

Атомистическое моделирование твёрдых растворов повеллита и натрий-гадолиниевого молибдата.

Научный руководитель – Дудникова Валентина Борисовна

Антонов Даниил Иванович

Студент (магистр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

E-mail: askell123@mail.ru

Повеллит CaMoO_4 и натрий-гадолиниевый молибдат $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, обладающие структурой шеелита и содержащие ионы редкоземельных элементов, находят применение в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения [2] и твердотельных лазеров [4]. Настоящая работа является продолжением работы [1].

Моделирование системы $\text{CaMoO}_4 - \text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ было проведено методом межатомных потенциалов с использованием программного комплекса GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program). В развитие предыдущих исследований [1] размер сверхъединицы был расширен до $6 \times 3 \times 2$ элементарных ячеек, число исследованных составов увеличено до 37 и для них рассмотрено по 4 варианта размещения атомов Ca, Na и Gd по эквивалентным кристаллографическим позициям для каждого состава твёрдого раствора. Благодаря этому появилась возможность статистической оценки полученных данных и адекватного описания функций смешения.

Уточнены зависимости параметров элементарной ячейки, её объёма, плотности, колебательной энтропии, модуля объёмной упругости и теплоёмкости от состава твёрдого раствора. Построены концентрационные зависимости энергии смешения Гиббса для температур 300 К, 600 К и 900 К. Установлено, что функции смешения твёрдого раствора характеризуются отклонением от аддитивности, в том числе, параметры и объём элементарной ячейки - положительным, а энтальпия смешения - отрицательным.

С помощью программы GISTOGRAMMA исследована локальная структура твёрдого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$. Оценены величины длин связи Ca-O, Na-O и Gd-O и их дисперсия для всей серии твёрдых растворов. Дисперсия расстояний в полиэдрах GdO_8 увеличивается с ростом x (рис. 1). Это объясняет уширение спектральных линий европия в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ [3] по сравнению с более сложными тройными молибдатами твёрдых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{x/2}\text{Gd}_{x/2}\text{MoO}_4$.

Источники и литература

- 1) Дудникова В.Б. и др. Атомистическое моделирование шеелитоподобных молибдатов и их твёрдых растворов // Проблемы кристаллологии. Выпуск 7. М, 2019. С. 30-56.
- 2) Mo F. et al. Potential red-emitting $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2: \text{R}$ (M= W, Mo, R= Eu^{3+} , Sm^{3+} , Bi^{3+}) phosphors for white light emitting diodes applications // Ceramics International. 2012. Т. 38. №. 8. С. 6289-6294.
- 3) Schmidt M. et al. Characterization of powellite-based solid solutions by site-selective time resolved laser fluorescence spectroscopy // Dalton transactions. 2013. Т. 42. №. 23. С. 8387-8393.
- 4) Zharikov E. V. et al. Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear optical applications // MRS bulletin. 2009. Т. 34. №. 4. С. 271-276.

Иллюстрации

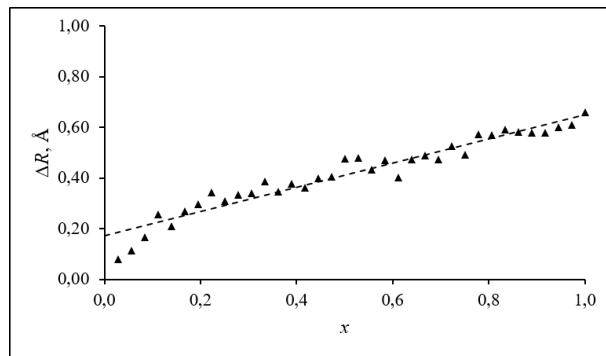


Рис. 1. Дисперсия расстояний в полиэдрах GdO8 в зависимости от состава твёрдого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x/2\text{Gd}_x/2\text{MoO}_4$.