

РАСТВОРЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В НАТРИЙ-ГАДОЛИНИЕВОМ МОЛИБДАТЕ $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

© 2024 г. В. Б. Дудникова^{1,*}, Н. Н. Еремин¹

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

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 07.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование примесных дефектов в натрий-гадолиниевом молибдате $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Оценена энергия растворения трех-, двух- и одновалентных примесей. Построены зависимости энергии растворения от ионного радиуса примеси. Для гетеровалентных замещений найден энергетически наиболее выгодный механизм компенсации заряда как за счет собственных дефектов кристалла, так и по схеме сопряженного изоморфизма. Определены позиции наиболее вероятной локализации дефектов. Оценено влияние разупорядочения ионов натрия и гадолиния на позиционные различия в энергии дефектов. Сравнение растворимости примесей в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ и изоструктурном ему CaMoO_4 свидетельствует о том, что, хотя изовалентные замещения энергетически выгоднее, чем гетеровалентные, механизм сопряженного изоморфизма, обеспечивающего электронейтральность, может уравнивать эти процессы.

DOI: 10.31857/S0023476124040032, EDN: XDQOJB

ВВЕДЕНИЕ

Натрий-гадолиниевый молибдат $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ (NGM) имеет структуру шеелита CaWO_4 (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$). Натрий и гадолиний статистически распределены по “кальциевым” позициям [1, 2], которые обычно называют А-позициями. Ионы натрия и гадолиния координированы восемью ионами кислорода с двумя наборами межатомных расстояний, ионы молибдена координированы четырьмя ионами кислорода. Восемь вершинники AO_8 связываются между собой по ребрам, причем каждый полиэдр сопряжен с четверкой соседних AO_8 . Замещение катионов Ca^{2+} в повеллите CaMoO_4 ионами Na^+ и Gd^{3+} позволяет получать соединения с шеелитоподобной структурой во всем диапазоне составов [3].

NGM демонстрирует выраженный магнитокалорический эффект при температурах ниже 120 К [4]. Благодаря высокой физической и химической стабильности, хорошей устойчивости к легированию редкоземельными ионами NGM является прекрасной матрицей для целого ряда практических применений. Синтезу и исследованию монокристаллов, порошковых и нанокристаллических образцов NGM, легированных редкоземельными элементами, посвящено большое количество работ. Кристаллы NGM представляют интерес в качестве лазерных матриц, легированных, например,

Sm^{3+} [5], Tm^{3+} [6], Nd^{3+} [7], Ho^{3+} [8], Pr^{3+} [9]. Кристаллы $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ можно применять в современных лазерах и фотонных технологиях [10].

Кристаллы NGM, легированные разными редкоземельными элементами (Eu, Tb, Dy, Sm), демонстрируют сильное излучение света разных цветов, что важно в области создания люминесцентных ламп, оптоэлектронных устройств, светодиодов белого цвета [11–15]. NGM, легированный $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, описан как эффективный материал для преобразования инфракрасного излучения в видимый диапазон для оптических датчиков температуры и нагревателей [16–18]. Использование в качестве матрицы твердого раствора $\text{Na}(\text{Gd/La})(\text{MoO}_4)_2$ вместо NGM позволяет одновременно повысить интенсивность ап-конверсионной люминесценции и эффективность фототермического преобразования в системе $\text{Na}(\text{Gd/La})(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ [19]. Отличным потенциалом в приложениях для оптического измерения температуры обладают системы $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [20], $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [21]. Многофункциональные ап-конверсионные люминесцентные нанонагреватели реализованы на основе нанокристаллов $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [22]. Легирование NGM примесями обуславливает новые свойства. Исследование растворимости примесей является важным шагом на пути создания материалов с заданными свойствами.

Таблица 1. Используемые значения параметров межатомных потенциалов, зарядов атомов и энергии собственных дефектов (E_d) в кристалле NGM

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, э	Дефект	E_d , эВ
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ·Å ⁶				
Na–O _s	1271.504	0.3000	0.0	Na	1.00	v'_{Na}	8.24
Gd _s –O _s	866.339	0.3770	0.0				
Mo _s –O _s	1073.797588	0.368729	0.0	Gd _C	–0.973	Na _I [•]	–5.43
O _s –O _s	1868.561623	0.120368	10.909249	Gd _s	3.973		
χ , эВ/Å ²				Mo _C	0.268423		
Mo _s –Mo _C	74.480726			Mo _s	5.731577	v''_{O}	20.93
Gd _s –Gd _C	299.96			O _C	0.306187		
O _s –O _C	13.804354			O _s	–2.306187	O _I [•]	–14.70

Примечание. A , ρ и C – эмпирические параметры короткодействующих потенциалов.

Настоящая работа посвящена оценке энергии растворения легирующих примесей в NGM.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [23], в основе которой лежит процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

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

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

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй – отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний – 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. Для ионов использовали формальные заряды. Ковалентный характер связи учитывали, вводя поляризуемость ионов с помощью “оболочечной модели”, в которой остов (с) с зарядом q_c и оболочка (s) с зарядом q_s связаны гармонической упругой константой χ_i :

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

где l_i – расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

В табл. 1 приведены значения использованных в работе параметров межатомных потенциалов в кристаллах NGM. В качестве параметров потенциалов взаимодействия молибдена и кислорода брали значения, полученные ранее [24], для натрия и гадолиния – потенциалы из [25], трансферабельность этих потенциалов при моделировании молибдатов была показана в [26]. Этот набор параметров потенциалов межионного взаимодействия позволяет достаточно адекватно описать известные данные о NGM [27]. В табл. 1 также приведены значения собственных дефектов в NGM, определенные в [27].

Для дефектов использованы обозначения Крегера и Винка [28]: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний – заряд, избыточный положительный (•), избыточный отрицательный (') по отношению к заряду ненарушенной матрицы (×), v – вакансия, I – интерстиция (междоузлие).

Расчет проводили в сверхъячейке $2 \times 2 \times 1$ в изотропном приближении, сняв ограничения на симметрию (пр. гр. $P1$). Распределение ионов натрия и гадолиния по позициям сверхъячейки было получено с помощью программы Binar [29]. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации в программе Binar использовали сумму квадратов отклонений числа разнородных связей во второй координационной сфере в случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона).

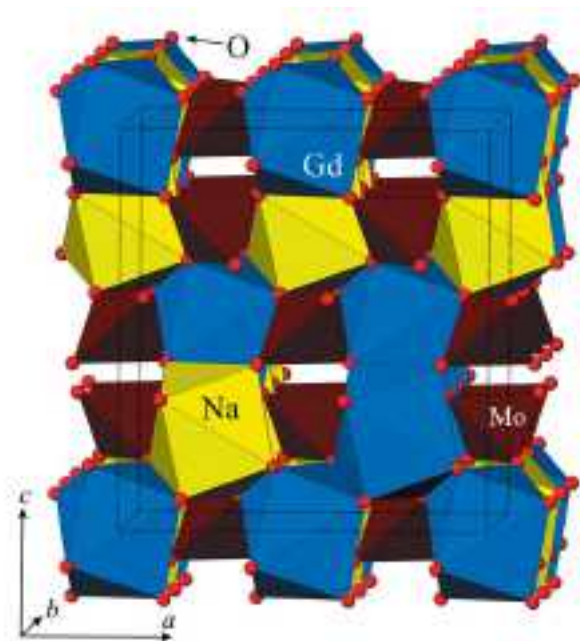


Рис. 1. Сгенерированная сверхъчейка NGM с нулевым порядочным распределением натрия и гадолиния по *A*-позициям.

Энергию дефектов оценивали методом Мотта–Литтлтона [30], в основе которого лежит модель “вложенных сфер”. В расчетах радиус центральной области был 10 Å, следующей за ней сферы – 22.2 Å, что обеспечило хорошую сходимость результатов. Энергию дефекта оптимизировали при изменении положения атомов и дипольных моментов вокруг точечного дефекта. Для примесей брали параметры межатомного взаимодействия из [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана сгенерированная сверхъчейка $2 \times 2 \times 1$ кристалла NGM, в которой получено нулевое значение критерия согласия Пирсона, что свидетельствует о статистическом распределении ионов по *A*-позициям.

Возможность различной структурной локализации ионов натрия и гадолиния в *A*-подрешетке делает локальное окружение замещающих их примесных ионов многовариантным. Детально локальное окружение иона европия в NGM исследовано в [31, 32]. Характерной чертой кристаллов NGM является позиционная зависимость энергии дефектов [27]. Так, энергия вакансий для одних и тех же ионов в структуре NGM при разной структурной локализации в сверхъчейке может варьироваться в пределах нескольких процентов [27]. На рис. 2 показан пример возможного окружения примесного иона иттербия ионами натрия и гадолиния в области ~ 6.9 Å.

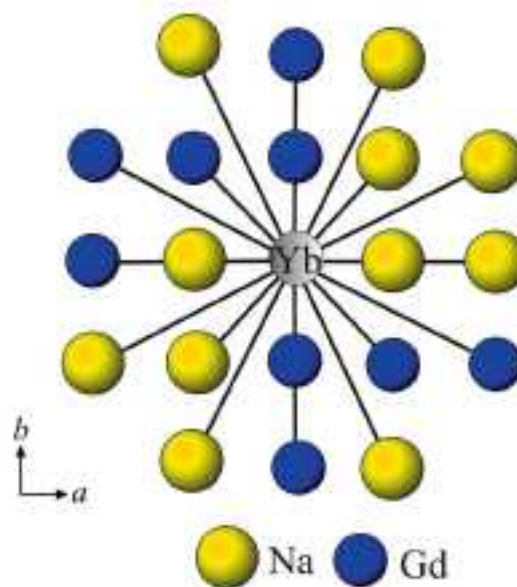


Рис. 2. Один из вариантов размещения катионов *A*-подрешетки вокруг примесного иона.

Процесс растворения примесей в NGM может быть записан в виде квазихимических реакций обмена между основным компонентом и примесным компонентом в виде оксида. Изовалентные замещения ионов гадолиния ионами других трехвалентных примесей, среди которых практическое значение имеют редкоземельные элементы, может быть представлено реакцией



Энергия растворения трехвалентных примесей $E_S(\text{Me}^{3+})$ может быть оценена следующим образом:

$$E_S(\text{Me}^{3+}) = E_d(\text{Me}_{\text{Gd}}^{\times}) + \frac{1}{2} E_L(\text{Gd}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}_3), \quad (4)$$

где E_d – энергия дефекта, E_L – энергия решетки соответствующего оксида.

В табл. 2 приведены значения энергии растворения трехвалентных примесей в NGM. Для оценки влияния структурной локализации на сравнительную оценку растворения разных примесей была рассчитана энергия растворения пяти примесей (Al^{3+} , Ga^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+}), замещающих гадолиний во всех возможных позициях сверхъчейки. В табл. 2 они отмечены значком *av* и для них приведены средние значения энергии дефектов и энергии растворения примесей. Для остальных примесей энергия

Таблица 2. Энергия дефектов и растворения трехвалентных примесей в кристаллах NGM, а также используемые для расчета параметры потенциалов межатомного взаимодействия примесей

<i>Me</i>	<i>r</i> , Å	<i>A</i> , эВ	<i>ρ</i> , Å	<i>q_c</i> , э	<i>q_s</i> , э	<i>χ</i> , эВ/Å ²	<i>E_d</i> , эВ	<i>E_L</i> , эВ (<i>Me</i> ₂ O ₃)	<i>E_S</i> , эВ
Al_av	0.686	2409.505	0.2649	0.043	2.957	403.98	−12.11	−157.60	1.91
Ga_av	0.772	2339.776	0.2742	3.000	—	—	−10.24	−153.58	1.77
Fe	0.780	3219.335	0.2641	1.971	1.029	179.58	9.95	−152.34	1.44
Yb_av	0.985	991.029	0.3515	−0.278	3.278	308.91	−2.92	−137.43	1.02
Y	1.019	1519.279	0.3291	3.000	—	—	−3.25	−136.39	0.16
Tb_av	1.040	845.137	0.3750	−0.972	3.972	299.98	−0.54	−130.82	0.09
Eu	1.066	847.868	0.3791	−0.991	3.991	304.92	0.14	−129.28	0.00
Nd	1.109	13084.217	0.2550	1.678	1.322	302.35	−3.38	−133.02	−1.65
Pr	1.126	13431.118	0.2557	1.678	1.322	302.36	−3.09	−132.33	−1.70
La_av	1.160	5436.827	0.2939	5.149	−2.149	173.90	−0.77	−128.15	−1.47

Примечание. Ионные радиусы (*r*) Al³⁺, Ga³⁺ для координационного числа КЧ = 8 получены экстраполяцией зависимости *r* от КЧ.

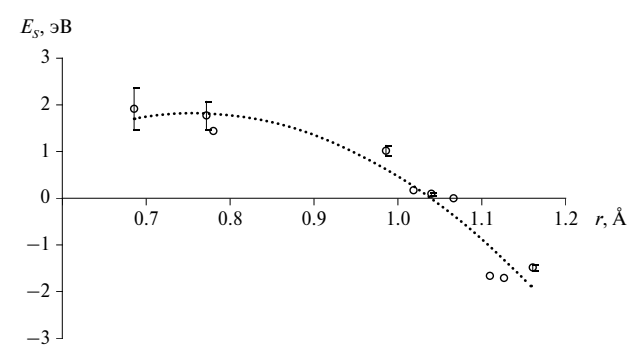


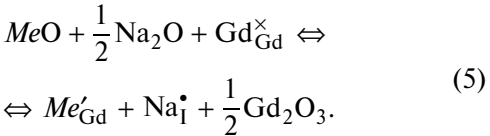
Рис. 3. Зависимость энергии растворения трехвалентных примесей в NGM от их ионного радиуса.

растворения рассчитана в случае замещения гадолиния с центром дефекта в позиции (000). Энергия решетки оксида гадолиния составляет −129.56 эВ. В качестве ионных радиусов *r* взяты значения из [33].

Зависимость энергии растворения трехвалентных примесей от их ионного радиуса показана на рис. 3, где для усредненных значений приведены стандартные отклонения. Видно, что зависимость энергии растворения примеси от ее ионного радиуса хорошо подчиняется общей тенденции для усредненных и единичных значений. Для Tb³⁺ и La³⁺ величины стандартных отклонений почти не видны, так как практически не выходят за пределы символа. Таким образом, сравнительный анализ растворимости разных примесей с достаточно хорошим приближением можно проводить без учета позиционных различий. Данные, полученные для трехвалентных примесей (рис. 3), аппроксимируются полиномом: $E_S(Me^{3+}) = -23.17r^2 + 35.16r - 11.51$ [эВ] с коэффициентом корреляции 0.93 (радиус выражен в ангстремах) и могут

быть использованы для примерной оценки энергии растворения других трехвалентных примесей. С увеличением их радиуса наблюдается тенденция уменьшения энергии растворения. Интересно сопоставить растворимость примесей в NaGd(MoO₄)₂ и его структурном аналоге CaMoO₄ по данным [26]. Изовалентный изоморфизм трехвалентных примесей в NaGd(MoO₄)₂ энергетически более выгоден, чем гетеровалентный изоморфизм в CaMoO₄ при компенсации избыточного положительного заряда собственными дефектами кристалла. Вместе с тем значения энергии растворения трехвалентных примесей в NGM и в CaMoO₄ довольно близки, если растворение примесей в повеллите происходит по механизму сопряженного изоморфизма с ионами Na⁺, особенно в виде кластеров Me³⁺–Na⁺.

Двухвалентные примеси могут растворяться в NGM, замещая гадолиний или натрий. При замещении гадолиния компенсация недостающего положительного заряда может происходить за счет образования межузельных ионов натрия:



В соответствии с этим уравнением энергия растворения двухвалентных примесей в NGM складывается из составляющих:

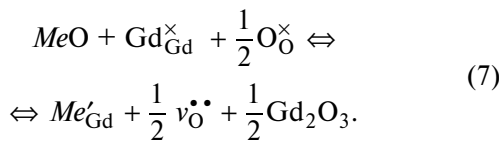
$$\begin{aligned} E_S(Me^{2+}) &= E_d(Me'_{Gd}) + E_d(Na^{\bullet}_I) + \\ &+ \frac{1}{2}E_L(Gd_2O_3) - E_L(MeO) - \frac{1}{2}E_L(Na_2O). \end{aligned} \tag{6}$$

Энергия решетки Na₂O составляет −26.29 эВ.

Таблица 3. Энергии растворения двухвалентных и одновалентных примесей в NGM

Me	$r, \text{\AA}$	$A, \text{эВ}$	$\rho, \text{\AA}$	$q_c, \text{э}$	$q_s, \text{э}$	$\chi, \text{эВ/\AA}^2$	$E_d, \text{эВ}$		$E_L, \text{эВ}$ (Me_iO_y)	$E_S, \text{эВ}$ (уравнение)				
							Me'_{Gd}	Me'_{Na}						
Двухвалентные примеси										(6)	(8)	(10)	(12)	(14)
Mg	0.89	2457.243	0.2610	1.580	0.420	349.95	16.36	−18.37	−40.99	0.29	3.04	4.57	2.13	2.05
Ca	1.12	2272.741	0.2986	0.719	1.281	34.05	19.64	−14.97	−36.37	−1.24	1.51	3.17	0.72	−0.88
Sr	1.26	1956.702	0.3252	0.169	1.831	21.53	21.62	−12.98	−34.01	−1.44	1.31	2.98	0.53	−1.27
Ba	1.42	4818.416	0.3067	0.169	1.831	34.05	23.16	−11.42	−32.46	−1.44	1.30	2.98	0.54	−1.27
Одновалентные примеси										(16)		(18)		
Li	0.92	426.480	0.3000	1.0			−1.27		−30.51	0.84		2.37		
Li _I							−7.98							
K							1.57							
	1.51	3587.570	0.3000	1.0					−23.18	0.013				

Заряд может также компенсироваться за счет образования кислородных вакансий:



Энергия растворения:

$$E_S(Me^{2+}) = E_d(Me'_{Gd}) + \frac{1}{2}E_d(v_{\ddot{O}}) + \frac{1}{2}E_L(Gd_2O_3) - E_L(MeO). \quad (8)$$

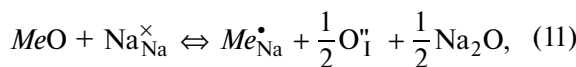
При замещении двухвалентными примесями ионов натрия избыточный положительный заряд могут компенсировать вакансии натрия:



Энергия растворения:

$$E_S(Me^{2+}) = E_d(Me'_{Na}) + E_d(v'_{Na}) + E_L(Na_2O) - E_L(MeO). \quad (10)$$

Компенсация заряда может также происходить при образовании межузельных ионов кислорода:



$$E_S(Me^{2+}) = E_d(Me'_{Na}) + \frac{1}{2}E_d(O_I'') + \frac{1}{2}E_L(Na_2O) - E_L(MeO). \quad (12)$$

Двухвалентные примеси в NGM могут растворяться при сопряженном замещении натриевых

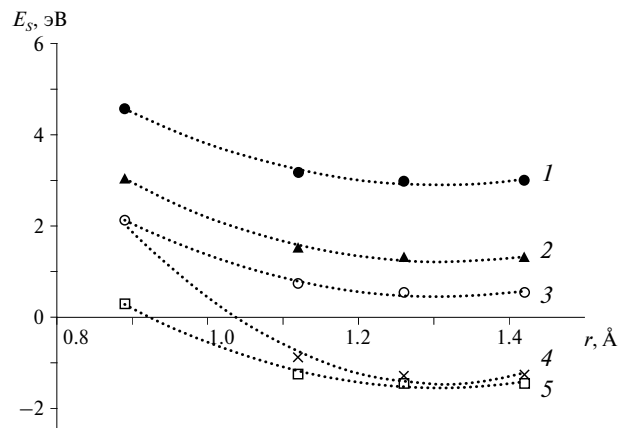
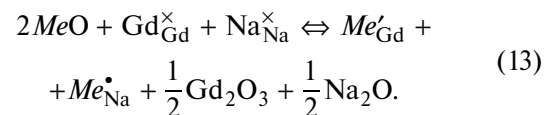


Рис. 4. Зависимость энергии растворения двухвалентных примесей в NGM от их ионного радиуса при разных механизмах растворения: 1, 2, 3, 4, 5 – уравнения (10), (8), (12), (14), (6) соответственно.

и гадолиниевых позиций с соблюдением электро-нейтральности:



В этом случае энергия растворения может быть оценена следующим образом:

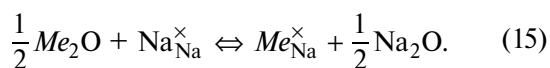
$$E_S(Me^{2+}) = E_d(Me'_{Gd}) + E_d(Me'_{Na}) + \frac{1}{2}E_L(Gd_2O_3) + \frac{1}{2}E_L(Na_2O) - 2E_L(MeO). \quad (14)$$

Результаты расчета энергии растворения двухвалентных примесей в кристаллах NGM по разным механизмам растворения и используемые значения

потенциалов межатомного взаимодействия представлены в табл. 3. На рис. 4 показана зависимость энергии растворения двухвалентных примесей от ионного радиуса.

Видно, что наиболее выгодным механизмом растворения двухвалентных примесей является замещение ионов гадолиния с компенсацией недостающего положительного заряда межузельными ионами натрия в соответствии с уравнением (6). Сопряженный изоморфизм с замещением двухвалентными примесями одновременно ионов натрия и гадолиния также энергетически выгоден, за исключением мелкого иона магния. Энергетически наиболее затратно замещение двухвалентным ионом иона натрия при зарядовой компенсации за счет образования натриевых вакансий (уравнение (10)). Выгодным способом зарядовой компенсации при растворении двухвалентных примесей является образование межузельных ионов: при замещении гадолиния – натрия, при замещении натрия – кислорода. Гетеровалентный изоморфизм двухвалентных примесей в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ энергетически менее выгоден, чем изовалентный изоморфизм в CaMoO_4 [26]. Вместе с тем значения энергии растворения двухвалентных примесей в NGM и в CaMoO_4 довольно близки, если растворение примесей в NGM происходит по механизму сопряженного изоморфизма с одновременным замещением натриевых и гадолиниевых позиций.

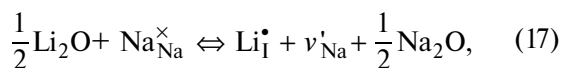
Одновалентные примеси могут замещать ионы натрия в соответствии с уравнением:



Энергия растворения:

$$E_S(\text{Me}^+) = E_d(\text{Me}_{\text{Na}}^{\times}) + \frac{1}{2} E_L(\text{Na}_2\text{O}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}). \quad (16)$$

В CaMoO_4 , изоструктурном NGM, межузельное вхождение лития энергетически довольно выгодно [26], поэтому его оценили и для NGM. Оно может проходить по следующей схеме:



$$E_S(\text{Li}_1^{\bullet}) = E(\text{Li}_1^{\bullet}) + E_d(v'_{\text{Na}}) + \frac{1}{2} E_L(\text{Na}_2\text{O}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Li}_2\text{O}). \quad (18)$$

Результаты расчета энергии растворения одновалентных примесей в NGM представлены в табл. 3,

из которой видно, что при изоморфном замещении крупные ионы калия лучше растворимы в NGM, чем ионы лития. В отличие от CaMoO_4 межузельное вхождение ионов лития не дает выигрыша энергии растворения по сравнению с механизмом изоморфного замещения. Одновалентные примеси лучше растворяются в NGM, чем в повеллите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сравнительный анализ растворимости разных примесей с достаточно хорошим приближением можно проводить без учета позиционных различий, обусловленных случайным распределением ионов натрия и гадолиния по эквивалентным позициям. Зависимость энергии растворения примесей от их ионного радиуса хорошо описывается полиномом второй степени. Энергия растворения примесей в NGM уменьшается с увеличением радиуса примесного иона.

Наиболее выгодным механизмом растворения двухвалентных примесей является замещение ионов гадолиния с компенсацией недостающего положительного заряда межузельными ионами натрия. Сопряженный изоморфизм с замещением двухвалентными примесями одновременно ионов натрия и гадолиния также энергетически выгоден, за исключением мелкого иона магния. Энергетически наиболее затратно замещение иона натрия двухвалентным ионом при зарядовой компенсации за счет образования натриевых вакансий. Сравнение растворимости примесей в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ и CaMoO_4 свидетельствует о том, что хотя изовалентные замещения энергетически более выгодны, чем гетеровалентные, механизм сопряженного изоморфизма, обеспечивающего электронейтральность, может уравнивать эти процессы.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы МГУ им. М.В. Ломоносова АААА-А16-116033010121-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майер А.А., Провоторов М.В., Балашов В.А. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1788.
2. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
3. Schmidt M., Heck S., Bosbach D. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8387. <https://doi.org/10.1039/c3dt50146a>
4. Wang P., Zhang Z., Su W. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 21735. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.174>
5. Huang J., Huang J., Lin Y. et al. // J. Lumin. 2017. V. 187. P. 235. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.078>

6. Guo W., Chen Y., Lin Y. et al. // J. Phys. Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 115409.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/11/115409>
7. Wu L., Chen Z., Wu Y. et al. // Cryst. Res. Technol. 2016. V. 51 (2). P. 137.
<https://doi.org/10.1002/crat.201500228>
8. Wang Z., Li X., Wang G. et al. // Opt. Mater. 2008. V. 30. P. 1873.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.12.012>
9. Ren H., Li H., Zou Y. et al. // J. Lumin. 2022. V. 249. P. 119034.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119034>
10. Wang X., Chen Z., Pan S. et al. // J. Lumin. 2022. V. 252. P. 119367.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119367>
11. Li L., Dong D., Zhang J. et al. // Mater. Let. 2014. V. 131. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.205>
12. Wang H., Zhou X., Yan J. et al. // J. Lumin. 2018. V. 195. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.052>
13. Vishwakarma P.K., Rai S.B., Bahadur A. // Mater. Res. Bull. 2021. V. 133. P. 111041.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.111041>
14. Mo F., Zhou L., Pang Q. et al. // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 6289.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.084>
15. Yu X., Jiang Y., Li X. et al. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 805.
<https://doi.org/10.1039/D1CE01434J>
16. Du P., Luo L., Park H.K. et al. // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 840.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.007>
17. Gao Z., Tian B., Liu M. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2023. V. 603. P. 122114.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.122114>
18. Yan T., Li Z., Chen S. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 33681.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.055>
19. Li A., Xu D., Tang Y. et al. // J. Lumin. 2021. V. 239. P. 118356.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118356>
20. Zhang L., Meng Q., Sun W. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 670.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.175>
21. Wang L., Liu S.Y., Song W.B. et al. // Acta Phys. Pol. A. 2023. V. 144. № 2. P. 87.
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.144.87>
22. Li A., Li Z., Pan L. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 904. P. 164087.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164087>
23. Gale J.D. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 552.
<https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.552.65070>
24. Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В. и др. // ФТТ. 2022. Т. 64. Вып. 10. С. 1452.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.10.53089.354>
25. Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A. et al. // Mater. Chem. 1994. V. 4. P. 831.
<https://doi.org/10.1039/JM9940400831>
26. Дудникова В.Б., Еремин Н.Н. // Кристаллография. 2023. Т. 68. № 1. С. 11.
<https://doi.org/10.31857/S002347612301006X>
27. Дудникова В.Б., Еремин Н.Н. // Журн. структур. химии 2023. Т. 64. № 9. С. 17248.
https://doi.org/10.26902/JSC_id117248
28. Kröger F.A., Vink H.J. // Solid State Phys. 1956. V. 3. P. 307.
[https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6)
29. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. М.: ГЕОС, 2012. 428 с.
30. Mott N.F., Littleton M.J. // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 485.
<https://doi.org/10.1039/TF9383400485>
31. Dudnikova V.B., Zharikov E.V., Eremin N.N. // Mater. Today Commun. 2020. V. 23. P. 101180.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101180>
32. Дудникова В.Б., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // ФТТ. 2019. Т. 61. Вып. 4. С. 678.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2019.04.47412.311>
33. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.

DISSOLUTION OF IMPURITIES IN SODIUM GADOLINIUM MOLYBDATE $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$

V. B. Dudnikova*, N. N. Eremin

Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

**e-mail: VDudnikova@hotmail.com*

Abstract. Impurity defects simulation in sodium-gadolinium molybdate $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ was carried out using a method of interatomic potentials. The dissolution energies of tri-, di- and monovalent impurities were estimated. The dependences of the dissolution energy on the ionic radius of the impurity were plotted. For heterovalent substitutions, the most energetically favorable mechanism for charge compensation has been found, both due to intrinsic crystal defects and according to the conjugate isomorphism scheme. The positions of the most probable localization of defects are determined. The effect of disordering of sodium and gadolinium ions at equivalent positions on positional differences in the energy of defects is estimated. A comparison of the solubility of impurities in $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ and its isostructural CaMoO_4 indicates that, although isovalent substitutions are energetically more favorable than heterovalent ones, the mechanism of conjugate isomorphism, which ensures electrical neutrality, can equalize these processes.