, мають локальну полярність, і при вбудовуванні в ці грані імовірність дисоціації димерів дигідрофосфат-аніонів збільшується. Грань $(00\bar{1})$ обмежується шарами аніонів H_2PO_4^- або тетраедрів LiO_4 , внаслідок чого має поперемінно негативний або позитивний заряд, і, відповідно, локальна полярність цієї грані є набагато нижчою, ніж граней $\{111\}$, $\{110\}$ та $\{20\bar{1}\}$. Таким чином, зі збільшенням концентрації кислоти в розчині ріст грані $(00\bar{1})$ сильно пригнічується, і кристал росте переважно за рахунок граней піраміди $\{11\bar{1}\}$. Встановлено, що ріст в'язкості розчину зі зменшенням рН зменшує швидкість росту кристала.

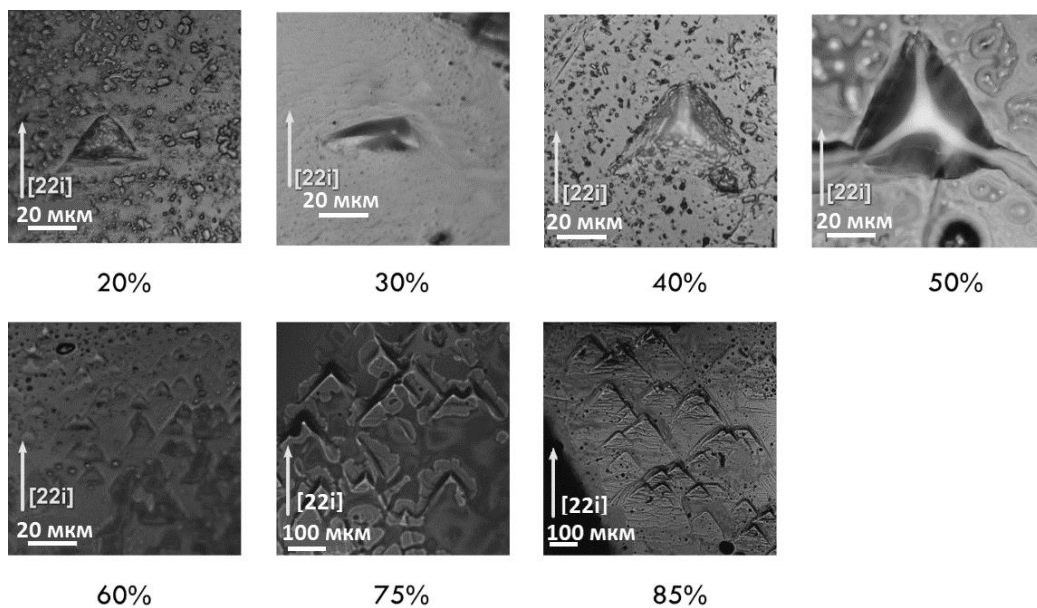


Рис. 9. Мікрофотографії горбків росту на гранях $\{111\}$ кристалів LDP, вирощених в розчинах з різною концентрацією H_3PO_4 .

Для використання кристалів необхідно було оцінити їх механічні властивості. Було досліджено мікротвердість кристалів LDP методами Віккерса, Кнупа, а також наноіндентування та оцінено тріщиностійкість. Встановлено, що при індентуванні зразків за Віккерсом при прикладених навантаженнях від 0,02 до 0,2 Н на гранях (110) та (111) кристалів, вирощених з розчину на основі 20% H_3PO_4 , утворювалися радіальні тріщини навколо відбитків. В результаті дослідження мікротвердості кристалів LDP як функції від прикладеного навантаження було виявлено зворотний розмірний ефект (indentation size effect, ISE) при індентуванні природних граней (110) та (111) кристалів LDP. Цей ефект проявляється, у збільшенні мікротвердості обох граней з навантаженням (рис. 10).

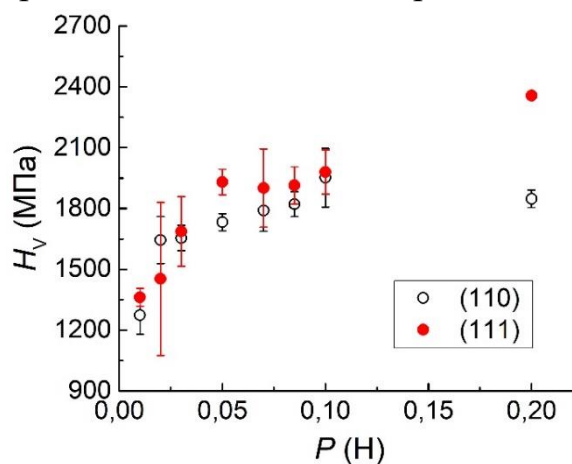


Рис. 10. Залежність мікротвердості граней (110) та (111) кристалів LDP від діагоналі відбитку. Приклад зворотного ISE.

твердість H_0 кристалів LDP, яка дорівнює 2337 МПа, що у 1,5 рази більше, ніж кристалів KDP та ADP.

Встановлено значення тріщиностійкості K_C кристалів LDP, яка складає $0,07 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, що у 3-4 рази менше, ніж для кристалів KDP, що може бути обумовлено різною орієнтацією водневих зв'язків у ґратці даних кристалів.

Для застосування кристалів LDP в якості радіаційно-чутливого матеріалу, їх необхідно легувати молекулами та/або іонами, які перетворюватимуть енергію альфа-частинок, що утворюються при захопленні теплових нейтронів, на енергію світла. В якості модельних об'єктів для дослідження взаємодії домішок із кристалічною ґраткою LDP було обрано молекули саліцилової, 5-аміносаліцилової кислоти та іони талію. Саліцилова кислота є гарним модельним об'єктом для вивчення взаємодії домішок із кристалічною матрицею: вона пласка, є флуорофором і має здатність до внутрішньомолекулярного переносу протона у збудженому стані; 5-аміносаліцилова кислота є більш розчинним у кислому середовищі похідним саліцилової кислоти завдяки можливості протонування аміногрупи; талій є відомим легуючим компонентом для багатьох сцинтиляторів, у тому числі лужно-галюїдних кристалів та KDP. Було отримано кристали LDP, орієнтовані гранню (110), і леговані саліциловою, 5-аміносаліциловою кислотою та іонами талію. Із застосуванням атомно-силової мікроскопії було показано, що як чисті, так і леговані саліциловою, 5-

Аналіз природи ISE, що спостерігається для кристалів LDP, за допомогою різних підходів показав, що Рівняння Беглі-Хатчінсона та Хейса-Кендалла не пояснюють природу зворотного ISE. Однак закон Мейера задовільно описує зворотний ISE і дозволяє встановити зв'язок між зворотним розмірним ефектом при індентуванні та утворенням радіальних тріщин. Дослідження залежності розміру радіальних тріщин від прикладеного навантаження із застосуванням підходу механіки тріщин показало, що зворотний ISE пов'язаний з поверхневою напругою розтягнення.

Із застосуванням підходу Беглі-Хатчінсона розраховано незалежну від навантаження

аміносаліциловою кислотою та іонами талію монокристали LDP ростуть за дислокаційним механізмом. Встановлено, що вплив домішки саліцилової та 5-аміносаліцилової кислоти проявляється в зменшенні ширини терас та збільшенні щільності сходинок росту. Для пояснення ефекту, що спостерігається, запропоновано модель взаємодії плоских молекул похідних саліцилової кислоти з гранню, що росте, засновану на їх іон-дипольній взаємодії. Молекули розташовуються на сходинках росту і блокують їх просування, викликаючи утворення макросходинок, просування яких призводить до вбудовування плоских молекул у міжплощинний простір кристала, що росте.

Показано, що морфологія поверхні грані кристала, легованого іонами талію, є достатньо сильно деформованою у порівнянні з нелегованим кристалом, спостерігається багато виходів дислокацій, що пов'язано з суттєвою різницею іонних радіусів іонів талію та літію ($r_{Li} = 0.65 \text{ \AA}$; $r_{Tl} = 1.33 \text{ \AA}$).

Дослідження флуоресцентних властивостей кристалів LDP:H₂Sal виявило, що останні демонструють трисмугову флуоресценцію, і для усіх смуг є характерною анізотропія інтенсивності емісії, останнє обумовлено селективним розташуванням плоских молекул флуорофору в міжплощинному просторі певних граней. Встановлено, що смуга емісії з максимумом $\lambda_{em1} = 360$ нм відноситься до емісії аніонної форми саліцилової кислоти A*, з максимумом $\lambda_{em2} = 410$ нм – до емісії фототаутомер-аніона AT*, а з максимумом $\lambda_{em3} = 450$ нм – до емісії фототаутомера нейтральної форми саліцилової кислоти T* (рис. 11, 12).

Аналіз спектрів флуоресценції кристалів LDP:H₂Sal виявив, що навіть при високій кислотності розчину в процесі адсорбції молекул H₂Sal на гранях кристалу відбувається її значна поляризація, що призводить до дисоціації нейтральної форми N та утворення моноаніона A: $H_2Sal \rightarrow HSal^-$. Показано, що наявність короткохвильової смуги емісії може бути пояснена утворенням популяції аніонів HSal⁻, що мають міжмолекулярний водневий зв'язок, наприклад, з фосфат-аніонами ґратки – A_H* або/та утворенням ротамерів A_R* (рис. 12).

На підставі аналізу спектрів анізотропії флуоресценції встановлено, що молекули H₂Sal розташовуються на торцях сходинок росту, що співпадають з площинами (111) та (011), суміжних площині (110). Кут між площинами (110) та (111) складає 35,13°, а між площинами (110) та (011) – 64,99°. Показано, що під кутом 64,99° відносно площини (110) розташовуються фототаутомерні форми нейтральної саліцилової кислоти – T* та саліцилат-аніону – AT*. Часткова дисоціація молекул саліцилової кислоти при вбудовуванні в міжплощинний простір кристалічної ґратки може бути обумовлена значною локальною полярністю граней [111], [20 $\bar{1}$], [110] та [011], поверхні яких складаються з рядів дигідрофосфат-аніонів та тетраедрів LiO₄, що чергуються. Встановлено, що під кутом 35,13° відносно площини (110) розташовуються виключно аніони HSal⁻, які обумовлюють появу флуоресценції форм A_{H(R)}* и AT*, що пов'язано з більшою локальною полярністю граней {111}, на яких дисоціація молекул саліцилової кислоти при адсорбції відбувається повністю.

Проведено дослідження відгуку кристалів LDP на потік теплових нейтронів. На рис. 13 показано спектр реєстрації альфа-частинок, що утворюються внаслідок захоплення теплових нейтронів в кристалі LDP. В спектрі спостерігається пік сигналу

у 450 каналі, що вказує на утворення альфа-частинок з енергією 2,05 МеВ в кристалі і свідчить про те, що кристали LDP мають перспективи бути використаними для реєстрації теплових нейтронів.

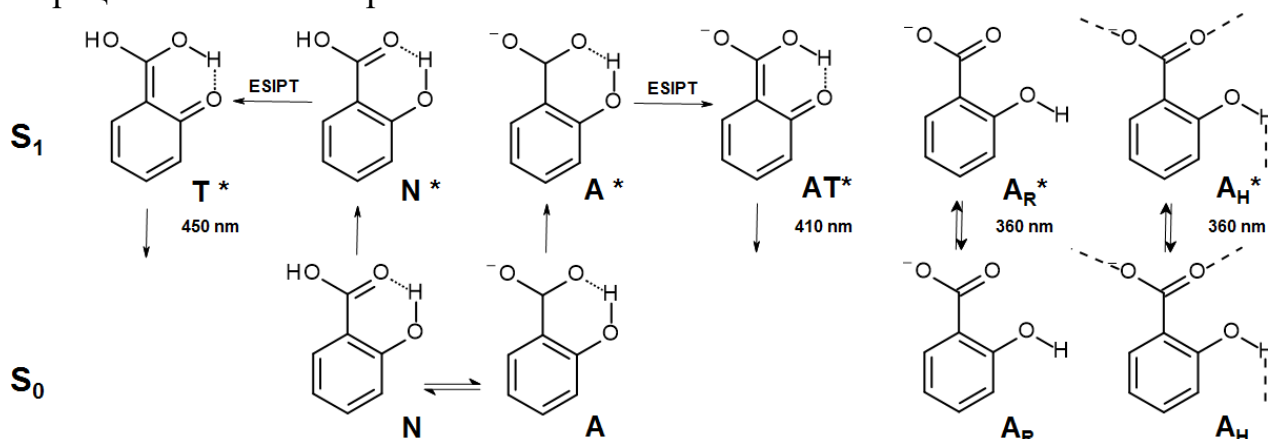


Рис. 11. Схема взаємоперетворень протолітичних форм саліцилової кислоти в кристалах LDP в основному та збудженому стані. N (N^{*}) – нейтральна форма саліцилової кислоти (H₂Sal), T^{*} – фототаутомер саліцилової кислоти, A (A^{*}) – аніон HSal⁻, AT^{*} – аніон-фототаутомер, A_R (A_R^{*}) – ротамер аніону без внутрішньомолекулярного водневого зв'язку, A_H (A_H^{*}) – аніон з міжмолекулярними водневими зв'язками.

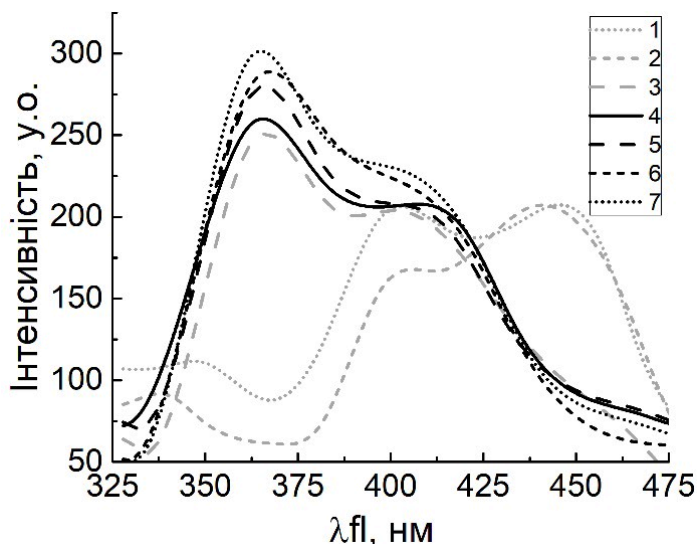


Рис. 12. Анізотропія флуоресценції кристала LDP:H₂Sal при повороті кристала навколо вертикальної осі на: 1) -25°, 2) -15°, 3) -8° (проти годинникової стрілки) та 4) 0°, 5) 8°, 6) 15°, 7) 25° (за годинниковою стрілкою) відносно початкового положення кристала (45° до збуджуючого променя).

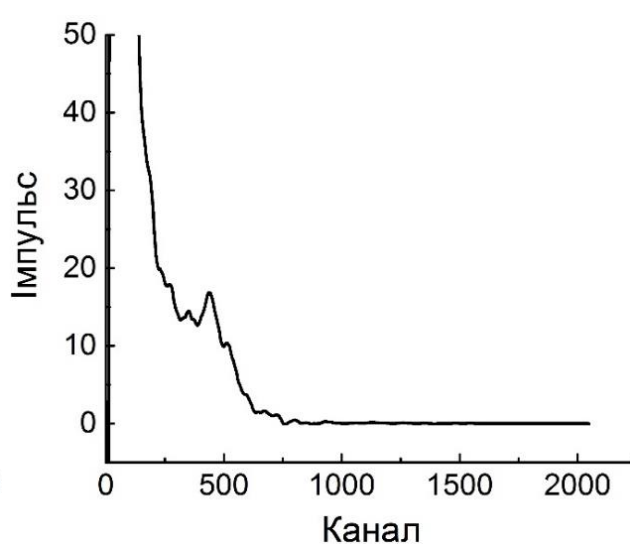


Рис. 13. Спектр реєстрації альфа-частинок, що утворюються внаслідок захоплення теплових нейтронів в кристалі LDP (максимум сигналу ⁴He у 450 каналі, що в енергетичній шкалі становить 2,05МеВ). Час експозиції 1200 с.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі визначено закономірності впливу стехіометрії розчину та легуючих домішок на ріст та властивості монокристалів LDP. Розроблено спосіб вирощування чистих та легованих кристалів LDP з в'язких фосфорнокислих розчинів. Отримано наступні наукові та практичні результати:

1. Встановлено, що розчинність LiH₂PO₄ у водних розчинах ортофосфорної кислоти з ростом температури збільшується, а зі зростанням концентрації H₃PO₄ –

зменшується. Показано, що в інтервалі температур $20 \div 80^\circ\text{C}$ в нестехіометричних розчинах зростання розчинності LiH_2PO_4 не перевищує 6 мас.%, в той час як зі зміною концентрації H_3PO_4 від 20 до 85 мас.% розчинність LiH_2PO_4 зменшується на 37 мас.%. Показано, що оптимальним методом вирощування кристалів LDP є метод випаровування розчинника.

2. Визначено фізико-хімічні параметри насичених нестехіометричних розчинів LiH_2PO_4 при зміні вмісту H_3PO_4 від 20 до 85 %: рН розчину зменшується з 0,7 до -1,0 (при 30°C); густина розчину збільшується від 1,51 до 1,73 г/см³ при 30°C і змінюється пропорційно зміні температури; в'язкість розчину змінюється в інтервалі $5 \div 9$ мПа·с при 30°C і значно зменшується зі зростанням температури ($2,5 \div 5,5$ мПа·с при 55°C). Для вирощування кристалів LDP обрано розчин на основі 20% H_3PO_4 , що є достатнім для конгруентного розчинення LiH_2PO_4 , при цьому розчинність солі є максимальною. Визначено оптимальну температуру вирощування монокристалів LDP методом випаровування розчинника, яка складає 40°C . Показано, що при вирощуванні кристалів швидкість випаровування води та відносне пересичення не повинні перевищувати 0,5%/добу та 0,6%/добу, відповідно.

3. Показано, що при відцентровому перемішуванні в'язкого нестехіометричного розчину LiH_2PO_4 виникає тороїдальний вихор, характерний вертикальний розмір якого залежить від швидкості перемішування та температури розчину. Виявлено, що збільшення характерного вертикального розміру вихору є пропорційним кореню квадратному від числа Рейнольдса $\frac{h}{L} \approx \frac{\pi}{16,9} \cdot \frac{R}{L} \cdot \sqrt{\text{Re}}$. Встановлено, що ефективний масоперенос в розчині забезпечується при характерних значеннях критерію $h/L \leq 0,95$ та числах Рейнольдса $250 \leq \text{Re} \leq 350$.

4. Встановлено, що при збільшенні концентрації кислоти в розчині габітус кристалів LDP змінюється: співвідношення площ граней змінюється в сторону збільшення площин піраміди $\{111\}$ та п'єдестала $(00\bar{1})$. Схили горбків росту, симетричні при мінімальній концентрації кислоти, змінюють свій нахил зі збільшенням концентрації кислоти. На підставі модельних розрахунків габітусу кристала було показано, що ріст грані п'єдесталу $(00\bar{1})$ гальмується сильніше за інші зі збільшенням концентрації H_3PO_4 в розчині. Показано, що зміна габітусу та морфології граней кристалів LDP зі зміною стехіометрії розчину може бути пояснена зміною ступеня асоціації дигідрофосфат-аніонів. Встановлено, що кристали LDP ростуть за дислокаційним механізмом незалежно від стехіометрії розчину.

5. Виявлено зворотний розмірний ефект при індентуванні необроблених граней (110) та (111) кристалів LDP. Показано, що зворотний розмірний ефект пов'язаний з поверхневим напруженням розтягнення. Визначено незалежну від навантаження твердість кристалів LDP, яка складає 2337 МПа, що у 1,5 рази вище, ніж для кристалів KDP та ADP. Значення тріщиностійкості K_{IC} для кристалів LDP складає $0,07 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, що у 3-4 рази нижче, ніж для кристалів KDP. Показано, що відмінності, що спостерігаються, пов'язані з тим, що тривимірний каркас ґратки LDP з'єднується переважно за допомогою водневих зв'язків, а у кристалі KDP у формуванні тривимірної ґратки разом з водневими, значну роль грають іонні зв'язки.

6. Встановлено, що домішка саліцилової кислоти призводить до зменшення ширини терас та збільшення щільності сходинок росту кристалів LDP. Показано, що кристали $\text{LDP:H}_2\text{Sal}$ демонструють трисмугову флуоресценцію, і для усіх смуг емісії є характерною анізотропія інтенсивності, обумовлена селективним розташуванням плоских молекул саліцилової кислоти в міжплощинному просторі певних граней. Встановлено, що при вбудовуванні молекул саліцилової кислоти в міжплощинний простір кристала, що росте, вони розташовуються на торцях сходинок росту, що співпадають з площинами (111) та (011), суміжними з площиною (110). При адсорбції молекул на площині (011) спостерігається їх часткова, а на площині (111) – повна дисоціація, яка може бути обумовлена різною локальною полярністю граней. Показано, що частина аніонів при адсорбції може утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки з дигідрофосфат-аніонами граней {111}.

7. Встановлено виникнення альфа-частинок при захопленні теплових нейтронів у кристалі LDP, що вказує на перспективу їх використання у якості радіаційночутливого матеріалу до теплових нейтронів

8. Розроблено спосіб вирощування кристалів LDP із в'язких водно-кислотних розчинів витягуванням на затравку, що засновано на поєднанні класичних умов вирощування кристалів з розчинів з прийомами вирощування витягуванням з розплаву. Отримано кристали LDP з орієнтацією площини росту (110). Розроблено лабораторний регламент вирощування кристалів LDP заданої кристалографічної орієнтації.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Growth of LiH_2PO_4 single crystals from phosphate solutions / A.P. Voronov, G.N. Babenko, V.M. Puzikov, **A.N. Iurchenko** // Journal of Crystal Growth. – 2013. – 374. – P. 49–52.

2. Study on lithium dihydrogen phosphate crystal growth conditions in nonstoichiometric solutions / **A.N. Iurchenko**, A.P. Voronov, G.N. Babenko, M.A. Stumbra, V.M. Puzikov // Functional materials. – 2014. – V.21, No.3. – P. 324–328.

3. Vortex flows in acid solutions of lithium dihydrogen phosphate in a crystal growth unit / **A.N. Iurchenko**, K.N. Kulik, A.P. Voronov, G.N. Babenko // Functional materials. – 2015. – V.22, No.1. – P. 100–104.

4. Microindentation deformation of lithium dihydrogen phosphate single crystals: microhardness measurement and indentation size effect / **Anton Iurchenko**, Jarosław Borec, Keshra Sangwal, Alexei Voronov // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V.170. – P. 276–284.

5. Growth peculiarities of doped lithium dihydrogen phosphate single crystals from nonstoichiometric solution / **A.N. Iurchenko**, A.P. Voronov, A.D. Roshal, S.I. Kryvonogov, G.N. Babenko, I.M. Pritula // Functional materials. – 2017. – V.24, No.2. – P. 226–236.

6. Патент на винахід № 114692 Україна, МПК С30В 7/00, С30В 7/04, С30В 29/14 «Спосіб вирощування орієнтованих монокристалів літію дигідрофосфату» / О.П. Воронов, **А.М. Юрченко**; власник Інститут монокристалів НАН України. – заяв. № а201608644 від 08.08.2016; опубл. 10.07.2017, Бюл. № 13.

7. Investigation of the growth of LiH_2PO_4 from phosphate solutions / A. Voronov, G. Babenko, V.M. Puzikov, **A.Yurchenko** // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17). 11-16 August, 2013: Scientific Program and Book of Abstracts. – Warsaw (Poland). – P. 105.

8. **Юрченко А.Н.** Изучение условий выращивания монокристаллов LiH_2PO_4 из фосфорнокислых растворов / А.Н. Юрченко, А.П. Воронов, Г.Н. Бабенко // VII-я международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», 18-20 сентября 2013: тезисы докладов. – Украина, Харьков. – С. 27.

9. **Юрченко А.Н.** Изучение условий выращивания монокристаллов LiH_2PO_4 из фосфорнокислых растворов / А.Н. Юрченко // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (ХКЧ'14), 22–24 квітня 2014 року: тези доповідей.– Україна, Харків.– С. 98.

10. **Юрченко А.Н.** Изучение условий выращивания монокристаллов дигидрофосфата лития из нестехиометрических растворов / А.Н. Юрченко, А.П. Воронов, Г.Н. Бабенко // VIII Международная научная конференция “Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества”, 24-27 июня 2014 года: тезисы докладов. – Россия, Иваново, 2014.– С. 212.

11. **Юрченко А.Н.** Влияние стехиометрии раствора на габитус и морфологию граней монокристаллов LDP / А.Н. Юрченко, А.П. Воронов, Г.Н. Бабенко // VIII-я международная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», 10-12 сентября 2014: тезисы докладов. – Украина, Харьков. – С. 38.

12. The microhardness indentation size effect in lithium dihydrogen phosphate single crystals / **A. Iurchenko**, J. Borc, K. Sangwal, A.Voronov // 4th International Scientific and Technical Conference for Young Scientists “Luminescent Processes in Condensed State of Matter” (LUMCOS-2015), October 07-09, 2015: book of abstracts. – Kharkiv, Ukraine, 2015. – P. 43.

13. Механічні властивості монокристалів літій дигідрофосфату: мікротвердість та тріщиностійкість / **А. Юрченко**, Я. Борц, К. Сангвал, О. Воронов // XXIV Відкрита науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України (КМН – 2015), 20 – 22 жовтня 2015 року: тези доповідей.– Україна, Львів.– С. 77–81.

14. Lithium dihydrogen phosphate crystal growth from nonstoichiometric solutions / **Anton Iurchenko**, Alexei Voronov, Galina Babenko //10th International Conference of Polish Society for Crystal Growth (ICPSCG10), 16–21 October 2016: Abstract Book. – P. 105.

Анотація

Юрченко А.М. Вплив домішкового складу та стехіометрії розчину на ріст та властивості монокристалів дигідрофосфату літію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01. – матеріалознавство. – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2017.

Дисертація присвячена розробці способу вирощування монокристалів LiH_2PO_4 з в'язких нестехіометричних розчинів, а також вивченню властивостей чистих та легованих кристалів LDP.

Вивчені фізико-хімічні та гідродинамічні властивості в'язких нестехіометричних розчинів LiH_2PO_4 та запропоновано спосіб вирощування кристалів з таких розчинів. Кристали вирощували на затравку, орієнтовану кристалографічною площиною (110), витягуванням з розчину на основі 20% H_3PO_4 методом випаровування розчинника при 40°C . Масоперенос забезпечувався обертанням затравкоутримувача зі швидкістю 70–90 об/хв у реверсивному режимі та знаходженням фронту росту кристала у приповерхневій зоні підвищеного пересичення розчину. Отримано чисті та леговані саліциловою, 5-аміносаліциловою кислотою та іонами талію кристали LDP, з орієнтацією площини росту (110).

Досліджено вплив стехіометрії розчину, а також легуючих добавок на габітус, морфологію поверхні та оптичні властивості кристалів LDP. Проаналізовано їх механічні властивості та виявлено зворотний розмірний ефект при індентуванні природних граней (110) и (111) кристалів LDP, який пов'язаний з поверхневою напругою розтягнення. Визначено, що: твердість кристалів LDP складає 2337 МПа, що у 1,5 рази вище, ніж для кристалів KDP та ADP; тріщиностійкість кристалів LDP складає $0,07 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, що у 3-4 рази нижче, ніж для кристалів KDP.

Показано, що кристали LDP ростуть за дислокаційним механізмом; при вбудовуванні молекул саліцилової кислоти у міжплощинний простір кристала, вони розташовуються на торцях сходинок росту, що відповідають площинам (111) та (011), суміжним з площиною (110). При адсорбції молекул на площині (011) спостерігається їх часткова, а на площині (111) – повна дисоціація, яка може бути обумовлена різною локальною полярністю граней. Показано, що частина молекул саліцилової кислоти при адсорбції може утворювати водневі зв'язки з дигідрофосфат-аніонами граней {111}.

Ключові слова: монокристали, дигідрофосфат літію, ріст кристалів, спосіб вирощування, леговані кристали, механічні властивості, флуоресценція.

Аннотація

Юрченко А.Н. Влияние примесного состава и стехиометрии раствора на рост и свойства кристаллов дигидрофосфата лития. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01. – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2017.

Диссертация посвящена разработке способа выращивания монокристаллов LiH_2PO_4 из вязких нестехиометрических растворов, а также изучению свойств чистых и легированных кристаллов LDP.

Исследованы закономерности влияния температуры и концентрации H_3PO_4 на растворимость LiH_2PO_4 , а также pH, плотность и вязкость насыщенных растворов LiH_2PO_4 . На основании вышеуказанных исследований выбран метод испарения растворителя и подобраны условия выращивания кристаллов LDP. Исследованы гидродинамические свойства фосфорнокислых растворов LiH_2PO_4 . Установлено, что эффективный массоперенос в растворе обеспечивается при характерных значениях критерия $h/L \leq 0,95$ и числа Рейнольдса $250 \leq Re \leq 350$.

Предложен способ выращивания ориентированных кристаллов, основанный на сочетании классических условий выращивания кристаллов из растворов с приемами выращивания вытягиванием из расплава. Разработано устройство, которое позволяет реализовать данный способ выращивания. Кристаллы выращивали на затравку, ориентированную кристаллографической плоскостью (110), вытягиванием из вязких нестехиометрических растворов LiH_2PO_4 на основе 20% H_3PO_4 методом испарения растворителя при 40°C. Установлена оптимальная скорость испарения растворителя 0,5–0,6 % $\text{H}_2\text{O}/\text{сут.}$, которая обеспечивает необходимое пересыщение в растворе (0,6–0,7%). Предложен альтернативный способ обеспечения массопереноса при выращивании кристаллов LDP: вращение затравкодержателя со скоростью 70–90 об/мин в реверсивном режиме, которое обеспечивает постоянство пересыщения в зоне роста. Вытягивание кристалла со скоростью его линейного роста обеспечивает постоянное нахождение фронта роста кристалла в зоне повышенного пересыщения у поверхности раствора. Получены чистые кристаллы LDP, а также легированные салициловой, 5-аминосалициловой кислотой и ионами таллия с ориентацией плоскости роста (110).

С использованием комплекса методов оптической и атомно-силовой микроскопии, а также оптической, ИК-, флуоресцентной спектроскопии, метода анизотропии флуоресценции и рентгеновской дифракции исследовано влияние стехиометрии раствора, а также легирующих добавок на габитус, морфологию поверхности и оптические свойства кристаллов LDP. Обнаружено, что увеличение концентрации кислоты в растворе приводит к изменению габитуса и морфологии поверхности граней кристаллов LDP. Показано, что грани $\{110\}$, $\{011\}$, $\{01\bar{1}\}$ и $\{20\bar{1}\}$ увеличивают скорость роста относительно грани пирамиды $\{111\}$ с увеличением избытка фосфорной кислоты в растворе, а рост грани $(00\bar{1})$ подавляется, что связано с её относительно низкой локальной полярностью.

Проведен анализ микротвердости кристаллов LDP как функции от приложенной нагрузки и обнаружен обратный размерный эффект при индентировании (ISE) естественных граней (110) и (111) кристаллов LDP, который связан с поверхностным напряжением растяжения. Определена независимая от нагрузки твердость кристаллов LDP, которая составляет 2337 МПа, что в 1,5 раза выше, чем для нелегированных кристаллов KDP и ADP. Значение трещиностойкости K_{C} для кристаллов LDP составляет $0,07 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что в 3-4 раза ниже, чем для кристаллов KDP, что обусловлено большей длиной водородных связей в решетке кристаллов LDP.

Показано, что монокристаллы LDP растут по дислокационному механизму. Установлено, что влияние примеси салициловой кислоты проявляется в уменьшении ширины террас и возрастании плотности ступеней роста. Показано, что при встраивании молекул салициловой кислоты в межплоскостное пространство растущего кристалла они располагаются на торцах ступеней роста, которые совпадают с плоскостями (111) и (011), смежными с плоскостью (110). При адсорбции молекул на плоскости (011) наблюдается их частичная, а на плоскости (111) – полная диссоциация, которая может быть обусловлена различной локальной полярностью граней. Показано, что часть анионов салициловой кислоты при адсорбции может

образовывать межмолекулярные водородные связи с дигидрофосфат-анионами граней {111}.

Установлено возникновение альфа-частиц при захвате тепловых нейтронов кристаллом LDP, что указывает на перспективу их использования в качестве детектора тепловых нейтронов.

Ключевые слова: монокристаллы, дигидрофосфат лития, рост кристаллов, способ выращивания, легированные кристаллы, механические свойства, флуоресценция.

Summary

Iurchenko A.M. Influence of the impurity composition and stoichiometry of the solution on the growth and properties of lithium dihydrogen phosphate single crystals.
– Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Technical Sciences (Ph.D.) in specialty 05.02.01. – Material Science. – Institute for Single Crystals of NAS of Ukraine, Kharkiv, 2017.

Thesis is devoted to the development of a method for the growth of LiH_2PO_4 single crystals from viscous non-stoichiometric solutions, as well as to the study of the properties of pure and doped LDP crystals.

The physico-chemical and hydrodynamic properties of viscous non-stoichiometric solutions of LiH_2PO_4 have been studied, and a method for growing oriented crystals from such solutions has been proposed. The crystals were grown on a seed, oriented to the crystallographic plane (110), by pulling from the solution based on 20% H_3PO_4 , using solvent evaporation method at 40 °C. The mass transfer was achieved by rotating the seed holder at a speed of 70-90 rpm in reverse mode and by location of the growth front of the crystal in the near-surface zone of the excessive saturation of the solution. Pure and doped with salicylic, 5-aminosalicylic acid, and thallium ions, LDP crystals, with the orientation of the growth plane (110) were obtained.

The influence of the stoichiometry of the solution, as well as the dopant additive on habit, surface morphology and optical properties of LDP crystals were studied. Its mechanical properties have been analyzed, and the reverse indentation size effect has been observed on the natural facets (110) and (111) of the LDP crystal. It is shown that reverse ISE is associated with tensile surface stress. It is determined that: the hardness of LDP crystals, which is 2337 MPa, is 1.5 times higher than reported for KDP and ADP crystals; the fracture toughness of LDP crystals is $0.07 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, which is 3-4 times lower than for reported KDP crystals due to the greater length of hydrogen bonds in the lattice of LDP crystals.

It is shown that LDP crystals grow by dislocation mechanism. When embedding in the interspace of the crystal, the salicylic acid molecules are located at the ends of the growth steps corresponding to the planes (111) and (011) adjacent to the plane (110). During adsorption on the planes (011) and (111), molecules undergo partial and complete dissociation, correspondingly, which may be due to different local polarity of the faces. It is shown that some of the salicylic acid molecules can form hydrogen bonds with dihydrogen phosphate anions of faces {111} during adsorption.

Key words: single crystal, lithium dihydrogen phosphate, crystal growth, crystal growth method, doped crystals, mechanical properties, fluorescence.