

УДК 620.178.152.341.4

## Влияние послеростовых отжигов в кислородсодержащей атмосфере на микротвердость монокристаллического молибдата кальция $\text{CaMoO}_4$

© 2023 г. Е. В. Забелина<sup>1</sup>✉, Н. С. Козлова<sup>1</sup>, О. А. Бузанов<sup>2</sup>, Е. Д. Крупнова<sup>1</sup><sup>1</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,  
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация*<sup>2</sup> *АО «Фомос–Материалы»,  
Буженинова, д. 16, стр. 1, Москва, 107023, Российская Федерация*

✉ Автор для переписки: zabev@mail.ru

**Аннотация.** Монокристаллический молибдат кальция  $\text{CaMoO}_4$  — известный материал. Тем не менее последнее время наблюдается всплеск интереса к  $\text{CaMoO}_4$  в связи с рядом востребованных применений, в том числе использованием его в качестве рабочего материала для криогенного сцинтилляционного болометра. Монокристаллы  $\text{CaMoO}_4$  в процессе выращивания приобретают синюю окраску, обусловленную наличием дефектных центров, типа центров окраски, что неприемлемо для оптических применений. Для устранения окраски применяют отжиги в кислородсодержащей атмосфере, а затем из кристаллов изготавливают необходимые элементы путем механических воздействий (резка, полировка и др.). Поэтому для рационального решения вопросов, возникающих при изготовлении изделий из них и дальнейшем практическом использовании, оценка механических свойств этих кристаллических материалов является актуальной задачей. Результатов исследования механических свойств  $\text{CaMoO}_4$  мало, кроме того, они представлены без учета анизотропии. Наблюдается существенный разброс данных по значению твердости по Моосу у разных авторов: от 3,5 до 6. В данной работе приведены результаты исследования образцов монокристаллов молибдата кальция в исходном состоянии и после высокотемпературных отжигов разной продолжительности в кислородсодержащей атмосфере. Показано, что продолжительный отжиг приводит к обесцвечиванию кристаллов. Установлено, что кристаллы молибдата кальция являются чрезвычайно хрупкими, балл хрупкости  $Zr$  кристаллов в исходном состоянии максимален и составляет 5, отжиг приводит к снижению балла хрупкости до 4. Рассчитаны параметрами «вязкости» по методу Пальмквиста S. Установлены нагрузки полного разрушения отпечатков  $F_{пр}$ , показано, что отжиг в кислородсодержащей атмосфере приводит к увеличению  $F_{пр}$  в 2,5 раза для Z-среза и в 10 раз для X-среза. Показано, что микротвердость кристаллов характеризуется анизотропией II рода: для всех образцов микротвердость грани Z выше, чем микротвердость грани X. Оценены коэффициенты анизотропии микротвердости  $KH$  образцов. На основании измеренных значений микротвердости рассчитаны степени ионности связей  $I$ .

**Ключевые слова:** монокристаллы, одноосные монокристаллы, молибдат кальция, отжиг в кислородсодержащей атмосфере, механические свойства, микротвердость, твердость по Виккерсу, коэффициент анизотропии, хрупкость, ионность связей

**Благодарности:** Исследования проводились при финансовой поддержке госзадания FSME–2023–0003. Измерения проведены в МУИЛ Полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛМЗ) НИТУ МИСИС.

**Для цитирования:** Забелина Е.В., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Крупнова Е.Д. Влияние послеростовых отжига в кислородсодержащей атмосфере на микротвердость монокристаллического молибдата кальция  $\text{CaMoO}_4$ . *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2023; 26(1): 66–75. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-66-75>

## Effect of postgrowth annealing in an oxygen-containing atmosphere on the microhardness of single-crystal calcium molybdate $\text{CaMoO}_4$

E. V. Zabelina<sup>1</sup>✉, N. S. Kozlova<sup>1</sup>, O. A. Buzanov<sup>2</sup>, E. D. Krupnova<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *National University of Science and Technology “MISIS”,  
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation*

<sup>2</sup> *JSC Fomos–Materials, 16–1 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russian Federation*

✉ *Corresponding author: zabev@mail.ru*

**Abstract.** Monocrystalline calcium molybdenum  $\text{CaMoO}_4$  is a well-known material. Recently, there has been a surge of interest in  $\text{CaMoO}_4$  due to a number of popular applications, such as working medium for a cryogenic scintillation bolometer. During growth  $\text{CaMoO}_4$  single crystals acquire a blue color due to the presence of defective centers, such as color centers, which is unacceptable for optical applications. To eliminate the coloration, annealing in an oxygen-containing atmosphere is used and then the necessary elements are prepared from the crystals by mechanical influences (cutting, polishing, etc.). In this regard, for the rational solution of issues arising in the manufacture of products from these crystals and their further practical use, the assessment of the mechanical properties of these crystalline materials is an urgent task. However, the results of studies of the mechanical properties of  $\text{CaMoO}_4$  are poorly presented, without taking into account anisotropy; there is a significant spread of data on the value of hardness by Mohs. For different authors, hardness varies from 3.5 to 6. In this paper, samples of single crystals of calcium molybdate in the initial state and after high-temperature annealing of different duration in an oxygen-containing atmosphere are studied. It is shown that prolonged annealing leads to discoloration of crystals. It has been established that calcium molybdate crystals are extremely brittle, the brittleness score of  $Zp$  crystals in the initial state is maximum and is 5, annealing leads to a decrease in the brittleness score to 4. The “viscosity” parameters are calculated by the Palmqvist  $S$  method. The nubs of complete destruction of  $F_{pr}$  prints were established, it was shown that annealing in an oxygen-containing atmosphere leads to an increase in  $F_{pr}$  by 2.5 times for the  $Z$ -cut, by 10 times for the  $X$ -cut. It is shown that the microhardness of crystals is characterized by anisotropy of the II kind: for all samples, the microhardness of the  $Z$  cut is higher than the microhardness of the  $X$  cut. The anisotropy coefficients of the microhardness of the  $KH$  samples are estimated. On the basis of the measured values of microhardness, the degrees of ionic bonds  $I$  are calculated.

**Keywords:** single crystals, uniaxial single crystals, calcium molybdate, annealing in an oxygen containing atmosphere, mechanical properties, microhardness, Vickers hardness, anisotropy coefficient, brittleness, bond ionicity

**Acknowledgments:** The experiments were carried out with financial support under State Assignment FSME–2023–0003 at the Inter–University Test Laboratory for semiconductors and dielectrics “Single Crystals and Stock on their Base” of the National University of Science and Technology MISIS.

**For citation:** Zabelina E.V., Kozlova N.S., Buzanov O.A., Krupnova E.D. Effect of postgrowth annealing in an oxygen-containing atmosphere on the microhardness of single-crystal calcium molybdate  $\text{CaMoO}_4$ . *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(1): 66–75. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2023-1-66-75>

## Введение

Синтезированный молибдат кальция (повеллит) впервые был получен в 40-х годах XX в. [1]. Монокристаллы  $\text{CaMoO}_4$  характеризуются структурой типа шеелита, относятся к тетрагональной сингонии, пространственная группа симметрии  $I4_1/a$ , точечная группа симметрии  $4/m$ . Элементарная ячейка — тетрагональная, объемно-центрированная, содержит 4 формульные единицы. В структуре шеелита изолированные анионные тетраэдры  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  соединяются посредством ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , окруженных восьмью ионами кислорода, в зигзагообразные цепочки. Связи между катионом  $\text{Ca}^{2+}$  и анионом  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  — ионные, между молибденом и кислородом в анионе  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  — ковалентные [2–4]. В литературе наблюдается существенный разброс значений параметров ячейки  $a$  и  $c$  для этих кристаллов (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

### Параметры ячейки кристаллов $\text{CaMoO}_4$ $\text{CaMoO}_4$ crystal lattice parameters

№ п/п	Параметр ячейки, нм		Литературный источник
	$a$	$c$	
1	5,213	11,395	[2]
2	5,222	11,425	[5]
3	5,226	11,430	[6]
4	5,349	12,020	[3]

Первоначально монокристаллический молибдат кальция использовался в качестве материала для перестраиваемых акустооптических фильтров [2, 7, 8], позднее рассматривался как материал для ВКР-лазеров [9]. В конце первого десятилетия XXI в. резкий всплеск интереса к этому материалу был обусловлен возможностью использования изотопнообогатленного молибдата кальция  $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$  в экспериментах по поиску двойного безнейтринного бета-распада в качестве рабочего элемента криогенного сцинтилляционного болометра [10–12]. Практическое применение этих кристаллов для оптических целей осложняется наличием в них дефектных центров типа центров окраски, которые проявляются в виде желтой, голубой или ярко-синей окраски [2, 12–14]. Эту окраску кристаллов связывают, как правило, с наличием вакансий кислорода, который улетучивается в виде оксида

молибдена  $\text{MoO}_3$  в процессе выращивания [2]. Изотермические отжижки в атмосфере с контролируемым содержанием кислорода приводят к обесцвечиванию таких кристаллов [2, 13, 14].

Кроме требований прозрачности в рабочей области диапазона длин волн, к кристаллам также предъявляют требования к их механическим свойствам [2]. Точное знание механических характеристик кристаллов необходимо для рационального решения вопросов, возникающих при их использовании. На практике механические свойства кристаллов важны при механической обработке [2], значения твердости и хрупкости кристаллов обуславливают подходы к обращению с ними, чтобы избежать трещин и царапин вследствие механических причин: при удержании, перемещении и установке кристалла в крепления, механических ударов. В первую очередь определяют твердость и хрупкость материала. Твердость кристаллов определяют кристаллохимические факторы: тип кристаллической структуры, валентность элементов, параметры элементарной решетки, типы химических связей; она чувствительна к химическому составу и является анизотропной характеристикой [15–17].

Твердость определяется как сопротивление кристалла резанию, царапанию или вдавливанию. За числовую характеристику твердости принимают отношение нагрузки к размеру отпечатка вдавливаемого тела (индентора) или ширине или длине царапины на грани кристалла [17]. В случае, когда прикладываемая нагрузка составляет менее  $2H$  (~203,94 г), а глубина проникновения индентора составляет более 20 нм, говорят о микротвердости [18]. Для грубой оценки значения твердости пользуются относительной десятибальной шкалой Мооса (*Mohs Hardness*, НМ): если минерал царапает эталонный минерал из шкалы твердости, то его твердость по шкале выше; если он царапается эталоном — ниже [19].

В анизотропных телах, к которым относится молибдат кальция, может наблюдаться анизотропия твердости I и II рода. Анизотропия I рода — полярная анизотропия в зависимости от направления осей индентора относительно кристаллографических направлений грани, анизотропия II рода — различная микротвердость на разных гранях кристалла [20].

Данные по микротвердости молибдата кальция в литературе представлены крайне скупо, без учета анизотропии и указания нагрузок. Имеющиеся данные существенно различаются (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Твердость по Моосу CaMoO<sub>4</sub>**  
CaMoO<sub>4</sub> hardness data

Год	Плоскость	Твердость по Моосу	Литературный источник
1950	Не указана	3,5	[21]
2001—2005	Не указана	3,5—4	[5]
2008	Не указана	4	[2]
1988	(011)	5,3	[22]
	(001)	4,8	
2002	Не указана	6	[23]

Цель работы — исследование влияния изотермических отжигов в кислородсодержащей атмосфере на микротвердость кристаллов CaMoO<sub>4</sub> и ее анизотропию.

**Образцы и методы исследования**

Кристаллы CaMoO<sub>4</sub> были выращены в АО «Фомос–Материалы» методом Чохральского из шихты стехиометрического состава с добавлением избыточного количества MoO<sub>3</sub> в Pt–тиглях, на установках типа «Кристалл–3М» с использованием высокочастотного способа нагрева. Из этих кристаллов были изготовлены ориентированные кубы размером 10 × 10 × 10 мм, грань Z (001) перпендикулярна оси четвертого порядка.

Исследовались образцы в исходном состоянии и после отжигов разной продолжительности (6 и 1000 ч) в кислородсодержащей атмосфере при T = 1000 °С. Неотожженный образец (исходное состояние) характеризовался глубоко синей окраской, отожженный в течении 6 ч — светло–голубой окраской, отожженный 1000 ч был бесцветный. Фотографии образцов представлены на рис. 1.

Твердость определяли по Виккерсу (*Vickers Hardness*, HV) [16, 18, 24—26]. В этом методе в

качестве индентора используется алмазный наконечник Виккерса, который представляет собой правильную четырехгранную алмазную пирамиду с квадратным основанием с углом α = 136° между противоположными гранями при вершине. Результаты, полученные при оценке твердости по Виккерсу, определяют после снятия испытательной нагрузки, таким образом влияние упругой деформации материала под воздействием индентора не учитывается.

Твердость по Виккерсу пропорциональна отношению значения нагрузки к площади базовой поверхности отпечатка, которую рассчитывают по длинам его диагоналей, допуская, что отпечаток имеет форму правильной пирамиды, имеющей в основании квадрат, и с углом при вершине, совпадающим с углом при вершине у индентора, и вычисляется по формуле [16, 18, 24—26]

$$HV = \frac{1}{g_n} \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 0,1891 \frac{F}{d^2}, \quad (1)$$

где F — нагрузка, Н; g<sub>n</sub> — ускорение свободного падения; α — угол между противоположными гранями пирамиды при вершине, равный 136°; d — среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка d<sub>1</sub> и d<sub>2</sub> после снятия нагрузки, мм.

Измерения микротвердости проводились в межкафедральной учебно–испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» (ИЛИМЗ) на поверенном микротвердомере Aaffri DM 8 В, который дает возможность проведения индентирования при малых нагрузках от 1 г. Время выдержки 10 с, скорость подачи нагрузки 50 мкм/с. Значение микротвердости определялось автоматически по результатам измерения диагоналей отпечатка с применением CCD–камеры и программного обеспечения Hardtest–Program Precidure Ver. 2.4 Frits Mueller GmbH. Контроль правильности измерений HV проводился непосредственно перед

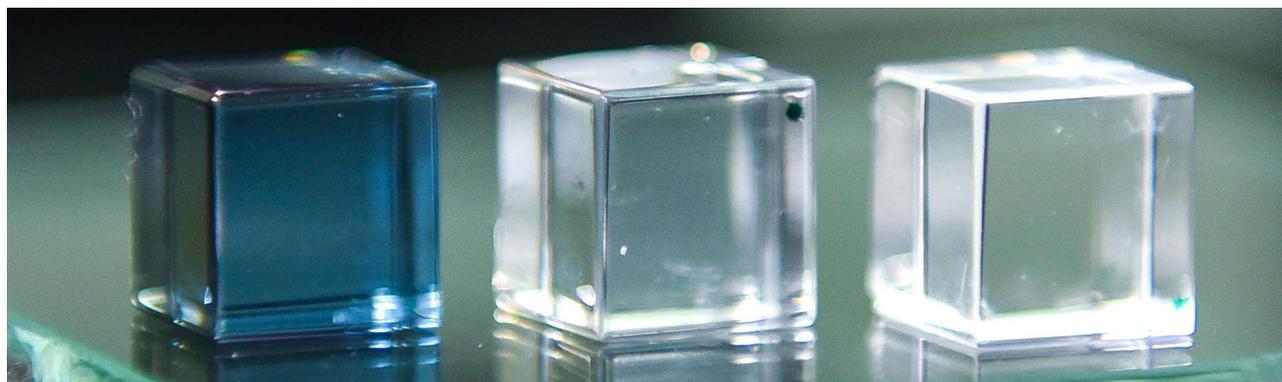


Рис. 1. Образцы кристаллов молибдата кальция: слева направо: исходный синего цвета, отожженный в течение 6 ч голубого цвета, отожженный в течение 1000 ч бесцветный

Fig. 1. Calcium molybdate crystal specimens: from left to right: initial deep blue, light–blue annealed for 6 h and colorless annealed for 1000 h

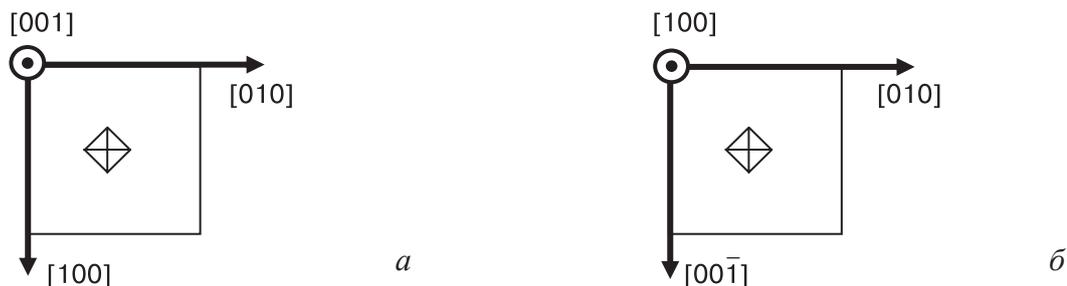


Рис. 2. Схема отпечатков на гранях Z (а) и X (б)  
Fig. 2. Schematic of indentations on (a) Z and (б) X crystal faces

проведением измерений образцов на стандартном контрольном образце из фторида лития (LiF), изготовленном и измеренном в ИЛМЗ. Точность измерений не хуже 5 %.

### Результаты измерений

Отпечаток на поверхности образцов ставился одним и тем же образом, с учетом его кристаллографической ориентации (рис. 2).

Измерения проводили при нагрузках 1, 3, 5, 10 и 25 г. При нагрузке 1 г отпечатки были неразличимы независимо от образца. При увеличении нагрузки до 3 г для всех образцов, вне зависимости от ориентации граней, наблюдались сколы и трещины вокруг отпечатков. Эти результаты свидетельствуют, что кристаллы  $\text{CaMoO}_4$  являются чрезвычайно хрупкими.

Характерные отпечатки, полученные при измерении микротвердости молибдата кальция, представлены на рис. 3 и 4.

Для получения полной картины разрушения отпечатков нагрузку увеличивали до нагрузки полного их разрушения  $F_{\text{пр}}$ . В табл. 3 приведены полученные значения  $F_{\text{пр}}$  для исследованных образцов.

Таблица 3 / Table 3

### Значения нагрузки полного разрушения образцов $\text{CaMoO}_4$ Z- и X-срезов

Load values of complete destruction of  $\text{CaMoO}_4$  samples of Z- and X-cuts

Образец	$F_{\text{пр}}$ , г	
	Z-срез	X-среза
Исходный образец	10	5
Отожженный в течение 6 ч образец	25	25
Отожженный в течение 1000 ч образец	25	50

Изотермический отжиг в кислороде приводит к увеличению  $F_{\text{пр}}$  для Z-среза в 2,5 раза, для X-среза в 10 раз.

Отожженные образцы менее хрупки, чем неотожженные. Высокую хрупкость материала, как правило, связывают с превышением пределов его прочности в процессе вдавливания алмазной пирамидки [27], из-за чего материал не обладает достаточной способностью к рассеиванию упругих напряжений и в результате образец разрушается.

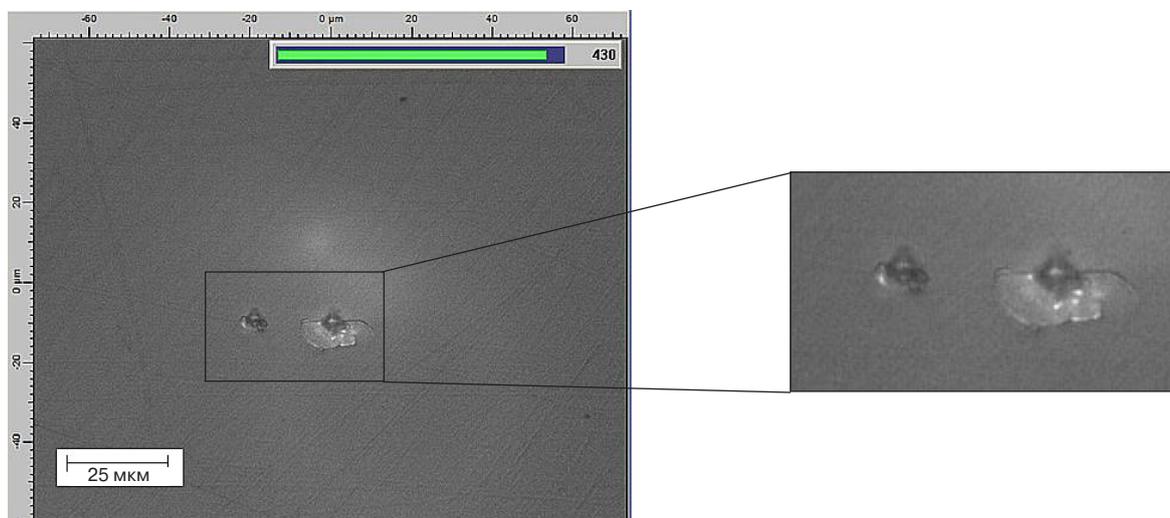


Рис. 3. Характерные отпечатки на Z-срезе образца голубого цвета (нагрузки 5 и 10 г соответственно)  
Fig. 3. Typical indentations on the Z cut of the light-blue specimen (loads 5 and 10 g, respectively)

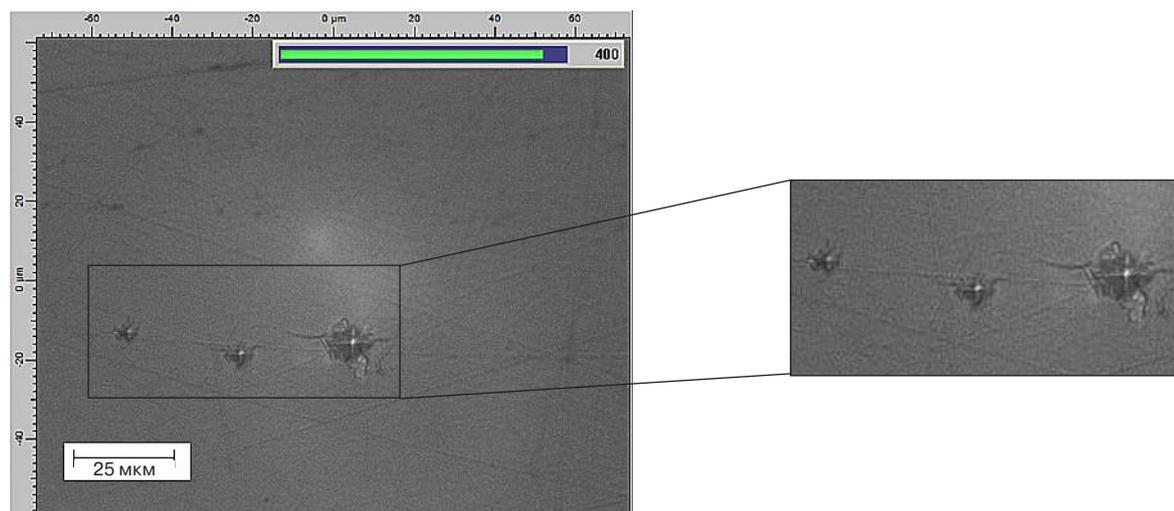


Рис. 4. Характерные отпечатки на X-срезе бесцветного образца (нагрузки 5, 10 и 25 г соответственно)  
 Fig. 4. Typical indentations on the X cut of the colorless specimen (loads 5, 10 and 25 g, respectively)

Таким образом, отжиг кристаллов в кислород-содержащей атмосфере приводит к увеличению пределов прочности  $\text{CaMoO}_4$ .

Для численной оценки хрупкости материала были рассчитаны фактор (балл) хрупкости  $Z_p$  и параметр «вязкости» по методу Пальмквиста  $S$  [27].

Фактор хрупкости образцов оценивали по методике, представленной в работе [27], согласно которой, каждому из наносимых отпечатков присваивается балл хрупкости по условной пятибалльной шкале, учитывающей число трещин, сколов у отпечатков и характер их развития. Оценка хрупкости материала, согласно работе [27], приведена ниже.

Средний балл хрупкости	Характер отпечатка индентора
0	Отпечаток без видимых трещин и сколов
1	Одна небольшая трещина в углу отпечатка
2	Одна трещина, не совпадающая с продолжением диагонали отпечатка
3	Две трещины в противоположных углах отпечатка. Три трещины в разных углах отпечатка. Скол с одной стороны отпечатка
4	Больше трех трещи. Скол с двух сторон отпечатка
5	Полное разрушение формы отпечатка

Средний балл хрупкости образцов  $\text{CaMoO}_4$ , определенный в соответствии с методикой, предложенной в работе [27] и из анализа данных, представленных выше, составляет 4–5.

Оценка параметра «вязкости» по методу Пальмквиста [27] заключается в оценке работы

(«вязкости»)  $S$ , которая производится силой (нагрузкой)  $F_{кр}$  при вдавливании индентора, причем рассматриваются те нагрузки, при которых 50 % отпечатка имеют трещины. В случае, если индентером является алмазная пирамида с квадратным основанием и углом при вершине  $136^\circ$ , параметр «вязкости» вычисляется по формуле

$$S = 2\sqrt{\frac{F_{кр}^3}{HV}}. \tag{2}$$

Так как трещины наблюдались у всех отпечатков, значения «вязкости» были рассчитаны для всех использованных нагрузок.

В случае образцов, для которых удалось получить значения микротвердости при разных нагрузках, микротвердость или не изменяется в пределах погрешности с изменением «вязкости» (Z-срез, отжиг 1000 ч), или увеличивается с повышением «вязкости» (Z-срез исходный и отожженный 6 ч; X-срез, отжиг 1000 ч).

Отжиг в вакууме приводит к повышению параметра «вязкости» для всех исследованных образцов независимо от среза.

Полученные значения микротвердости HV были переведены в твердость по шкале Мооса НМ, поскольку в известных работах [2, 5, 21–23] микротвердость молибдата кальция представлена именно по шкале Мооса. Для этого была использована следующая формула [27]:

$$НМ = 0,675\sqrt[3]{HV}. \tag{3}$$

Полученные значения микротвердости близки к литературным данным, представленным в работах [22, 23] и отличаются от результатов, представленных в работах [2, 5, 21]. При нагрузке 5 г значение микротвердости максимально для исходного образца синего цвета и минимально для отожженного

в течение 6 ч образца голубого цвета, микротвердость отожженного в течение 1000 ч бесцветного образца имеет промежуточное значение.

Для всех исследованных образцов наблюдается анизотропия микротвердости II рода: микротвердость граней Z выше, чем граней X. Анизотропия микротвердости наиболее выражена в случае неотожженного образца синего цвета, а наименее для отожженного бесцветного образца. Различие микротвердостей разных граней связано с их разным строением, в первую очередь с ретикулярной плотностью (количество узлов на единицу площади) и со значениями сил связи в них [15]. В кристаллах  $\text{CaMoO}_4$  ретикулярная плотность грани Z выше, чем грани X, что хорошо соотносится с результатами измерений микротвердости на этих гранях.

Для оценки степени анизотропии твердости в материалах вводится коэффициент анизотропии КН, который вычисляется по формуле [16]:

$$\text{КН} = \frac{H_{\max}}{H_{\min}}, \quad (4)$$

где  $H_{\max}$ ,  $H_{\min}$  — максимальное и минимальное значение микротвердости соответственно.

В силу хрупкости кристаллов коэффициент анизотропии микротвердости определяли в соответствии с формулой (4) для разных нагрузок:

- 1,064 для исходного образца синего цвета (при нагрузке 3 г);
- 1,061 для отожженного образца голубого цвета (при нагрузке 10 г);

– 1,021 для отожженного бесцветного образца (при нагрузке 25 г).

Измерение микротвердости позволяет оценить степень ионности связей в соответствии с формулой, представленной в работах [28, 29]:

$$\text{НМ} = mI^2 + kI + l, \quad (5)$$

где  $I$  — степень ионности связи;  $m$ ,  $k$ ,  $l$  — константы.

Чем ближе полученное значение  $I$  к 1, тем более ионный характер связи наблюдается у материала. Известно [27], что наименьшей твердостью обладают кристаллы, в которых преобладает ионная связь. Ионность (или ковалентность) связей характеризует степень симметрии электронных связей, локализованных между атомами.

Показано [28, 29], что значения констант  $m = 15,79$ ,  $k = 11,33$  и  $l = 7,63$  подходят для широкого диапазона материалов. С учетом этих величин для оценки степени ионности связей мы использовали окончательную формулу:

$$I = \frac{-11,33 - \sqrt{11,33^2 + 4 \cdot 15,79 \cdot (7,63 - \text{НМ})}}{-2 \cdot 15,79}. \quad (6)$$

Степень ионности связей, рассчитанная по формуле (6) для исследованных кристаллов, выше при измерениях на гранях Z, чем на гранях X. При этом, чем ниже доля ионности связи, тем выше значение микротвердости, что соответствует данным работы [27].

Таблица 4 / Table 4

**Параметры образцов  $\text{CaMoO}_4$  с учетом анизотропии в исходном состоянии и после изотермических отжигов в кислородсодержащей атмосфере**

Parameters of  $\text{CaMoO}_4$  specimens taking into account anisotropy in the initial state and after isothermal anneals in an oxygen containing atmosphere

Срез	Параметр	Нагрузка						
		3 г	5 г	5 г	10 г	5 г	10 г	25 г
		Исходный		Отжиг 6 ч		Отжиг 1000 ч		
Z-срез	HV, кгс/мм <sup>2</sup>	410 ± 20	460 ± 20	340 ± 20	450 ± 20	390 ± 20	380 ± 20	—
	НМ	5,0	5,2	4,7	5,2	4,9	4,9	—
	$I$	0,90	0,89	0,92	0,89	0,91	0,91	—
	$F_{\text{пр}}$ , гс (мН)	10 (98,07)		25 (245,2)		25 (245,2)		
	$S$ , кгс/мм	0,52	1,04	1,21	2,98	1,13	3,26	—
X-срез	HV, кгс/мм <sup>2</sup>	350 ± 20	—	—	380 ± 20	—	360 ± 20	410 ± 20
	НМ	4,7	—	—	4,9	—	4,8	5,0
	$I$	0,92	—	—	0,91	—	0,91	0,90
	$F_{\text{пр}}$ , гс (мН)	5 (49,03)		25 (245,2)		50 (490,3)		
	$S$ , кгс/мм	0,56	—	—	3,26	—	3,34	12,30

Полученные нами результаты измерений микротвердости монокристаллов НВ и НМ, степени ионности связей  $I$ , коэффициента анизотропии твердости КН, балла хрупкости  $Z_p$ , параметра «вязкости» по методу Пальмквиста  $S$  и нагрузки полного разрушения отпечатка  $F_{пр}$  образцов  $\text{CaMoO}_4$  с учетом анизотропии и времени отжига представлены в табл. 4.

### Заключение

Получены первые результаты измерения микротвердости  $\text{CaMoO}_4$  в исходном состоянии и после высокотемпературных отжигов в кислородсодержащей атмосфере. Установлено, что образцы  $\text{CaMoO}_4$  являются чрезвычайно хрупкими, трещины и сколы вокруг отпечатков наблюдаются уже при нагрузках 3 г для всех исследованных образцов. Определены нагрузки полного разрушения отпечатков  $F_{пр}$ , с учетом анизотропии и времени

отжига образцов. Изотермический отжиг в кислороде приводит к увеличению нагрузки, при которой происходит полное разрушение отпечатка: в 2,5 раза для Z-среза и в 10 раз для X-среза.

Хрупкость кристаллов численно охарактеризована баллами хрупкости  $Z_p$  и параметрами «вязкости» по методу Пальмквиста  $S$ . Отожженные образцы менее хрупки, чем неотожженные.

Измеренные величины микротвердости по шкале Мооса НМ составляют в исходном состоянии ~5 для Z-среза и ~4,7 для X-среза. Установлено наличие анизотропии микротвердости II рода, микротвердость граней Z выше, чем граней X для всех образцов. Оценен коэффициент анизотропии КН.

По данным измерений микротвердости оценена степень ионности связей образцов  $\text{CaMoO}_4$  в исходном состоянии и после изотермических отжигов в кислородсодержащей атмосфере.

### Библиографический список

1. Botden Th.P.J., Kröger F.A. Energy transfer in tungstates and molybdates activated with samarium. *Physica*. 1949; 15(8–9): 747—768. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(49\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(49)90080-4)
2. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСиС; 2000. 432 с.
3. Лимаренко Л.Н., Носенко А.Е., Пашковский М.В., Фурторский Д.–Л.Л. Влияние структурных дефектов на физические свойства вольфраматов; под общ. ред. М.В. Пашковского. Львов: Вища школа; 1978. 160 с.
4. Basiev T.T., Sobol A.A., Voronko Yu.K., Zverev P.G. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*. 2000; 15(3): 205—216. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00037-9)
5. Handbook of Mineralogy. URL: <http://www.handbookofmineralogy.org/> (дата обращения: 12.02.2023).
6. Gurmen E., Daniel E., King J.S. Crystal structure refinement of  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ , and  $\text{BaWO}_4$  by neutron diffraction. *Journal of Chemical Physics*. 1971; 55(3): 1093—1097. <https://doi.org/10.1063/1.1676191>
7. Harris S.E., Nieh S.T.K., Feigelson R.S.  $\text{CaMoO}_4$  electronically tunable optical filter. *Applied Physics Letters*. 1970; 17(5): 223—225. <https://doi.org/10.1063/1.1653374>
8. Парыгин В.Н., Вершубский А.В., Холостов К.А. Управление характеристиками коллинеарного акустооптического фильтра на молибдате кальция. *Журнал технической физики*. 1999; 69(12): 76—81.
9. Басиев Т.Т., Осико В.В. Новые материалы для ВКР-лазеров. *Успехи химии*. 2006; 75(10): 940—954.
10. Ханбеков Н.Д. АМоRE: Коллаборация для поиска безнейтринного двойного бета-распада изотопа  $^{100}\text{Mo}$  с помощью  $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$  в качестве криогенного сцинтилляционного детектора. *Ядерная физика*. 2013; 76(9): 1146—1149. <https://doi.org/10.7868/S00444002713090109>
11. Korzhik M.V., Kornoukhov V.N., Missevitch O.V., Fedorov A.A., Annenkov A.N., Buzanov O.A., Borisevich A.E., Dormenev V.I., Kholmetskii A.L., Kim S.K., Kim Y., Kim H., Bratyakina A.V. Large volume  $\text{CaMoO}_4$  scintillation crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008; 55(3): 1473—1475. <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.920428>
12. Annenkov A.N., Buzanov O.A., Danevich F.A., Georgadze A.Sh., Kim S.K., Kim H.J., Kim Y.D., Kobychiev V.V., Kornoukhov V.N., Korzhik M., Lee J.I., Missevitch O., Mokina V.M., Nagorny S.S., Nikolaiko A.S., Poda D.V., Podvianuk R.B., Sedlak D.J., Shkulkova O.G., So J.H., Solsky I.M., Tretyak V.I., Yurchenko S.S. Development of  $\text{CaMoO}_4$  crystal scintillators for a double beta decay experiment with  $^{100}\text{Mo}$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2008; 584(2–3): 334—345. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.10.038>
13. Pan S., Zhang J., Pan J., Ren G., Lee J., Kim H. Thermal expansion, luminescence, and scintillation properties of  $\text{CaMoO}_4$  crystals grown by the vertical Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*. 2018; 498: 56—61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.05.033>
14. Jiang L., Wang Zh., Chen H., Chen Y., Chen P., Xu Z. Thermal annealing effects on the luminescence and scintillation properties of  $\text{CaMoO}_4$  single crystal grown by Bridgman method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 734: 179—187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.005>
15. Flournoy P.A., Brixner L.H. Laser Characteristics of niobium compensated  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$ . *Journal of The Electrochemical Society*. 1965; 112(8): 779—781. <https://doi.org/10.1149/1.2423694>
16. Боярская Ю.С. Деформирования кристаллов при испытаниях на микротвердость. Кишинев: Штиинца; 1972. 235 с.
17. Лебедева С.И. Определение микротвердости минералов. М.: Изд-во Академии наук СССР; 1963. 123 с.
18. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа; 1984. 375 с.
19. ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577–1:2002). Государственная система обеспечения единства измерений. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1 Метод испытаний. Введ.: 01.05.2013.

20. Мооса шкала. Многоножки. Мятлик. Большая советская энциклопедия. В 50 т. М.: Советская энциклопедия; 1949—1958. Т. 28. С. 268.

21. Диденко И.С., Козлова Н.С., Кугаенко О.М., Петраков В.С. Физика реального кристалла. М.: Издательский Дом НИТУ «МИСиС»; 2013. 76 с.

22. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолгиздат; 1950. 956 с

23. Batra N. M., Arora S. K., Mathews T. Study of crack patterns during indentation on  $\text{CaMoO}_4$  single crystals. *Journal of Materials Science*. 1988; 7(3): 254—256. <https://doi.org/10.1007/BF01730188>

24. Weber M.J. Handbook of optical materials. Boca Raton: CRC Press; 2003. 536 p.

25. ГОСТ 2999–75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ.: 01.07.1976.

26. ГОСТ 9450–76 (СТ СЭВ 1195–78). Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ.: 01.01.1977.

27. ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007. Металлы и сплавы. Измерение твердости по Виккерсу. Часть 1. Метод измерения. Введ.: 01.08.2008.

28. Глазов В.М., Вигдорович В.Н. Микротвердость металлов. М.: Metallurgizdat; 1962. 224 с.

29. Pillay K.S. Relationship between hardness and ionicity in a crystal. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 1982; 20: 46—48.

30. Raghuram D.V., Raghavendra Rao A., Prasad P.M., Madhu G., Manikumari V.A. Correlation between hardness and bond ionicity in crystals. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. 2019; 7(3): 2680—2683. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2019.3488>

## References

1. Botden Th.P.J., Kröger F.A. Energy transfer in tungstates and molybdates activated with samarium. *Physica*. 1949; 15(8–9): 747—768. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(49\)90080-4](https://doi.org/10.1016/0031-8914(49)90080-4)

2. Blistanov A.A. Crystals of quantum and nonlinear optics. Moscow: MISiS; 2000. 432 p. (In Russ.)

3. Limarenko L.N., Nosenko A.E., Pashkovskii M.V., Futorskii D.–L.L. Effect of structural defects on the physical properties of tungstates. M.V. Pashkovskii (ed.). Lviv: Vishcha shkola; 1978. 160 p. (In Russ.)

4. Basiev T.T., Sobol A.A., Voronko Yu.K., Zverev P.G. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. *Optical Materials*. 2000; 15(3): 205—216. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00037-9)

5. Handbook of Mineralogy. URL: <http://www.handbookofmineralogy.org/> (accessed on 12.02.2023).

6. Gurmen E., Daniel E., King J.S. Crystal structure refinement of  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$ , and  $\text{BaWO}_4$  by neutron diffraction. *Journal of Chemical Physics*. 1971; 55(3): 1093—1097. <https://doi.org/10.1063/1.1676191>

7. Harris S.E., Nieh S.T.K., Feigelson R.S.  $\text{CaMoO}_4$  electronically tunable optical filter. *Applied Physics Letters*. 1970; 17(5): 223—225. <https://doi.org/10.1063/1.1653374>

8. Parygin V.N., Vershubskii A.V., Kholostov K.A. Control of the characteristics of a calcium molybdate collinear acousto-optic filter. *Technical Physics*. 1999; 44(12): 1467—1471.

9. T. Basiev T.T., Osiko V.V. New materials for SRS lasers. *Russian Chemical Reviews*. 2006; 75(10): 847—862.

10. Khanbekov N.D. AMoRE: Collaboration for searches for the neutrinoless double-beta decay of the isotope of  $^{100}\text{Mo}$  with the AID of  $^{40}\text{Ca}^{100}\text{MoO}_4$  as a cryogenic scintillation detector. *Physics of Atomic Nuclei*. 2013; 76(9): 1086—1089. <https://doi.org/10.7868/S0044002713090109>

11. Korzhik M.V., Kornoukhov V.N., Missevitch O.V., Fedorov A.A., Annenkov A.N., Buzanov O.A., Borisevich A.E., Dormenov V.I., Kholmetskii A.L., Kim S.K., Kim Y., Kim H., Bratyakina A.V. Large volume  $\text{CaMoO}_4$  scintillation crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2008; 55(3): 1473—1475. <https://doi.org/10.1109/TNS.2008.920428>

12. Annenkov A.N., Buzanov O.A., Danevich F.A., Georgadze A.Sh., Kim S.K., Kim H.J., Kim Y.D., Kobychiev V.V., Kornoukhov V.N., Korzhik M., Lee J.I., Missevitch O., Mokina V.M., Nagorny S.S., Nikolaiko A.S., Poda D.V.,

Podviyanuk R.B., Sedlak D.J., Shkulkova O.G., So J.H., Solsky I.M., Tretyak V.I., Yurchenko S.S. Development of  $\text{CaMoO}_4$  crystal scintillators for a double beta decay experiment with  $^{100}\text{Mo}$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2008; 584(2–3): 334345. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.10.038>

13. Pan S., Zhang J., Pan J., Ren G., Lee J., Kim H. Thermal expansion, luminescence, and scintillation properties of  $\text{CaMoO}_4$  crystals grown by the vertical Bridgman method. *Journal of Crystal Growth*. 2018; 734: 179—187. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.05.033>

14. Jiang L., Wang Zh., Chen H., Chen Y., Chen P., Xu Z. Thermal annealing effects on the luminescence and scintillation properties of  $\text{CaMoO}_4$  single crystal grown by Bridgman method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018; 734: 179—187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.005>

15. Flournoy P.A., Brixner L.H. Laser characteristics of niobium compensated  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{SrMoO}_4$ . *Journal of the Electrochemical Society*. 1965; 112(8): 779—781. <https://doi.org/10.1149/1.2423694>

16. Boyarskaya Yu.S. Deformation of crystals during microhardness tests. Kishinev: Shtiintsa; 1972. 235 p. (In Russ.)

17. Lebedeva S.I. Determination of the microhardness of minerals. Moscow: Izd-vo Akademii nauk SSSR; 1963. 123 p. (In Russ.)

18. Shaskol'skaya M.P. Crystallography. Moscow: Vysshaya shkola; 1984. 375 p. (In Russ.)

19. GOST P 8.748–2011 (ICO 14577–1:2002). State system for ensuring the uniformity of measurements. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1. Test method. 01.05.2013. (In Russ.)

20. Mohs scale. Centipedes. Bluegrass. Great Soviet Encyclopedia. In 50 vol. Moscow: Sovetskaya entsiklopediya; 1949—1958. Vol. 28. P. 268. (In Russ.)

21. Didenko I.S., Kozlova N.S., Kugaenka O.M., Petrakov V.S. Physics of a real crystal. Moscow: Izdatel'skii Dom NITU “MISI”S”; 2013. 75 p. (In Russ.)

22. Betekhtin A.G. Mineralogy. Moscow: Gosgeolizdat; 1950. 956 p. (In Russ.)

23. Batra N. M., Arora S. K., Mathews T. Study of crack patterns during indentation on  $\text{CaMoO}_4$  single crystals. *Journal of Materials Science*. 1988; 7(3): 254—256. <https://doi.org/10.1007/BF01730188>

24. Weber M.J. Handbook of optical materials. Boca Raton: CRC Press; 2003. 536 p.
25. GOST 2999–75. Metals and alloys. Vickers hardness test by diamond pyramid. 01.07.1976. (In Russ.)
26. GOST 9450–76 (СТ СМЕА 1195–78). Measurements microhardness by diamond instruments indentation. 01.01.1977. (In Russ.)
27. GOST Р ИСО 6507–1–2007. Metals and alloys. Vickers hardness test. Part 1. Test method. 01.08.2008. (In Russ.)
28. Glazov V.M., Vigdorovich V.N. Microhardness of metals. Moscow: Metallurgizdat; 1962. 224 p. (In Russ.)
29. Pillay K.S. Relationship between hardness and ionicity in a crystal. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 1982; 20: 46–48.
30. Raghuram D.V., Raghavendra Rao A., Prasad P.M., Madhu G., Manikumari V.A. *Correlation between hardness and bond ionicity in crystals*. *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*. 2019; 7(3): 2680–2683. <https://doi.org/10.22214/ijraset.2019.3488>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Забелина Евгения Викторовна** — канд. физ.–мат. наук, научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5844-5673>; e-mail: zabelina.ev@misis.ru

**Козлова Нина Семеновна** — канд. физ.–мат. наук, ведущий эксперт; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4057-9718>; e-mail: kozlova\_nina@mail.ru

**Бузанов Олег Алексеевич** — канд. техн. наук, главн. науч. сотрудник; АО «Фомос-Материалы», Буженинова, д. 16, стр. 1, Москва, 107023, Российская Федерация; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7532-5710>; e-mail: buzanov@newpiezo.com

**Крупнова Елена Дмитриевна** — магистрант; Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; e-mail: lenakrupnova12@yandex.ru

**Evgenia V. Zabelina** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5844-5673>; e-mail: zabelina.ev@misis.ru

**Nina S. Kozlova** — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Expert; National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4057-9718>; e-mail: kozlova\_nina@mail.ru

**Oleg A. Buzanov** — Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher; JSC Fomos-Materials, 16–1 Buzheninova Str., Moscow 107023, Russian Federation; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7532-5710>; e-mail: buzanov@newpiezo.com

**Elena D. Krupnova** — Master’s Student; National University of Science and Technology “MISIS”, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; e-mail: lenakrupnova12@yandex.ru

*Поступила в редакцию 10.03.2023; поступила после доработки 27.03.2023; принята к публикации 03.04.2023*  
*Received 10 March 2023; Revised 27 March 2023; Accepted 03 April 2023*