

УДК 548.4:004.94

КАТИОН-ДЕФИЦИТНЫЕ НАТРИЙ-ГАДОЛИНИЕВЫЕ МОЛИБДАТЫ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ И ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ ИОНОВ И ВАКАНСИЙ

© 2023 г. В. Б. Дудникова^{1,*}, Д. И. Антонов¹, Е. В. Жариков², Н. Н. Еремин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия²Федеральный исследовательский центр “Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН”, Москва, Россия

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в редакцию 11.12.2022 г.

После доработки 05.03.2023 г.

Принята к публикации 06.03.2023 г.

Моделирование катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$ в системе $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ проведено методом межтомных потенциалов. Установлены зависимости параметров и объема элементарной ячейки, плотности, модуля объемной упругости, энтропии, колебательной энтропии и теплоемкости от состава. Построены температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии. Исследована локальная структура твердых растворов. Показано, что в среднем расстояния вакансии–кислород на 5.0% больше расстояний Na–O и на 11.8% больше, чем расстояния Gd–O. По мере увеличения содержания гадолиния размеры этих координационных полиэдров немного возрастают, что сопровождается увеличением размеров элементарной ячейки. Параметр c растет быстрее, чем a , что свидетельствует об искажении элементарной ячейки и полиэдров.

DOI: 10.31857/S0023476122600550, EDN: JORMON

ВВЕДЕНИЕ

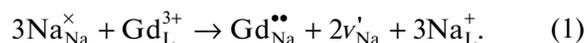
Натрий-гадолиниевый молибдат стехиометрического, эквимоларного состава $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, или $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ (NGM), – представитель обширного семейства молибдатов и вольфраматов с общей формулой $M_{1/2}\text{Re}_{1/2}\text{TO}_4$ (где $M = \text{Li, Na, K}$; $\text{Re} = \text{Y, La, Gd, Lu} \dots$; $T = \text{Mo, W}$). Позиции, занимаемые щелочными или редкоземельными ионами, обычно называют A-позициями. NGM представляет практический интерес в связи с использованием в качестве люминофоров для светодиодов белого цвета [1–3], матриц для лазерных кристаллов [4, 5], оптических температурных сенсоров [6, 7], а также для фототермической терапии и других биологических применений [8].

NGM кристаллизуется в структуре шеелита CaWO_4 (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$) при статистическом распределении ионов натрия и гадолиния по A-позициям [9–11]. Атомистическое моделирование структурных характеристик, а также основополагающих свойств кристаллов $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ было проведено в [12, 13].

$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ можно считать производным от молибдата кальция CaMoO_4 , в котором два двухвалентных иона кальция Ca^{2+} замещены одним одновалентным ионом Na^+ и одним трехвалент-

ным Gd^{3+} . Последующее дополнительное замещение ионов натрия гадолинием приводит к возникновению катион-дефицитных кристаллов.

В [14] показано, что в основном процесс растворения гадолиния в NGM происходит по следующей схеме:



Для ионов в кристалле используют обозначения Крегера и Винка [15]: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний – заряд, избыточный положительный (\bullet), избыточный отрицательный ($'$) по отношению к заряду ненарушенной матрицы (\times), v – вакансия. Ионы, находящиеся в расплаве, обозначаются нижним индексом L и зарядом в верхнем индексе.

При растворении трехвалентного иона гадолиния три иона натрия покидают кристалл для соблюдения электронейтральности. Ион гадолиния замещает один из ионов натрия в A-подрешетке, а две другие позиции остаются вакантными.

Если принять в качестве переменной x содержание гадолиния, то катион-дефицитные натрий-гадолиниевые молибдаты переменного состава в системе $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ могут быть описаны общей формулой $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$

при $0.5 < x < 0.66$. В результате гетеровалентного замещения натрия на гадолиний структура натрий-гадолиниевых молибдатов становится существенно катион-дефицитной, что является важной особенностью этого семейства кристаллов и оказывает значительное влияние на их многие характеристики. С учетом катионных вакансий формула может быть представлена в следующем виде: $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$, где \square – вакансии в *A*-подрешетке.

В серии работ [14, 16–18] были выращены методом Чохральского и исследованы катион-дефицитные натрий-гадолиниевые молибдаты в широком интервале составов; изучены, в частности, зависимости параметров решетки и плотности от состава кристаллов. В выращенных кристаллах содержание катионных вакансий в *A*-подрешетке достигало 10% [14].

Катион-дефицитные кристаллы натрий-гадолиниевых молибдатов, выращенного из расплава, состава $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ исследовали в ряде работ [3, 5, 16, 19]. В настоящее время нет единой точки зрения на структуру этих кристаллов. Согласно [3, 5, 16] они имеют дефектную катион-дефицитную шеелитоподобную структуру (пр. гр. $I4_1/a$) при статистическом распределении натрия, гадолиния и незанятых катионных позиций. В [19] пришли к заключению, что в случае $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ происходит позиционное упорядочение и появляется модулированная структура. Нельзя исключить, что разные точки зрения основаны на различии условий роста и последующего отжига кристаллов. Возможное влияние позиционного упорядочения на свойства и локальную структуру кристаллов $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ рассмотрено в [12] методом атомистического моделирования. При исследовании другого катион-дефицитного состава натрий-гадолиниевых молибдатов, выращенного из расплава $\text{Na}_{6/15}\text{Gd}_{8/15}\text{MoO}_4$ [16], был сделан вывод о том, что эти кристаллы, как и в случае кристаллов, выращенных из расплавов $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$, имеют пр. гр. $I4_1/a$ без признаков модуляции. Таким образом, конечный член серии твердых растворов NGM и исследованные промежуточные катион-дефицитные составы согласно большинству литературных данных кристаллизуются в структуре шеелита.

Другой конечный член рассматриваемой системы твердых растворов, молибдат гадолиния $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (GMO), обладает ярко выраженным полиморфизмом. Известен целый ряд полиморфных модификаций молибдата гадолиния, в том числе с искаженной шеелитоподобной структурой [20, 21]. Молибдат гадолиния является катион-дефицитным кристаллом, в котором 33% позиций гадолиния вакантны.

Для прогнозирования важнейших свойств соединений и их твердых растворов весьма важно исследование их локальной структуры. Экспериментальное исследование локальной структуры кристаллов обычно представляет значительные трудности. В этом отношении весьма востребованным является атомистическое моделирование. Так, проведенное в [22] сравнение результатов описания локальной структуры твердых растворов $\text{Ca}_{2-2x}\text{Eu}_x\text{Na}_x(\text{MoO}_4)_2$, полученных с помощью метода EXAFS [23] и атомистического моделирования [22], свидетельствует об их хорошем соответствии. Атомистическое моделирование локальной структуры двух составов натрий-гадолиниевых молибдатов $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ было проведено в [12].

В [24] методом EXAFS исследовали локальную структуру кристаллов, выращенных из шихты составов $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$, однако, к сожалению, данные о локальном окружении *A*-позиции в работе отсутствуют. Именно эти данные представляют наибольший интерес, поскольку активаторные примеси редкоземельных ионов входят в *A*-позиции при легировании кристаллов натрий-гадолиниевых молибдатов. Именно ближайшее локальное окружение *A*-позиций в значительной мере определяет поведение ионов активатора и его спектроскопические характеристики.

Настоящая работа посвящена моделированию методом межатомных потенциалов твердых растворов $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ во всем диапазоне составов. Значительное внимание уделено исследованию локальной структуры *A*-позиций, определению положения ближайших анионов и изменения *A*-полиэдров в зависимости от вида центрального иона или его отсутствия.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с использованием программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [25], 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 определяли следующим образом:

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

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. Полярзуемость иона кислорода учитывали с помощью “оболочечной модели” [26]. В рамках этой модели остов иона кислорода (O_c) и его оболочка (O_s), смещенная на расстояние l_i , связаны гармонической упругой константой χ_i :

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия, использованные в работе

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, e
	A , эВ	λ , Å	c , эВ 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	$\chi = 56.5628 \text{ эВ/Å}^2$			O _s	–2.446527

Примечание. O_c – остов, O_s – валентная оболочка иона кислорода.

$$U_i^s = \chi_i t_i^2 / 2. \quad (3)$$

Расчеты проводили в ионно-ковалентном приближении с введением эффективных зарядов атомов. Параметры потенциалов межатомных взаимодействий и заряды атомов, использованные в работе, представлены в табл. 1. Их значения были получены оптимизацией структурных и упругих свойств целого ряда соединений и взяты из [27, 28]. Моделирование Na_{1/2}Gd_{1/2}MoO₄, конечного члена твердых растворов, более подробно рассмотрено в [12].

Моделирование проводили в сверхъядчейках при статистическом распределении компонентов в A -подрешетке, со снятием нетрансляционной симметрии (пр. гр. $P1$), в изотропном приближении параметров атомных смещений во время оптимизации.

Было исследовано влияние на результаты моделирования таких факторов, как размер сверхъядчейки и конфигурация твердого раствора, определяемая взаимным расположением смешиваемых атомов. Использовали сверхъядчейки размером $7 \times 2 \times 2$, $6 \times 3 \times 2$ и $5 \times 5 \times 3$ элементарных ячеек.

Для моделирования сверхъядчек с неупорядоченным распределением ионов была использована программа Vmag [29]. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации в программе используется так называемый критерий согласия Пирсона, характеризующий в данном случае отклонение числа разнородных связей во второй координационной сфере для случайной конфигурации от статистического распределения.

В сверхъядчейках $6 \times 3 \times 2$ для каждого состава твердого раствора было проведено моделирование в четырех различных конфигурациях, с одинаковым минимальным значением критерия Пирсона, но различающихся взаимным расположением катионов в A -подрешетке. Оценки свойств проводили с использованием средних значений и стандартных отклонений с учетом всех конфигураций.

Полученные в результате расчетов координаты атомов в сверхъядчейках были использованы для анализа локальной структуры кристаллов, построения гистограмм частотного распределения межатомных расстояний, выявления их наиболее вероятных значений и оценки средних величин. Для этой цели использовали программу GISTOGRAMMA [29]. Гистограммы частотного распределения межатомных расстояний строили с шириной интервала разбиения 0.01 Å.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости параметров элементарной ячейки и плотности от состава твердых растворов Na_{2–3x}Gd_{x□_{2x–1}}MoO₄, полученные по результатам моделирования, показаны на рис. 1а и 1б (черные квадраты и кружки соответственно). Там же для сравнения приведены известные экспериментальные данные и ссылки на соответствующие работы.

Все расчетные результаты представлены как средние значения, полученные для четырех конфигураций в сверхъядчейках $6 \times 3 \times 2$ со стандартными отклонениями с учетом всех конфигураций. В масштабе некоторых рисунков разброс данных для разных конфигураций не выходит за пределы используемого символа.

По результатам моделирования объем элементарной ячейки и плотность линейно возрастают с увеличением содержания гадолиния в ряду твердых растворов. Во всем диапазоне составов параметр a увеличивается на 0.9%, параметр c на 0.8%. Уравнения аппроксимирующих прямых с указанием коэффициента корреляции r :

$$a = b [\text{Å}] = 0.2298x + 5.1254; \quad r^2 = 0.96, \quad (4)$$

$$c [\text{Å}] = 0.5029x + 11.2140; \quad r^2 = 0.96, \quad (5)$$

$$V [\text{Å}^3] = 41.7450x + 293.9700; \quad r^2 = 0.96, \quad (6)$$

$$\rho [\text{г/см}^3] = 1.1384x + 4.7070; \quad r^2 = 0.98. \quad (7)$$

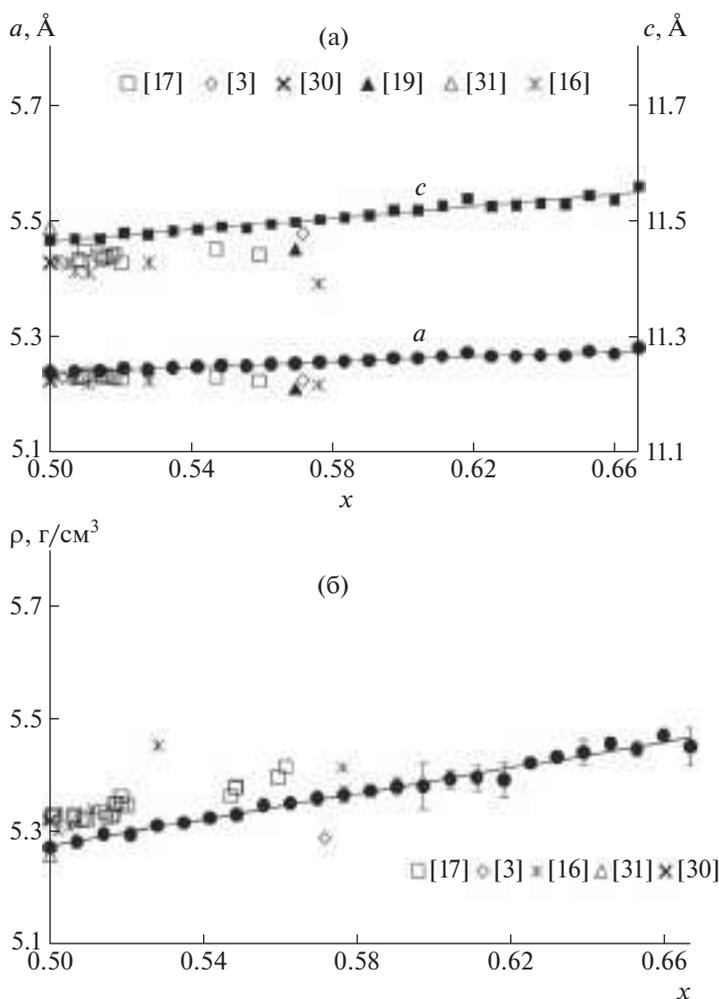


Рис. 1. Результаты расчета параметров элементарной ячейки (а) и плотности (б) твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{□}_{2x-1}\text{MoO}_4$ и их сравнение с экспериментальными данными (даны ссылки).

Замещение иона натрия с радиусом 1.18 Å более мелким ионом гадолиния с радиусом 1.053 Å должно уменьшить размеры элементарной ячейки. Наблюдаемое увеличение параметров и, соответственно, объема элементарной ячейки может быть связано с “разрыхлением” структуры из-за возникновения и последовательного увеличения количества катионных вакансий. Отметим, что параметр c элементарной ячейки (уравнение (5)) растет с увеличением содержания гадолиния несколько быстрее, чем параметр a (уравнение (4)), что приводит к искажению элементарной ячейки. Одновременное возрастание плотности и объема элементарной ячейки свидетельствует о том, что определяющую роль в этом процессе играет увеличение концентрации тяжелых атомов гадолиния. Во всем диапазоне составов плотность возрастает на 3%.

Экспериментальные данные о параметрах элементарной ячейки и плотности, приведенные в разных работах, характеризуются некоторым раз-

бросом значений. Исследованные кристаллы различались условиями синтеза и дополнительной термообработкой. В [16] концентрацию гадолиния в исследованных образцах определяли с помощью рентгеноструктурного анализа микрокристаллов объемом 0.001 мм³. В [17] получены зависимости параметров элементарной ячейки и плотности кристаллов от содержания гадолиния, определенного электронно-зондовым микроанализом. В других работах состав кристаллов не исследовали, а отождествляли с составом расплава. Отличия полученных в настоящей работе параметров элементарной ячейки a и c от экспериментальных составляют менее 1%.

Если рассмотреть характер изменения параметров элементарной ячейки с составом, то по имеющимся экспериментальным данным однозначный вывод сделать сложно. Так, по результатам [16] можно говорить об уменьшении обоих параметров элементарной ячейки с увеличением

концентрации гадолия. Однако отметим, что в соответствии с [16] с увеличением содержания гадолия в расплаве его содержание в образце уменьшилось. Это противоречит систематическим исследованиям распределения компонентов при кристаллизации натрий-гадолиевых молибдатов переменного состава [14, 17]. Очевидно, в силу специфики монокристалльного эксперимента, использующего микрокристаллы, эти результаты не отражают интегрального состава кристалла. В [17] в эксперименте наблюдалось разное изменение параметров элементарной ячейки с изменением доли гадолия. Параметр c возрастал, а для параметра a наблюдалась некоторая тенденция (0.2%) уменьшения. Однако моделирование в изотропном приближении свидетельствует о небольшом увеличении обоих параметров с возрастанием концентрации гадолия, что согласуется с общей тенденцией экспериментальных данных (рис. 1а).

Экспериментальные значения рентгеновской плотности [16] выше пикнометрических [17], что может отражать присутствие в кристаллах вакансий. Максимальное различие расчетных и экспериментальных значений плотности составляет 2.6%, но в среднем не превышает 1%. Зависимость плотности от состава в эксперименте [16] немонотонная. Экспериментальные данные [17], полученные на многих образцах, однозначно демонстрируют увеличение плотности кристаллов с увеличением концентрации гадолия, что хорошо согласуется с результатами настоящих расчетов.

Отметим, что по сравнению с моделируемыми кристаллами экспериментально полученные натрий-гадолиевые молибдаты более дефектные: их состав отклоняется от стехиометрического, они содержат кислородные вакансии, а также вакансии молибдена, возникающие из-за летучести молибденсодержащих компонентов из расплава [14, 16–18]. Вместе с тем результаты расчетов и известные экспериментальные данные неплохо согласуются. Это свидетельствует об адекватности проведенного моделирования и повышает достоверность оценки других свойств, имеющих предсказательный характер.

На рис. 2 показаны полученные в результате моделирования зависимости от состава твердого раствора $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$ модуля объемной упругости, энтальпии, а также колебательной энтропии и теплоемкости ($T = 300$ К). Модуль объемной упругости K с ростом содержания гадолия уменьшается, зависимость линейная:

$$K [\text{ГПа}] = -88.87x + 107.19; \quad r^2 = 0.89. \quad (8)$$

Энтальпия H линейно уменьшается:

$$H [\text{кДж/моль}] = -1226.8x - 18361; \quad r^2 = 0.99. \quad (9)$$

Колебательная энтропия S_{vib} линейно возрастает:

$$S_{\text{vib}} [\text{Дж/(моль К)}] = 27.42x + 112.25; \quad r^2 = 0.97. \quad (10)$$

Теплоемкость при постоянном объеме C_V также линейно возрастает:

$$C_V [\text{Дж/(моль К)}] = 2.22x + 112.56; \quad r^2 = 0.95. \quad (11)$$

Таким образом, моделирование катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ – $\text{Gd}_{2/3}\text{MoO}_4$ показало, что параметры элементарной ячейки и ее объем, а также плотность, колебательная энтропия и теплоемкость возрастают с увеличением концентрации гадолия. Модуль объемной упругости и энтальпия убывают. Все эти зависимости близки к линейным.

Было исследовано влияние размера сверхъядчейки на полученные характеристики. Увеличение размера сверхъядчейки позволяет более адекватно описать кристалл, но требует заметно больших временных затрат. Сравнение результатов расчета в сверхъядчейках $7 \times 2 \times 2$, $6 \times 3 \times 2$ и $5 \times 5 \times 3$ элементарных ячеек свидетельствует о том, что результаты, полученные для NGM, очень близки. С увеличением доли гадолия в разброс данных и различия результатов, полученных с использованием разных сверхъядчеек, как правило, возрастают. Разброс данных уменьшается с увеличением размера сверхъядчейки и в результате усреднения по разным конфигурациям. В качестве реперной была выбрана наибольшая сверхъядчейка $5 \times 5 \times 3$ (состоящая из 45 ячеек), и в табл. 2 показано, насколько больших отличий могут достигать результаты, полученные в сверхъядчейках меньшего размера.

Видно, что для ячейки $7 \times 2 \times 2$ (всего 28 ячеек) отличия от результатов, полученных в сверхъядчейке $5 \times 5 \times 3$, составляют доли процента за исключением модуля объемной упругости, отличающегося почти на 10%. С увеличением размера сверхъядчейки до $6 \times 3 \times 2$ (36 ячеек) различия модуля объемной упругости становятся менее 3%. Заметим, что отличие остальных характеристик для ячейки $6 \times 3 \times 2$ по-прежнему составляет доли процента.

Таким образом, расчеты в сверхъядчейке $6 \times 3 \times 2$ показывают достаточно близкие результаты к данным, полученным в сверхъядчейке $5 \times 5 \times 3$, и требуют меньших затрат времени. Поэтому выбор сверхъядчейки $6 \times 3 \times 2$ с усреднением по четырем конфигурациям оказался оптимальным и используется для описания результатов.

На рис. 3 представлены температурные зависимости колебательной энтропии и теплоемкости при постоянном объеме для твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{MoO}_4$ в диапазоне составов от

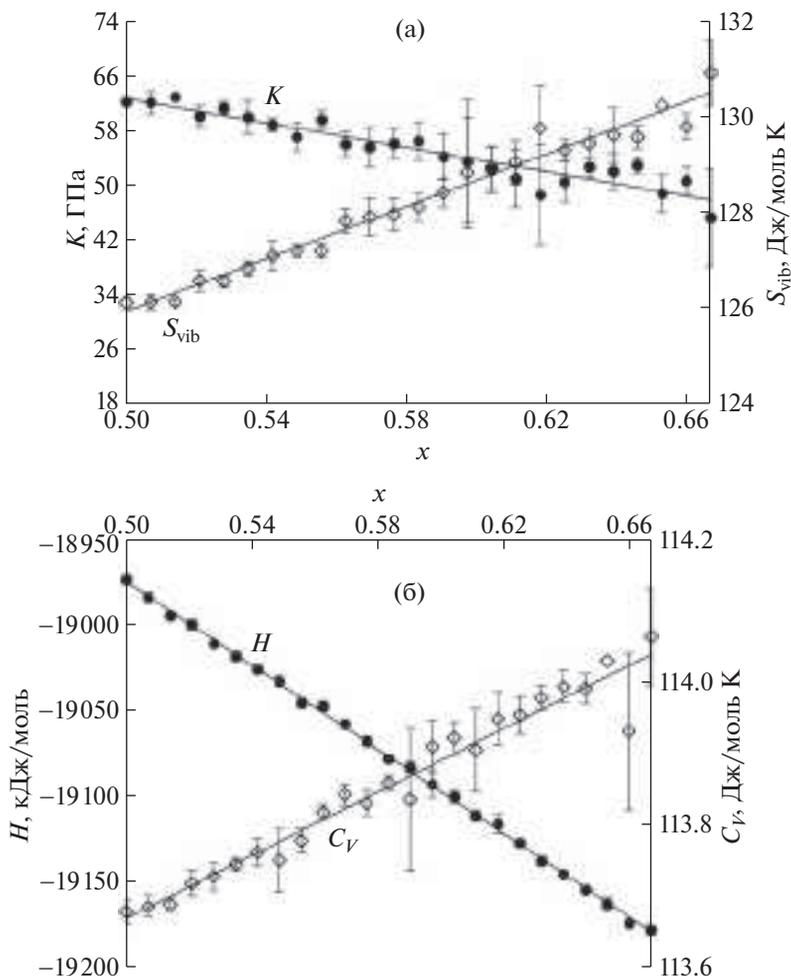


Рис. 2. Зависимости модуля объемной упругости (K) и колебательной энтропии (S_{vib}) (а), а также энтальпии (H) и теплоемкости при постоянном объеме (C_V) (б) от состава твердого раствора. Данные S_{vib} и C_V представлены для температуры 300 К.

NGM до GMO. Они мало меняются при изменении состава твердого раствора. Концентрационные различия (рис. 2), демонстрирующие увеличение C_V и S_{vib} с ростом доли гадолиния в масштабе рис. 3, для C_V не отражаются, а для S_{vib} укладываются между двумя линиями, нижняя из

которых характеризует конечный член ряда NGM, верхняя – GMO.

Полученные в результате расчетов в сверхъядейке $6 \times 3 \times 2$ массивы координат атомов, усредненные для четырех конфигураций, были использованы для анализа локальной структуры кристал-

Таблица 2. Влияние размера сверхъядейки на точность определяемых структурных параметров и свойств

Размер сверхъядейки	Максимальное отличие полученных результатов от результатов для сверхъядейки $5 \times 5 \times 3$, %			
	a	c	V	ρ
$7 \times 2 \times 2$	K	H	C_V	S_{vib}
	-0.15	-0.15	-0.44	0.47
$6 \times 3 \times 2$	a	c	V	ρ
	9.76	-0.008	0.07	0.04
Среднее для четырех конфигураций	a	c	V	ρ
	0.09	0.09	0.26	-0.26
	K	H	C_V	S_{vib}
	-2.85	-0.01	0.35	0.01

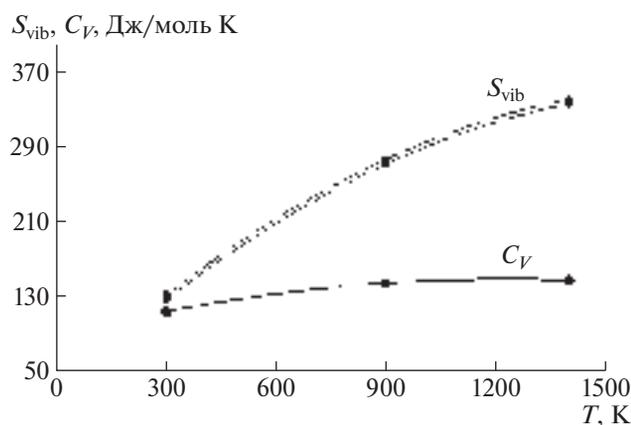


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости и колебательной энтропии твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{□}_{2x-1}\text{MoO}_4$.

лов. Для твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{□}_{2x-1}\text{MoO}_4$ были построены гистограммы частотного распределения межатомных расстояний Gd–O и Na–O в A-полиэдрах, а также расстояний вакансия–кислород (□–O), определены их наиболее вероятные и средние значения и оценена дисперсия расстояний.

На рис. 4 показан пример гистограмм распределения расстояний Gd–O, Na–O и □–O для промежуточного состава твердого раствора $\text{Na}_{0.374}\text{Gd}_{0.542}\text{□}_{0.084}\text{MoO}_4$. Видно, что распределения расстояний до атома кислорода в разных A-позициях различны. Средние расстояния возрастают в ряду Gd–O, Na–O, □–O, составляя 2.435(4), 2.590(5) и 2.716(4) Å. Дисперсии расстояний (т.е. разница между максимальным и минимальным расстояниями) составляют 1.0 (1), 1.0 (1), 1.21 (5) – для Gd–O, Na–O и □–O соответственно. Таким образом, расстояния до ближайших ионов кислорода от центра вакантной позиции в большей степени отличаются друг от друга, чем в полиэдрах гадолиния и натрия, что вызывает наиболее значительные локальные искажения.

Результаты, полученные для всей серии твердых растворов, представлены на рис. 5. На рис. 5а показаны средние значения расстояний (R) в A-полиэдрах, отражающие их размер. Видно, что размеры A-полиэдров, содержащих гадолиний, натрий и вакансии, значительно различаются. В среднем по всему диапазону составов твердых растворов расстояния гадолиний–кислород составляют 2.441(4) Å, расстояния натрий–кислород – 2.599(10) Å, а расстояния вакансия–кислород – 2.729(10) Å. Таким образом, расстояния вакансия–кислород в среднем на 5.0% больше расстояний Na–O и на 11.8% больше, чем расстояния Gd–O.

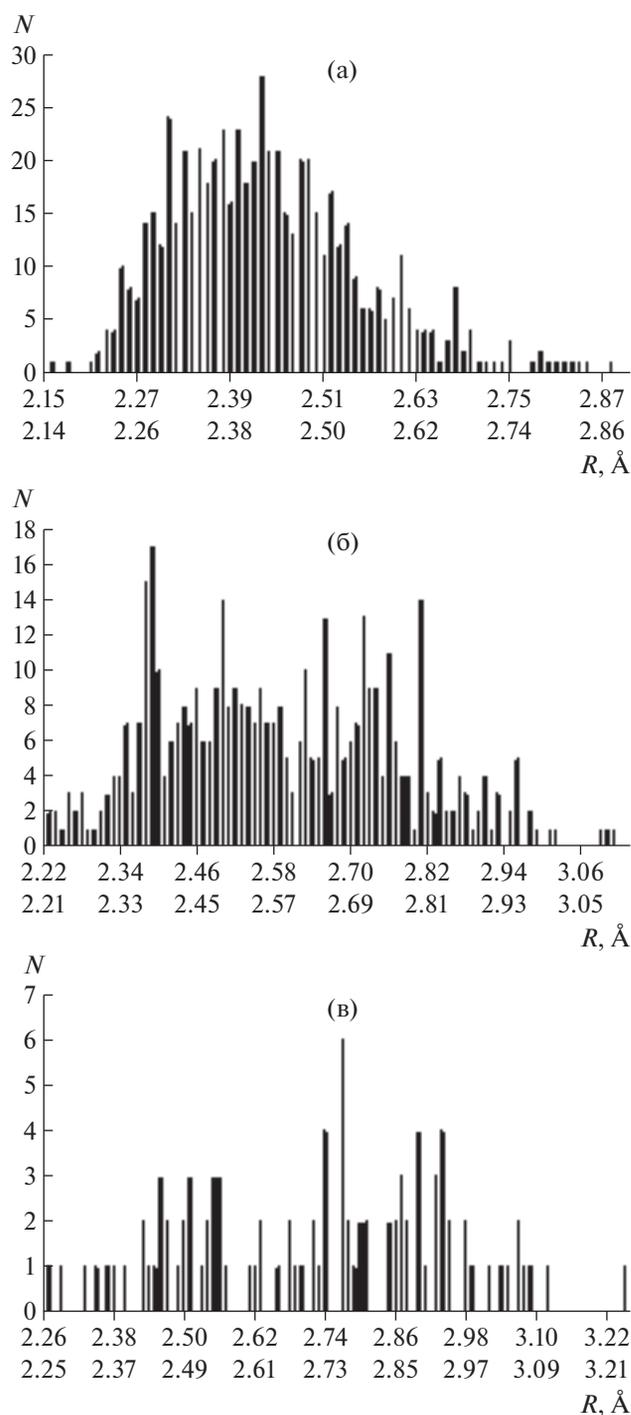


Рис. 4. Пример гистограммы распределения расстояний Gd–O (а), Na–O (б), □–O (в) в A-полиэдрах для твердого раствора $\text{Na}_{0.374}\text{Gd}_{0.542}\text{□}_{0.084}\text{MoO}_4$.

Как показали расчеты, расстояния Na–O в среднем на 6.5% больше расстояний Gd–O. Это связано с тем, что ионный радиус натрия больше радиуса гадолиния (разница составляет 12%). В различие межатомных расстояний немаловажный вклад вносит электростатическая часть взаи-

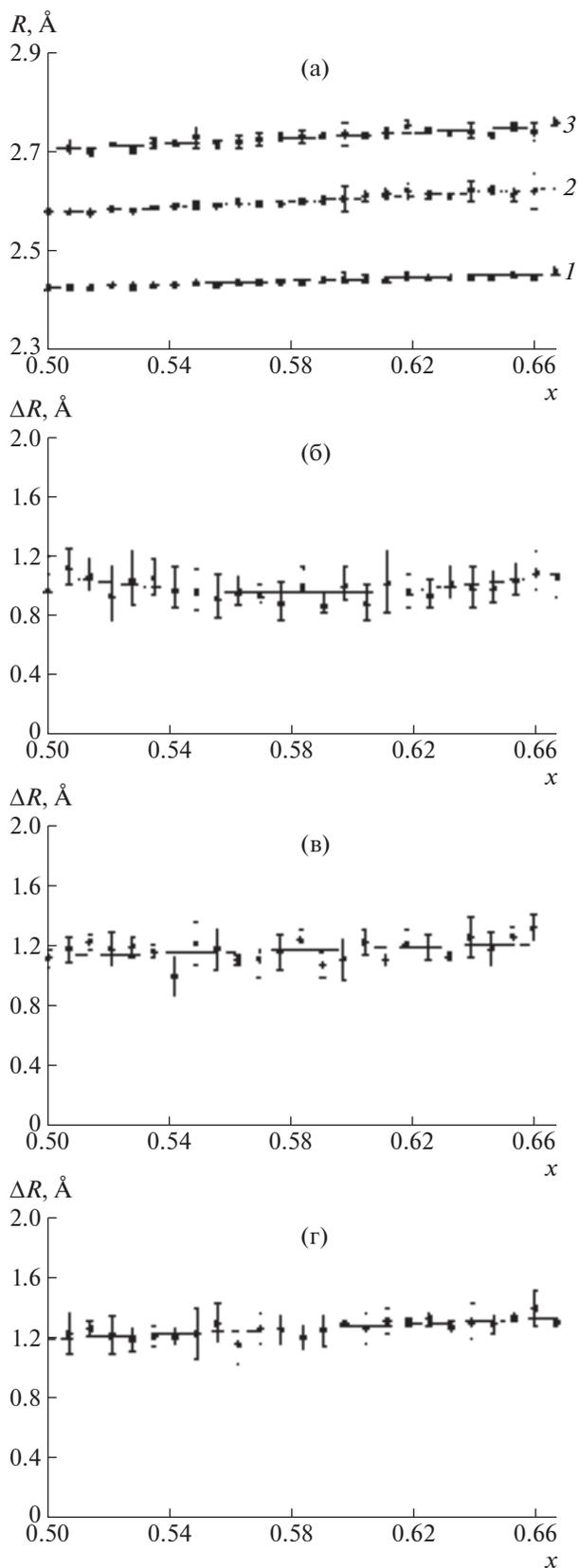


Рис. 5. Зависимость средних расстояний Gd–O (1), Na–O (2) и □–O (3) в полиэдрах (а) и дисперсии ΔR расстояний Gd–O (б), Na–O (в) и □–O (г) в этих полиэдрах от состава твердого раствора $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{□}_{2x-1}\text{MoO}_4$.

модействия. Одновалентный ион натрия с меньшей силой притягивает анионы кислорода, чем трехвалентный гадолиний, что приводит к увеличению размера координационного полиэдра. В случае вакансии отсутствие центрального катиона способствует расталкиванию кислородных анионов и приводит к еще большему увеличению размера полиэдра.

При гетеровалентном замещении (уравнение (1)) замена иона натрия на гадолиний уменьшает расстояния в одном из трех участвующих в этом процессе полиэдров в среднем по всему диапазону составов на 6.5%, в то время как в двух других полиэдрах, где локализуются катионные вакансии, расстояния, напротив, возрастают на 10%. В итоге результирующие расстояния в A -полиэдрах возрастают на 3.5%, что и определяет увеличение размеров элементарной ячейки катион-дефицитных кристаллов по сравнению с эквимоллярным составом NGM.

По мере увеличения содержания гадолиния в твердом растворе все средние межатомные расстояния немного возрастают (рис. 5а). Это сопровождается увеличением размеров элементарной ячейки (рис. 1а). Видно, что параметр c элементарной ячейки сильнее меняется при увеличении x , чем параметр a (уравнения (4), (5)), что свидетельствует об искажении элементарной ячейки и A -полиэдров.

Зависимости размеров полиэдров, содержащих гадолиний, натрий и вакансии, от x несколько различаются:

$$R(\text{Gd}-\text{O}) [\text{Å}] = 0.16x + 2.35, \quad (12)$$

$$R(\text{Na}-\text{O}) [\text{Å}] = 0.30x + 2.43, \quad (13)$$

$$R(\square-\text{O}) [\text{Å}] = 0.28x + 2.56. \quad (14)$$

Размер гадолиниевых полиэдров не так сильно изменяется с составом, как размеры полиэдров ($\square-\text{O}$) и ($\text{Na}-\text{O}$).

На рис. 5б, 5в и 5г приведены данные о дисперсии (ΔR) межатомных расстояний в A -полиэдрах. В среднем по всему диапазону составов ΔR составляет 1.0(1), 1.2(1), 1.3(1) Å для Gd–O, Na–O и □–O соответственно. Как и при рассмотрении промежуточного состава $\text{Na}_{0.374}\text{Gd}_{0.542}\square_{0.084}\text{MoO}_4$, в среднем во всем диапазоне составов расстояния от центра вакантной позиции до ионов кислорода, формирующих “вакантный” полиэдр, в большей степени отличаются друг от друга, чем в других полиэдрах, что вызывает наиболее значительные локальные искажения.

Изменение дисперсии расстояний с составом твердого раствора невелико. Дисперсия расстояний Na–O (рис. 5в) и □–O (рис. 5г) имеет тенденцию к возрастанию, в то время как дисперсия Gd–O (рис. 5б) не демонстрирует сколько-ни-

будь заметного изменения от начала к концу диапазона с незначительным минимумом в области средних составов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_{2-3x}\text{Gd}_x\text{□}_{2x-1}\text{MoO}_4$ позволило установить зависимости важнейших свойств твердых растворов от состава. Параметры элементарной ячейки и ее объем, плотность, колебательная энтропия и теплоемкость возрастают с увеличением концентрации гадолиния. В то же время модуль объемной упругости и энтальпия убывают. Определены температурные зависимости колебательной энтропии и теплоемкости.

Для каждого состава твердого раствора рассчитаны средние значения расстояний в *A*-полиэдрах и дисперсия расстояний. Установлено, что расстояния □–O в среднем на 11.8% больше, чем расстояния Gd–O, и на 5.0% больше расстояний Na–O. По мере увеличения содержания гадолиния размеры всех *A*-полиэдров немного возрастают, что сопровождается ростом размеров элементарной ячейки. Параметр *c* растет быстрее, чем параметр *a*, что отражает искажение элементарной ячейки и *A*-полиэдров.

Дисперсии межатомных расстояний в *A*-полиэдрах (ΔR) в среднем по всему диапазону составов составляют 1.0 (1), 1.2 (1), 1.3 (1) Å для Gd–O, Na–O и □–O соответственно и свидетельствуют о нарастании локальных искажений в этом ряду. Изменение дисперсии расстояний с увеличением содержания гадолиния невелико; дисперсия расстояний Na–O и □–O имеет тенденцию к возрастанию, в то время как дисперсия Gd–O не демонстрирует сколько-нибудь заметного изменения от начала к концу диапазона с незначительным минимумом в области средних составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mo F., Zhou L., Pang Q. et al. // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 6289.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.084>
2. Li L., Dong D., Zhang J. et al. // *Mater. Lett.* 2014. V. 131. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.205>
3. Zhao C., Yin X., Huang F. et al. // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 3190.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.09.025>
4. Zharikov E.V., Zaldo C., Diaz F. // *MRS Bull.* 2009. V. 34. P. 271.
<https://doi.org/10.1557/mrs2009.78>
5. Wu L., Chen Z., Wu Y. et al. // *Cryst. Res. Technol.* 2016. V. 51. P. 137.
<https://doi.org/10.1002/crat.201500228>
6. Bi W., Meng Q., Sun W. et al. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 1460.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.114>
7. 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>
8. 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>
9. Майер А.А., Провоторов М.В., Балашов В.А. // *Успехи химии.* 1973. Т. 42. С. 1788.
10. Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Панютин В.Л. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. С. 1534.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610090196>
11. Li A., Li J., Chen Z. et al. // *Mater. Express.* 2015. V. 5. P. 527.
<https://doi.org/10.1166/mex.2015.1269>
12. Дудникова В.Б., Жариков Е.В. // *ФТТ.* 2017. Т. 59. С. 847.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2017.05.44370.359>
13. Дудникова В.Б., Жариков Е.В. // *Кристаллография.* 2018. Т. 63. С. 184.
<https://doi.org/10.7868/S0023476118020030>
14. Zharikov E.V., Dudnikova V.B., Zinovieva N.G. et al. // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. P. 163083.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163083>
15. 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)
16. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B. et al. // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 2921.
<https://doi.org/10.1039/c5ce02570b>
17. Zharikov E.V., Subbotin K.A., Titov A.I. et al. // *Cryst. Res. Technol.* 2020. V. 55. P. 1900238.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900238>
18. Субботин К.А., Тутов А.И., Лус Д.А. и др. // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. С. 180.
<https://doi.org/10.31857/S0023476120020265>
19. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin B. et al. // *Inorg. Chem.* 2012. V. 51. P. 5313.
<https://doi.org/10.1021/ic300221m>
20. Prewitt C.T. // *Solid State Commun.* 1970. V. 8. P. 2037.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90687-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90687-3)
21. Keve E.T., Abrahams S.C., Bernstein J.L. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. P. 3185.
<https://doi.org/10.1063/1.1675308>

22. *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>
23. *Dardenne K., Bosbach D., Denecke M.A. et al.* // Speciation Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources. Workshop Proceedings, Karlsruhe, Germany. 18–20 September 2006. P. 193.
24. *Kuz'micheva G.M., Khramov E.V., Kaurova I.A.* // Struct. Chem. 2021. V. 32. P. 321.
<https://doi.org/10.1007/s11224-020-01641-6>
25. *Gale J.D.* // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 552.
26. *Dick B.G., Overhauser A.W.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 90.
27. *Vinograd V.L., Bosbach D., Winkler B. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 3509.
<https://doi.org/10.1039/b801912f>
28. *Дудникова В.Б., Жариков Е.В.* // ФТТ. 2017. Т. 59. С. 841.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2017.05.44370.359>
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. *Schieber M., Holmes L.* // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 1004.
<https://doi.org/10.1063/1.1713352>
31. The international database PCPDFWIN. V. 2.02, 1999. JCPDS. Card 25-0828 of the PDF catalogue.