КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2020, том 65, № 2, с. 180–189

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

УДК 548.3 + 548.5 + 548.0:539.3/.8

ВЫРАЩИВАНИЕ, СОСТАВЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ НАТРИЙ-ГАДОЛИНИЕВОГО МОЛИБДАТА

© 2020 г. К. А. Субботин[1,2,*], А. И. Титов[1,2], Д. А. Лис[1], В. Г. Сенин[3], В. Б. Дудникова[4], Е. В. Жариков[1]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

[2] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

[3] Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

[4] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

* E-mail: soubbot1970@gmail.com

Поступила в редакцию 25.10.2018 г.
После доработки 11.04.2019 г.
Принята к публикации 11.04.2019 г.

Концентрационная серия монокристаллов натрий-гадолиниевого молибдата выращена методом Чохральского из расплавов стехиометрического и ряда нестехиометрических составов в атмосферах с различным содержанием кислорода. Исследованы фактические составы полученных кристаллов, их микротвердость и трещиностойкость. Показано, что все кристаллы содержат значимый дефицит натрия по отношению к стехиометрии, а также заметное количество вакансий в подрешетке (Na + Gd). Определена область, в которой находится конгруэнтно плавящийся состав данного соединения, а также проведена оценка области его гомогенности, которая по соотношениям атомных концентраций Gd/Na простирается по меньшей мере от 1.10 до 1.75. Установлено, что микротвердость кристаллов натрий-гадолиниевого молибдата демонстрирует заметную анизотропию, в то время как степень анизотропии трещиностойкости не превышает погрешности измерений. При этом ни микротвердость, ни трещиностойкость не демонстрируют существенной зависимости ни от состава шихты, из которой выращивали кристалл, ни от условий синтеза в исследованном диапазоне вариаций данных параметров.

DOI: 10.31857/S0023476120020265

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы шеелитоподобных двойных натрий-редкоземельных молибдатов и вольфраматов с общей формулой $Na_mR_nTO_4$ (R = La^{3+}, Gd^{3+}, Y^{3+}, Bi^{3+}; T = Mo^{6+}, W^{6+}), легированные редкоземельными активаторами, представляют значительный интерес в качестве активных сред твердотельных лазеров, рамановских лазеров, а также люминофоров для светодиодов белого цвета [1–11]. Структура данных кристаллов является производной от структуры шеелита $CaWO_4$. Она состоит из $[T^{6+}O_4]^{2-}$-тетраэдров, между которыми внутри сильно искаженных кислородных восьмивершинников локализуются ионы Na^+ и R^{3+}, замещающие ионы Ca^{2+} [12, 13]. Будучи структурно разупорядоченными, такие кристаллы обеспечивают гладкие контуры полос оптического поглощения и люминесценции редкоземельных активаторов [1–5, 12, 14–16]. При этом за счет высокой степени искаженности локального окружения ионов-активаторов разрешенность внутрицентровых f–f-переходов в этих кристаллах весьма высока [14], что обеспечивает высокие удельные интенсивности (поперечные сечения) спектральных переходов [1, 3–5, 14–16].

Указанные особенности спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов данного семейства открывают возможности их использования в качестве активных сред лазеров, генерирующих ультракороткие (фемтосекундные) импульсы в режиме синхронизации мод [3, 4, 7, 8], лазеров, плавно перестраиваемых по частоте излучения в широком диапазоне [3, 4, 6], а также лазеров с полупроводниковой диодной накачкой, удобных для работы от автономных источников питания благодаря отсутствию дополнительных существенных энергозатрат, связанных с необходимостью термостабилизации диода накачки [2, 9].

Важным преимуществом рассматриваемых кристаллов является возможность их выращивания непосредственно из расплава [12, 15, 17–20] благодаря конгруэнтному характеру плавления и отсутствию субсолидусного полиморфизма [21–23], а также высокая твердофазная растворимость

редкоземельных активаторов в данных матрицах [10, 21, 22, 24].

Серьезным недостатком кристаллов этого семейства, сдерживающим их применение, являются довольно низкие механические прочностные характеристики [25–28]. Это приводит к высокой вероятности образования трещин как на этапе выращивания кристаллов [4, 12, 15, 17, 18, 20], так и при их эксплуатации, ограничивая предельные выходные энергетические характеристики лазеров на их основе.

Результаты некоторых ранее проведенных исследований шеелиподобных двойных вольфраматов и молибдатов [27, 28] дают основание предполагать, что механические прочностные характеристики кристаллов данного класса в достаточно сильной степени зависят от характера и степени отклонения фактического состава кристалла от стехиометрии. Однако, насколько известно, к настоящему моменту не проводилось ни системных исследований данного вопроса, ни вообще исследований механических прочностных характеристик кристаллов $Na_mR_nTO_4$. Отметим, что использование стехиометрического состава шихты для выращивания кристаллов рассматриваемого семейства из расплава вовсе не гарантирует получения образцов строго стехиометрического состава, хотя бы потому, что повышенная селективная летучесть натрий- и T-содержащих компонентов расплава (особенно молибдена) приводит к постепенному обеднению расплава этими компонентами [12, 15, 19, 20, 29].

Помимо этого, остается открытым вопрос о конгруэнтно плавящихся составах указанных соединений. Учитывая весьма широкие области гомогенности, как минимум в сторону избытка компонента R и дефицита натрия, а также пологие линии ликвидусов, характерные для данных соединений [21, 22, 24], представляется вовсе неочевидным, что конгруэнтно плавящиеся составы шеелитоподобных двойных молибдатов и вольфраматов совпадают со стехиометрическими.

В литературе имеется немало данных о выращивании монокристаллов $Na_{0.5}R_{0.5}TO_4$ из нестехиометрических расплавов. Так, во избежание негативного влияния селективного испарения компонентов расплава, обогащенных натрием и/или молибденом (вольфрамом), в [19, 20, 29] в шихту намеренно вводили небольшой избыток этих компонентов, хотя кристаллы данного семейства с высоким оптическим качеством удавалось получать и с использованием шихт строго стехиометрических составов [5, 15–17]. В [30, 31] монокристаллы натрий-гадолиниевого молибдата (**НГМ**) выращены из шихты состава $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$, который не только является нестехиометрическим, но к тому же суммарное количество ионов ($Na^+ + Gd^{3+}$) в этом составе на 1/7 формульной единицы (**ф.е.**) меньше, чем предполагает структура кристалла, т.е. на этапе приготовления шихты в соответствующую катионную подрешетку намеренно вводились вакансии. При этом в полученном кристалле было обнаружено особое упорядоченное расположение катионных вакансий, приводящее к образованию модулированной структуры. Правда, в более поздней работе [32] данный результат подтверждения не нашел.

Вместе с тем в доступной литературе практически отсутствуют исследования, направленные на поиск конгруэнтно плавящихся составов шеелитоподобных двойных молибдатов и вольфраматов, да и вообще сколько-нибудь системные исследования фактических составов кристаллов этого семейства, получаемых из расплавов с теми или иными отклонениями от точки стехиометрии. Так, в [18] исследованы лишь фактические составы нескольких кристаллов $NaBi(MoO_4)_2$ и $NaBi(WO_4)_2$ с различными редкоземельными легирующими примесями, выращенных только из расплавов стехиометрических составов. При этом все обнаруженные в кристаллах отклонения от стехиометрии обсуждаются в [18] исключительно с точки зрения селективной летучести отдельных компонентов расплава. Вопрос о возможной сегрегации компонентов матриц не поднимается.

В [31] двумя различными методами: волнодисперсионным рентгенофлюоресцентным и рентгеноспектральным микроанализом (**РСМА**) – определен фактический состав кристалла, выращенного из шихты состава $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$. Хотя результаты проведенных измерений не вполне совпадают друг с другом, авторы [31] делают вывод о том, что состав кристалла близок к составу шихты. Этой же научной группой в [10] исследована концентрационная серия твердофазно синтезированных порошков шеелитоподобных молибдатов с общей формулой $Na_xEu_{(2-x)/3}MoO_4$ ($x = 0$–0.5). Измерения состава образцов проводились методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой. Заметных отличий фактического состава синтезированной шеелитоподобной фазы от состава исходной смеси обнаружено не было. Очевидно также и то, что характер сегрегации компонентов при твердофазном синтезе может серьезно отличаться от таковой при кристаллизации расплава того же состава в конфигурации метода Чохральского.

Целью настоящей работы являлось исследование зависимости фактического состава кристаллов НГМ, выращиваемых методом Чохральского, от состава расплава и определение концентрационной области, в которой находится конгруэнтно плавящийся состав, а также выявление зависимо-

сти микротвердости и трещиностойкости кристаллов НГМ от их состава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Кристаллы выращивались методом Чохральского из платино-родиевых тиглей диаметром и высотой 30 мм. Затравка была вырезана из монокристалла НГМ в направлении, перпендикулярном главной кристаллографической оси *c* четвертого порядка (далее ось *c*). Скорость вытягивания составляла 1 мм/ч, скорость вращения – 6 об./мин. После завершения процесса роста и отрыва кристалла от поверхности расплава он охлаждался до комнатной температуры со скоростью 8°C/ч во избежание термоудара.

Шихта для выращивания кристаллов готовилась путем взвешивания на электронных весах соответствующих количеств предварительно тщательно просушенных реактивов Na_2CO_3 марки "х. ч.", Gd_2O_3 марки ГдО-Г (ОСТ 48-200-81) и MoO_3 производства ООО "Ланхит" (99.99%). Навески тщательно перемешивали и прокаливали в муфельной печи при температуре 700°C в течение 8 ч.

Большинство кристаллов выращивалось на воздухе. Два кристалла выращивались в атмосферах с пониженным содержанием кислорода. В этом случае фактическое содержание кислорода в ростовой атмосфере измерялось анализатором АКПМ-01 (Альфа-Бассенс, Россия). Кроме того, часть кристаллов подвергалась дополнительному отжигу на воздухе в муфельной печи при температуре 700°C в течение 3 сут. Технологические подробности выращивания кристаллов данного семейства изложены в [15, 17].

Для исследований фактических катионных составов выращенных кристаллов и их вариаций по длине буль методом РСМА на образцах формировались и полировались по две параллельных грани, перпендикулярных оси *c*. На исследуемые поверхности в вакууме напыляли проводящее углеродное покрытие.

Измерения проводили на анализаторе SX 100 (CAMECA, Франция) с четырьмя кристалл-дифракционными спектрометрами. При этом ускоряющее напряжение электронов составляло 20 кВ, ток зонда – 100 нА, продолжительность счета импульсов на пике линии – 60 с. Использовали следующие аналитические линии и стандарты: NaK_α – жадеит $NaAl(Si_2O_6)$; MoL_α – Mo чистый; GdL_α – $GdPO_4$. В режиме анализа использовали зонд диаметром 50 мкм для уменьшения локальной тепловой нагрузки, которая может привести к диффузии ионов натрия из зоны анализа. Для исключения наложения на аналитические линии Mo и Na мешающих линий гадолиния и молибдена высших порядков отражения использовали дифференциальный режим регистрации рентгеновских квантов. При пересчете интенсивностей характеристических рентгеновских линий определяемых элементов в концентрации использовался метод ZAF-коррекции.

На тех же образцах формировались и полировались еще по две параллельных грани, перпендикулярных первым двум, так чтобы ось *c* лежала в плоскости этих граней. Полученные четыре полированные грани использовались для измерений микротвердости и трещиностойкости образцов.

Известно, что механическая обработка кристаллов (резка, шлифовка и полировка) приводит к образованию так называемого нарушенного слоя с повышенной концентрацией дефектов, которые могут серьезно искажать результаты измерений микротвердости и трещиностойкости. Поэтому перед измерениями нарушенный слой с образцов снимался путем полирующего химического травления. Травление проводили в растворе, содержащем концентрированные ортофосфорную и соляную кислоты в объемном соотношении 2 : 1, при комнатной температуре в течение 15 мин. Данная методика ранее применялась в [33] для полирующего химического травления кристалла $PbMoO_4$ со структурой шеелита.

Микротвердость и трещиностойкость кристаллов измерялись на приборе ПМТ-3. Микротвердость измерялась не менее чем при семи различных нагрузках на индентор (как правило, в диапазоне 30–100 г). При каждой нагрузке делалось не менее 10 отпечатков. Трещиностойкость измерялась при такой нагрузке, при которой на шлифах образцов уже образуются отдельные линейные трещины, идущие от угла отпечатка индентора в радиальном направлении, но еще не образуется сколов и кольцевых трещин. Как правило, эта нагрузка составляла 35–45 г. Значение микротвердости H_v вычисляли по стандартной формуле

$$H_v = 1.8544P/d^2, \qquad (1)$$

где P – нагрузка на индентор, d – диагональ образовавшегося отпечатка.

Значение трещиностойкости образцов K_{1c} вычисляли из соотношения [34]:

$$(K_{1c}\phi/H_v a^{1/2})(H_v/E\phi)^{2/5} = 0.035(l/a)^{-1/2}, \qquad (2)$$

где a – полуширина отпечатка индентора, l – средняя длина радиальных микротрещин, начинающихся на углу отпечатка, E – модуль Юнга, значение которого для кристалла НГМ было рассчитано в [35], ϕ – поправочный коэффициент, принимаемый для радиальных трещин в хрупких материалах равным 3 [34].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках работы выращено 10 монокристаллов НГМ. Соответствующие составы шихты и особенности получения кристаллов приведены в таблице. Образцы “O”, “N” и “Ar” выращивались из шихты стехиометрического состава, но в различных атмосферах, включая кислородно-дефицитные.

Атмосфера, применявшаяся для выращивания образцов “N” и “Ar” (табл. 1), провоцирует образование кислородных вакансий согласно следующим кристаллохимическим реакциям (условные обозначения даны по Крегеру–Винку):

$$O_O^{\times} \leftrightarrow V_O^{\bullet\bullet} + 1/2O_{2(\text{газ})}\uparrow + 2e^-, \quad (3)$$

$$V_O^{\bullet\bullet} + e^- \leftrightarrow [V_O^{\bullet\bullet} + e^-]^{\bullet}, \quad (4)$$

$$Mo_{Mo}^{\times} + e^- \leftrightarrow Mo'_{Mo}. \quad (5)$$

При этом в кристалле образуются свободные электроны, которые локализуются либо на самих кислородных вакансиях с образованием так называемых *F*-центров (4), либо на ионах молибдена, делая их пятивалентными (5). Любой из этих процессов сопровождается появлением у кристаллов дополнительного оптического поглощения (окраски) [4, 18, 36], что особенно наглядно наблюдалось при выращивании образцов “N” и “Ar” (табл. 1).

Другой возможный процесс образования кислородных вакансий связан с наличием в кристаллах катионной нестехиометрии в рамках катион-дефицитного изоморфизма: дефицит того или иного катиона в кристалле при неизменности степеней окисления всех катионов ведет к соответствующему дефициту кислорода.

В отличие от предыдущего данный процесс образования кислородных вакансий не связан явным образом с окислительно-восстановительными условиями получения образцов и на спектральных характеристиках кристаллов его результаты почти не сказываются.

Образцы 1–7 выращивались на воздухе из нестехиометрических шихт, причем во всех случаях, кроме образцов 2 и 7, составы шихты имели общую формулу $Na_xGd_{(2-x)/3}MoO_4$. При этом для образцов 2–7 суммарное количество ионов (Na^+ + + Gd^{3+}) в шихте было меньше, чем 1 ф.е. Иными словами, оно являлось дефицитным по отношению к стехиометрии, т.е. подобно работам [10, 11, 30–32] в структуру намеренно вводились вакансии в позиции (Na^+ + Gd^{3+}). Для образца 1 суммарное количество ионов (Na^+ + Gd^{3+}) в шихте, напротив, превышало 1 ф.е., т.е. являлось избыточным по отношению к стехиометрии. Образцы 1 и 4, а также часть образца “O”, именуемая в дальнейшем “O-o”, после выращивания были подвергнуты дополнительному окислительному отжигу на воздухе.

Некоторые образцы, выращенные на воздухе, имели слегка сероватую окраску, что свидетельствует о наличии в кристаллах очень незначительных количеств кислородных вакансий [36]. При дополнительном окислительном отжиге сероватая окраска образцов полностью исчезала. Образец “N”, выращенный в атмосфере N_2 + 1.2 об. % O_2 и не подвергавшийся последующему отжигу, т.е. синтезированный в кислородно-дефицитных условиях, выглядит как черный, но в тонком слое он прозрачный. Это говорит о более значительном количестве кислородных вакансий, чем для сероватых кристаллов, выращенных на воздухе [36]. Наконец, образец “Ar”, выращенный в еще более жестких кислородно-дефицитных условиях, выглядит совершенно черным, и его прозрачность видна только в слое толщиной менее 0.1 мм. Очевидно, что концентрация кислородных вакансий в данном образце превышает таковую в остальных изученных образцах.

Все выращенные кристаллы визуально имели высокое оптическое качество и не содержали включений побочных фаз, за исключением образца “Ar”, оптическое качество и степень однофазности которого визуально оценить невозможно из-за слишком интенсивной окраски.

Фактические катионные составы кристаллов по данным РСМА. С помощью РСМА измерены фактические концентрации катионов в восьми образцах. На образце 3 измерения проводили трижды, на образце 1 – четырежды на разных участках. Распределение концентраций Na^+ по длине кристаллов приведено на рис. 1, а средние величины измеренных концентраций всех катионов приведены в таблице (колонки 6, 7). Статистические погрешности измерений лишь в одном случае (по ионам Na^+ в образце 7) немного превысили ±2%.

Из рис. 1 видно, что содержание натрия в кристаллах во многих опытах заметно отличается от его содержания в составе расплава. В ряде случаев оно меньше (образцы “O”, 1), а в большинстве случаев больше (2–6). Это дает основание полагать, что различие составов кристалла и расплава не определяется процессами испарения. Изменение концентрации натрия от начала к концу кристаллов не выходит за пределы погрешности измерений, а тенденция этих изменений слабо выражена и меняет свой знак от образца к образцу.

Таким образом, из экспериментов по измерению распределения катионов по длине выращенных буль не удалось зафиксировать явных признаков сегрегации компонентов или их заметных потерь на испарение в процессе выращивания. Ранее [18] в шеелитоподобных кристаллах $Na_{1/2}Bi_{1/2}MoO_4$, выращенных по Чохральскому,

Таблица 1. Составы шихт и выращенных образцов

Образец	Примечания по условиям получения	Номинальные шихтовые составы, ф.е.	Соотношение $Na_2O : Gd_2O_3 : MoO_3$ в шихте, мол. %	Мол. сооотношение Gd/Na в шихте	Составы образцов, измеренные РСМА, ф.е., с допущением, что содержание ионов Mo строго стехиометрическое	Соотношение $Na_2O : Gd_2O_3 : MoO_3$ в образцах, по данным РСМА, мол. %
1	2	3	4	5	6	7
O		$Na_{0.5}Gd_{0.5}MoO_4$	16.67 : 16.67 : 66.67	1	Не измерялись	Не измерялось
O–o	Доп. отжиг	$Na_{0.5}Gd_{0.5}MoO_4$	16.67 : 16.67 : 66.67	1	$Na_{0.424(4)}Gd_{0.507(2)}\square_{0.069(6)}MoO_{3.973}$	14.46 : 17.31 : 68.23
N	Атмосфера роста N_2 + 1.2 об. % O_2	$Na_{0.5}Gd_{0.5}MoO_4$	16.67 : 16.67 : 66.67	1	Не измерялись	Не измерялось
Ar	Атмосфера роста Ar + 0.02 об. % O_2	$Na_{0.5}Gd_{0.5}MoO_4$	16.67 : 16.67 : 66.67	1	Не измерялись	Не измерялось
1	Доп. отжиг	$Na_{0.6}Gd_{0.467}MoO_4$	19.56 : 15.23 : 65.21	0.778	$Na_{0.450(6)}Gd_{0.496(6)}\square_{0.05(1)}MoO_{3.968}$	15.26 : 16.83 : 67.91
					$Na_{0.452(2)}Gd_{0.497(4)}\square_{0.051(5)}MoO_{3.971}$	15.32 : 16.85 : 67.83
					$Na_{0.457(2)}Gd_{0.503(2)}\square_{0.040(4)}MoO_{3.983}$	15.45 : 16.99 : 67.56
					$Na_{0.453(3)}Gd_{0.521(3)}\square_{0.027(6)}MoO_{4.007}$	15.22 : 17.51 : 67.27
2		$Na_{0.41}Gd_{0.52}\square_{0.07}MoO_{3.985}$	13.99 : 17.75 : 68.26	1.268	$Na_{0.418(7)}Gd_{0.514(4)}\square_{0.07(1)}MoO_{3.980}$	14.27 : 17.54 : 68.22
3		$Na_{0.4}Gd_{0.533}\square_{0.071(6)}MoO_4$	13.64 : 18.17 : 68.19	1.333	$Na_{0.412(4)}Gd_{0.518(2)}\square_{0.067}MoO_{3.982}$	14.06 : 17.67 : 68.27
					$Na_{0.411(2)}Gd_{0.520(1)}\square_{0.069(3)}MoO_{3.986}$	14.03 : 17.74 : 68.23
					$Na_{0.408(2)}Gd_{0.518(2)}\square_{0.074(4)}MoO_{3.981}$	13.95 : 17.70 : 68.35
4	Доп. отжиг	$Na_{0.35}Gd_{0.55}\square_{0.1}MoO_4$	12.07 : 18.97 : 68.97	1.571	$Na_{0.410(4)}Gd_{0.518(4)}\square_{0.073(8)}MoO_{3.982}$	14.00 : 17.69 : 68.32
5		$Na_{0.286}Gd_{0.571}\square_{0.143}MoO_4$	10.01 : 19.99 : 70.00	2	$Na_{0.383(3)}Gd_{0.556(2)}\square_{0.061(6)}MoO_{4.024}$	13.02 : 18.91 : 68.07
6		$Na_{0.2}Gd_{0.6}\square_{0.2}MoO_4$	7.14 : 21.43 : 71.43	3	$Na_{0.327(3)}Gd_{0.573(2)}\square_{0.100(5)}MoO_{4.023}$	11.28 : 19.75 : 68.96
7		$Na_{0.422}Gd_{0.52}\square_{0.058}MoO_{3.991}$	14.20 : 17.60 : 68.20	1.232	$Na_{0.40(1)}Gd_{0.514(5)}\square_{0.08(2)}MoO_{3.972}$	13.80 : 17.63 : 68.57

Примечание. Условия получения образцов: атмосфера выращивания – воздух, без дополнительного отжига, если в колонке 2 не указано иное, □ – катионная вакансия.

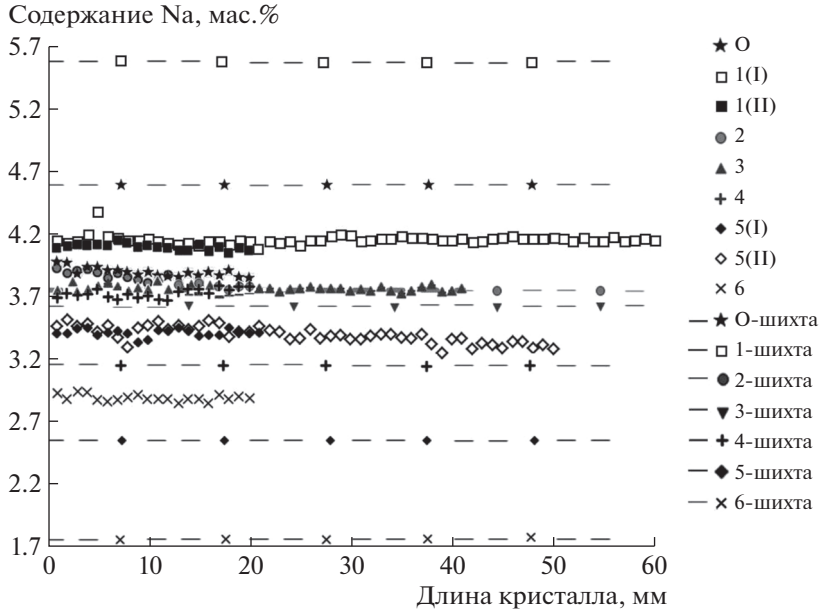

Рис. 1. Распределение натрия по длине выращенных кристаллов в сравнении с содержанием натрия в исходной шихте. Нумерация кристаллов соответствует таблице.

были зафиксированы сопоставимые с приведенными на рис. 1 величины изменений содержания компонентов по длине буль.

В [31] рентгенофлюоресцентным методом определен состав кристалла, выращенного из расплава $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$. По данным [31] этот кристалл содержал 3.54 ± 0.35 мас. % Na_2O, 40.65 ± ± 0.25 мас. % Gd_2O_3, 55.81 ± 0.35 мас. % MoO_3. Для сравнения по результатам измерений образец 5 содержит 4.58 ± 0.09 мас. % Na_2O, 38.96 ± ± 0.26 мас. % Gd_2O_3 и 56.25 ± 0.46 мас. % MoO_3. По содержанию оксидов гадолиния и молибдена эти результаты не сильно отличаются от данных [31], а вот концентрация оксида натрия, определенная в указанной работе, вероятнее всего сильно занижена и к тому же определена с большой погрешностью, около 10%, аналогичного исследуемому образцу 5.

Средние катионные составы кристаллов отличаются от составов расплавов, причем в ряде случаев весьма существенно. Таким образом, сегрегация компонентов в процессе выращивания все-таки имеет место, а отсутствие ее заметного проявления в изменении состава по длине буль (рис. 1) можно объяснить тем, что доля закристаллизовавшегося расплава во всех проведенных экспериментах не превышала 20%.

В частности, как следует из таблицы, составы кристаллов 5 и 6 не только содержат повышенную концентрацию ионов Na, т.е. отличаются от состава исходного расплава, соответствующего формуле $Na_xGd_{(2-x)/3}MoO_4$, в сторону бóльших значений x, но и суммарное содержание ионов (Na + Gd), $C_{(Na+Gd)}$ больше, чем $2/3(x + 1)$. А поскольку суммарная доля всех компонентов кристалла Na_2O, Gd_2O_3 и MoO_3 равна 100%, то увеличение $C_{(Na+Gd)}$ автоматически подразумевает уменьшение доли молибдена. Для кристаллов “O” и 1 ситуация противоположная: доля MoO_3 возрастает и $C_{(Na+Gd)} < 2/3(x + 1)$. Остальные кристаллы (2, 3, 7) имеют состав, мало отличающийся от состава исходного расплава, и представляют собой область конгруэнтно плавящегося состава.

Из полученных результатов следует, что область, в которой находится конгруэнтно плавящийся состав НГМ, имеет следующий диапазон концентраций компонентов: Na_2O – 13.7–14.4, Gd_2O_3 – 17.5–18.1, MoO_3 – 68.2–68.6 мол. %. Более точно конгруэнтно плавящийся состав определить не удалось, несмотря на проведение нескольких экспериментов по выращиванию кристаллов из шихт очень близких составов. Из таблицы видно, например, что выращивание из шихты состава 2 ($Na_2O : Gd_2O_3 : MoO_3$ = = 13.99 : 17.75 : 68.26 мол. %) дает кристалл состава 14.27 : 17.54 : 68.22 мол. %. В то же время последующий рост из шихты состава 7, практически идентичного составу этого кристалла (14.20 : 17.60 : 68.20 мол. %), дает изменение состава от шихты к выращенному образцу в противоположном направлении на заметное “расстояние” до 13.80 : 17.63 : 68.57 мол. %.

Такое поведение безусловно подтверждает данные [21, 22, 24] о весьма пологом характере ли-

нии ликвидуса в системе $Na_2O : Gd_2O_3 : MoO_3$. В связи с этим поддержание постоянного состава в процессе роста является непростой задачей. Кристаллизуемый состав будет существенно зависеть от температурных условий на фронте кристаллизации. Даже небольшие изменения этих условий могут заметно изменять состав получаемого кристалла. В связи с этим обязательным требованием для воспроизводимого роста являются полностью идентичные ростовые условия, достижение чего представляет значительные трудности.

Диапазон, в котором находится конгруэнтно плавящийся состав НГМ, весьма заметно отличается от стехиометрического. В частности, по натрию это отличие составляет ~15%. Таким образом, НГМ относится к соединениям явно выраженного бертоллидного типа аналогично известным кристаллам $LiNbO_3$, SBN, резкоземельным скандиевым гранатам и др.

Для того чтобы по результатам РСМА судить о содержании катионных вакансий в кристаллах, требуется либо знать фактическую молярную массу кристалла, либо делать те или иные допущения. Например, допущение о том, что количество молибдена в кристалле строго соответствует стехиометрии. Исходя из этого допущения, рассчитаны формульные индексы составов образцов в колонке 6 табл. 1.

Из рис. 2 видно, что с ростом номинальных рассчитанных по шихте концентраций вакансий в подрешетке (Na + Gd) фактические концентрации вакансий в кристаллах также растут, но далеко не так быстро. Можно, пожалуй, даже говорить о некотором диапазоне составов, в пределах которого фактическое содержание вакансий остается примерно одинаковым и составляет порядка 0.07 ф.е. К этим составам относятся образцы “О”, 2–5, 7 с атомным соотношением концентраций Gd/Na в шихте от 1 : 1 до 2 : 1 и номинальным (рассчитанным по шихте) значением концентраций вакансий в подрешетке (Na + Gd) от 0 до ~0.15 ф.е. Отметим, что этот диапазон включает в себя кристаллы, выращенные из стехиометрической шихты, а также из шихт, имеющих составы, близкие к конгруэнтно плавящемуся. Более того, некоторое количество вакансий в позиции (Na + Gd) содержится даже в образце 1, выращенном из шихты с избыточным, сверхстехиометрическим количеством указанных катионов.

Микротвердости и трещиностойкости образцов измеряли на шлифах, параллельных оси *c* (направление индентирования при этом перпендикулярно данной оси), а также перпендикулярных оси *c* (направление индентирования – вдоль оси *c*). Результаты измерений приведены на рис. 3. Из представленных графиков видно, что микротвердость НГМ в плоскости (100) составляет порядка

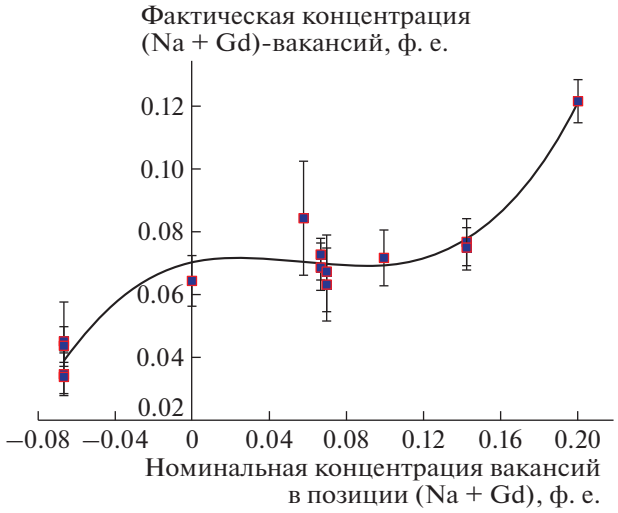

Рис. 2. Зависимость концентраций вакансий в подрешетке ($Na^+ + Gd^{3+}$) выращенных образцов от их номинального шихтового содержания.

4–4.5 ГПа. Это заметно больше, чем в плоскости (001) (3.3–3.8 ГПа). Величина микротвердости исследованных кристаллов НГМ близка к значениям, опубликованным для другого шеелитоподобного кристалла $SrMoO_4$, и составляет 4.3(2) ГПа [26]. Подобная измеренной в настоящей работе степень анизотропии микротвердости обнаружена ранее в [25] для шеелитоподобного кристалла $BaWO_4$. Однако по абсолютной величине значения микротвердости для НГМ примерно в 2.5 раза выше, чем для $BaWO_4$. Сравнивая измеренные в данной работе значения микротвердости НГМ с аналогичными величинами для других известных материалов, можно отметить, что микротвердость НГМ чуть ниже, чем у оконного стекла [38], и чуть выше, чем у парателлурита [39] и монокристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R – редкоземельные элементы) [40]. Трещиностойкость НГМ оказалась чуть ниже, чем у монокристалла кремния в плоскости (111) и стекла [38], но чуть выше, чем у монокристаллов Y_2SiO_5 и $Ca_5(PO_4)_3F$ [40].

Говоря о зависимости микротвердости изученной серии кристаллов НГМ от состава, отметим небольшой рост микротвердости в плоскости (001) с ростом соотношения концентраций Gd/Na в кристаллах. Этот рост можно объяснить тем, что в НГМ для гадолиния, имеющего меньший радиус и более высокий заряд по сравнению с натрием, средние расстояния между катионом и ближайшими ионами кислорода примерно на 6% меньше, чем для натрия [35], что упрочняет кристаллическую решетку.

Что касается катионных вакансий в позиции (Na + Gd), то эти вакансии, несомненно, оказы-

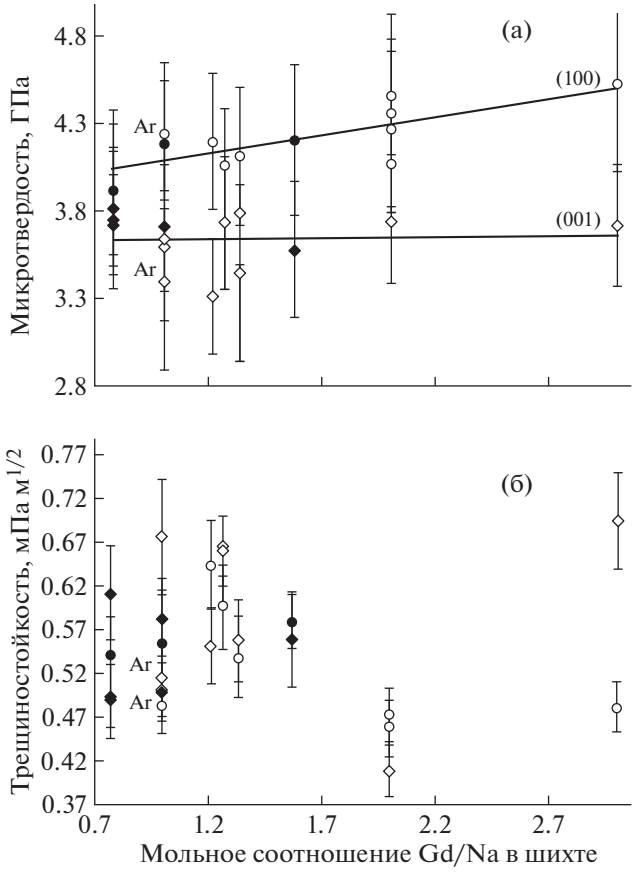

Рис. 3. Зависимость микротвердости (а) и трещиностойкости (б) кристаллов НГМ от номинального мольного соотношения концентраций Gd/Na в шихте. Закрашенными кружками и ромбиками обозначены отожженные образцы, незакрашенными – неотожженные; значком "Ar" обозначен неотожженный кристалл, выращенный в аргоне.

вают разрыхляющее воздействие на структуру. Средние расстояния от центра вакантной катионной позиции до ближайших ионов кислорода в катион-дефицитных НГМ на 4% больше расстояний Na–O и на 10% больше расстояний Gd–O [35]. Однако, по-видимому, упрочняющее влияние избытка Gd оказывается несколько выше разрыхляющего воздействия вакансий при нагрузке в направлении перпендикулярно оси *c*. Кроме того, как уже отмечалось (рис. 2), в довольно широком диапазоне изученных составов фактическое содержание вакансий в позиции (Na + + Gd) практически не меняется с ростом соотношения концентраций Gd/Na. В направлении индентирования вдоль оси *c* четкой зависимости микротвердости от состава не прослеживается, все вариации лежат в пределах погрешности измерений.

Аналогичная ситуация наблюдается с трещиностойкостью, причем для обоих направлений индентирования. По трещиностойкости в отличие от микротвердости не наблюдается заметной анизотропии кристаллов. По-видимому, во всех этих случаях упрочняющее воздействие повышенных концентраций Gd^{3+} практически полностью нивелируется разрыхляющим воздействием катионных вакансий.

В целом зависимость механических характеристик изученной серии кристаллов НГМ от состава кристалла является крайне слабой по сравнению с ранее изученной серией родственных кристаллов вольфрамата натрия-гадолиния (**НГВ**) [28], а также с результатами, опубликованными в [27]. Это отличие может быть связано, в частности, с тем, что в вольфраматной серии отсутствовали такие разнонаправленно действующие факторы, как изменяющееся соотношение концентраций Gd/Na и наличие вакансий в подрешетке (Na + Gd). Важным обстоятельством является также тот факт, что основные элементы, формирующие структуру кристалла НГМ, а именно $[MoO_4]^{2-}$-кластеры, являются практически бездефектными во всей изученной серии кристаллов в отличие от ранее исследованной вольфраматной серии НГВ [28], в которой составы расплавов отклонялись от стехиометрии, в том числе по линии "дефицит–избыток WO_3". В [27] установлено, что причиной пониженной трещиностойкости шеелитоподобных кристаллов $Na_{1/2}Y_{1/2}WO_4$ является именно повышенное количество вакансий в подрешетке вольфрама в этих образцах.

Отметим также отсутствие сколько-нибудь заметного влияния окислительно-восстановительных условий получения кристаллов на их механические характеристики. Вероятно, это означает, что даже в случае наиболее кислородно-дефицитных условий, применявшихся в настоящей работе для получения кристаллов НГМ (образец "Ar"), содержание кислородных вакансий, образующихся в кристаллах, весьма мало и не выходит за пределы диапазона вариаций их содержания в образцах, полученных из стехиометрической шихты в различных окислительно-восстановительных условиях (образцы "O", "O-o", "N" и "Ar"). По-видимому, кислородные вакансии, об образовании которых свидетельствует присутствие центров окраски, находясь в составе $[MoO_4]^{2-}$-кластеров, оказывают на механические свойства кристаллов меньшее воздействие, чем изменения в катионной (Na + Gd)-подрешетке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что кристаллическая фаза НГМ является существенно бертоллидной: использование для выращивания монокристалла строго стехиометрического расплава приводит к получе-

нию образца с ~15%-ным дефицитом ионов Na^+ и ~1.5%-ным избытком ионов Gd^{3+}.

Определен концентрационный диапазон, в котором находится конгруэнтно плавящийся состав НГМ: Na_2O – 13.7–14.4, Gd_2O_3 – 17.5–18.1, MoO_3 – 68.2–68.6 мол. %. При этом область гомогенности кристалла простирается по меньшей мере от 1.10 до 1.75 в единицах отношения мольных концентраций Gd/Na.

Все изученные образцы НГМ, включая кристаллы, выращенные из конгруэнтно плавящегося и стехиометрического расплавов, являются катион-дефицитными и содержат существенное количество вакансий в подрешетке (Na + Gd). В диапазоне соотношений концентраций Gd/Na от 1 : 1 до 2 : 1 концентрация вакансий примерно одинакова, незанятыми остаются около 7% катионных позиций в (Na + Gd)-подрешетке.

Окислительно-восстановительные условия получения кристаллов не оказывают существенного влияния на их механические прочностные характеристики.

Микротвердость кристаллов НГМ демонстрирует заметную анизотропию: при направлении индентирования вдоль главной кристаллографической оси *c* она составляет 3.3–3.8 ГПа, а в перпендикулярном направлении 4–4.5 ГПа. Трещиностойкость кристаллов лежит в диапазоне 0.5–0.6 МПа $м^{1/2}$ и практически не зависит от направления индентирования.

Зависимость механических характеристик кристаллов НГМ от их составов в пределах изученной серии весьма слаба, по-видимому, из-за разнонаправленного влияния на эти характеристики избытка гадолиния (дефицита натрия) в кристаллах и вакансий в подрешетке (Na + Gd) на фоне номинально бездефектной $[MoO_4]^{2-}$-подрешетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-12-00517).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Garcia-Cortes A., Cascales C., de Andres A. et al.* // IEEE J. Quantum Electron. 2007. V. 43. № 2. P. 157.
2. *Ушаков С.Н., Романюк В.А., Рябочкина П.А. и др.* // Квант. электроника. 2010. Т. 40. № 6. С. 475.
3. *García-Cortés A., Cano-Torres J.M., Han X. et al.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. № 6. P. 063110.
4. *Schmidt A., Rivier S., Petrov V. et al.* // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 2008. V. 25. № 8. P. 1341.
5. *Kaminskii A.A., Eichler H.J., Ueda K. et al.* // Appl. Opt. 1999. V. 38. № 21. P. 4533.
6. *Жариков Е.В., Лис Д.А., Попов А.В. и др.* // Квант. электроника. 2006. Т. 36. № 6. С. 515.
7. *Garcia-Cortes A., Cano-Torres J.M., Serrano M.D. et al.* // IEEE J. Quantum Electron. 2007. V. 43. P. 758.
8. *Lagatsky A.A., Han X., Serrano M.D. et al.* // Opt. Lett. 2010. V. 35. P. 3027.
9. *Жариков Е.В., Лис Д.А., Онищенко А.М. и др.* // Квант. электроника. 2006. Т. 36. № 1. С. 39.
10. *Arakcheeva A., Logvinovich D., Chapuis G. et al.* // J.-C. G. Buenzliand P. Pattison. Chem. Sci. 2012. V. 3. P. 384.
11. *Zhao C., Yin X., Huang F. et al.* // J. Solid State Chem. 2011. V. 184. P. 3190.
12. *Cascales C., Mendez-Blas A., Rico M. et al.* // Opt. Mater. 2005. V. 27. P. 1672.
13. *Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А.* // Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. С. 171.
14. *Ryabochkina P.A., Antoshkina S.A., Klimin S.A. et al.* // J. Lumin. 2013. V. 138. P. 32.
15. *Bolschikov F.A., Kuz'micheva G.M., Lis D.A. et al.* // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. № 17. P. 4171.
16. *Merkle L.D., Dubinskii M., Zandi B. et al.* // Opt. Mater. 2004. V. 27. P. 343.
17. *Zharikov E.V., Lis D.A., Subbotin K.A. et al.* // Acta Phys. Pol. A. 2013. V. 124. № 2. P. 274.
18. *Volkov V., Rico M., Mendez-Blas A. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. P. 95.
19. *Fan J., Zhang H., Wang J. et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 1041.
20. *Mendez-Blas A., Volkov V., Cascales C. et al.* // J. Alloys Compd. 2001. V. 323–324. P. 315.
21. *Роде Е.Я., Карпов В.Н., Иванова М.М.* // Журн. неорг. химии. 1971. Т. 16. С. 1713.
22. *Рыбакова Т.М.* // Фазовые диаграммы систем молибдат щелочного металла – молибдат редкоземельного элемента. Автореферат дис. на соискание уч. степ. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1974. С. 16.
23. *Майер А.А., Провоторов М.В., Балашов В.А.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1788.
24. *Роде Е.Я., Балагина Г.А., Иванова М.М. и др.* // Журн. неорган. химии.1968. Т. 13. С. 762.
25. *Ge W.W., Zhang H.J., Wang J.Y. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 013542.
26. *Дунаева Е.Э., Ивлева Л.И., Кузьмичева Г.М. и др.* // Тез. докл. LVII Междунар. конф. “Актуальные проблемы прочности”, Севастополь, 24–27 мая 2016 г. С. 124.
27. *Кузьмичева Г.М., Загорулько Е.А., Болотина Н.Б. и др.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 27.
28. *Subbotin K.A., Lis D.A., Slavkina V.V. et al.* // The 18-th Int. Conf. on Crystal Growth and Epitaxy “ICCGE-18”, August 7–12, 2016, Nagoya, Japan. Poster presentation TuP-G06-24.
29. *Lu X., You Z., Li J. et al.* // Solid State Commun. 2008. V. 146. P. 292.
30. *Zhao W., Lin Z., Zhang L. et al.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 6. P. 2815.

31. *Morozov V., Arakcheeva A., Redkin B. et al.* // Type Structure and Conductivity Properties Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5324.

32. *Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B. et al.* // Cryst. Eng. Commun. 2016. V. 18. P. 2928.

33. *Туманян К.М., Геворкян М.М., Восканян Р.Е.* // Авторское свид. на изобр. СССР SU 1082875 А. 1982. приоритет от 16.06. С. 3.

34. *Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H.* // J. Mater. Sci. Lett. 1982. V. 1. P. 13.

35. *Дудникова В.Б., Жариков Е.В.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 5. С. 847.

36. *Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Субботин К.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 8. С. 1205.

37. *Lutts G.B., Denisov A.L., Zharikov E.V. et al.* // Opt. Quantum Electron. 1990. V. 22. P. 269.

38. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 6. P. 751.

39. *Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 9. P. 533.

40. *Виноградов А.В., Ломонов В.А., Першин Ю.А. и др.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 6. С. 1105.

41. *Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 151.