

04,08

Твердые растворы $\text{CaMoO}_4\text{—NaGd}(\text{MoO}_4)_2$: моделирование свойств и локальной структуры методом межатомных потенциалов

© В.Б. Дудникова¹, Д.И. Антонов¹, Е.В. Жариков², Н.Н. Еремин¹

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 22 июня 2022 г.

В окончательной редакции 5 июля 2022 г.

Принята к публикации 8 июля 2022 г.

Проведено моделирование твердых растворов $\text{CaMoO}_4\text{—NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ методом межатомных потенциалов. Показано, что твердые растворы существуют во всем диапазоне составов и близки к идеальным. Получены зависимости от состава параметров и объема элементарной ячейки, плотности, модуля объемной упругости, энтальпии, колебательной энтропии и теплоемкости. Построены температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии.

Анализ локальной структуры и ее изменения в зависимости от состава твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x/2\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ показал, что в твердом растворе межатомные расстояния Gd—O в среднем на 2.62% меньше, а Na—O на 3.15% больше расстояний Ca—O . В целом это приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки при образовании твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x/2\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ по сравнению с CaMoO_4 .

Ключевые слова: моделирование, молибдаты, твердые растворы, локальная структура.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53328.413

1. Введение

Повеллит CaMoO_4 (СМО) кристаллизуется в структуре шеелита (тетрагональная сингония, пространственная группа $(I4_1/a)$) и может быть представлен общей формулой ABO_4 . Центральный ион кальция координирован восемью MoO_4 -тетраэдрами, точечная симметрия кальциевой позиции S_4 .

Твердые растворы на основе повеллита, содержащие ионы редкоземельных элементов, представляют интерес в связи с возможностью их использования в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения [1]. Возможность образования твердых растворов повеллита с радиоактивными элементами играет важную роль при захоронении ядерных отходов [2].

Двойной молибдат $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ (NGM) также кристаллизуется в структуре шеелита при статистическом распределении катионов в позициях А-подрешетки [3–5]. Он представляет интерес как матрица для создания твердотельных лазеров, генерирующих в ближней ИК-области спектра перестраиваемое излучение и ультракороткие импульсы фемтосекундной длительности [6,7]. Кроме того, различные твердые растворы на основе натрий-гадолиниевого молибдата также находят применение для создания люминофоров для светодиодов белого цвета [8,9].

Твердые растворы $\text{CaMoO}_4\text{—NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ (СМО–NGM) экспериментально изучались в работах [10–12]. В синтезированные золь-гель методом с

последующей прокалкой поликристаллические образцы тройного молибдата $\text{NaCaGd}(\text{MoO}_4)_3$ вводились ионы Er^{3+} и Yb^{3+} [11] или Ho^{3+} и Yb^{3+} [12], замещавшие до 50% ионов гадолиния. В этих работах было установлено, что, как номинально чистый $\text{NaCaGd}(\text{MoO}_4)_3$, так и замещенные образцы тройного молибдата имели структуру шеелита.

В работе [10] была синтезирована серия поликристаллических образцов твердых растворов $\text{CaMoO}_4\text{—NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ различных составов, в которых от 10 до 100% кальция были заменены на гадолиний и натрий. С помощью порошковой рентгеновской дифракции было установлено, что даже полная замена Ca^{2+} на ионы Na^+ и Gd^{3+} не изменяет структуру твердого раствора. Она, по-прежнему, идентифицируется как шеелит со случайным распределением натрия и гадолиния по кальциевым позициям.

Для исследования влияния замещения на локальные структурные изменения в работе [10] был применен метод люминесцентной спектроскопии с временным разрешением (TRLFS, time-resolved laser fluorescence spectroscopy) при низкой температуре ($T < 20$ К). Был использован так называемый европиевый люминесцентный зонд, представляющий собой ионы Eu^{3+} , введенные в образцы в количестве 50 ppm. При этом предполагалось, что поведение ионов Eu^{3+} в силу физико-химического сходства полностью отражает поведение ионов Gd^{3+} .

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

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, e
	A, eV	$\lambda, \text{Å}$	$c, eV \cdot \text{Å}^6$		
Na– O_s	41894.857	0.193493	0.0	Na	0.85
Ca– O_s	4181.7977	0.264109	0.0	Ca	1.7
Gd– O_s	3558.66	0.2861	0.0	Gd	2.55
Mo– O_s	945.947	0.366617	0.0	Mo	5.1
O_s – O_s	598.8379	0.314838	26.8965	O_c	0.746527
O_s – O_c	$\chi = 56.5628 \text{ eV/Å}^2$			O_s	–2.446527

По результатам поляризационно-зависимых измерений TRLFS монокристалльного образца $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Eu}$ авторы работы [10] пришли к заключению, что в NGM точечная симметрия позиции, занимаемой трехвалентным ионом, понижается до C_{2v} по сравнению с первоначальной симметрией кальциевой позиции в повеллите — S_4 . По мнению авторов, вышеупомянутое понижение симметрии обусловлено смещением из положения равновесия двух атомов кислорода из ближайшего окружения катиона. К сожалению, используемый метод не позволяет определять локальное окружение иона Na^+ в структуре.

Целью настоящей работы является моделирование методом межатомных потенциалов твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$, оценка их структурных, физических и термодинамических свойств и анализ локальной структуры твердых растворов различных составов.

2. Методика моделирования

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [13], в основе которой лежит процедура минимизации энергии межатомных взаимодействий.

Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j определялся следующим образом:

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6, \quad (1)$$

где R_{ij} — межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 15 Å для контакта кислород–кислород и 10 Å для остальных контактов. Поляризуемость иона кислорода учитывалась с помощью „оболочечной модели“ [14]. В рамках этой модели остов иона кислорода (O_c) и его оболочка (O_s), смещенная на расстояние li , связаны

гармонической упругой константой χ_i :

$$U_i^s = \chi_i l_i^2 / 2. \quad (2)$$

Расчеты проводились в ионно-ковалентном приближении. Параметры потенциалов межатомных взаимодействий, использованные в работе, представлены в табл. 1. Их значения были получены оптимизацией структурных и упругих свойств целого ряда соединений и взяты из работ [15,16].

Было исследовано влияние на результаты моделирования таких факторов как характер приближения (анизотропное и изотропное), размер сверхъядчейки и конфигурация твердого раствора, определяемая взаимным расположением смешиваемых атомов.

За стартовую модель была принята структура шеелита $I4_1/a$ с параметрами решетки и координатами атомов, соответствующими CaMoO_4 по данным работы [17]. Моделирование проводилось в анизотропном приближении, когда на смещения атомов при образовании твердых растворов не накладываются никакие ограничения, и в изотропном, сохраняющем структуру кристалла. Использовались сверхъядчейки размером $7 \times 2 \times 2$ и $6 \times 3 \times 2$ элементарных ячеек, содержащие 1120 и 1440 частиц (атомных остовов и оболочек) соответственно.

Для моделирования случайного распределения ионов кальция, натрия и гадолиния по A -позициям сверхъядчейки была использована программа Vinar [18]. Выбиралась конфигурация с наименьшими значениями χ^2 , характеризующими степень отклонения распределения компонентов от статистического. Для изотропного приближения в сверхъядчейке $6 \times 3 \times 2$ для каждого состава твердого раствора было проведено моделирование для четырех различных конфигураций, с одинаковым минимальным значением χ^2 , но отличающихся взаимным расположением катионов в A -подрешетке. Оценки свойств проводились с использованием средних значений и стандартных отклонений с учетом всех конфигураций.

Функции смешения или отклонения свойств от аддитивности (ΔA) твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$

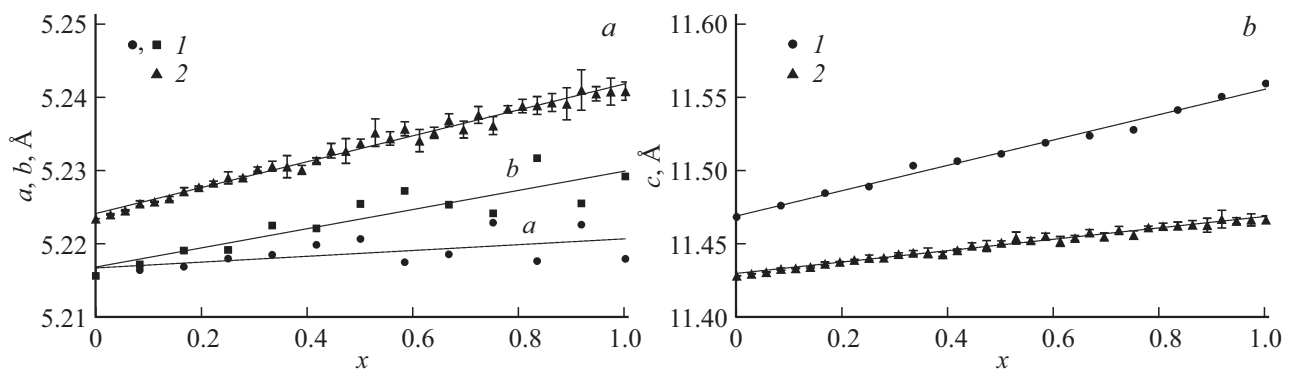


Рис. 1. Зависимости параметров элементарной ячейки a, b (а) и c (б) от состава твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ в анизотропном приближении (1) и усредненных по четырем конфигурациям в изотропном (2) приближении.

оценивались по разнице между значениями, характерными для твердого раствора, и механической смеси компонентов с учетом их мольной доли по формуле

$$\Delta A = A_{SS} - A_{NGM}x - A_{CMO}(1-x), \quad (3)$$

где A_{SS} — значения этих свойств для твердого раствора; A_{CMO} и A_{NGM} для чистых компонентов — CaMoO_4 и $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$.

Энтропия смешения (ΔS_{mix}) определялась суммой конфигурационной (ΔS_c) и колебательной (ΔS_{vib}) составляющих. Конфигурационная энтропия (S_c) рассчитывалась по уравнению

$$S_c = -kN\sum_i c_i \ln c_i, \quad (4)$$

где k — константа Больцмана, N — число Авогадро, i — число сортов атомов в позиции замещения, c_i — атомная доля i -го сорта. Для получения значений колебательной энтропии смешения были проведены вычисления колебательных спектров твердых растворов и чистых компонентов.

С помощью программы GISTOGRAMMA [18] была проведена обработка и систематизация численных данных по длинам связей Ca-O , Na-O и Gd-O в сверхъячейке и построены гистограммы распределения длин связей в сверхъячейке с интервалом разбиения 0.01 Å.

3. Результаты и их обсуждение

На предварительном этапе моделирования данных твердых растворов было выполнено моделирование родоначальника шеелитоподобных молибдатов и конечного члена изучаемых твердых растворов — повеллита CaMoO_4 . Моделирование кристаллов CaMoO_4 производилось в сверхъячейках размером $7 \times 2 \times 2$ и $6 \times 3 \times 2$. Расчеты показали, что полученные результаты не меняются при изменении размера сверхъячейки и хорошо соответствуют экспериментальным структурным данным, положенным в основу моделирования [17], а также

данным для параметров элементарной ячейки и упругих констант, полученным ранее в работе [15]. Так для параметров элементарной ячейки мы получили значения $a = 5.223$ Å и $c = 11.429$ Å в сравнении с экспериментальными данными $a = 5.224$ Å и $c = 11.430$ Å [17] и результатами работы [15] $a = 5.235$ Å и $c = 11.413$ Å, т.е. различия не превосходят долей процента.

Моделирование твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ в анизотропном приближении приводит к тому, что структура твердых растворов несколько отличается от исходной структуры шеелита. В частности, возникают различия между параметрами решетки a и b (рис. 1, а) и отклонение углов элементарной ячейки от 90° . Различия между параметрами a и b возрастают с увеличением x но не превосходят 0.2–0.3%. Для точного сохранения структуры может быть использовано изотропное приближение.

На рис. 1 дано сравнение результатов, полученных для параметров элементарной ячейки a, b (а) и c (б) в изотропном и анизотропном приближениях для сверхъячейки $6 \times 3 \times 2$. Видно, что различия между параметрами элементарной ячейки, рассчитанными в разных приближениях, возрастают по мере увеличения x , достигая максимума для конечного члена серии NGM. При этом значения параметра a для изотропного приближения на 0.2–0.4% больше, чем для анизотропного, а для параметра c на 0.4–0.8% меньше.

Сравнение других свойств, полученных при моделировании в изотропном и анизотропном приближениях, показывает, что оба приближения демонстрируют сходный характер зависимости свойств от состава раствора. Количественные различия так же, как и для параметров элементарной ячейки, возрастают с увеличением x и достигают максимума для NGM, данные для которого приведены в табл. 2. Небольшие различия по сравнению с данными работы [16], где проводилось моделирование кристаллов NGM связано с влиянием конфигурации или взаимного расположения катионов в соединении. Для изотропного приближения в сверхъячейке $6 \times 3 \times 2$ в табл. 2 (в скобках) и на рисунках указаны погрешности, полученные по результатам моделирования четы-

Таблица 2. Влияние изотропного и анизотропного приближений, а также размера сверхъячейки на свойства конечного члена серии твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$, натрий-гадолиниевого молибдата $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ и сравнение с диапазоном изменения экспериментальных данных

Свойства	NaGd(MoO ₄) ₂					Эксперимент [19-22]
	Расчет					
	анизотропное		изотропное			
	7 × 2 × 2	6 × 3 × 2	7 × 2 × 2	6 × 3 × 2	7 × 3 × 2 [16]	
<i>a</i> , Å	5.216	5.218	5.244	5.241(1)	5.241	5.221–5.244
<i>b</i> , Å	5.236	5.229	5.244	5.241(1)	5.241	5.221–5.244
<i>c</i> , Å	11.586	11.559	11.474	11.467(3)	11.468	11.412–11.487
<i>V</i> , Å ³	316.368	315.375	315.547	314.9(2)	315.06	311.06–315.89
<i>ρ</i> , g/cm ³	5.250	5.267	5.264	5.274(4)	5.27	5.258–5.339
<i>K</i> , GPa	57.05	61.56	59.11	61(1)	62.46	–
<i>E</i> _{str} , eV	–196.599	–196.645	–196.596	–196.65(3)	–196.67	–
<i>C</i> _V , 300 K J/(mol · K)	113.67	113.66	113.69	113.67(2)	113.66	–
<i>S</i> _{vib} , 300 K J/(mol · K)	126.63	126.27	126.28	126.1(2)	125.93	–

рех различных конфигураций, отличающихся взаимным расположением катионов в А-подрешетке. Из табл. 2 видно, что оценки свойств NGM при моделировании в изотропном и анизотропном приближениях как в сверхъячейке 7 × 2 × 2, так и в сверхъячейке 6 × 3 × 2 отличается незначительно, в большинстве случаев эти различия составляют доли процента. И лишь для модуля упругости максимальные отличия составляют 3.4% для сверхъячейки 7 × 2 × 2 и 1.6% для сверхъячейки 6 × 3 × 2. В табл. 2 приведен также диапазон изменения экспериментальных значений исследованных свойств по данным работ [19–22] для кристаллов NGM, выращенных из шихты стехиометрического состава. Различия, связанные с использованием разных приближений сопоставимы с разбросом экспериментальных данных или меньше их. Различие оценок свойств твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ при моделировании в изотропном и анизотропном приближениях как в сверхъячейке 7 × 2 × 2, так и в сверхъячейке 6 × 3 × 2 меньше, чем для конечного члена NGM. При этом, учитывая экспериментальные данные о шеелитовой структуре твердых растворов, можно предположить, что следует отдать предпочтение расчетам в изотропном приближении.

Что касается влияния размера сверхъячейки на результаты моделирования, то для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ оно, как правило, меньше, чем для конечного члена $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, хотя различия меняются немонотонно. Различия для твердых растворов, как и в случае NGM, не превосходят нескольких процентов

для модуля упругости и десятых или сотых долей процента в остальных случаях.

Таким образом, свойства твердых растворов могут быть достаточно адекватно описаны при моделировании в сверхъячейках обоих размеров. Однако расчет функций смещения в сверхъячейке 7 × 2 × 2 с небольшим количеством составов и без оценки погрешностей, связанных с отклонением распределения частиц в сверхъячейке от статистического, может давать ошибочные результаты. Кроме того, значения для конечного члена $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ лучше согласуются с результатами, полученными для сверхъячейки большего размера 7 × 3 × 2 [16] (см. табл. 2). Поэтому основные результаты представлены для сверхъячейки размером 6 × 3 × 2 в изотропном приближении с учетом погрешности, связанной с отклонением распределения частиц в сверхъячейке от статистического.

Для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ были оценены зависимости параметров (рис. 1), а также объема элементарной ячейки и целого ряда физических и термодинамических свойств от состава твердого раствора (рис. 2). Пределы погрешностей на некоторых зависимостях не различаются в масштабе рисунков.

Аппроксимация полученных данных позволила получить их аналитические функции. Изменение параметров элементарной ячейки при изменении состава твердого раствора может быть представлено уравнениями

$$a = 0.0176x + 5.2241 \quad (R^2 = 0.984), \quad (5)$$

$$c = 0.0386x + 11.4302 \quad (R^2 = 0.984), \quad (6)$$

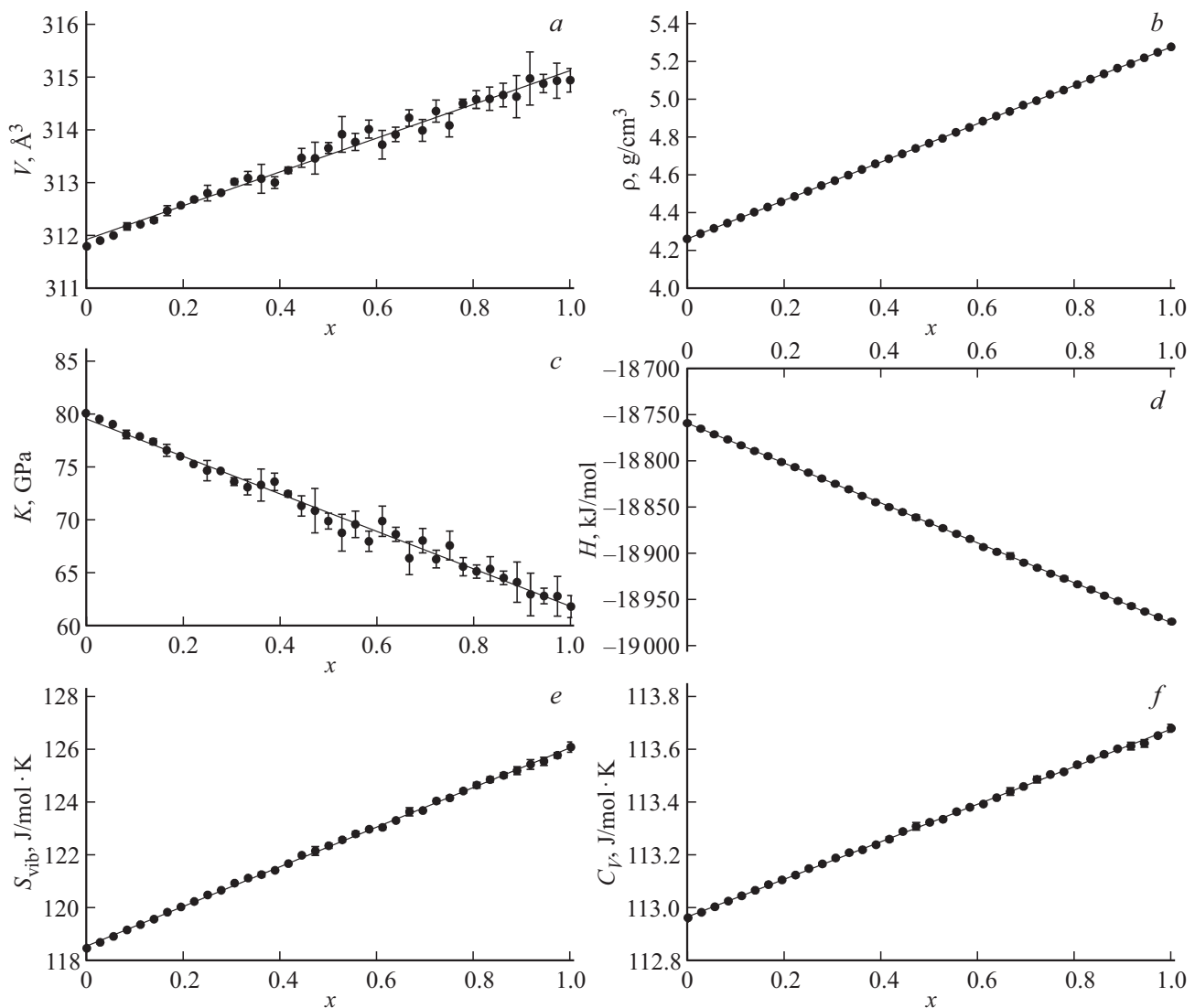


Рис. 2. Зависимости объема элементарной ячейки (а), плотности (b), модуля объемной упругости (с), энтальпии (d), а также колебательной энтропии (e) и теплоемкости при постоянном объеме (f) при 300 К от состава твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$, полученные для сверхъячейки $6 \times 3 \times 2$.

где R^2 — коэффициент корреляции. Объем элементарной ячейки имеет следующую зависимость от состава

$$V = 3.1709x + 311.9389 \quad (R^2 = 0.984). \quad (7)$$

Таким образом, происходит небольшое возрастание параметров и объема элементарной ячейки при переходе от CaMoO_4 к NGM. Сумма ионных радиусов натрия и гадолиния чуть меньше, чем сумма радиусов двух замещаемых катионов кальция ($r_{\text{Gd}}^{3+} = 1.053 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}}^+ = 1.18 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}}^{2+} = 1.12 \text{ \AA}$, КЧ = 8 [23]). По-видимому, основной вклад в увеличение параметров и объема элементарной ячейки вносят изменения длин связей, обусловленные появлением в решетке ионов, вносящих избыточный отрицательный (натрий) и избыточный положительный (гадолиний) заряд по сравнению с ненарушенной структурой CaMoO_4 .

По мере увеличения концентрации натрия и гадолиния плотность кристаллов (рис. 2, b) линейно увеличивается

$$\rho = 1.01x + 4.26 \quad (R^2 = 1). \quad (8)$$

Определяющую роль в этом процессе играет увеличение концентрации тяжелых атомов гадолиния. Этот эффект превышает воздействие увеличения объема и замещения кальция более легким натрием.

При переходе от CaMoO_4 к NGM модуль объемной упругости K (рис. 2, c) и энтальпия H (рис. 2, d) уменьшаются в соответствии с уравнениями

$$K = -17.678x + 79.483 \quad (R^2 = 0.986), \quad (9)$$

$$H = -214.23x - 18760 \quad (R^2 = 0.999). \quad (10)$$

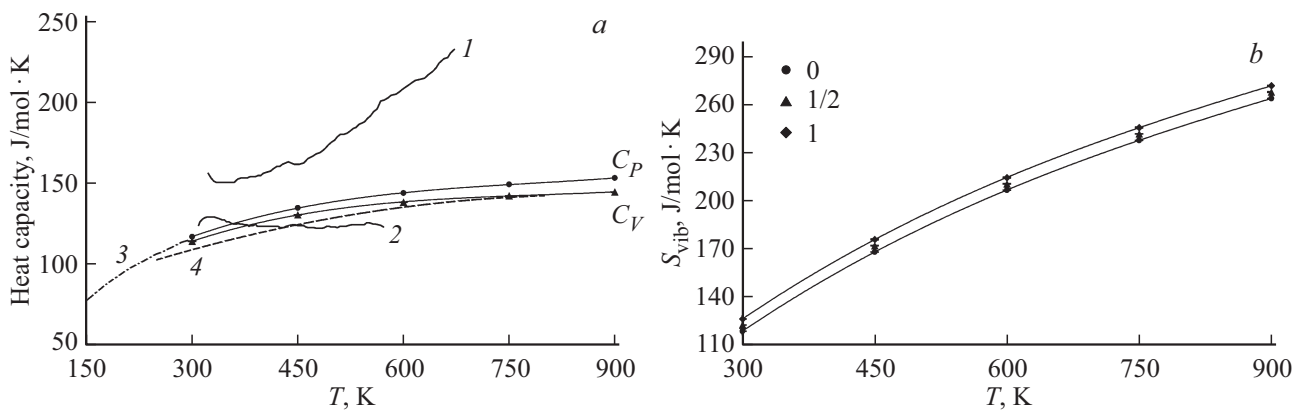


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости при постоянных объеме C_V или давления C_P (а) и колебательной энтропии (б) твердых растворов $\text{CaMoO}_4\text{--NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Для теплоемкости показаны также экспериментальные данные $C_P(T)$ NGM (кривые 1 [25] и 2 [26]), CaMoO_4 (штрих-пунктир 3) [27] и расчетные $C_V(T)$ для CaMoO_4 [28] (пунктир 4). Для колебательной энтропии твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ приведены данные для чистых конечных членов (0 и 1) и эквимольного состава (1/2).

Колебательная энтропия S_{vib} (рис. 2, е) и теплоемкость при постоянном объеме C_V (300 К) (рис. 2, ф) возрастают

$$S_{\text{vib}} = 7.4603x + 118.59 \quad (R^2 = 0.999), \quad (11)$$

$$C_V = 0.7037x + 112.97 \quad (R^2 = 0.999). \quad (12)$$

Вычисления показали, что вклад колебательной энтропии в общую энтропию твердого раствора превышает 90%.

На рис. 3, а представлена полученная в настоящей работе температурная зависимость теплоемкости при постоянном объеме (C_V) для эквимольного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$. Пределы значений стандартных отклонений не отображаются в масштабе рисунка. Отличия, связанные с изменением состава твердого раствора, представленные на рис. 2, ф, в масштабе рис. 3, а практически неразличимы. Поэтому температурные зависимости конечных членов твердых растворов CaMoO_4 и NGM выглядят, как и для эквимольного твердого раствора. Для сравнения с экспериментальными данными по температурным зависимостям теплоемкости расчетные значения C_V были переведены в значения при постоянном давлении (C_P) используя соотношение [24]:

$$C_P - C_V = 9\alpha^2 KVT, \quad (13)$$

где α — температурный коэффициент линейного расширения, K — модуль объемной упругости, V — объем, T — температура. Данные для C_P показаны на рис. 3, а, там же представлены экспериментальные зависимости $C_P(T)$ для натрий-гадолиниевых молибдатов, легированных небольшим количеством редкоземельных элементов Nd [25] или Tm и Ho [26] линии 1, 2 по данным работ [25], [26] соответственно. Видно, что экспериментальные данные для NGM сильно различаются между собой. Полученные нами зависимости в большей мере

соответствуют результатам более поздней работы [26], кривая 2. На рис. 3, а приведены также литературные данные по температурной зависимости теплоемкости CaMoO_4 : экспериментальные зависимости $C_P(T)$ [27] в диапазоне температур 150–293 К (штрих-пунктир 3) и результаты моделирования $C_V(T)$ [28] (штриховая 4). Видно близкое соответствие с полученными нами результатами для твердых растворов.

Изменение состава твердого раствора приводит к некоторому смещению температурной зависимости колебательной энтропии. Диапазон изменения зависимостей от состава твердого раствора отмечен на рис. 3, б.

Были исследованы функции смешения, на рис. 4 представлены некоторые из них. Обращают на себя внимание большие погрешности в определении значений функций смешения. Это обусловлено тем, что значения функций смешения, представляющие собой сравнительно небольшие величины, определяются как разница значительно превосходящих их по размеру величин.

Исследование дополнительных составов к ранее исследованным в работе [29], увеличение размера сверхъядейки и усреднение значений, полученных для разных конфигураций, позволили уточнить характер функций смешения твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$. На рис. 4 видно, что отклонение функций смешения от аддитивности не превосходит погрешности расчетов, связанных с моделированием случайного распределения компонентов А-подрешетки, из чего следует, что раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ можно рассматривать как идеальный.

Зависимости свободной энергии Гиббса от состава твердого раствора в диапазоне температур 300–900 К (рис. 4, д) свидетельствуют о существовании непрерывного ряда твердых растворов в ряду $\text{CaMoO}_4\text{--NGM}$, что согласуется с экспериментальными данными работы [10].

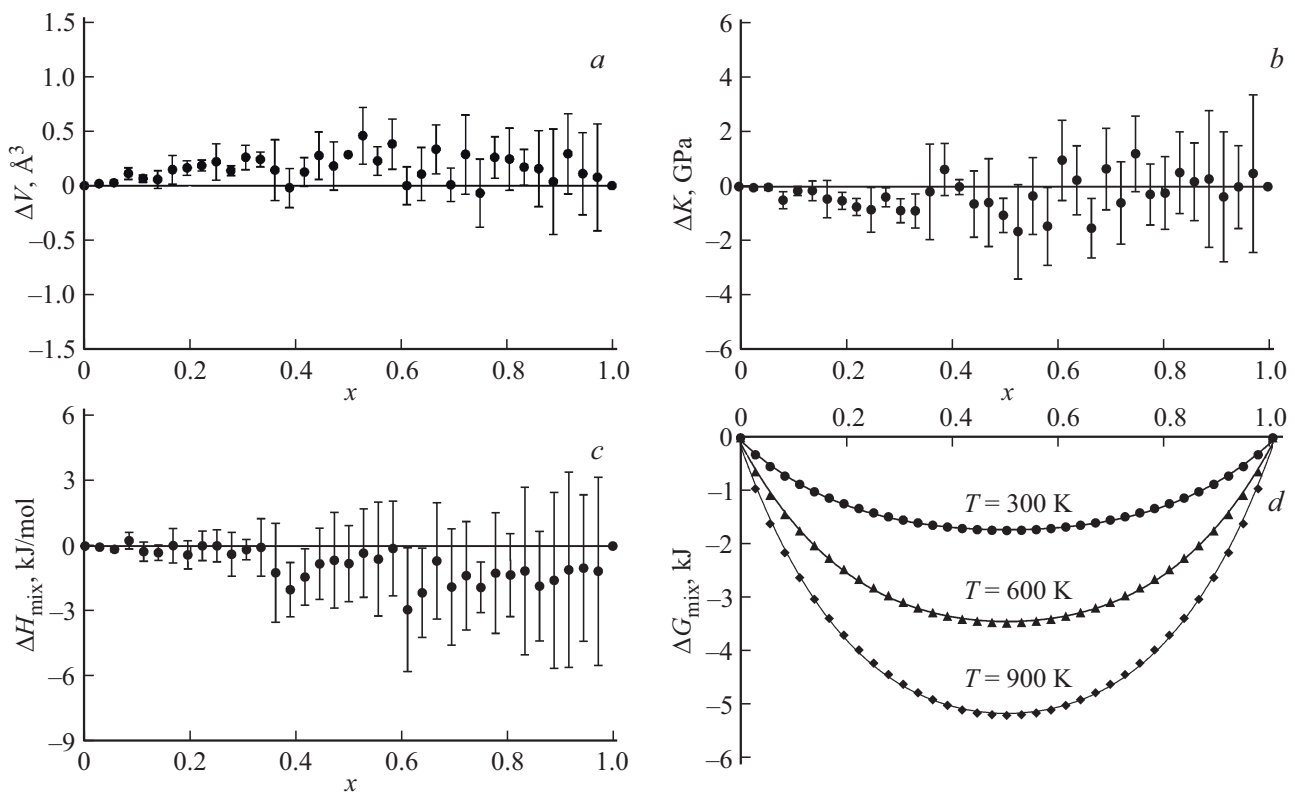


Рис. 4. Функции смешения для объема элементарной ячейки (a), модуля объемной упругости (b) и энтальпии (c), энергия смешения Гиббса (d).

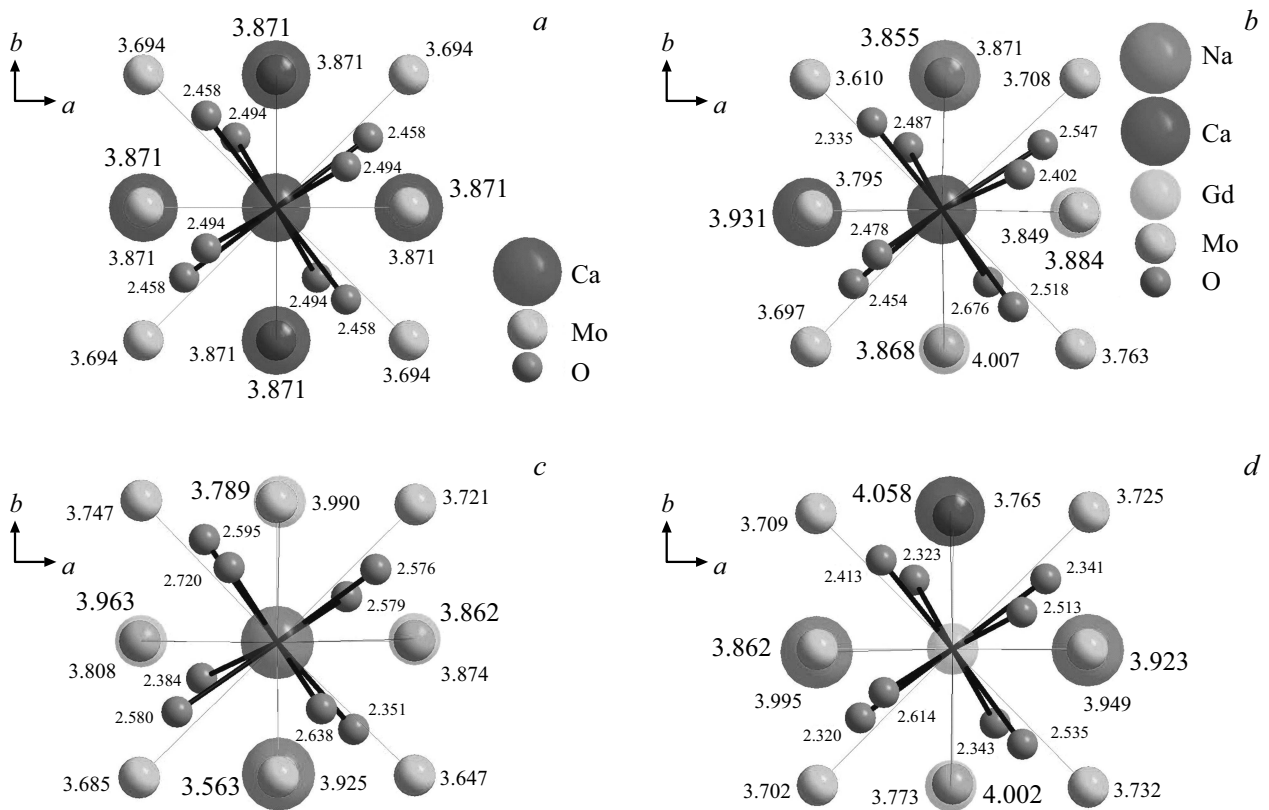


Рис. 5. Локальное окружение иона кальция в CaMoO_4 (a), а также случайно выбранных ионов кальция (b), натрия (c) и гадолиния (d) в твердом растворе $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{MoO}_4$.

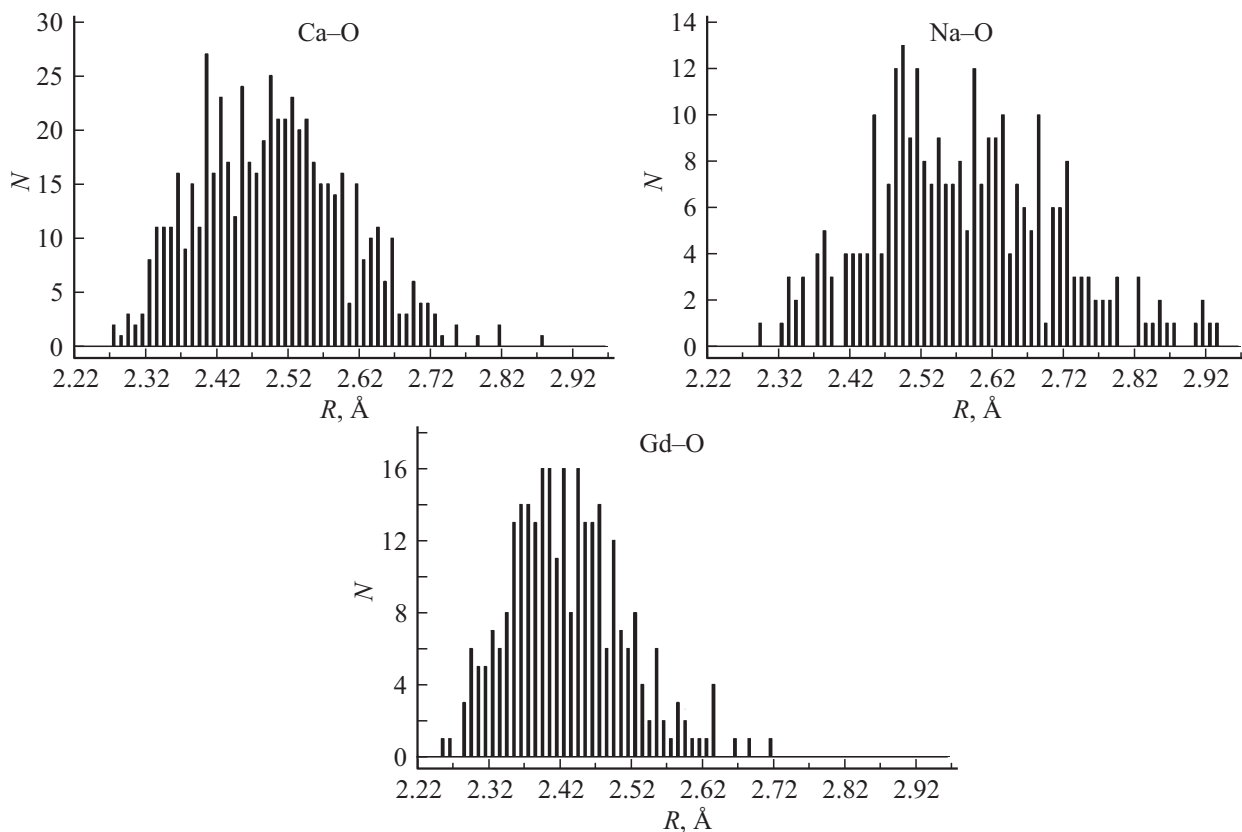


Рис. 6. Гистограммы распределения длин связей Ca–O, Na–O и Gd–O в твердом растворе $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{MoO}_4$. N — число связей с данным межатомным расстоянием.

Полученные в результате расчетов массивы координат атомов были использованы для анализа локальной структуры кристаллов. На рис. 5 показано ближайшее окружение иона кальция в CaMoO_4 (5, *a*) и примеры ближайшего окружения в твердом растворе эквимольного состава $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{MoO}_4$ для случайно выбранных позиций ионов кальция (5, *b*), натрия (5, *c*) и гадолиния (5, *d*). Сравнение позволяет увидеть, как изменяется локальное окружение катионов А-подрешетки при переходе от CaMoO_4 к твердому раствору СМО–NGM. Все атомы вокруг центрального катиона претерпевают смещения из равновесных положений, характерных для структуры CaMoO_4 . Дисперсии межатомных расстояний (разница между самым длинным и самым коротким расстоянием) существенно возрастают. При этом симметрия катионной позиции понижается до C_1 , подобно тому, как это имело место в твердом растворе $\text{CaMoO}_4\text{--NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ [30]. По результатам моделирования, смещения из равновесных позиций претерпевают все атомы кислорода, а не только два из них, и понижение симметрии А-позиции оказывается больше, чем по данным работы [10].

Для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ были построены гистограммы частотного распределения межатомных расстояний (R) в А-полиэдрах для связей Ca–O, Na–O и Gd–O, выявлены их наиболее веро-

ятные и средние значения и оценена дисперсия этих величин (ΔR).

На рис. 6 показан пример гистограмм распределения длин связей катион-кислород в А-полиэдрах для эквимольного состава. Данные гистограммы свидетельствуют о том, что в твердом растворе $\text{Ca}_{0.5}\text{Na}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{MoO}_4$ средняя длина связи Ca–O составляет 2.486(1) Å, а дисперсия длин связи 0.54(5) Å, для Na–O — 2.566(2) и 0.60(3) Å, а для Gd–O — 2.420(1) и 0.47(5) Å соответственно. Наибольшими средним значением и дисперсией длины связи характеризуется связь Na–O, наименьшими значениями этих величин — связь Gd–O.

Результаты, полученные для всей серии твердых растворов, представлены на рис. 7, где показаны средние значения расстояний Ca–O, Na–O и Gd–O. Следует отметить, что расстояния Gd–O в среднем на 2.62% меньше, чем расстояния Ca–O. В то же время расстояния Na–O в среднем на 3.15% больше расстояний Ca–O. В результате это приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки при образовании твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$, хотя сумма ионных радиусов натрия и гадолиния (см. выше) чуть меньше, чем сумма радиусов двух замещаемых катионов кальция.

По мере увеличения концентрации Na и Gd в твердом растворе средние величины всех длин связей немного возрастают (рис. 7, *a*), несмотря на то что средний

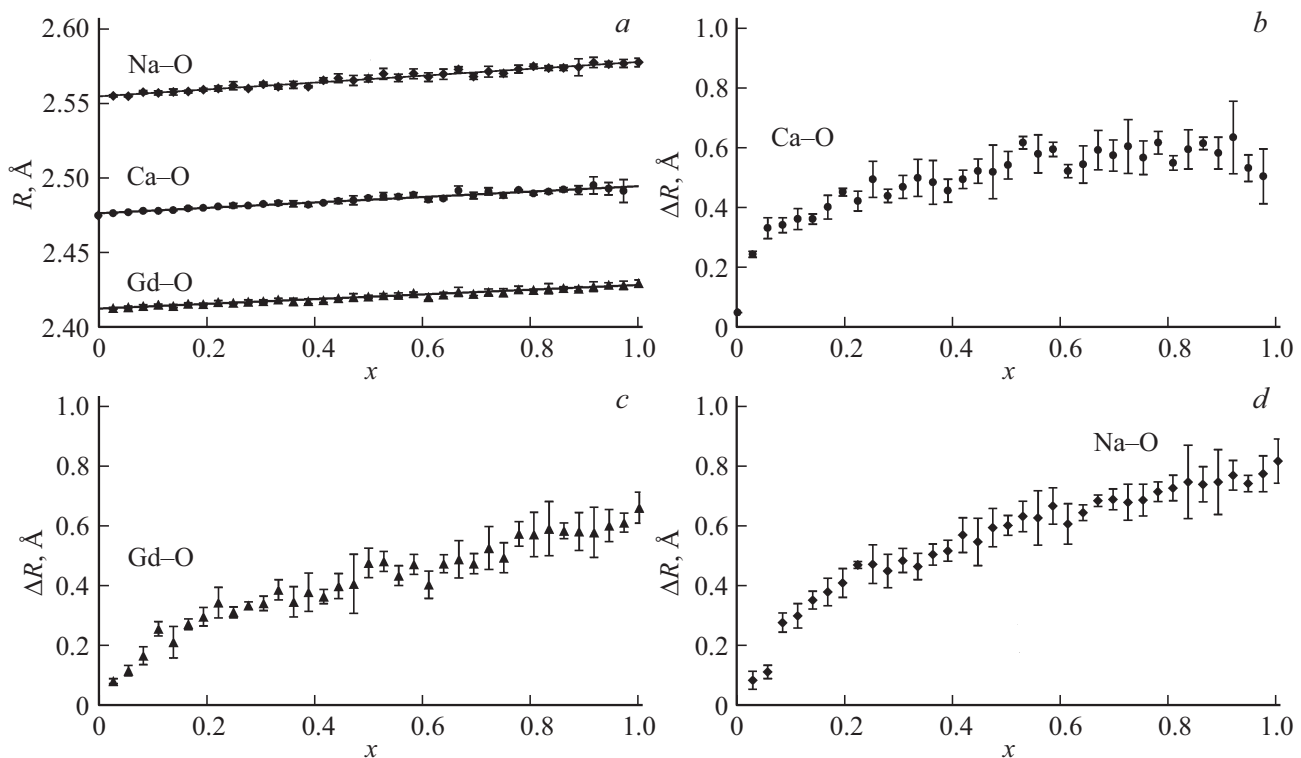


Рис. 7. Зависимости длин связи Ca–O, Na–O и Gd–O (a) и их дисперсии (b, c, d) от состава твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$.

ионный радиус катионов в А-полиэдрах остается почти постоянным.

Одновременно с этим дисперсии расстояний катион-кислород в А-полиэдрах (ΔR) также возрастают. Интересно отметить, что дисперсия межатомных расстояний редкоземельный ион — кислород в двойном молибдате $\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MoO}_4$ выше, чем в более сложных тройных молибдатах. Увеличение дисперсии межатомных расстояний Gd–O приводит к тому, что сила кристаллического поля, действующего на ионы гадолиния, расположенные в разных полиэдрах GdO_8 , будет несколько различаться. Если при замещении гадолиния редкоземельным ионом активатора такое различие будет сохраняться, это может вызывать уширение спектральных линий активатора. Действительно, в работе [10] экспериментально наблюдалось в спектре возбуждения европия уширение спектральной линии ($\lambda \sim 580 \text{ nm}$) в кристалле NGM (конечном члене серии) по сравнению с твердыми растворами тройных молибдатов.

4. Заключение

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$. Исследовано влияние таких факторов, как размер сверхъядерки, характер приближения (анизотропное или

изотропное) и конфигурации твердого раствора на результаты моделирования. Показано, что параметры элементарной ячейки и ее объем, плотность, колебательная энтропия и теплоемкость возрастают с увеличением концентрации натрия и гадолиния, замещающих кальций. Модуль объемной упругости и энтальпия — убывают. Все эти зависимости близки к линейным.

Проведен расчет функций смешения. Установлено, что раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$ близок к идеальному.

Анализ локальной структуры показал, что средние значения длин связей Gd–O в твердом растворе становятся меньше, чем Ca–O, что связано с увеличением заряда и уменьшением размера иона гадолиния по сравнению с ионом кальция. Для натрия, имеющего меньший заряд и больший размер, средние значения длин связей увеличиваются по сравнению с длиной связи Ca–O. Средние значения длин связей Ca–O, Gd–O и Na–O линейно возрастают в серии твердых растворов при переходе от CaMoO_4 к $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$, однако эти изменения невелики. Дисперсии расстояний в А-полиэдрах для связей Ca–O, Na–O и Gd–O также возрастают. Установлено, что при замещении ионов кальция на ионы гадолиния и натрия симметрия кальциевой позиции снижается с S_4 до C_1 .

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, D. Wang, S. Zhang, X. Huang. *J. Alloys Comp.* **390**, 226 (2005).
- [2] T. Taurines, B. Boizot. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1105 (2012).
- [3] А.А. Майер, М.В. Провоторов, В.А. Балашов. *Успехи химии* **42**, 1788 (1973).
- [4] В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодный. *Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов*. Наука, Л. (1986). 173 с.
- [5] A. Li, J. Li, Z. Chen, Y. Wu, L. Wu, G. Liu, C. Wang, G. Zhang. *Mater. Express* **5**, 527 (2015).
- [6] E.V. Zharikov, C. Zaldo, F. Diaz. *MRS Bull.* **34**, 271 (2009).
- [7] 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).
- [8] F. Mo, L. Zhou, Q. Pang, F. Gong, Z. Liang. *Ceram. Int.* **38**, 6289 (2012).
- [9] L. Li, D. Dong, J. Zhang, C. Zhang, G. Jia. *Mater. Lett.* **131**, 298 (2014).
- [10] M. Schmidt, S. Heck, D. Bosbach, S. Ganschow, C. Walther, T. Stumpf. *Dalton Transact.* **42**, 8387 (2013).
- [11] C.S. Lim. *Infrared Phys. Technol.* **76**, 353 (2016).
- [12] C.S. Lim, *J. Korean Ceram. Soc.* **53**, 456 (2016).
- [13] J.D. Gale. *Z. Kristallograph.* **220**, 552 (2005).
- [14] B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [15] V.L. Vinograd, D. Bosbach, B. Winkler, J.D. Gale. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3509 (2008).
- [16] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *ФТТ* **59**, 841 (2017).
- [17] В.Б. Александров, Л.В. Горбатый, В.В. Илюхин. *Кристаллография* **13**, 512 (1968).
- [18] 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.
- [19] M. Schieber, L. Holmes. *J. Appl. Phys.* **35**, 1004 (1964).
- [20] The international database PCPDFWIN. V. 2.02 (1999) JCPDS.
- [21] G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, P.A. Eistrikkh-Geller, E.V. Zharikov, D.A. Lis, K.A. Subbotin. *CrystEngComm* **18**, 2921 (2016).
- [22] E.V. Zharikov, K.A. Subbotin, A.I. Titov, D.A. Lis, V.V. Voronov, V.G. Senin, V.B. Dudnikova. *Cryst. Res. Technol.* 1900238 (2020).
- [23] R.D. Shannon. *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [24] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела / Пер. с 4-го изд. под ред. А.А. Гусева*. Наука, М. (1978). 792 с.
- [25] X. Li, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang. *J. Cryst. Growth* **290**, 670 (2006).
- [26] C. Wang, H. Yin, A. Li, Y. Wu, S. Zhu, Z. Chen. *J. Alloys Comp.* **615**, 482 (2014).
- [27] M. Morishita, Y. Kinoshita, H. Houshiyama, A. Nozaki, H. Yamamoto. *J. Chem. Thermodynamics* **114**, 30 (2017).
- [28] A. Senyshyn, H. Kraus, V. B. Mikhailik, L. Vasylechko, M. Knapp. *Phys. Rev. B* **73**, 014104 (2006).
- [29] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, Д.И. Антонов, Н.Н. Еремин. В сб.: *Проблемы кристаллологии*. / Под ред. Н.Н. Еремина. Вып. 7. КДУ, М. (2019). С. 30.
- [30] V.B. Dudnikova, E.V. Zharikov, N.N. Eremin. *Mater. Today Commun.* **23**, 1 (2020).

Редактор Д.В. Жуманов