

УДК 544, 548.55

КРИСТАЛЛЫ $K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, ($x = 0.04–0.06$) ДЛЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО, ВИДИМОГО И ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНОВ СПЕКТРА

© 2026 г. А. С. Ажгалиева^а, *, Б. С. Редькин^а, Е. Б. Борисенко^а,
Н. Н. Колесников^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: azhgalieva@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 21.12.2025 г.

После доработки 17.03.2026 г.

Принята к публикации 18.03.2026 г.

Молибдаты редкоземельных элементов находят применение в современной технике благодаря своим сцинтилляционным, нелинейно-оптическим, сегнетоэлектрическим свойствам и возможности их варьирования с помощью изменения составов. В работе представлены условия получения кристаллов $K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, где $x = 0.04–0.06$. Установлены концентрации гольмия, $x = 0.04–0.06$, обеспечивающие высокие оптические характеристики материала. Полученные кристаллы негигроскопичны, с высоким пропусканием излучения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах спектра и температурой плавления 1160°C. Методами рентгенографического анализа и спектроскопии ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов были исследованы фазовый состав и светопропускание кристаллов. Оптическая спектроскопия также была использована для вычисления ширины запрещенной зоны. Показано, что полученный материал является перспективным для оптики ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов.

Ключевые слова: рост кристаллов, молибдаты редкоземельных элементов, спектроскопия инфракрасного, ультрафиолетового и видимого диапазона.

DOI: 10.7868/S3034573126060102

ВВЕДЕНИЕ

Развитие лазерной оптики и сцинтилляционной техники требует широкой линейки негигроскопичных материалов с высоким, не менее 80%, пропусканием излучения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах спектра. Требования к качеству таких оптических материалов чрезвычайно высоки [1–7]. Одним из немногих оптических материалов, имеющих требуемое пропускание излучения, является фторид кальция. Фторид кальция, прозрачный в спектральном диапазоне 0.15–9 мкм, применяется в качестве линз и окон в лазерной оптике для УФ лазерной литографии и для ИК лазерной техники. Кристаллы CaF_2 выращивают из расплава. Несмотря на то, что его температура плавления

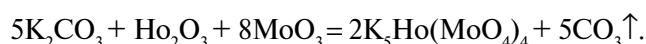
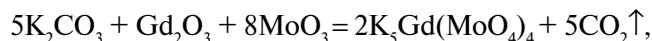
сравнительно высока и составляет 1423°C, данный фторид востребован, поскольку является практически единственным негигроскопичным материалом, высоко прозрачным в указанном диапазоне длин волн [8, 9].

Тройные молибдаты щелочно-редкоземельных элементов с общей формулой $A_3R(MoO_4)_4$ ($A = K, Rb$; R — редкоземельный элемент), построенные на основе структуры пальмиерита ($K_2Pb(SO_4)_2$), перспективны в качестве люминофоров, сцинтилляторов, инфракрасных лазерных материалов [10–12]. С целью расширения линейки материалов с высокой прозрачностью в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах и имеющих температуру плавления ниже, чем у фторида кальция, были получены

и исследованы кристаллы неорганического соединения с составом $K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, где $x = 0.04–0.06$. Новизна разработки этого материала подтверждена патентом на изобретение [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для получения шихты для выращивания данных кристаллов использовался твердофазный синтез. Исходные K_2CO_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 и MoO_3 квалификации осч (ООО ЛАННИТ, Россия) смешивали в соответствии следующим уравнениям реакций:



Так как карбонат калия гигроскопичен, была проведена его предварительная сушка [14]. Необходимое количество порошка карбоната калия помещали в платиновой тигель, нагревали до температуры $200^\circ C$ и выдерживали при этой температуре 6 ч. Синтез проводился при температуре $500–550^\circ C$ в течение 25 ч в платиновом тигле. Длительность синтеза определялась временем, необходимым для удаления CO_2 . Соответствующие количества синтезированных молибдатов калия–гадолиния и калия–гольмия смешивали и измельчали в планетарной мельнице со скоростью 100 об./мин в течение 5 мин. Конечный размер частиц порошка составил 80–100 мкм. Смешанные оксиды помещали в платиновый тигель и нагревали в установке на частоте индукционного нагрева $\omega = 17$ кГц до температуры $800^\circ C$ и выдерживали 2 ч. Выращивание проводили методом Чохральского при температуре $1160^\circ C$ на воздухе при атмосферном давлении, скорость вытягивания и скорость вращения составляли, соответственно, 0.5–1.5 мм/ч и 50 об./мин. В результате выращивания были получены бесцветные прозрачные кристаллы $K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, (где $x = 0.04–0.06$) диаметром до 10 мм и длиной 10 мм. На рис. 1 показаны монокристаллы, выращенные данным способом.

Для измерения спектров пропускания были подготовлены образцы толщиной 100 мкм, ориентированные по плоскости (110). Спектры пропускания измеряли с помощью спектрофотометра Agilent Cary 5000 в диапазоне 0.2–1.5 мкм. В диапазоне 1.5–5 мкм спектры пропускания были измерены на ИК Фурье-спектрометре VERTEX 80v, оснащенный ИК-микроскопом Nupreion.

Плотность дислокаций была оценена методом химического травления. В качестве травителя



Рис. 1. Образцы из кристалла $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$.

использовали нагретую выше $100^\circ C$ 85% ортофосфорную кислоту, с последующей промывкой образцов в струе воды. Выявленные таким образом дефекты исследовали с помощью оптической микроскопии на микроскопах Meiji и Neophot-2.

Ориентация кристаллов проводилась с помощью съемки лауэграмм на рентгеновском аппарате УРС-2.0. Данные рентгеновской порошковой дифрактометрии, использованные для индирования и уточнения параметров кристаллической структуры $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$, были получены при комнатной температуре с применением геометрии Брэгга–Брентано на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab SE с использованием $CuK\alpha$ -излучения, в диапазоне углов $10^\circ–120^\circ$, с шагом 0.02° . Погрешность измерений параметра решетки составляет 0.05%. Уточнение параметров кристаллической решетки выполнялось методом Ритвельда с использованием программы Powder Cell 2.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа установлено, что $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$ кристаллизуется в высокотемпературную α -фазу с ромбоэдрической решеткой (пространственная группа (166)). Дифрактограмма порошка, приготовленного из монокристалла $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$ ручным растиранием в агатовой ступке, приведена на рис. 2. На рисунке не проиндированы линии слабой интенсивности, чтобы не загромождать рисунок.

Большинство молибдатов $K_5R(MoO_4)_4$, где R — редкоземельный элемент, характеризуются наличием нескольких полиморфных модифи-

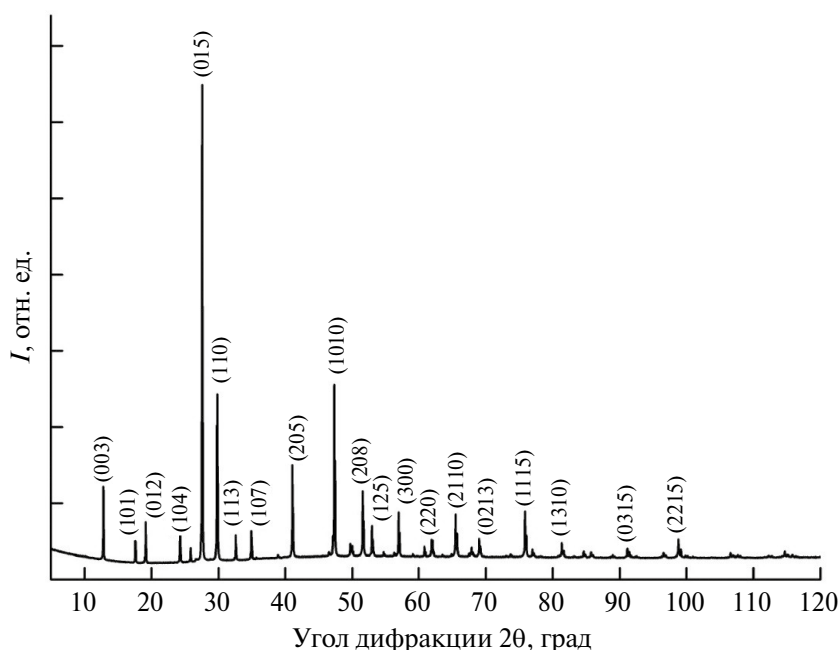


Рис. 2. Дифрактограмма растертого образца $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$.

каций [15, 16]. Структурным аналогом является состав $K_5Yb(MoO_4)_4$ с параметрами решетки $a = 6.038 \text{ \AA}$, $c = 20.406 \text{ \AA}$ (PDF 00-049-1785), связанной с подъячейкой пальмиерита ($K_2Pb(SO_4)_2$) соотношениями $a\alpha \approx a_{\text{pal}}$, $c\alpha \approx c_{\text{pal}}$ [15, 17, 18]. Рассчитанные нами экспериментальные значения параметров решетки $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$ составили: $a = 5.991 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 20.680 \pm 0.010 \text{ \AA}$. Была записана также дифрактограмма растертого монокристалла состава $K_5Gd(MoO_4)_4$, с тем же набором дифракционных линий и с параметрами кристаллической решетки: $a = 5.989 \pm 0.003 \text{ \AA}$, $c = 20.680 \pm 0.010 \text{ \AA}$. Таким образом, добавление гольмия в количестве 4–6% не повлияло на структуру и параметры кристаллической решетки в пределах ошибки измерений.

Травлением в кипящей ортофосфорной кислоте (85% H_3PO_4) были выявлены дислокационные ямки травления на плоскости скола (001). Плотность дислокаций в среднем составляет 10^4 см^{-2} . Лауэграмма скола приведена на рис. 3.

На рис. 4 показан спектр пропускания кристалла $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$ в диапазоне 0.2–2.5 мкм. Кристаллы имеют высокое пропускание в диапазоне 0.3–5 мкм, а также наблюдаются несколько полос поглощения в видимом диапазоне и одна полоса поглощения в среднем инфракрасном диапазоне, связанные с внутрицентровыми переходами в ионах гольмия [19–25]. Вычисленная по положению фундаментального края поглощения ширина запрещенной зоны составляет 4.2 эВ.

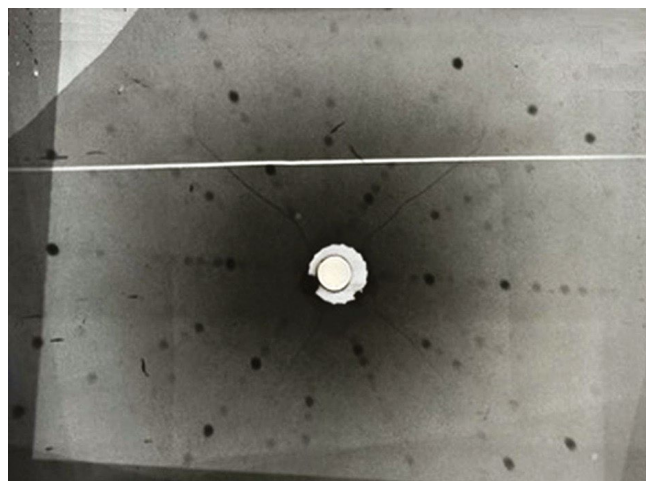


Рис. 3. Лауэграмма скола образца состава $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$.

На рис. 5 показаны спектры пропускания образцов кристаллов $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$ (спектр 1) и $K_5Gd_{0.97}Ho_{0.03}(MoO_4)_4$ (спектр 2) в диапазоне 2–6 мкм. Для составов $K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, где $x < 0.04$, наблюдается значительное снижение пропускания, как видно из спектра пропускания образца из кристалла с составом $K_5Gd_{0.97}Ho_{0.03}(MoO_4)_4$.

Для составов $K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, где $x > 0.06$, которые не были здесь подробно исследованы, визуально наблюдается помутнение кристаллов. Вероятно, это обусловлено выпадением вклю-

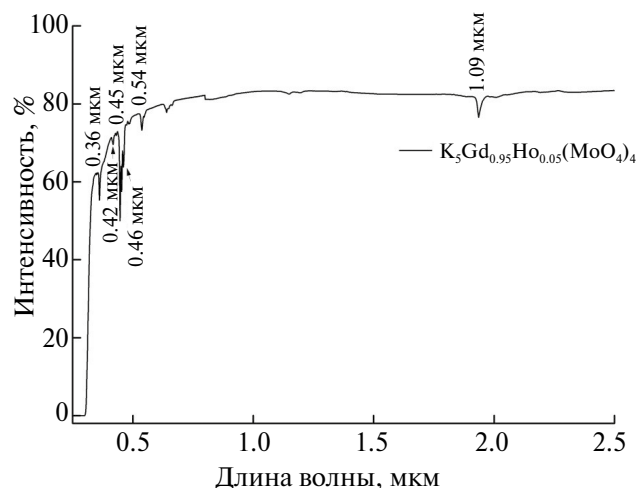


Рис. 4. Спектр пропускания кристалла $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$ в диапазоне 0.2–2.5 мкм. Толщина полированного образца 100 мкм.

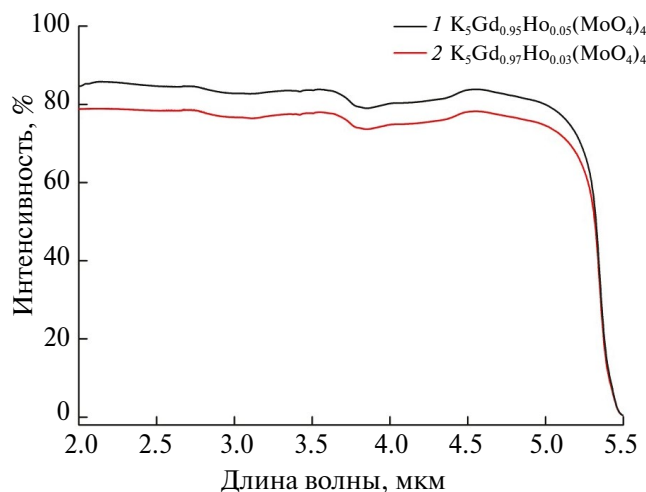


Рис. 5. Спектры пропускания образцов кристалла с составами $K_5Gd_{0.95}Ho_{0.05}(MoO_4)_4$ — 1 и $K_5Gd_{0.97}Ho_{0.03}(MoO_4)_4$ — 2.

чений второй фазы. Это приводит к потерям интенсивности проходящего излучения в виде рассеяния на включениях, а при использовании материала для оптики лазерных систем может вызвать пробой за счет поглощения излучения такими включениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований:

1. Из расплава методом Чохральского выращен негигроскопичный кристалл состава $K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, $x = 0.04–0.06$ с высоким, выше 80%, пропусканием излучения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах.

2. Показано, что это монокристалл с низкой плотностью дефектов, имеющий ромбоэдрическую решетку, как и нелегированный молибдат калия–гадолиния.

3. Установлено, что концентрации гольмия в диапазоне $x = 0.04–0.06$ не приводят к снижению оптических характеристик материала.

4. Показано, что полученный материал является перспективным для оптики ультрафиолетового, видимого и инфракрасного диапазонов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность В.А. Морозову и Б.И. Лазоряку за идею выращивания данных кристаллов и содействие в проведении экспериментов.

Авторы выражают благодарность О.Ф. Шахлевич за дифракционную съемку и полезные обсуждения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Z., Zhang Y., Huang L., Yang Y., Zhao Y., El-Banna G., Han G. // *Theranostics*. 2016. V. 6. № 13. P. 2380. <https://doi.org/10.7150/thno.15914>
2. Su L., Dong Y., Yang W., Sun T., Wang Q., Xu J., Zhao G. // *Materials Research Bulletin*. 2005. V. 40. P. 619. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.01.006>
3. Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Kuznetsov S.V., Krutov M.A., Mironov I.A., Osiko V.V., Popov P.A. // *Optical Materials*. 2013. V. 35. P. 444. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.035>
4. Engel A., Knappa K., Aschke L., Moersen E., Triebel W., Chojetzki C., Brueckner S. // *Proc. SPIE*. 2001. V. 4346. P. 1183. <https://doi.org/10.1117/12.435711>
5. Vasilenko A.P., Kolesnikov A.V., Trukhanov E.M., Pylneva N.A., Yurkin A.M., Atuchin V.V. // *Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15. № 40. P. 6801. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/40/016>
6. Andreev Yu.M., Atuchin V.V., Lanski G.V., Morozov A.N., Pokrovsky L.D., Sarkisov S.Yu., Voevodina O.V. // *Mater. Sci. Eng. B*. 2006. V. 128. P. 206. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.12.012>
7. Korobeishchikov N.G., Nikolaev I.V., Atuchin V.V., Prosvirin I.P., Kapishnikov A.V., Tolstogousov A., Fu D.J. // *Mater. Res. Bull.* 2023. V. 158. P. 112082. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.112082>
8. Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Миронов И.А., Крутов М.А. Способ изготовления монокристаллов фторидов кальция и бария: патент на изобретение 2400573 РФ. № 2009110371/15; заявл. 16.03.09; опубл. 27.09.10, Бюл. № 27. 6 с.

9. Бучинская И.И., Теплякова Т.О., Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 2. С. 306.
<https://doi.org/10.31857/S0023476123020054>
10. Trnovcova V., Palcut M., Furar I., Schultze D. // Defect and Diffusion Forum. 2009. V. 283–286. P. 161.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.161>
11. Arakcheeva A., Chapuis G. // Acta Cryst. B. 2006. V. 62. P. 52.
<https://doi.org/10.1107/S0108768105034671>
12. Solodovnikov S.F., Atuchin V.V., Solodovnikova Z.A., Khyzhun O.Y., Danylenko M.I., Pishchur D.P., Plyusnin P.E., Pugachev A.M., Gavrilova T.A., Yelisseyev A.P., Reshak A.H., Alahmed Z.A., Habubi N.F. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. P. 3276.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02653>
13. Патент 2826665 РФ, МПК С30В 29/22, С01D 13/00. Материал для оптики ультрафиолетового, видимого и инфракрасных диапазонов / Колесников Н.Н., Азгалиева А.С., Редькин Б.С., Морозов В.А., Лазорьяк Б.И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна Российской академии наук (ИФТТ РАН). — № 2024116338; заявл. 14.06.2024; опубл. 16.09.2024, Бюл. № 26. — 6 с.: ил. 3.
14. Schultz H., Bauer G., Schachl E., Hagedorn F., Schmittinger P. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012. P. 61.
https://doi.org/10.1002/14356007.a22_039
15. Morozov V.A., Lazoryak B.I., Lebedev O.I., Amelinckx S., Van Tendeloo G. // Journal of Solid State Chemistry. 2003. V. 176. № 1. P. 76.
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00350-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00350-5)
16. Лазорьяк Б.И., Ефремов В.А. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 3. С. 464.
17. Tissot R.G., Rodriguez M.A., Sipola D.L., Voigt J. A. // Powder Diffraction. 2001. V. 16. № 2. P. 92.
<https://doi.org/10.1154/1.1370567>
18. Посохова С.М. Получение и свойства соединений со структурой пальмиерита: дис. канд. хим. наук: 1.4.15. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2024. 128 с.
19. Рябочкина П.А., Чабушкин А.Н., Косолапов А.Ф., Курков А.С. // Квантовая электроника. 2015. Т. 45. № 2. С. 102.
<https://doi.org/10.1070/QE2015v045n02ABEH015414>
20. Клешинов Е.Б., Батяев И.М. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. № 18. С. 36.
21. Brown E., Fleischman Z.D., Merkle L.D., Rowe E., Burger A., Payne S.A., Dubinskii M. // Journal of Luminescence. 2018. V. 196. P. 221.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.040>
22. Jackson S.D., Bugge F., Erbert G. // Opt. Lett. 2007. V. 32. P. 2496.
<https://doi.org/10.1364/OL.32.002496>
23. Balakrishna A., Rajesh D., Ratnakaram Y.C. // Physica B. 2014. V. 450. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.05.052>
24. Чукалина Е.П., Тюренков И.О., Жариков Е.В., Субботин К.А., Попова М.Н. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. № 6. С. 360.
<https://doi.org/10.1134/S0370274X1906002X>
25. Pytalev D.S., Klimin S.A., Popova M.N. // Physics of the Solid State. 2008. V. 50. № 9. P. 1652.
<https://doi.org/10.1134/S1063783408090102>

$K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, ($x = 0.04 – 0.06$) Crystals for the Ultraviolet, Visible, and Infrared Ranges of the Spectrum

A. S. Azhgalieva¹ *, B. S. Redkin¹, E. B. Borisenko¹, N. N. Kolesnikov¹

¹*Osipyan Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: azhgalieva@issp.ac.ru

Molybdate compounds containing rare earth elements have been used in modern technologies due to their unique scintillation, nonlinear optical and ferroelectric properties. These properties can be modified by altering the composition of these compounds. This paper describes the process of synthesizing $K_5Gd_{(1-x)}Ho_x(MoO_4)_4$, ($x = 0.04–0.06$), and their optical properties were studied using X-ray diffraction and spectroscopy in the ultraviolet (UV), visible, and infrared (IR) regions of the electromagnetic spectrum. The concentration of holmium, $x = 0.04–0.06$, has been established, providing high optical characteristics of the material. Optical spectroscopy has also been used to calculate the band gap. The crystal orientation was determined, structural defects were investigated, and dislocation density was estimated. The grown crystals exhibited high transmission of ultraviolet, visible, and infrared radiation, making them suitable for various applications. They also demonstrated excellent resistance to moisture, making them a promising material for use in harsh environments.

Keywords: crystal growth, molybdate of rare earth elements, infrared spectroscopy, ultraviolet spectroscopy, visible spectroscopy.