

04.09.19

Атомистическое моделирование натрий-гадолиниевого молибдата стехиометрического ($\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$) и катион-дефицитного ($\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$) составов

© В.Б. Дудникова¹, Е.В. Жариков²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2016 г.)

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование кристаллов натрий-гадолиниевых молибдатов как стехиометрического ($\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$), так и катион-дефицитного ($\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$) составов, в последнем из которых 1/7 соответствующих катионных позиций остается незанятой. Для катион-дефицитных кристаллов было рассмотрено два вида позиционного распределения катионов: статистическое распределение натрия, гадолиния и незанятых катионных позиций в структуре $I4_1/a$, а также частичное их упорядочение в рамках пространственной группы $I\bar{4}$.

В результате моделирования получены структурные характеристики натрий-гадолиниевых молибдатов, которые неплохо воспроизводят известные экспериментальные данные. Кроме того, предсказан ряд важных упругих и термодинамических свойств этих соединений. Сравниваются результаты, полученные в приближении частичной заселенности позиций и при конструировании сверхъядчейки $7 \times 2 \times 2$. Детально проанализирована локальная структура натрий-гадолиниевых молибдатов. Обсуждается вопрос влияния отклонения от стехиометрии и катионного упорядочения на свойства этих кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-05-06742.

DOI: 10.21883/FTT.2017.05.44370.359

1. Введение

Натрий-гадолиниевый молибдат стехиометрического состава $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ (NGM) является представителем обширного семейства соединений с общей формулой $M_{1/2}\text{Re}_{1/2}\text{TO}_4$ (где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{Re} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu} \dots$; $T = \text{Mo}, \text{W}$). NGM кристаллизуется в структуре шеелита CaWO_4 (тетрагональная сингония, пространственная группа $I4_1/a$) при статистическом распределении ионов натрия и гадолиния по кальциевым позициям [1–4]. NGM, как и ряд других двойных молибдатов и вольфраматов, характеризуется разупорядоченной структурой, что приводит к уширению спектральных полос поглощения и люминесценции активаторных ионов, в связи с чем эти материалы представляют значительный интерес для создания на их основе твердотельных лазеров, генерирующих перестраиваемое излучение и ультракороткие импульсы фемтосекундной длительности [5,6]. Кроме того, они находят применение в качестве люминофоров для создания светодиодов белого цвета [7,8].

В последнее время в ряде работ [9–14] изучался натрий-гадолиниевый молибдат нестехиометрического состава $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ (NG_2M), который обладает катион-дефицитной структурой и содержит согласно номинальному составу 1/7 незанятых катионных позиций.

Кристаллы NG_2M , как и NGM, обычно выращиваются из расплава методом Чохральского.

На сегодня единая точка зрения о структуре кристаллов NG_2M отсутствует. Согласно большинству работ [9,10,14], они имеют дефектную шеелитоподобную 3D-структуру с пространственной группой $I4_1/a$ при статистическом распределении натрия, гадолиния и незанятых катионных позиций. Сокращенно их будем обозначать NG_2M (a). Авторы работы [11] сообщили, что ими были обнаружены слабые сателлитные рефлексы при расшифровке изображений электронной дифракции кристалла NG_2M . Учет этих рефлексов привел авторов [11] к заключению о том, что в случае $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ происходит структурная трансформация пространственной группы $I4_1/a$ в пространственную группу $I\bar{4}$, сопровождающаяся частичным упорядочением ионов натрия, гадолиния и незанятых катионных позиций; сокращенно эти кристаллы будем обозначать NG_2M (b). Основываясь на данных электронной дифракции и результатах просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, авторы [11] пришли к выводу, что исследованный ими кристалл NG_2M представляет собой (3 + 2)-D несоразмерно модулированную шеелитоподобную структуру.

В более поздней работе [14] на основе проведенного анализа высказано предположение, что позиционное упорядочение и появление в связи с этим в кристаллах

$\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ модулированной структуры может быть связано с влиянием условий роста и последующего отжига монокристаллов. Кристаллы NG_2M , исследованные в работе [14], как и в работе [11], были выращены методом Чохральского.

Настоящая работа посвящена моделированию методом межатомных потенциалов кристаллов натрий-гадолиниевых молибдатов стехиометрического состава (NGM), а также катион-дефицитного состава с различным позиционным распределением катионов, NG_2M (a) и NG_2M (b). В задачи работы входило определение их структурных, упругих, термодинамических свойств, а также локальной структуры и выяснение возможного влияния на эти характеристики частичного упорядочения и отклонения от стехиометрического состава.

2. Методика моделирования

Моделирование было проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [15], в основе которой лежит процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных межатомных потенциалов, которые описывают взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j является алгебраической суммой нескольких составляющих

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6.$$

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний учитывает ван-дер-ваальсово взаимодействие, R_{ij} — межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 15 Å для связи кислород–кислород и 10 Å в остальных случаях. Поляризуемость кислородного иона учитывалась с помощью „оболочечной модели“ [16]. В этом подходе ионы описываются как точечные положительно заряженные ядра, содержащие всю массу и окруженные отрицательно заряженной оболочкой, с помощью которой моделируется валентное электронное облако. Остов и оболочка связаны гармонической упругой константой χ_i

$$U_i^s = (1/2)\chi_i l_i^2,$$

где l_i — расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

Параметры потенциалов межатомных взаимодействий, использованные в работе, представлены в табл. 1. Большинство значений взято из работы [17] и было получено оптимизацией структурных и упругих свойств целого ряда соединений. Эти параметры показали свою

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомных взаимодействий, использованные в работе; O_c — остов, O_s — валентная оболочка иона кислорода

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, e
	A , eV	ρ , Å	c , eV		
Na– O_s	41894.857	0.193493	0.0	Na	0.85
Gd– O_s	3558.66	0.2861	0.0	Ca	1.7
Mo– O_s	945.947	0.366617	0.0	Gd	2.55
Ca– O_s	4181.7977	0.264109	0.0	Mo	5.1
O_s – O_s	598.8379	0.314838	26.8965	O_c	0.746527
O_s – O_c	$\chi = 56.5628 \text{ eV/\AA}^2$			O_s	–2.446527

трансферабельность при моделировании двойного молибдата $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ [17]. Эмпирические коэффициенты для гадолиния были получены нами в процессе оптимизации структурных и упругих данных близких по составу кристаллов $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ [18].

Для моделирования натрий-гадолиниевых молибдатов за стартовую модель была принята структура шеелита $I4_1/a$ с параметрами решетки и координатами атомов, соответствующими CaMoO_4 с использованием данных работы [19]. При моделировании были применены два подхода. Первый — приближенный подход для описания разупорядочения, метод частичной заселенности, в котором для разных ионов, занимающих одни и те же позиции, вводится коэффициент заселенности позиции, а взаимодействия масштабируются с учетом соответствующих заселенностей. Для NGM заселенности позиции натрием и гадолинием составляют 0.5, для NG_2M (a) — 0.22857142 и 0.5714284 соответственно. Для NG_2M (b) координаты атомов в пространственной группе $I4_1/a$ трансформированы в пространственную группу $I4$ и использованы данные по заселенности позиций из работы [11]. Заселенность позиции $M1$ составляет 0.6305 Gd1 + 0.1085 Na1, а $M2$ — 0.5124 Gd2 + 0.4629 Na2.

Во втором подходе конструировались сверхъядейки, имеющие нужный состав. Предварительно исследовались сверхъядейки разного размера: $3 \times 3 \times 2$, $7 \times 2 \times 2$ и $7 \times 3 \times 2$. Для распределения ионов Na и Gd по кальциевым позициям сверхъядейки была использована программа Binar [20]. Для NGM было рассмотрено их статистическое распределение. При моделировании катион-дефицитной структуры $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ в пределах сверхъядейки моделировалось как статистическое, так и частично упорядоченное распределение Na, Gd и незанятых позиций. Энергия межатомного взаимодействия в сверхъядейках минимизировалась в изотропном приближении с использованием программы GULP.

Полученные в результате расчетов значения координат атомов в сверхъядейках $7 \times 2 \times 2$ были использованы для анализа локальной структуры кристаллов, построения гистограмм частотного распределения межатомных расстояний, выявления их наиболее вероятных значений

Таблица 2. Влияние размера сверхъячейки на результаты моделирования

Свойство	NGM			NG ₂ M (<i>a</i>)	
	Размер сверхъячейки				
	3 × 3 × 2	7 × 2 × 2	7 × 3 × 2	3 × 3 × 2	7 × 2 × 2
	Число атомов и оболочек				
	720	1120	1680	720	1120
<i>a</i> , Å	5.238	5.243	5.241	5.250	5.257
<i>c</i> , Å	11.461	11.472	11.468	11.487	11.503
<i>V</i> , Å ³	314.47	315.38	315.06	316.63	317.94
ρ , g/cm ³	5.28	5.27	5.27	5.37	5.35
<i>K</i> , GPa	65.24	59.55	62.46	58.25	57.55
<i>E</i> _{str} , eV	-196.71	-196.63	-196.67	-197.53	-197.63
<i>C</i> _v (300 K), J/(mol · K)	113.65	113.68	113.66	113.82	113.82
<i>S</i> _{vib} (300 K), J/(mol · K)	125.62	126.19	125.93	127.35	127.67

и оценки средних величин. Для этой цели использовалась программа Gistogramma [20]. Гистограммы частотного распределения межатомных расстояний строились с шириной интервала разбиения, равного 0.02 Å.

3. Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние размера сверхъячейки на результаты расчетов. В табл. 2 показаны данные, полученные для сверхъячеек размера 3 × 3 × 2, 7 × 2 × 2 и 7 × 3 × 2 для NGM и 3 × 3 × 2, 7 × 2 × 2 для NG₂M (*a*). Видно, что при увеличении размера сверхъячейки, сопровождающемся возрастанием количества атомов и оболочек с 720 до 1680, изменение структурных характеристик и свойств кристаллов NGM и NG₂M (*a*) сравнительно невелико. При этом важно, что характер различия величин для NGM и NG₂M (*a*) при изменении размера сверхъячейки сохраняется. В качестве оптимальной для распределения Na и Gd по позициям структуры и продолжительности расчета была выбрана сверхъячейка, состоящая из 7 × 2 × 2 элементарных ячеек (кратно двум и семи).

Результаты расчетов параметров элементарной ячейки *a*, *c* (Å), ее объема *V* (Å³) и плотности кристаллов ρ (g/cm³), а также их сравнение с экспериментальными данными для NGM, NG₂M (*a*) и NG₂M (*b*) представлены в табл. 3. Данные, полученные в приближении частичной заселенности, отмечены индексом „р“ (partial occupancy). Обращает на себя внимание хорошее соответствие для каждого из составов результатов расчета, полученных с использованием разных подходов. Различия структурных параметров, объема и плотности в приближении частичной заселенности и при конструировании сверхъячеек составляют доли процента для всех трех систем NGM, NG₂M (*a*) и NG₂M (*b*).

Экспериментальные результаты для кристаллов NGM из разных работ характеризуются некоторым разбросом значений. Среди экспериментальных данных в табл. 3 представлены результаты исследования образцов NGM, не содержащих специально введенных примесей [21,14,22]. Много структурных исследований монокристаллов NGM выполнено на образцах, содержащих определенное количество примесных редкоземельных ионов, таких как неодим, иттербий, гольмий, тулий, выполняющих роль активных центров при работе лазера. Среди этих данных выбраны значения для кристаллов с наименьшим содержанием активатора [23], поскольку присутствие примесных ионов изменяет параметры элементарной ячейки кристалла. Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки чувствительны также к условиям синтеза, в частности к окислительно-восстановительному потенциалу ростовой атмосферы, что видно из данных работы [24], приведенных в табл. 3. В целом, учитывая сказанное выше, можно говорить о хорошем согласии расчетных и экспериментальных значений для стехиометрических кристаллов NGM. Отклонения расчетных величин параметров элементарной ячейки от экспериментальных значений составляют доли процента, максимальные отклонения объема ячейки и плотности кристаллов не превышают 1.4 и 1.3% соответственно.

Для катион-дефицитных кристаллов Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO₄ (NG₂M) в колонке 1 табл. 3 приводятся результаты моделирования методом частичной заселенности, а также конструирования сверхъячейки с неупорядоченным (статистическим) распределением натрия, гадолиния и незанятых катионных позиций, NG₂M (*a*).

Приводимые в табл. 3 экспериментальные данные, полученные для керамических образцов без дополнительных примесей [9], представлены в колонке 2, а данные для монокристалльных образцов, номинально чистых [14] и содержащих 1.96 at% примеси неодима [10],

Таблица 3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных характеристик натрий-гадолиниевых молибdates

Свойство	$\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$, NGM						
	Расчет	Эксперимент					
		PDF 25-0828 [21]	Cz [14]	Flux [22]	Cz 0.1%Tm азот + 1%O ₂ [23]	Cz 5%Yb, аргон [24]	Cz 5%Yb, Воздух [24]
a , Å	5.227 ^{po} 5.243	5.244	5.2209–5.2334	5.227	5.234	5.244	5.252
c , Å	11.481 ^{po} 11.472	11.487	11.4119–11.4328	11.429	11.434	11.453	11.478
V , Å ³	313.74 ^{po} 315.38	315.89	311.06–313.13	312.26 ^a	313.24	314.95 ^a	316.60 ^a
ρ , g/cm ³	5.29 ^{po} 5.27	5.258	5.339–5.303	5.32 ^a	5.30 ^a	5.27 ^a	5.25 ^a
$\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$, NG ₂ M							
NG ₂ M (a)				NG ₂ M (b)			
Расчет	Эксперимент			Расчет	Эксперимент		
	Ceramics [9]	Cz [14]	Cz 1.96% Nd [10]			Cz [11]	
1	2	3	4	5	6	7	
a , Å	5.240 ^{po} 5.275	5.228	5.2269	5.2365	5.240 ^{po} 5.254	5.227*	5.2127
c , Å	11.518 ^{po} 11.503	11.479	11.4288	11.4573	11.518 ^{po} 11.495	11.436*	11.4523
V , Å ³	316.28 ^{po} 317.94	313.735	312.24	314.17 ^a	316.28 ^{po} 317.30	312.42*	311.18
ρ , g/cm ³	5.38 ^{po} 5.35	5.29 ^a	5.452	5.29 ^a	5.38 ^{po} 5.37	5.45*	5.4705

Примечание. Cz — кристалл выращен методом Чохральского. Flux — кристалл выращен из раствора в расплаве. Ceramics — образец получен твердофазным синтезом. Индексом „po“ отмечены значения, полученные методом частичной заселенности. Звездочкой отмечены величины, полученные в сверхъядейке, после дополнительной корректировки параметров взаимодействия гадолиний-кислород ($A = 3558$ eV и $\rho = 0.2835$ Å).^aЗначения рассчитаны нами из экспериментальных данных по параметрам ячейки.

в колонках 3 и 4 соответственно. Расчетные параметры элементарной ячейки для NG₂M (a) соответствуют экспериментальным в пределах долей процента. Максимальные различия объема элементарной ячейки и плотности кристаллов лежат в пределах 1.8%.

Для кристаллов $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ при моделировании мы также рассмотрели вариант частично упорядоченного распределения, основываясь на экспериментальных данных работы [11], NG₂M (b). Как уже упоминалось выше, по данным [11], NG₂M (b) кристаллизуется в структуре I4, где каждая атомная позиция (по сравнению с пространственной группой I4_{1/a}) расщепляется на две. Вследствие этого, Na и Gd распределяются уже по двум видам структурных позиций M1 и M2. Согласно данным [11], распределение по позициям частично упорядочено. Так, позиции M2 оказываются почти полностью занятыми примерно одинаковым количеством натрия и гадолиния, которые распределяются статистически. Все незанятые позиции находятся в M1 наряду с

остальными ионами натрия и гадолиния. Их распределение в пределах позиций M1 также статистическое.

Результаты расчетов с учетом вышеизложенного характера изменения структуры и распределения атомов по позициям даны в колонке 5. Данные работы [11] для частично упорядоченной несоразмерно модулированной структуры представлены в колонке 7. Сравнение результатов расчета NG₂M (b) с экспериментальными данными показывает, что расчетные величины параметров элементарной ячейки соответствуют экспериментальным в пределах долей процента, отклонение объема ячейки составляет 1.9%, плотности — 1.8%.

В колонке 6 на примере моделирования частично упорядоченной I4 структуры с помощью конструирования сверхъядейки показано, что дополнительная оптимизация параметров потенциалов взаимодействия Gd–O_s позволяет улучшить результаты моделирования (величины отмечены звездочкой). При этом параметры потенциалов гадолиний-кислород немного изменены

от значений, представленных в табл. 1, до величин $A = 3558 \text{ eV}$ и $\rho = 0.2835 \text{ \AA}$. В этом случае отклонение всех расчетных величин от экспериментальных уменьшается и не превышает процента. Однако в целом такая корректировка параметров потенциалов взаимодействия вряд ли целесообразна, учитывая различия экспериментальных результатов между собой как для системы $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$, так и для $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$.

Существует ряд дополнительных причин, из-за которых может наблюдаться различие расчетных и экспериментальных величин. Структурные характеристики чувствительны к условиям роста и послеростовой термообработки [24]. Более того, как уже упоминалось, существуют принципиальные различия в описании экспериментальных данных структуры NG_2M , — они рассматриваются или в рамках пространственной группы $I4_1/a$ при статистическом распределении катионов [14], или в рамках пространственной группы $I\bar{4}$ при частичном упорядочении, приводящем к формированию несоразмерно модулированной структуры [11]. Мы полагаем, что возможное влияние на кристаллизацию той или иной структуры может оказывать наличие фазового перехода в $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ при температуре $\sim 850 \text{ K}$, о котором сообщается в [11]. Структурные различия могут возникать из-за разной скорости прохождения температуры фазового перехода при различающихся условиях роста и послеростовой термообработки, как, например, это имеет место в хорошо изученных кристаллах молибдата гадолиния. Так, при разных режимах роста $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ могут быть получены либо кристаллы стабильной α -фазы, либо (что чаще) метастабильной, но кинетически весьма устойчивой при комнатной температуре β' -фазы [25], обладающей сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими свойствами.

Важным моментом, который может оказывать существенное влияние на результаты моделирования, является также и то, что не вполне изучен реальный состав кристаллов и его соответствие составу исходной шихты. В результате их различия экспериментальные результаты, характеризующие реальный кристалл, и расчетные, выполненные в предположении полного соответствия состава шихты и кристалла, могут заметно различаться. Более полное их соответствие может быть достигнуто при моделировании с учетом реального состава кристаллов. Поэтому на данном этапе исследований соответствие результатов моделирования экспериментальным результатам можно считать удовлетворительным без дополнительной корректировки полуэмпирических параметров или усложнения модели введением дополнительных потенциалов.

Принимая во внимание вышеуказанные обстоятельства, сравнение расчетных величин для NGM , $\text{NG}_2\text{M}(a)$ и $\text{NG}_2\text{M}(b)$ с целью выяснения влияния различия в составе и частичного упорядочения нами проводилось по результатам, полученным без корректировки параметров потенциалов взаимодействия (не отмеченным звездочкой). Провести такого рода анализ по экспериментальным результатам довольно сложно, так как

различия между NGM , $\text{NG}_2\text{M}(a)$ и $\text{NG}_2\text{M}(b)$ невелики и сопоставимы с разбросом экспериментальных данных для каждого из них.

Помимо параметров элементарной ячейки и плотности кристаллов, сравниваемых с экспериментальными и представленных в табл. 3, в результате моделирования были оценены также другие важные характеристики исследуемых кристаллов. В табл. 4 показаны результаты расчета упругих постоянных c_{ij} (N/m^2), модуля объемной упругости K (GPa), структурной энергии E_{str} (eV), теплоемкости при постоянном объеме C_v ($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) при 300 K и колебательной энтропии S_{vib} ($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) при комнатной температуре.

К сожалению, в литературе нам не удалось найти большинства из этих характеристик для натрий-гадолиниевого молибдата. Однако существуют данные по упругим константам [26] и модулю упругости [27] для родственных кристаллов натрий-иттриевого вольфрамата $\text{Na}_{1/2}\text{Y}_{1/2}\text{WO}_4$ (NYW). Мы привели в табл. 4 соответствующие характеристики NYW для того, чтобы провести оценочное сравнение полученных нами результатов. Единого мнения о структуре кристаллов NYW нет. Согласно [26], они имеют структуру шеелита с пространственной группой $I4_1/a$. В то же время, согласно [28], они принадлежат к пространственной группе $I\bar{4}$, но о наличии модуляции их структуры не сообщается. Из табл. 4 видно, что приближение частичной заселенности позиций дает более высокие оценки упругих констант по сравнению с подходом, включающим конструирование сверхъячейки. Значение модуля объемной упругости выше на 34% для NGM , на 32% для $\text{NG}_2\text{M}(a)$ и на 27% для $\text{NG}_2\text{M}(b)$. Если обратиться к упругим характеристикам NYW , то можно отметить, что они заметно ближе к данным, полученным в рамках модели частичной заселенности натрий-гадолиниевого молибдата. Вместе с тем термодинамические характеристики обеих моделей неплохо согласуются друг с другом. Для всех трех систем различия значений структурной энергии не превосходят 1.7%. Различия колебательной энтропии составляют 1.7% для NGM , 2.5% для $\text{NG}_2\text{M}(a)$ и 2.6% для $\text{NG}_2\text{M}(b)$. Значения теплоемкости согласуются друг с другом в пределах долей процента.

По результатам моделирования, представленным в таблицах 3 и 4, видно, что при переходе от стехиометрического соединения $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ к катион-дефицитному $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$, или в десятичном выражении от $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$ к $\text{Na}_{0.28}\text{Gd}_{0.57}\text{MoO}_4$, параметры элементарной ячейки и ее объем немного возрастают. Это происходит несмотря на то, что количество более крупных ионов натрия ($r_{\text{Na}}^+ = 1.18 \text{ \AA}$, к.ч. = 8) при этом сильно уменьшается, в то время как количество более мелких ионов гадолиния ($r_{\text{Gd}}^{3+} = 1.053 \text{ \AA}$) несколько увеличивается, а 1/7 позиций остается незанятой. Вместе с тем эти различия невелики и составляют лишь доли процента. Плотность катион-дефицитных кристаллов возрастает на 1.5–1.9%. Из этого следует, что увеличение концентрации более тяжелых атомов гадолиния

Таблица 4. Свойства натрий-гадолиниевых молибдатов, рассчитанные в результате моделирования, и экспериментальные данные по упругим свойствам натрий-иттриевого вольфрамата (NYW)

Свойство		Соединение				
		NGM	NG ₂ M (a)	NG ₂ M (b)	NG ₂ M (b)*	NYW
$c_{ij}, 10^{10} \text{ N/m}^2$	c_{11}	147.3 ^{po}	140.5 ^{po}	140.5 ^{po}		143.1
		119.4	120.4	120.6	125.6*	
	c_{12}	55.9 ^{po}	52.3 ^{po}	52.3 ^{po}		68.9
		37.7	37.8	41.0	43.0*	
	c_{13}	50.3 ^{po}	48.9 ^{po}	48.9 ^{po}		44.8
		34.2	35.0	36.3	38.2*	
	c_{16}	2.59 ^{po}	1.9 ^{po}	1.9 ^{po}		-19.6
		-0.03	-0.6	1.1	0.7*	
	c_{33}	114.9 ^{po}	109.3 ^{po}	109.4 ^{po}		116.2
		87.8	81.4	82.9	85.2*	
	c_{44}	37.9 ^{po}	35.8 ^{po}	35.8 ^{po}		29.5
		36.2	33.8	36.0	36.6*	
	c_{66}	50.53 ^{po}	46.7 ^{po}	46.8 ^{po}		34.9
		41.8	41.3	42.9	44.4*	
$K, \text{ GPa}$		79.62 ^{po}	76.13 ^{po}	76.14 ^{po}		77.8
		59.55	57.55	59.70	62.21*	
$E_{\text{str}}, \text{ eV}$		-194.35 ^{po}	-194.22 ^{po}	-194.22 ^{po}		
		-196.63	-197.63	-197.61	-197.82*	
$C_v (300 \text{ K}),$		113.86 ^{po}	114.08 ^{po}	114.08 ^{po}		
$J/(\text{mol} \cdot \text{K})$		113.68	113.82	113.79	113.69*	
$S_{\text{vib}} (300 \text{ K}),$		128.38 ^{po}	130.87 ^{po}	130.84 ^{po}		
$J/(\text{mol} \cdot \text{K})$		126.19	127.67	127.45	126.47*	

Примечание. Упругие константы для NYW взяты из [26]. Модуль объемной упругости для NYW взят из [27]. Обозначения как в табл. 3.

оказывает на изменение плотности большее влияние, чем уменьшение концентрации натрия и увеличение объема ячейки.

Поведение модуля объемной упругости неоднозначно (табл. 4). При моделировании с учетом частичной заселенности позиций он уменьшается (примерно на 4.5%) при переходе от стехиометрического к катион-дефицитному соединению. При моделировании в сверхъячейке для неупорядоченной катион-дефицитной структуры, NG₂M (a), он уменьшается (на 3.4%), по сравнению с NGM, тогда как для частично упорядоченной NG₂M (b) немного увеличивается (на 0.3%). Абсолютная величина структурной энергии практически не меняется, по данным, полученным в рамках метода частичной заселенности, или становится на 0.5% больше для катион-дефицитного соединения по сравнению со стехиометрическим, по оценкам, полученным с помощью построения сверхъячейки. Теплоемкость при постоянном объеме и колебательная энтропия несколько возрастают. Однако эти различия составляют лишь доли процента.

Сравнение между собой результатов моделирования неупорядоченной и частично упорядоченной структур Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO₄ показывает, что их характеристики еще

более близки. По оценкам с использованием сверхъячейки модуль объемной упругости в NG₂M (b) на 3.6% выше, чем в NG₂M (a), однако в приближении частичной заселенности такого различия нет. Отметим, что различия между экспериментальными значениями параметров ячейки, ее объема и плотности кристаллов, отнесенными к неупорядоченной или частично упорядоченной модулированной структуре катион-дефицитных кристаллов (табл. 3), также малы.

На рис. 1 показаны температурные зависимости теплоемкости для кристаллов NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b), полученные при моделировании с построением сверхъячейки и с учетом частичной заселенности позиций. Для сравнения с экспериментальными данными по температурным зависимостям теплоемкости расчетные значения C_v мы перевели в значения при постоянном давлении (C_p), используя соотношение [31]

$$C_p - C_v = 9\alpha^2 KVT,$$

где α — температурный коэффициент линейного расширения, K — модуль объемной упругости, V — объем, T — температура. Для величины α были использованы средние значения из работы [29].

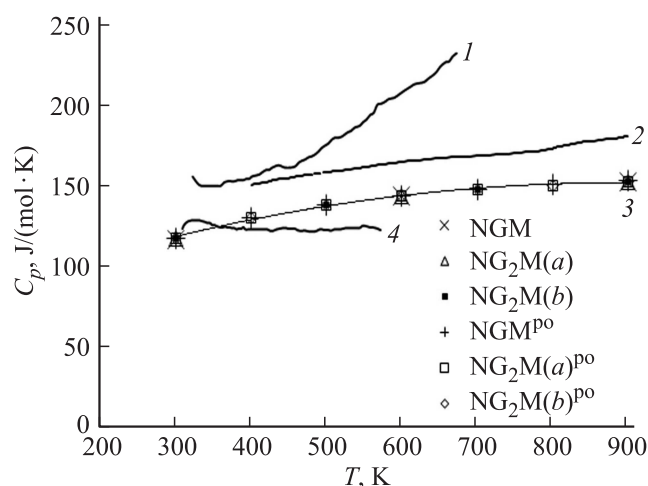


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости по экспериментальным данным: 1 — для NGM:Nd [29], 2 — NG₂M (b) [11], 4 — NGM:Tm, Но [30] и 3 — по результатам моделирования NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b) с построением сверхъядейки или учетом частичной заселенности (с индексом po).

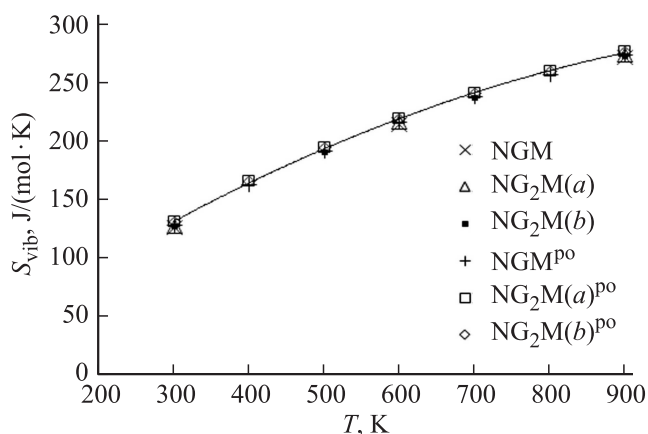


Рис. 2. Температурные зависимости колебательной энтропии для кристаллов NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b) по результатам моделирования с построением сверхъядейки или учетом частичной заселенности (с индексом po).

Оба подхода, расчеты с построением сверхъядейки и с учетом частичной заселенности позиций, дают очень близкие результаты. В обоих случаях температурные зависимости для NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b) практически совпадают. Небольшие различия в теплоемкости этих кристаллов, обсуждаемые выше, в масштабе графиков неразличимы.

Экспериментальные данные по температурным зависимостям теплоемкости значительно отличаются друг от друга. По ним оказывается невозможным оценить, влияет ли на теплоемкость отклонение от стехиометрии и упорядочение. Расчетные значения теплоемкости лежат внутри экспериментальных данных, опубликованных в различных работах (см. рис. 1). Они воспроизводят

экспериментальные с точностью не хуже 10–15% за исключением высокотемпературной части зависимости из работы [29]. При температурах выше 460 К теплоемкость, согласно [29], имеет гораздо более крутой подъем по сравнению с нашими расчетными данными и экспериментальными данными других авторов (см. [30] и [11]).

На рис. 2 показаны температурные зависимости колебательной энтропии для кристаллов NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b), полученные нами в результате моделирования с построением сверхъядейки и в приближении частичной заселенности (po), которые также мало отличаются друг от друга. При использовании обоих подходов температурные зависимости колебательной энтропии для кристаллов NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b) очень близки.

Важным вопросом изучения разупорядоченных систем является получение информации об их локальной структуре. Моделирование в приближении частичной заселенности позиций, как и большинство экспериментальных исследований натрий-гадолиневых молибдатов, не дает сведений об их локальной структуре. При моделировании молибдатов гадолиния с учетом частичной заселенности позиций для связи между гибридным ионом (Na,Gd) и ионом кислорода получены четыре более длинных и четыре более коротких расстояния. Средние значения составляют 2.483 Å в NGM и 2.492 Å в NG₂M (a). Это соответствует экспериментальным оценкам [14] для NGM с точностью 1%, для NG₂M (a) с точностью 1.4%. Расстояния Mo–O по результатам расчета — 1.7469 и 1.7466 Å в NGM и NG₂M (a) соответственно, максимальное отличие от экспериментальных данных [14] составляет 1.7%.

Для NG₂M (b) расстояния молибден–кислород следующие: Mo1–O — 1.747, Mo2–O — 1.746 Å, что в пределах 1.5% соответствует средним экспериментальным значениям [11], однако не отражает дисперсии расстояний, наблюдаемой в [11]. Межатомные расстояния (Na, Gd)–O для обеих позиций в NG₂M (b) попадают в интервал значений, определенных экспериментально, но также не отражают их дисперсии.

Моделирование при конструировании сверхъядейки нужного состава позволяет получить информацию о локальной структуре кристалла. Ниже представлены данные о распределении межатомных расстояний катион–кислород в сверхъядейке 7 × 2 × 2 для натрий-гадолиневых молибдатов.

На рис. 3 приведены частотные диаграммы межатомных расстояний R для связей Mo–O в NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b) (n — число связей с данным межатомным расстоянием). Вертикальными линиями отмечены средние межатомные расстояния (всего 448 связей Mo–O). Пунктирным крестом по оси абсцисс отмечено межатомное расстояние Mo–O для стартового кристалла CaMoO₄. По результатам моделирования для всех трех исследуемых систем расстояния Mo–O в объеме сверхъядейки характеризуются некоторой дисперсией. Вариация сорта центральных атомов в полиэдре MeO₈

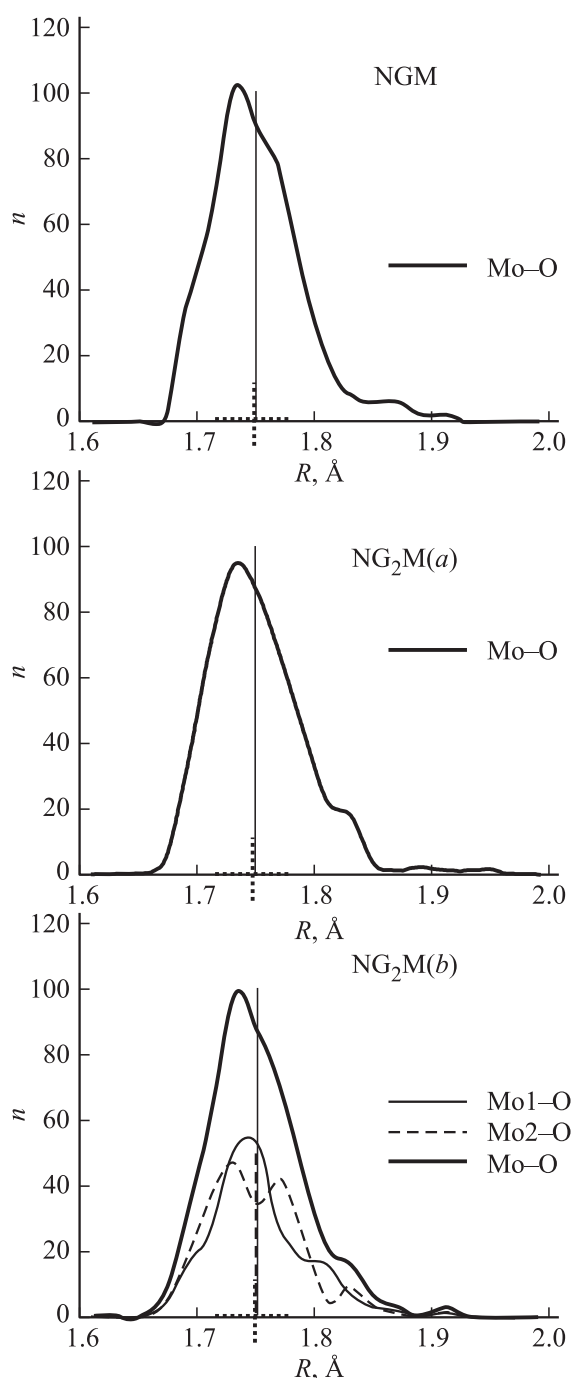


Рис. 3. Частотные диаграммы расстояний Mo–O в сверхъячейках размером $7 \times 2 \times 2$ для кристаллов NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b). Пояснения в тексте.

приводит к дисперсии длин связей Mo–O. В кристалле NG₂M (b) для позиций M1 и M2 характер частотного распределения межатомных расстояний заметно различается (для M2 наблюдается раздвоение главного пика). В целом же для всех трех систем частотное распределение межатомных расстояний Mo–O имеет довольно сходный характер, а их средние значения близки к расстоянию в CaMoO₄ (немного больше).

По результатам моделирования средние значения длин связей Mo–O в NGM и NG₂M (a) воспроизводят экспериментальные данные [14] с точностью 1.2–1.4%. Для NG₂M (b) средние расстояния Mo–O с точностью до 1.2% соответствуют экспериментальным результатам работы [11], но их дисперсия выше по сравнению с экспериментальными данными [11].

Важным достоинством атомистического моделирования при конструировании сверхъячейки нужного состава является то, что оказывается возможным оценить конкретные расстояния Na–O и Gd–O в натрий-гадолиниевом молибдате, а не просто значения межатомных расстояний Me–O для позиции, занимаемой натрием или гадолинием (Na, Gd)–O.

Исследования твердых растворов Ca₂(MoO₄)₂–NaGd(MoO₄)₂ (что в обозначениях, принятых в настоящей работе, соответствует CaMoO₄–Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO₄) показали, что рентгеновские дифрактограммы практически не меняются во всем диапазоне твердых растворов, вплоть до чистого NGM [32]. Вместе с тем в той же работе методом селективной лазерной спектроскопии кристаллов NGM, активированных Eu³⁺, установлено, что симметрия S₄ кальциевой позиции при переходе от повеллита к NGM трансформируется в C_{2v}, что авторы связывают со смещениями атомов в первой координационной сфере.

На рис. 4 приведены рассчитанные нами частотные диаграммы расстояний в кальциевых позициях для связей Gd–O и Na–O в сверхъячейке $7 \times 2 \times 2$ кристаллов NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b). Для катион-дефицитных соединений приведены также частотные диаграммы расстояний между центром незанятой позиции и соседними атомами кислорода []–O. Вертикальными линиями отмечены средние значения расстояний. Пунктирным крестом по оси абсцисс отмечено среднее межатомное расстояние Ca–O, полученное при моделировании кристалла CaMoO₄.

Частотные диаграммы расстояний для кальциевых позиций имеют более сложный вид и характеризуются большей дисперсией по сравнению с частотными диаграммами расстояний Mo–O. Большая дисперсия отражает уменьшение энергетических затрат, связанных со смещением ионов при уменьшении заряда и увеличении длины связи.

При переходе от простого молибдата CaMoO₄ к двойным натрий-гадолиниевым молибдатам проявляются позиционные различия атомов Gd и Na. Так, средние значения длин связей Gd–O становятся меньше, чем для Ca–O (примерно на 2%), что связано с увеличением заряда и уменьшением размера иона гадолиния по сравнению с ионом кальция ($r_{Ca}^{2+} = 1.12 \text{ \AA}$, к.ч. = 8). Для натрия, имеющего меньший заряд и больший размер, средние значения длин связей увеличиваются по сравнению с длиной связи Ca–O (примерно на 4%). В кристаллах NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b) средние значения длин связей Gd–O составляют 2.432, 2.435 и 2.435 Å, а связей Na–O — 2.581, 2.590 и 2.591 Å соответственно.

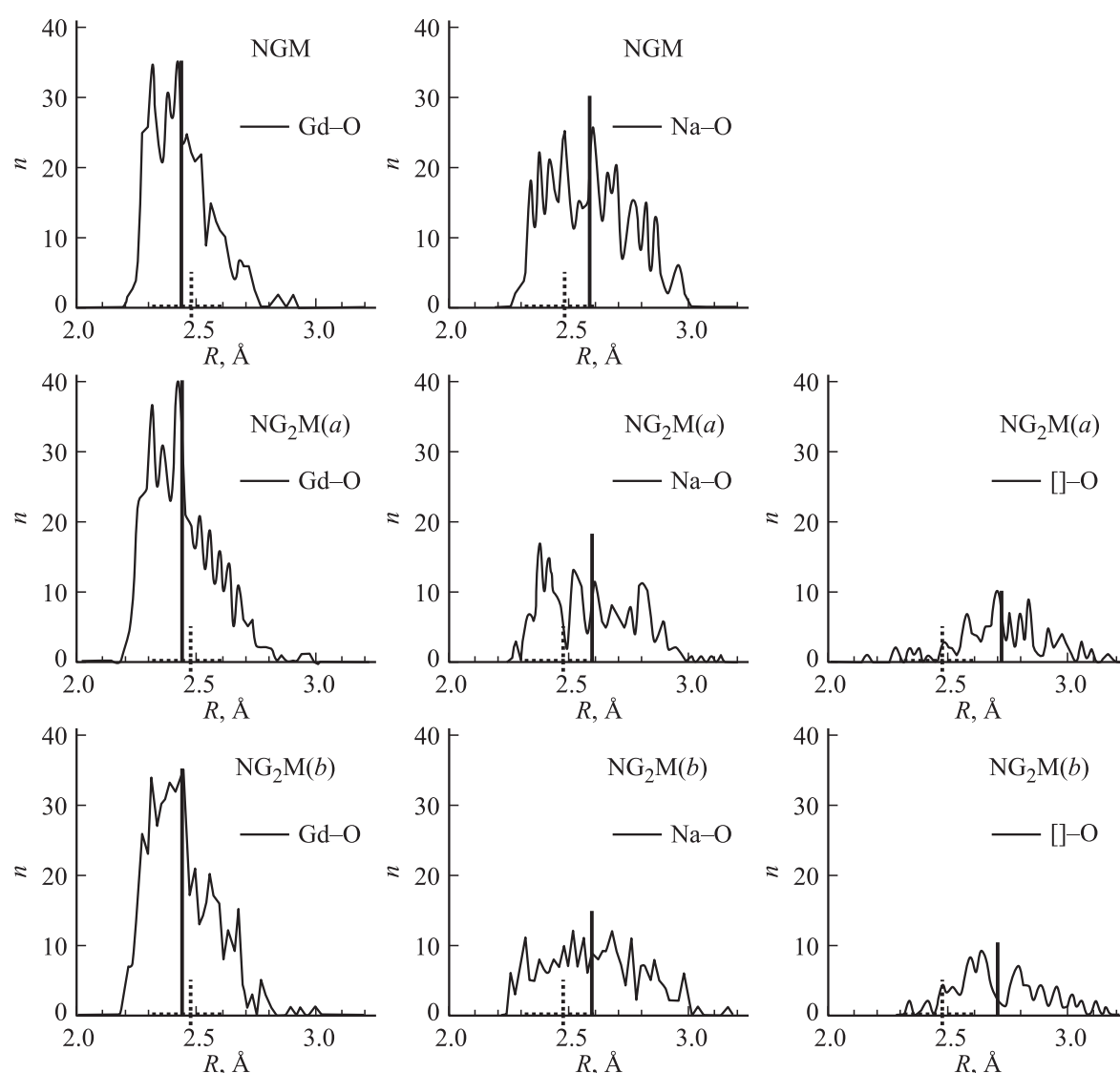


Рис. 4. Частотные диаграммы расстояний Gd–O, Na–O и расстояний между центром незанятой позиции и ближайшим кислородным окружением []–O в кристаллах NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b).

Во всех трех системах расстояния Na–O примерно на 6% больше, чем расстояния Gd–O. В ряду NGM, NG₂M (a) и NG₂M (b) длины связей в большинстве случаев увеличиваются на несколько единиц в третьем знаке, что в масштабе графика незаметно.

Важное отличие между NGM и катион-дефицитными соединениями — появление незанятых позиций. В области незанятых позиций отсутствие положительно заряженного иона приводит к расталкиванию отрицательно заряженных ионов кислорода и сильному увеличению размера катионной позиции. Средние расстояния между центром незанятой позиции и ближайшим атомом кислорода составляют в NG₂M (a) 2.719 и в NG₂M (b) — 2.706 Å. Эти значения примерно на 8% превосходят средние расстояния Ca–O в CaMoO₄, на 4 и 10% больше средних расстояний Na–O и Gd–O в соответствующих молибдатах. Таким образом, отклонение

от стехиометрии при переходе к катион-дефицитному соединению приводит к увеличению разнообразия катионных позиций и соответствующих расстояний в полиэдрах MeO₈.

В кристаллах NG₂M (b) для гадолиния и натрия имеются два сорта позиций: M1 и M2. На рис. 4 даны межатомные расстояния, суммарные для обеих кристаллографических позиций. Отдельно для каждой из позиций частотные диаграммы расстояний приведены на рис. 5. Средние значения длин связей Gd1–O составляют 2.431, Gd2–O — 2.440, Na1–O — 2.584, Na2–O — 2.592 Å, т. е. отличаются уже во втором знаке после запятой. Таким образом, позиции M1 характеризуются меньшими средними межатомными расстояниями Gd–O и Na–O по сравнению позициями M2. Это, по-видимому, связано с присутствием в M1 незанятых позиций с большим средним расстоянием до ближайших кислород-

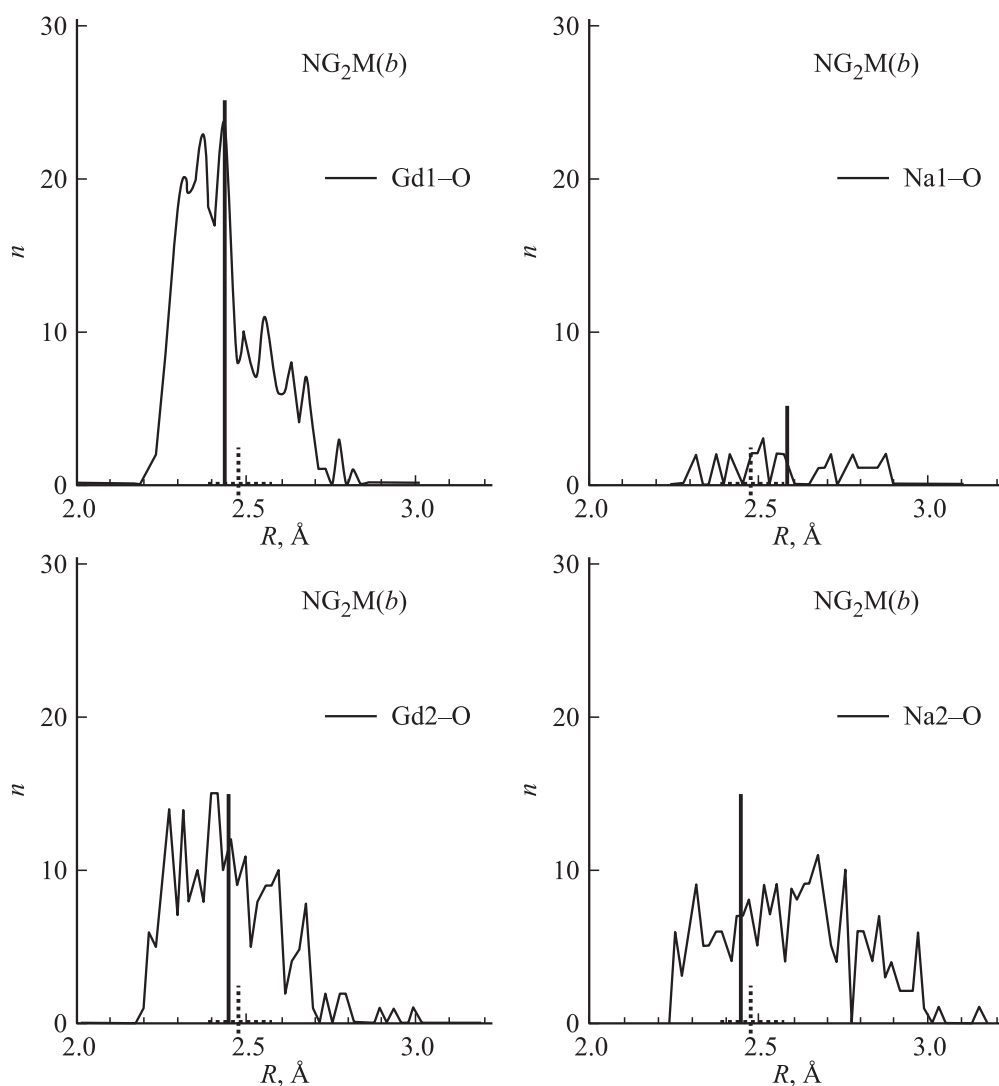


Рис. 5. Частотные диаграммы межатомных расстояний в позициях $M1$ и $M2$ в $NG_2M(b)$.

ных атомов ($[]-O$). Сами расстояния $[]-O$ в структуре $NG_2M(b)$, как было показано выше, также немного уменьшаются по сравнению с кристаллами $NG_2M(a)$. Средние межионные расстояния $Gd-O$ и $Na-O$ в $NG_2M(b)$ в позициях $M1$ чуть меньше, а в $M2$ — чуть больше по сравнению с расстояниями в $NG_2M(a)$.

Дисперсия значений межатомных расстояний для позиции $M2$ больше, чем для позиции $M1$ (рис. 5). Этот результат совпадает с экспериментальными данными работы [11], где отмечалась большая дисперсия межатомных расстояний ($Gd2, Na2$)- O по сравнению с межатомными расстояниями ($Gd1, Na1$)- O , и объяснялось это присутствием вакансий в позиции $M1$. Однако сами величины дисперсии по нашим данным больше, чем сообщалось в работе [11].

Таким образом, катион-дефицитные кристаллы демонстрируют большее разупорядочение катионных позиций, в связи с чем можно было бы ожидать улучшения спектроскопических характеристик этих кристал-

лов и, в частности, дополнительного уширения спектральных полос по сравнению со стехиометрическими кристаллами.

Наглядным параметром, характеризующим разупорядоченность структуры, является ширина полос поглощения и люминесценции активаторных ионов. К сожалению, соответствующие данные для обоих кристаллов, стехиометрического и катион-дефицитного, позволяющие проводить сравнение, очень ограничены. В табл. 5 приведены величины ширин полос (ширина на полувысоте, FWHM) поглощения ($\Delta\lambda_{abs}$) и люминесценции ($\Delta\lambda_{em}$) активаторных ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} в кристаллах $Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO_4$ и $Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO_4$ по имеющимся литературным данным. При рассмотрении табл. 5 первое, что обращает на себя внимание, это значительный разброс экспериментальных данных по результатам разных авторов. Это объясняется сложностями определения $\Delta\lambda$ полос в связи со сложной формой полос поглощения и излучения ионов Nd^{3+} и Yb^{3+} . Спектры поглощения

Таблица 5. Ширина полос поглощения и люминесценции активаторных ионов в лазерных кристаллах $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$

Кристалл	$\Delta\lambda_{\text{abs}} (\text{Nd}^{3+}), \text{nm}$ Переход $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + 2H_{9/2}$			$\Delta\lambda_{\text{abs}} (\text{Yb}^{3+}), \text{nm}$ Переход $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$			$\Delta\lambda_{\text{em}} (\text{Yb}^{3+}), \text{nm}$ Переход $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$				
	Поляризация		Ссылка	Поляризация			Ссылка	Поляризация			Ссылка
	$E \parallel c$	$E \perp c$		$E \parallel c$	$E \perp c$	un		$E \parallel c$	$E \perp c$	un	
$\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$	9^a	17^a	[29]			$50^{c,d}$ 49^e	[33,13] [4]			$43^{c,d}$	[33,13]
$\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$	14.6^b	16.2^b	[10]	37.4^d 58.0^f	54.9^d 58.0^f		[13] [12]	31.9^d 44^f	46.7^d 43^f		[13] [12]

Примечание. un — поляризация неизвестна. Содержание активатора % at.: a — 0.902, b — 3.0, c — 0.5, d — 4.8, e — 0.76, f — 4.35.

и люминесценции зависят от поляризации проходящего света ($E \parallel c$ или $E \perp c$), что дополнительно усложняет анализ.

Из табл. 5 видно, что при переходе от стехиометрического к катион-дефицитному молибдату натрия–гадолиния ширина полос поглощения и люминесценции почти не меняется, хотя и можно усмотреть определенную тенденцию к уширению для катион-дефицитной структуры. Подчеркнем, что такое поведение полностью согласуется с поведением других физических характеристик (см. табл. 3 и 4).

Аналогичная ситуация была получена ранее [34] при разупорядочении стехиометрического кристалла NGM (активированного ионами тулия) с помощью введения больших концентраций крупных ионов лантана (вплоть до полного замещения ими гадолиния). Ожидалось, что эти кристаллы $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Tm}$ ($x = 0-1$) продемонстрируют существенное отличие спектрально-люминесцентных свойств по сравнению с исходным NGM. Однако исследование спектров поглощения показало [34] лишь незначительное отличие кристаллов смешанных двойных молибдатов от кристаллов предельных членов ряда ($x = 0, 1$). Такое поведение всех этих соединений заставляет прийти к выводу, что степень разупорядочения стехиометрических двойных молибдатов близка к предельной и дальнейшие попытки ее увеличения проблематичны.

4. Заключение

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование кристаллов натрий-гадолиниевых молибдатов, получены структурные характеристики, адекватно воспроизводящие известные экспериментальные данные.

Использование двух разных подходов при моделировании: метода частичной заселенности позиций и конструирования сверхъячейки нужного состава в большинстве случаев дает хорошо согласующиеся между собой результаты, за исключением оценки упругих свойств и локальной структуры соединений.

При переходе от стехиометрических кристаллов NGM к катион-дефицитным NG_2M (a) и NG_2M (b), по результатам атомистического моделирования, происходит небольшое увеличение параметров и объема элементарной ячейки. Оно наблюдается несмотря на то, что отношение количества крупных ионов (натрий) к количеству более мелких (гадолиний) уменьшается в два раза. Увеличение параметров и объема элементарной ячейки в значительной мере обусловлено тем, что незанятые позиции имеют больший размер по сравнению с позициями, занятыми как гадолинием, так и более крупным натрием. Плотность натрий-гадолиниевых молибдатов при отклонении от стехиометрии также увеличивается. Вместе с тем эти различия, так же как и различия упругих и термодинамических свойств, малы.

Еще более близкими структурными, термодинамическими и механическими свойствами характеризуются кристаллы NG_2M (a) и NG_2M (b), отличающиеся пространственной группой и частичным упорядочением атомов по позициям.

Наибольшие различия при переходе от стехиометрических кристаллов NGM к катион-дефицитным неупорядоченным NG_2M (a) и частично упорядоченным кристаллам NG_2M (b) наблюдаются в структуре локального окружения катионов. Однако существенного влияния на ширину полос поглощения и люминесценции активаторных ионов это не оказывает.

Список литературы

- [1] А.А. Майер, М.В. Провоторов, В.А. Балашов. Успехи химии **42**, 1788 (1973).
- [2] В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодний. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Наука, Л. (1986). 173 с.
- [3] Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, В.Л. Панютин, Е.В. Жариков, К.А. Субботин. Журн. неорган. химии **55**, 1534 (2010).
- [4] A. Li, J. Li, Z. Chen, Y. Wu, L. Wu, G. Liu, C. Wang, G. Zhang. Mater. Express **5**, 527 (2015).
- [5] E.V. Zharikov, C. Zaldo, F. Diaz. MRS Bull. **34**, 271 (2009).
- [6] A. Schmidt, S. Rivier, V. Petrov, U. Griebner, X. Han, J. María Cano-Torres, A. García-Cortés, M.D. Serrano, C. Cascales, C. Zaldo. J. Opt. Soc. Am. B **25**, 1341 (2008).

- [7] F. Mo, L. Zhou, Q. Pang, F. Gong, Z. Liang. *Ceram. Int.* **38**, 6289 (2012).
- [8] L. Li, D. Dong, J. Zhang, C. Zhang, G. Jia. *Mater. Lett.* **131**, 298 (2014).
- [9] C. Zhao, X. Yin, F. Huang, Y. Hang. *J. Solid State Chem.* **184**, 3190 (2011).
- [10] W. Zhao, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang. *J. Alloys Comp.* **509**, 2815 (2011).
- [11] V. Morozov, A. Arakcheeva, B. Redkin, V. Sinitsyn, S. Khasanov, E. Kudrenko, M. Raskina, O. Lebedev, G. Van Tendeloo. *Inorg. Chem.* **51**, 5313 (2012).
- [12] S. Gao, Z. Zhu, Y. Wang, Z. You, J. Li, H. Wang, C. Tu. *Opt. Mater.* **36**, 505 (2013).
- [13] W. Zhao, W. Zhou, B. Wei, G. Wang. *Phys. Status Solidi A* **210**, 367 (2013).
- [14] G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, P.A. Eistrikh-Geller, E.V. Zharikov, D.A. Lis, K.A. Subbotin. *CrystEngCommun.* **18**, 2921 (2016).
- [15] J.D. Gale. *Zeitschrift für Kristallographie* **220**, 552 (2005).
- [16] B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [17] V.L. Vinograd, D. Bosbach, B. Winkler, J.D. Gale. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3509 (2008).
- [18] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *ФТТ* **59**, 841 (2017).
- [19] В.Б. Александров, Л.В. Горбатый, В.В. Илюхин. *Кристаллография* **13**, 512 (1968).
- [20] В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. *Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов*. ГЕОС, М. (2012). 428 с.
- [21] The international database PCPDFWIN. V. 2.02, 1999, JCPDS.
- [22] M. Schieber, L. Holmes. *J. Appl. Phys.* **35**, 1004 (1964).
- [23] Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, К.А. Субботин, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, О. Zaharko, Д.А. Николаев, В.Г. Сенин. *Журн. неорган. химии* **57**, 1205 (2012).
- [24] Г.М. Кузьмичева, А.В. Еремин, В.Б. Рыбаков, К.А. Субботин, Е.В. Жариков. *Журн. неорган. химии* **54**, 918 (2009).
- [25] Q. Yuan, C. Zhao, W. Luo, X. Yin, J. Xu, S. Pan. *J. Cryst. Growth* **233**, 717 (2001).
- [26] N.P. Kobelev, B.S. Redkin. *Phys. Status Solidi A* **201**, 450 (2004).
- [27] D. Errandonea, J. Pellicer-Porres, F.J. Manjón, A. Segura, Ch. Ferrer-Roca, R.S. Kumar, O. Tschauner, P. Rodríguez-Hernández, J. López-Solano, S. Radescu, A. Mujica, A. Muñoz, G. Aquilanti. *Phys. Rev. B* **72**, 174 106 (2005).
- [28] X. Han, A. Garcia-Cortes, M.D. Serrano, C. Zaldo, C. Cascales. *Chem. Mater.* **19**, 3002 (2007).
- [29] X. Li, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang. *J. Cryst. Growth* **290**, 670 (2006).
- [30] C. Wang, H. Yin, A. Li, Y. Wu, S. Zhu, Z. Chen. *J. Alloys Comp.* **615**, 482 (2014).
- [31] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* / Под ред. А.А. Гусева. Наука, М. (1978). 792 с.
- [32] M. Schmidt, S. Heck, D. Bosbach, S. Ganschow, C. Walther, T. Stumpf. *Dalton Trans.* **42**, 8387 (2013).
- [33] Yu.K. Voronko, K.A. Subbotin, V.E. Shukshin, D.A. Lis, S.N. Ushakov, A.V. Popov, E.V. Zharikov. *Opt. Mater.* **29**, 246 (2006).
- [34] П.А. Рябочкина, С.А. Антошкина, Ф.А. Больщиков, С.Н. Ушаков, С.А. Климин, Д.А. Лис, К.А. Субботин, Е.В. Жариков. *Уч. записки Казанского ун-та* **155**, 127 (2013).