

04,16

## Энергия образования собственных дефектов и их кластеров в повеллите $\text{CaMoO}_4$

© В.Б. Дудникова<sup>1</sup>, Д.И. Антонов<sup>1</sup>, Е.В. Жариков<sup>2</sup>, Н.Н. Еремин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в Редакцию 21 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2022 г.

Принята к публикации 29 мая 2022 г.

Проведено атомистическое моделирование кристаллической структуры повеллита. Предложена система параметров межатомных потенциалов для расчета точечных дефектов в повеллите. Оценены энергии образования собственных дефектов и их кластеров, представляющих собой пространственно-связанные комбинации дефектов.

Определена наиболее выгодная локализация межузельных ионов кальция и кислорода. Рассчитаны энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки. Показано, что наиболее энергетически выгодными в стехиометрическом повеллите являются кислородные дефекты Френкеля. Рассмотрены дефекты, возникающие при отклонении от стехиометрии.

Установлено, что кластеризация дефектов позволяет снизить энергию их образования на 15–20%.

**Ключевые слова:** повеллит, вольфраматы и молибдаты, атомистическое моделирование, собственные дефекты.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53089.354

### 1. Введение

Молибдат кальция,  $\text{CaMoO}_4$  (повеллит) имеет структуру шеелита (тетрагональная сингония, пространственная группа  $I4_1/a$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.224$  и  $b = 11.430$  Å [1]. Атомы кальция окружены восьмью атомами кислорода (см. рисунок) с двумя наборами межатомных расстояний ( $KЧ = 4 + 4$ ). Атомы молибдена находятся в тетраэдрическом кислородном окружении. Восьмивершинники  $\text{CaO}_8$  связываются между собой по ребрам, причем каждый полиэдр оказывается сопряжен с четверкой соседних полиэдров  $\text{CaO}_8$ . Каждый катион кальция окружен четырьмя такими же катионами и восьмью катионами молибдена. Радиусы ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  составляют 1.12, 0.41 и 1.35 Å соответственно [2]. Наиболее вероятные межузельные позиции в шеелитовой структуре показаны крестиками на рисунке и имеют координаты 0.5, 0.5, 0.125 (I1), 0.5, 0.5, 0.25 (I2) и 0.5, 0.5, 0.375 (I3). Молибден является элементом переменной валентности и при восстановительных условиях в повеллите возможно появление ионов  $\text{Mo}^{5+}$ .

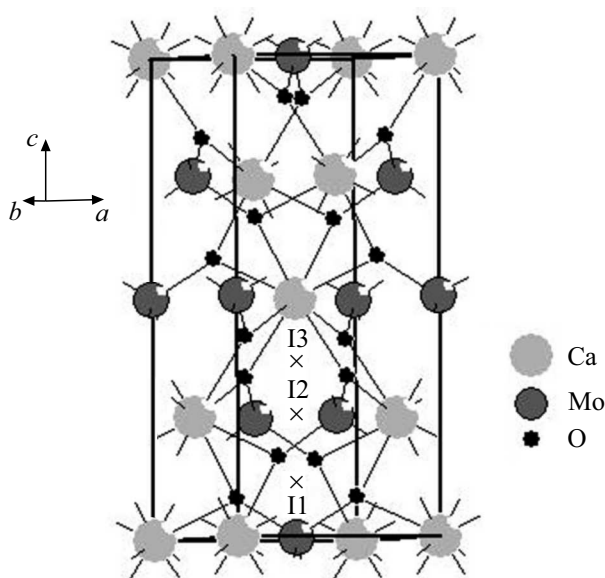
Молибдат кальция и твёрдые растворы на его основе, содержащие ионы редкоземельных и переходных элементов, представляют интерес как материалы лазерной техники [3,4], криогенных фонон-сцинтилляционных детекторов [5,6], акустооптики [7,8] и люминофоры [9,10]. Возможность образования твёрдых растворов повеллита

с радиоактивными элементами играет важную роль при захоронении ядерных отходов [11,12].

Хотя молибдат кальция является давно известным материалом (см., например, [13]), но до сих пор продолжается его интенсивное исследование. Большое количество экспериментальных работ посвящено синтезу монокристалльных, керамических, порошковых и содержащих наночастицы образцов, изучению их оптических, люминесцентных и сцинтилляционных свойств (см., например, [14–18]).

Атомистическое моделирование успешно используется для изучения физических, термодинамических свойств повеллита [19,20], изменения локальной структуры вокруг иона активатора [21].

Изучение как собственных, так и примесных дефектов, одна из наиболее важных задач в области атомистического моделирования. Такие практически востребованные свойства, как спектроскопические, сцинтилляционные, электронная и ионная проводимость, а также процессы катализа, ионного обмена и иммобилизация отходов, в значительной мере определяются процессами дефектообразования. Во всех этих явлениях собственные дефекты кристаллов играют важную роль. Эта роль может быть как положительной, например, зарядовая компенсация при образовании гетеровалентных твёрдых растворов, так и нежелательной, например, при образовании центров окраски. Окраска кристаллов в рабочем диапазоне является крайне нежелательным явлением. Решение проблемы устранения окраски — одна



Структура повеллита. Крестиками отмечены межузельные позиции I1, I2, I3.

из важнейших задач разработки технологии получения кристаллов.

Моделирование собственных дефектов методом атомистических потенциалов ранее проводилось для некоторых изоструктурных молибдату кальция кристаллов, таких как  $\text{CaWO}_4$  [22],  $\text{PbMoO}_4$  [23] и  $\text{PbWO}_4$  [24,25]. Настоящая работа посвящена расчету энергии образования собственных точечных дефектов и их кластеров в  $\text{CaMoO}_4$ .

## 2. Методика моделирования

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [26], 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,  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$ ,  $C_{ij}$  — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 15 Å

для связи кислород–кислород и 10 Å в остальных случаях. Поляризуемость ионов молибдена и кислорода учитывалась с помощью „оболочечной модели“, в которой остов (C) и оболочка (S) связаны гармонической упругой константой  $\chi_i$ :

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

где  $l_i$  — расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

Расчет энергии дефектов проводился по методу Мотта–Литтлтона [27], в основе которого лежит модель „вложенных сфер“. В наших расчетах центральная область имела радиус 10 Å, следующая за ней сфера имела радиус 20 Å.

## 3. Результаты и их обсуждение

Эмпирические параметры межатомных взаимодействий определялись с помощью итерационной процедуры оптимизации межатомных потенциалов для обеспечения наилучшего описания структурных и физических характеристик. В качестве основных реперных значений использовались экспериментальные значения структурных [1] и упругих [28] свойств повеллита. В табл. 1 приведены значения полученных в работе параметров межатомных потенциалов.

Для проверки адекватности параметров было проведено сравнение полученных расчетных данных, касающихся структурных и упругих свойств повеллита, с экспериментальными (табл. 2 и 3).

Отличие расчетных значений от экспериментальных для параметров решетки составляет сотые и тысячные доли процента, для координат атомов десятые доли процента. Для упругих констант это отличие в большинстве случаев не превосходит 5–10%, что неплохо, принимая во внимание ошибки экспериментальных определений и их различия между собой. Упругие константы  $c_{11}$  и  $c_{33}$  характеризуют прочность на растяжение вдоль направлений [100] и [001] соответственно. Расчет показывает, что сила связи вдоль оси  $a$  больше, чем вдоль оси  $c$ :  $c_{11} > c_{33}$ , что согласуется с экспериментальными данными. Упругие константы  $c_{44}$  и  $c_{66}$  связаны с деформацией сдвига в плоскостях (001) и (100) соответственно. Расчет, как и эксперимент свидетельствует о том, что в плоскости (001) сдвиг происходит легче, чем в (100):  $c_{44} < c_{66}$ . Таким образом, сравнение полученных расчетных данных, касающихся структурных и упругих свойств повеллита, с экспериментальными свидетельствует об их неплохом соответствии и мы использовали параметры, представленные в табл. 1, для моделирования дефектов.

С использованием этих параметров потенциалов были определены энергии различных собственных дефектов, включая вакансии кальция ( $v_{\text{Ca}}''$ ) молибдена ( $v_{\text{Mo}}''''''$ ) и кислорода ( $v_{\text{O}}''$ ), атомы внедрения кальция ( $\text{Ca}_i''$ ) и кислорода ( $\text{O}_i''$ ), а также дефектов Френкеля и Шоттки (таблица 4). Для дефектов используются обозначения

**Таблица 1.** Используемые в работе значения параметров межатомных потенциалов и зарядов атомов в кристалле повеллита

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, $e$
	$A, eV$	$\rho, \text{Å}$	$C, eV \cdot \text{Å}^6$		
Ca–O <sub>S</sub>	2157.414944	0.311170	0.000000		
Mo <sub>S</sub> –O <sub>S</sub>	1073.797588	0.368729	0.000000	Ca	2.000000
O <sub>S</sub> –O <sub>S</sub>	1868.561623	0.120368	10.909249	Mo <sub>C</sub>	0.268423
	$\chi (eV/\text{Å}^{-2})$			Mo <sub>S</sub>	5.731577
Mo <sub>S</sub> –Mo <sub>C</sub>	74.480726			O <sub>C</sub>	0.306187
O <sub>S</sub> –O <sub>C</sub>	13.804354			O <sub>S</sub>	–2.306187

Крегера и Винка: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний — заряд, избыточный положительный ( $\bullet$ ), избыточный отрицательный ( $'$ ) по отношению к заряду ненарушенной матрицы ( $\times$ ),  $\nu$  — вакансия, I — межузельный атом.

Из табл. 4 видно, что среди вакансий в повеллите наиболее выгодны вакансии кислорода, несколько большие

**Таблица 2.** Сравнение расчетных и экспериментальных структурных данных

Свойства		Расчёт	Эксперимент
Параметры элементарной ячейки, $\text{Å}^3$	$a$	5.222	5.224
	$c$	11.431	11.430
Координаты атомов кислорода	$x$	0.259	0.257
	$y$	0.146	0.145
	$z$	0.166	0.167

[1]

энергии имеют вакансии кальция. А вот образование вакансий молибдена существенно увеличивает энергию кристалла, поскольку их появление ведет к образованию кластеров, состоящих из четырех ионов кислорода без центрального катиона, что существенно нарушает локальный баланс заряда. Трудность образования вакансий молибдена связана с устойчивостью молибденовых тетраэдров.

Сравнение величин энергий одного и того же дефекта в разных позициях структуры позволяет судить о наиболее выгодном его расположении. Возможные межузельные позиции шеелитовой структуры показаны на рисунке. Среди межузельных ионов, отличающихся структурной локализацией, минимальные значения энергии дефектов в табл. 4 выделены жирным шрифтом; соответствующие им конфигурации являются наиболее энергетически выгодными. Из результатов расчета следует, что внедрение атома кальция наиболее вероятно в позиции I3 с координатами (0.500 0.500 0.375), а кислорода предпочтительно в позиции I1 с координатами

**Таблица 3.** Сравнение расчетных и экспериментальных упругих данных

Характеристики		Расчет	Эксперимент			
			[28]	[29]	[30]	[31]
Упругие постоянные, GPa	$c_{11}$	151.98	144.0	$144.7 \pm 2\%$	145.0	143.9
	$c_{33}$	114.07	127.0	$126.5 \pm 0.17\%$	128.2	125.8
	$c_{44}$	36.64	36.80	$36.9 \pm 0.17\%$	36.74	36.91
	$c_{66}$	47.74	45.80	$45.1 \pm 5\%$	45.58	46.07
	$c_{12}$	58.68	65.00	$66.4 \pm 50\%$	61.8	68.61
	$c_{13}$	51.17	47.00	$44.6 \pm 2\%$	49.6	48.43
	$c_{16}$	4.59	–13.50	$+13.4 \pm 50\%$	–14.6	12.72
Модуль объемной упругости, GPa		81.25	81.00	81.70	81.9	–
Модуль сдвига, GPa		40.89	39.90	40.90	39.8	–

Примечание. Различие знаков  $c_{16}$  связано с разным выбором направления оси Z.

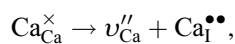
**Таблица 4.** Энергии собственных дефектов в повеллите в изолированном состоянии

Дефекты	$E/\text{defect, eV}$
$v''_{\text{Ca}}$	23.96
$v''''_{\text{Mo}}$	206.34
$v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	22.15
$\text{Ca}_1^{\bullet\bullet}$	-12.32
$\text{Ca}_2^{\bullet\bullet}$	-12.61
$\text{Ca}_3^{\bullet\bullet}$	-12.62
$\text{O}''_1$	-12.20
$\text{O}''_2$	-10.00
$\text{O}''_3$	-10.02
$v''_{\text{Ca}}, \text{Ca}_1^{\bullet\bullet}$ кальциевый дефект Френкеля	5.67
$v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, \text{O}''_1$ кислородный дефект Френкеля	4.98
$v''_{\text{Ca}}, v''''_{\text{Mo}}, 4v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ дефект Шоттки	6.52
$v''_{\text{Ca}}, v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ дефект CaO (Шоттки)	4.96

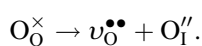
(0.500 0.500 0.125). Кальций в межузельной позиции энергетически более выгоден, чем кислород в межузельной позиции. Минимизация энергии дефекта внедрения молибдена, расположенного в разных позициях, не происходит, что не позволяет рассчитать энергию ионов молибдена в межузельной позиции и молибденовых дефектов Френкеля в  $\text{CaMoO}_4$ . По-видимому, это отражает низкую вероятность образования этих дефектов в повеллите. В работе [24] также отмечалось отсутствие сходимости при минимизации энергии дефекта в случае размещения вольфрама во всех межузельных позициях в  $\text{PbWO}_4$ . В других работах, моделирующих собственные дефекты в кристаллах со структурой шеелита [22,23,25], также нет данных, касающихся ионов молибдена и вольфрама в межузельных позициях и молибденовых и вольфрамовых дефектов Френкеля.

Для сопряженных дефектов, включающих в себя несколько точечных дефектов, обеспечивающих электронейтральность кристалла, энергии образования приведены в табл. 4 в виде средних значений, приходящихся на один точечный дефект.

Образование дефекта Френкеля для ионов кальция может быть выражено следующей квазихимической реакцией

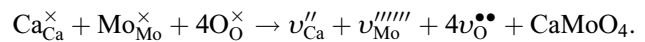


а для кислорода:



Энергия образования дефекта Френкеля ( $E_{\text{F}}$ ) представляет собой сумму энергий образования вакансии и межузельного атома, и в расчете в среднем на один точечный дефект может быть выражена для ионов кальция  $E_{\text{F}}(\text{Ca}) = [E(v''_{\text{Ca}}) + E(\text{Ca}_1^{\bullet\bullet})]/2$ , для кислорода  $E_{\text{F}}(\text{O}) = [E(v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) + E(\text{O}''_1)]/2$ . При этом для межузельных атомов выбираются наиболее энергетически выгодные конфигурации. Полученные оценки энергии образования кальциевых и кислородных дефектов Френкеля приведены в табл. 4.

Процесс образования дефекта Шоттки в повеллите может быть представлен следующим образом:



Энергия образования дефекта Шоттки, приходящаяся в среднем на один точечный дефект, складывается из следующих составляющих:

$$E_{\text{Sch}} = [E(v''_{\text{Ca}}) + E(v''''_{\text{Mo}}) + 4E(v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) + E_{\text{L}}(\text{CaMoO}_4)]/6,$$

где  $E_{\text{L}}(\text{CaMoO}_4)$  — энергия решетки повеллита. Расчетное значение составило  $E_{\text{L}}(\text{CaMoO}_4) = -279.78 \text{ eV}$ . Значение энергии образования дефекта Шоттки также представлено в табл. 4. Сопоставление значений энергий образования различных собственных дефектов свидетельствует о том, что дефекты Френкеля в повеллите более энергетически выгодны, чем дефект Шоттки, в состав которого входят вакансии молибдена. Кислородные дефекты Френкеля имеют наименьшую энергию образования, поэтому являются наиболее вероятными дефектами в стехиометрическом повеллите. Однако учитывая довольно высокие энергии их образования можно предположить, что заметной концентрации дефекты могут достигать лишь при повышенных температурах. Это согласуется с результатами работы [32], где ионная проводимость в молибдате кальция наблюдалась только при повышенных температурах.

Нарушение катионной стехиометрии происходит при образовании частичных дефектов Шоттки, когда из кристалла удаляется не полная формульная единица повеллита, а только ее часть,  $\text{MoO}_3$  или  $\text{CaO}$ . Вследствие высокой летучести  $\text{MoO}_3$  при выращивании молибдата кальция из расплава, в кристаллах может возникать дефицит этих элементов, т.е. наблюдаться повышенное содержание вакансий молибдена и кислорода. Обычной практикой устранения этих дефектов в молибдатах, выращиваемых из расплава, является добавление в шихту избыточных, сверх стехиометрии, количеств  $\text{MoO}_3$ . Дефицит  $\text{CaO}$  в кристаллах молибдата кальция может быть достигнут отжигом в парах  $\text{MoO}_3$  [33]. Мы рассчитали энергию образования частичного дефекта Шоттки для  $\text{CaO}$ , когда из кристалла удаляется  $\text{CaO}$ , в соответствии со следующей реакцией:  $\text{Ca}_{\text{Ca}}^{\times} + \text{O}_{\text{O}}^{\times} \rightarrow v''_{\text{Ca}} + v_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{CaO}$ . Расчетное значение энергии решетки  $\text{CaO}$ , составило  $E_{\text{L}}(\text{CaO}) = -36.19 \text{ eV}$ . Энергии образования дефектов  $\text{CaO}$  (Шоттки), в повеллите с энергетической точки зрения выгоднее, чем полных дефектов Шоттки (табл. 4).

**Таблица 5.** Сравнение энергии собственных дефектов в  $\text{CaMoO}_4$  с энергиями дефектов других изоструктурных молибдатов и вольфрамов

Дефект	$E/\text{defect, eV}$				
	$\text{CaWO}_4$	$\text{PbWO}_4$		$\text{PbMoO}_4$	$\text{CaMoO}_4$
	[22]	[24]	[25]	[23]	Настоящая работа
$\nu''_A$	24.02	25.55	25.55	21.885	23.96
$\nu''''_B$	195.85	178.67	178.67	—	206.34
$\nu_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	20.30	18.72	18.72	18.950	22.15
$A_{\text{I}}^{\bullet\bullet}$	–15.95	–13.19	–13.30	–12.860	–12.62
$B_{\text{I}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet}$	—	—	—	—	—
$O_{\text{I}}''$	–17.85	–9.46	–9.56	–17.066	–12.20
A (Френкеля)	4.04	6.13	6.13	4.51	5.67
O (Френкеля)	1.23	4.63	4.63	0.942	4.98
Шоттки	5.72	5.24	5.24	—	6.52
АО (Шоттки)	3.70	2.74	2.74	3.67	4.96
$\text{WO}_3$ (Шоттки)	7.02	5.36	5.36	—	—

Вместе с тем, величина энергии образования дефектов  $\text{CaO}$  (Шоттки) довольно велика, что свидетельствует об их ограниченном вкладе в процессы дефектообразования. Это коррелирует с результатами исследования электропроводности. Согласно данным работы [33] кристаллы с дефицитом  $\text{CaO}$  относительно стехиометрического состава по существу являются электронными проводниками.

Интересно сопоставить энергии собственных дефектов в  $\text{CaMoO}_4$  с энергиями дефектов других изоструктурных молибдатов и вольфрамов с общей формулой  $\text{ABO}_4$ , где А — ионы кальция или свинца, В — ионы вольфрама или молибдена. Эти данные представлены в табл. 5.

Во всех стехиометрических кристаллах преобладающими дефектами являются кислородные дефекты Френкеля. При этом в кристаллах  $\text{CaWO}_4$  и особенно в  $\text{PbMoO}_4$  энергия их образования сравнительно невелика, в связи с этим концентрация кислородных дефектов Френкеля в этих кристаллах будет значительной. Кристаллы  $\text{PbWO}_4$  и  $\text{CaMoO}_4$  характеризуются более высокими значениями энергии образования кислородных дефектов Френкеля, поэтому будут менее дефектными по сравнению с кристаллами  $\text{PbMoO}_4$  и  $\text{CaWO}_4$ .

Дефекты Шоттки и дефекты  $\text{WO}_3$  (Шоттки) характеризуются наиболее высокими значениями энергии образования, поэтому их вклад в формирование собственных дефектов невелик. Обращает на себя внимание низкое значение энергии образования дефектов АО (Шоттки), приводящих к катионной нестехиометрии в кристаллах

$\text{PbWO}_4$ , что свидетельствует о заметном вкладе  $\text{PbO}$  разупорядочения. По экспериментальным данным [34] оно может достигать 1000 ppm.

Катионные вакансии в позиции А легче всего образуются в кристаллах  $\text{PbMoO}_4$ . Исходя из этого, можно предположить, что они, как зарядовые компенсаторы, будут играть более важную роль при образовании гетеровалентных замещений в этих кристаллах по сравнению с другими кристаллами.

Кластеризация дополнительно позволяет снизить энергии разноименно заряженных дефектов, за счет вклада энергии связи. Энергия связи в кластере ( $E_b$ ) представляет собой разницу между энергией образования кластера и суммой энергий образования составляющих его точечных дефектов. Энергии кластеров кальциевых и кислородных дефектов Френкеля и дефекта Шоттки  $\text{CaO}$  в повеллите составляют 9.04, 8.50 и 8.36 eV соответственно. В табл. 6 представлены эти данные, как и в предыдущих случаях, в расчете в среднем на один точечный дефект. Суммы энергий образования изолированных точечных дефектов, не взаимодействующих и распределенных статистически, для кальциевых и кислородных дефектов Френкеля и дефекта Шоттки  $\text{CaO}$  в молибдате кальция составляют 11.34, 9.95 и 9.92 eV. Таким образом кластеризация дефектов позволяет снизить энергию их образования на 15–20%.

Поскольку дефекты, возникающие при термодинамическом равновесии, увеличивают энтропию кристалла, это повышает вероятность их образования даже

**Таблица 6.** Энергии собственных дефектов в повеллите в виде кластеров, энергии связи в кластере ( $E_b$ )

Кластеры	$E_b, \text{eV}$	$E/\text{defect}, \text{eV}$
$(v_{\text{Ca}}'' + \text{Ca}_i^{\bullet\bullet})$ кальциевый дефект Френкеля	-2.30	4.52
$(v_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_i'')$ кислородный дефект Френкеля	-1.46	4.25
$(v_{\text{Ca}}'' + v_{\text{O}}^{\bullet\bullet})$ дефект Шоттки $\text{CaO}$	-1.56	4.18

при сравнительно высоких энергиях (энтальпиях) образования.

Концентрация собственных дефектов в повеллите, может зависеть от парциального давления кислорода. Если давление кислорода в окружающей атмосфере  $P_{\text{O}_2}$  ниже  $P_{\text{O}_2}^0$ , соответствующего точной катион-анионной стехиометрии, кислород будет покидать кристалл, образуя кислородные вакансии, что сопровождается появлением электронов в зоне проводимости:  $2\text{O}_\text{O}^\times \rightarrow 2v_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_2 \uparrow + 4e'$ . Таким образом, кристаллы, полученные при низких парциальных давлениях кислорода, будут характеризоваться повышенной концентрацией вакансий кислорода ( $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) и электронов ( $e'$ ). Проводимость  $\text{CaMoO}_4$  в восстановительных условиях, является проводимостью  $n$ -типа и сильно возрастает по сравнению с проводимостью окисленных кристаллов [32].

Недавние исследования, проведенные в работе [35] на натрий-гадолиниевом молибдате  $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$ , являющемся производным от молибдата кальция, показали, что количество кислородных вакансий в кристаллах, выращенных из шихты стехиометрического состава при низком содержании кислорода, не превышает 0.5% от числа анионных позиций. В то же время, при катионном разупорядочении с увеличением доли гадолиния кислородная нестехиометрия может достигать 5%.

В результате захвата кислородными вакансиями одного или двух электронов могут образовываться центры окраски  $F^+$  или  $F$  соответственно.

Возможно также взаимодействие с электронами части шестивалентных ионов молибдена, приводящее к переходу их в пятивалентное состояние:  $\text{Mo}_{\text{Mo}}^\times + e' = \text{Mo}_{\text{Mo}}'$ . Это также может быть причиной окрашивания кристаллов.

Кристаллы молибдата кальция, выращенные при низких содержаниях кислорода или подвергнутые восстановительному отжигу, имеют голубую окраску. Спектры поглощения демонстрируют значительную анизотропию. В спектрах поглощения  $\text{CaMoO}_4$  при поляризации падающего света относительно оси кристалла  $E \parallel c$  наблюдаются полосы поглощения с максимумами в области 480 и 720–750 nm. При поляризации падающего света  $E \parallel a$  полоса поглощения при 480 nm исчезает, а другая полоса

смещается в сторону более коротких длин волн. [36]. Кристаллы можно обесцветить высокотемпературным отжигом на воздухе или в атмосфере кислорода.

При окислительном отжиге, происходит как окисление молибдена, так и исчезновению кислородных вакансий. Такая ситуация приводит к сложности в интерпретации природы центров окраски в молибдате кальция.

В работе [32] центры окраски в кристаллах  $\text{CaMoO}_4$ , выращенных в восстановительных условиях или подвергнутых восстановительному отжигу, связывают с ионами  $\text{Mo}^{5+}$ . Аргументом, подтверждающим такую связь, является сходство в поведении спектров поглощения, связанных с центрами окраски, и спектров поглощения молибден-содержащих растворов  $\text{CCl}_4/\text{MoCl}_5$ . В то же время теоретическое изучение [37] связывает центры окраски в молибдате кальция с вакансиями кислорода. В работе [37] с использованием программы CASTEP были рассчитаны электронная структура и спектры поглощения идеальных кристаллов  $\text{CaMoO}_4$  и кристаллов, содержащих кислородную вакансию. Было показано, что дополнительное поглощение, в кристаллах с вакансией хорошо соответствует экспериментально наблюдаемому поглощению центров окраски.

При  $P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2}^0$  в кристалле может быть получен относительный избыток кислорода за счет образования межузельных атомов кислорода и дырок в валентной зоне:  $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_i'' + 4h^\bullet$ . Создание относительного избытка кислорода возможно также за счет образования катионных вакансий и дырок:  $2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{O}_\text{O}^\times + v_{\text{Ca}}'' + v_{\text{Mo}}'''' + 8h^\bullet$ , однако энергетически это менее выгодно. Поэтому кристаллы, полученные в условиях относительного избытка кислорода, должны содержать более высокие концентрации таких дефектов, как межузельные атомы кислорода и дырки в валентной зоне. Существует также вероятность образования межузельных атомов атомарного кислорода. Авторы работы [38], изучали в рамках теории функционала плотности электронную структуру дефектов, связанных с кислородом, в кристаллах  $\text{CaMoO}_4$ . Они установили, что нейтральные межузельные атомы кислорода достаточно легко могут входить в решетку, образуя слабую связь, которая соединяет два атома кислорода, принадлежащих соседним  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  тетраэдрам.

## 4. Заключение

Определены энергии различных собственных дефектов, включая вакансии кальция молибдена и кислорода, атомы внедрения кальция и кислорода, а также энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки. Показано, что наиболее энергетически выгодными в стехиометрическом повеллите являются кислородные дефекты Френкеля.

При нарушении катионной стехиометрии вероятно появление дефектов Шоттки  $\text{CaO}$ . Нарушение кислородной стехиометрии в случае недостатка кислорода влечет за

собой формирование кислородных вакансий и электронов в зоне проводимости, которые могут приводить к образованию центров окраски и появлению пятиявалентных ионов молибдена. В случае избытка кислорода образуются межузельные атомы кислорода и дырки в валентной зоне,

Объединение дефектов в кластеры позволяет на 15–20% снизить энергию их образования за счет энергии связи в кластере, в связи с чем кластеризация дефектов в повеллите становится весьма вероятной.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.Б. Александров, Л.В. Горбатый, В.В. Илюхин. Кристаллография **13**, 512 (1968).
- [2] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [3] R.Z. Zhuang, L.Z. Zhang, Z.B. Lin, G.F. Wang. Mater. Res. Innov. **12**, 2, 62 (2008).
- [4] Г.В. Шилова, А.А. Сироткин, П.Г. Зверев. Квантовая электроника. **49**, 6, 570 (2019).
- [5] V.B. Mikhailik, S.Henry, H. Kraus, I. Solskii. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **583**, 350 (2007).
- [6] S.J. Lee, J.H. Choi, F.A. Danevich, Y.S. Jang, W.G. Kang, N. Khanbekov, H.J. Kim, I.H. Kim, S.C.Kim, S.K. Kim, Y.D. Kim, Y.H. Kim, V.V. Kobychev, V.N. Kornoukhov, J.I. Lee, J.S. Lee, K.B. Lee, M.K. Lee, Y.H. Lee, S.S. Myung, J.H. So, V.I. Tretyak, Y. Yuryev. Astropart. Phys. **34**, 732 (2011).
- [7] A.S. Shcherbakov, A.O. Arellanes, S.A. Nemov. J. Opt. Soc. Am. B **30**, 12, 3174 (2013).
- [8] S.N. Mantsevich. Ultrasonics **70**, 92 (2016).
- [9] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, D. Wang, S. Zhang, X. Huang. J. Alloys Comp. **390**, 226 (2005).
- [10] P. Dixit, V. Chauhan, P. Kumar, P.C. Pandey. J. Lumin. **223**, 7, 117240 (2020).
- [11] D. Bosbach, T. Rabung, F. Brandt, T. Fanghänel. Radiochim. Acta **92**, 639 (2004).
- [12] T. Taurines, B. Boizot. J. Am. Ceram. Soc. **95**, 1105 (2012).
- [13] Th.P.J. Botden, F.A. Kroger. Physica **XV**, 8-9, 747 (1949).
- [14] R. Saraf, C. Shivakumara, N. Dhananjaya, S. Behera, H. Nagabhushana. J. Mater. Sci. **50**, 287 (2015).
- [15] R. Dey, A. Kumari, A. K. Soni, V.R. Rai. Sens. Actuators B **210**, 581 (2015).
- [16] A. Phuruangrat, T. Thongtem, S. Thongtem. J. Alloys Compd. **481**, 568 (2009).
- [17] S.S. Hosseinpour-Mashkani, S.S. Hosseinpour-Mashkani, A. Sobhani-Nasab. J. Mater. Sci: Mater. Electron. **27**, 5, 4351.
- [18] X. Guo, S. Song, X. Jiang, J. Cui, Y. Li, W. Lv, H. Liu, Y. Han, L. Wang. J. Alloys Compd. **857**, 157515 (2021).
- [19] A. Senyshyn, H. Kraus, V. B. Mikhailik, L. Vasylechko, M. Knapp. Phys. Rev. B **73**, 014104 (2006).
- [20] V.L. Vinograd, D. Bosbach, B. Winkler, J.D. Gale. Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 3509 (2008).
- [21] V.B. Dudnikova, E.V. Zharikov, N.N. Eremin. Mater. Today Commun. **23**, 1 (2020).
- [22] Z. Shao, Q. Zhang, T. Liu, J. Chen. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **266**, 797 (2008).
- [23] J. Chen, Q. Zhang, T. Liu, Z. Shao, C. Pu. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **260**, 619 (2007).
- [24] Q. Lin, X. Feng, Z. Man. Phys. Rev. B **63**, 134105 (2001).
- [25] F. Zhang, Q. Zhang, T. Liu, K. Tao. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **240**, 675 (2005).
- [26] J.D. Gale. Z. Kristallogr. **220**, 552 (2005).
- [27] N.F. Mott, M.J. Littleton. Trans. Faraday Soc. **34**, 485 (1938).
- [28] R.F.S. Hearmon. The elastic constants of crystals and other anisotropic materials. In: Landolt–Börnstein tables/ Ed. K.H. Hellwege, A.M. Hellwege. Springer-Verlag, Berlin (1979). III/11. 244 p.
- [29] W.J. Alton, A.J. Barlow. J. Appl. Phys. **38**, 3817 (1967).
- [30] J.B. Wachtman, Jr., W.S. Brower, Jr., E.N. Farabaugh. J. Am. Ceram. Soc. **51**, 6, 341 (1968).
- [31] B.W. James. J. Appl. Phys. **45**, 3201 (1974).
- [32] W. Bollman. Krist. Technik **13**, 1001 (1978).
- [33] A. Petrov, P. Kofstad. J. Solid State Chem. **30**, 83 (1979).
- [34] M. Kobayashi, Y. Usuki, M. Ishii, N. Senguttuvan, K. Tanji, M. Chiba, K. Hara, H. Takano, M. Nikl, P. Bohacek, S. Baccaro, A. Cecilia, M. Diemoz. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **434**, 412 (1999).
- [35] E.V. Zharikov, V.B. Dudnikova, N.G. Zinovieva, K.A. Subbotin, D.A. Lis, A.I. Titov. J. Alloys Compd. **896**, 163083 (2022).
- [36] Ya. Zakharko, A. Luchechko, I. Syvorotka, G. Stryganyuk, I. Solskii. Rad. Meas. **45**, 429 (2010).
- [37] T. Liu, J. Chen, F. Yan. J. Lumin. **129**, 2, 101 (2009).
- [38] Y.B. Abraham, N.A.W. Holzwarth, R.T. Williams, G.E. Matthews, A.R. Tackett. Phys. Rev. B **64**, 245109 (2001).

Редактор Ю.Э. Кутаев