

04,08

Моделирование твердых растворов $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 - \text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7 - \text{Na}_2\text{Eu}_4(\text{MoO}_4)_7$ методом межатомных потенциалов

© В.Б. Дудникова¹, 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 8 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 8 ноября 2018 г.

Принята к публикации 14 ноября 2018 г.)

Методом межатомных потенциалов выполнено моделирование твердых растворов в системе двойных натрий-гадолиниевого и натрий-европиевого молибдатов, являющихся перспективными матрицами для твердотельных лазеров и люминофоров. Исследованы твердые растворы двух видов, один из которых содержит конечные члены, отвечающие стехиометрическим составам $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 - \text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ со статистическим распределением катионов в кристаллической решетке. Другим объектом являлась катион-дефицитная система твердых растворов $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7 - \text{Na}_2\text{Eu}_4(\text{MoO}_4)_7$, в которой были рассмотрены варианты статистического распределения и частичного упорядочения катионов по структурным позициям. Атомистическое моделирование проведено с помощью программного комплекса GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program).

Показано, что при переходе от натрий-гадолиниевого к натрий-европиевому молибдату, как стехиометрического, так и катион-дефицитного составов наблюдается увеличение объема элементарной ячейки, в то время как, плотность кристалла, энергия межатомных взаимодействий в структуре, колебательная энтропия и теплоемкость уменьшаются по мере возрастания содержания европия. Энергия межатомных взаимодействий в структуре для катион-дефицитных твердых растворов меньше, чем для стехиометрических. Остальные перечисленные выше характеристики для катион-дефицитных твердых растворов имеют более высокие значения, чем для стехиометрических. Рассмотрена роль кластерных центров европия в концентрационном тушении в твердых растворах $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 - \text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$.

DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47412.311

1. Введение

Молибдаты и вольфраматы, активированные ионами редкоземельных элементов, представляют значительный интерес в качестве активных сред твердотельных лазеров, люминофоров и светодиодов белого цвета [1–5]. Последнему из этих применений сегодня уделяется особенно большое внимание в связи с актуальностью проблемы развития энергосберегающих технологий. Белый цвет образуется с использованием смешанного излучения от тройной системы синего, зеленого и красного люминофоров, возбуждаемых ультрафиолетовым светодиодом на основе InGaN ($\lambda_{\text{em}} \sim 400 \text{ nm}$). Дополнительно к имеющимся синему и зеленому люминофорам [6] поиск люминофора красного цвета является остро актуальной задачей.

Многие соединения, активированные ионами трехвалентного европия, были исследованы для этой цели. Ряд молибдатов и вольфраматов со структурой шеелита, активированных европием, был предложен в качестве эффективных красных люминофоров для светодиодов белого цвета [4,7,8] взамен коммерческих аналогов на основе сульфидов и окисульфидов. Соединения со структурой шеелита и шеелитоподобные соединения в срав-

нении с молибдатами и вольфраматами других структурных типов обладают более высокими спектрально-люминесцентными характеристиками [9]. Их высокая эффективность связана со структурными особенностями этих соединений наряду с вкладом от передачи энергии от группировок $(\text{MoO}_4)^{2-}$ или $(\text{WO}_4)^{2-}$ на ионы Eu^{3+} [10,11].

Молибдаты в этой большой группе соединений с шеелитовой структурой (в том числе, искаженной) обладают более высокими люминесцентными характеристиками по сравнению с вольфраматами [12]. В качестве молибдатных матриц на основе шеелитов и шеелитоподобных соединений исследовались различные составы, начиная от простых молибдатов, таких как CaMoO_4 и др. [4,9], и кончая сложнзамещенными соединениями, в структуре которых на место кальция могут входить ионы натрия, гадолиния, лантана, европия и др.

Среди таких матриц были изучены двойные молибдаты $\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$, $\text{Na}_{1/2}\text{Eu}_{1/2}\text{MoO}_4$, $\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2}\text{MoO}_4$ и др. [3,13,14] и разнообразные более сложные системы, например, $\text{Na}_{1/2}\text{Ln}_{1/2}(\text{WO}_4)_{1-x}(\text{MoO}_4)_x$ [15], $\text{CaMoO}_4 - \text{LnNbO}_4$ [16,17], $\text{CaMoO}_4 - \text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$ [18], $\text{CaMoO}_4 - \text{Na}_{1/2}\text{Eu}_{1/2}\text{MoO}_4$ [19]. Отдельную группу составляют так называемые катион-дефицитные двойные

молибдаты типа $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ и $\text{Na}_2\text{Eu}_4(\text{MoO}_4)_7$ и твердые растворы на их основе [20–24]. В катион-дефицитных системах концентрация трехвалентных ионов превосходит концентрацию одновалентных и компенсация их избыточного заряда частично происходит за счет катионных вакансий в той же подрешетке.

Важно подчеркнуть, что эффективность двойных молибдатов со структурой шеелита всегда была существенно выше по сравнению с „простыми“ типа $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}$ [17,25,26]. Так, в работе [26] сообщается, что интенсивность люминесценции самоактивированного европием двойного молибдата $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ более чем в 2 раза превышает значение для $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Молибдаты демонстрируют превосходную химическую и термическую стабильность, они негигроскопичны, обладают большой изоморфной емкостью, что позволяет вводить в них большие концентрации редкоземельных активаторов.

Синтезу и изучению характеристик двойных молибдатов $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ (NGM) и $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ (NEM) стехиометрического состава с целью использования в светодиодах посвящено много работ (см., например, [1,25–28]). Согласно большинству литературных данных, NGM [29–32] и NEM [20,33,34] имеют структуру шеелита (тетрагональная сингония, пространственная группа $I4_1/a$) при статистическом распределении ионов натрия, гадолиния и европия по „кальциевым“ позициям. В то же время, относительно структуры NEM в литературе встречаются разночтения. Авторы [19] считают, что NEM кристаллизуется в пр. гр. $I\bar{4}$, а авторы [27] указывают, что структура NEM моноклинная с пр. гр. $C2/c$. По данным [21], NEM принадлежит к пространственной группе $I2_1/a$.

В твердых растворах $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ (NGEM), согласно данным [1], изначальная структура шеелита сохраняется во всем диапазоне концентраций. Твердые растворы NGEM являются одним из перспективных и многообещающих материалов для использования в светодиодах белого цвета. Они обладают интенсивной красной люминесценцией на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$) с шириной линии люминесценции менее 2 nm и демонстрирует моноэкспоненциальный распад [1,27].

Катион-дефицитный натрий-гадолиниевый молибдат $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$, легированный европием, изучался в нескольких работах. Сравнение с коммерческими фосфорами свидетельствует о перспективности использования катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4(\text{MoO}_4)_7$ в качестве красного люминофора. Авторы работы [22] проводили замещение ионов гадолиния до 90% на ионы европия в данном соединении, и показали, что изначальная структура шеелита сохранялась во всем диапазоне концентраций аналогично тому, как это имеет место в случае стехиометрического NGM. Структурные исследования [24] монокристаллов катион-дефицитных натрий-гадолиниевых молибдатов различного состава подтвердили, что все

они кристаллизуются в структуре шеелита с пространственной группой $I4_1/a$.

Катион-дефицитные двойные молибдаты $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ и $\text{Na}_2\text{Eu}_4(\text{MoO}_4)_7$, включая серию твердых растворов типа $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$ изучались еще одной группой авторов [20,21,23]. По данным работы [23], в катион-дефицитном кристалле $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ фиксируется наличие катионного упорядочения и возникает несоразмерно модулированная шеелитоподобная структура.

Применительно к $\text{Na}_2\text{Eu}_4(\text{MoO}_4)_7$ авторы работы [21] не находят модуляции и упорядочения структуры, и приписывают этому соединению по аналогии со стехиометрическим NEM пространственную группу $I2_1/a$. Одновременно с этим, в промежуточных твердых растворах $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$, мало отличающихся по составу, по мнению этих авторов, существует упорядочение и реализуется несоразмерно модулированная структура. Согласно данным работы [20], $\text{Na}_2\text{Eu}_4(\text{MoO}_4)_7$ обладает несоразмерно модулированной структурой и частичным упорядочением ионов европия.

Таким образом, следует признать, что вопрос уточнения структуры и, в частности, наличия катионного упорядочения в катион-дефицитных двойных молибдатах остается открытым. В связи с этим, при проведении атомистического моделирования твердых растворов мы исследуем два варианта моделирования структуры катион-дефицитных составов: с частичным катионным упорядочением и со статистическим распределением ионов натрия, гадолиния, европия и катионных вакансий по „кальциевым“ позициям.

В наших предыдущих работах [14,35] было показано, что атомистическое моделирование позволяет адекватно описать свойства натрий-гадолиниевых молибдатов стехиометрического $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ и катион-дефицитного $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ составов, а также их локальную структуру.

Целью настоящей работы было атомистическое моделирование твердых растворов $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ (NGEM) и $\text{Na}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4(\text{MoO}_4)_7$ (N(G,E)₂M) и исследование влияния на их свойства изменения состава, а также частичного упорядочения в катион-дефицитных твердых растворах.

2. Методика моделирования

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP4.0.1 (General Utility Lattice Program) [36], 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 потенци-

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	λ , Å	c , eV Å ⁶		
Na– O_S	41894.8	0.19349	0.0	Na	0.85
Ca– O_S	4181.79	0.26410	0.0	Ca	1.7
Gd– O_S	3558.66	0.2861	0.0	Gd	2.55
Eu– O_S	6366.25	0.26723	0.0	Eu	2.55
Mo– O_S	945.947	0.36661	0.0	Mo	5.1
O_S – O_S	598.837	0.31483	26.8965	O_C	0.746527
O_S – O_C		$\chi = 56.5628 \text{ eV/Å}^2$		O_S	–2.446527

алов, область действия которых в настоящей работе составляла 15 Å для связи кислород–кислород и 10 Å в остальных случаях. Поляризуемость кислородного иона учитывалась с помощью „оболочечной модели“ [37]. Остов иона кислорода (O_C) и его оболочка (O_S), смещенная на расстояние l_i , связаны гармонической упругой константой χ_i

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

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 [19,38].

За стартовую модель была принята структура шеелита $I4_1/a$ с параметрами решетки и координатами атомов, соответствующими CaMoO_4 по данным работы [39]. Для распределения ионов натрия, гадолиния и европия, а также вакансий по „кальциевым“ позициям сверхъядчейки была использована программа Vinar [40]. Моделирование проводилось в сверхъядчейках размером $7 \times 2 \times 2$, содержащих 1120 атомов и оболочек, не связанных между собой операциями нетрансляционной симметрии.

Для твердых растворов стехиометрического состава $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ было рассмотрено статистическое распределение натрия, гадолиния и европия в катионной подрешетке.

Для катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4(\text{MoO}_4)_7$ в настоящей работе были рассмотрены два разных способа размещения катионов, статистическое, (будем обозначать его с литерой „a“) $\text{N}(\text{G,E})_2\text{M}(\text{a})$ и частично упорядоченное (с литерой „b“) $\text{N}(\text{G,E})_2\text{M}(\text{b})$.

Согласно данным [23], частичное упорядочение в кристаллах NG_2M реализуется следующим образом: атомы Na и Gd распределяются по двум видам структурных позиций M1 и M2 в структуре $I4_1/a$, где каждая атомная позиция пространственной группы $I4_1/a$ расщепляется на две. Позиции M2 полностью заняты равным количеством натрия и гадолиния при статистическом их

распределении. Все катионные вакансии и остальные ионы натрия и гадолиния также статистически распределены в позициях M1. В наших расчетах мы принимали, что ионы европия с равной вероятностью замещают гадолиний в позициях M1 и M2. Энергия межатомного взаимодействия в сверхъядчейках минимизировалась в изотропном приближении с использованием программы GULP 4.0.1.

3. Результаты и их обсуждение

Для твердых растворов $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{Na}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4(\text{MoO}_4)_7$, для удобства сравнения представляемых в виде $\text{Na}_{1/2}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1/2}\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_{2/7}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/7}\text{MoO}_4$, были оценены зависимости от состава важнейших структурных, механических и термодинамических характеристик кристаллов.

На рис. 1, *a, b, c* показаны полученные нами зависимости параметров (a, c) и объема элементарной ячейки (V) твердых растворов $\text{Na}_{1/2}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1/2}\text{MoO}_4$ (NGEM) и $\text{Na}_{2/7}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{4/7}\text{MoO}_4$ как неупорядоченного $\text{N}(\text{G,E})_2\text{M}(\text{a})$, так и частично упорядоченного $\text{N}(\text{G,E})_2\text{M}(\text{b})$ состава от содержания европия. При переходе от натрий-гадолиниевого молибдата к натрий-европиевому наблюдается небольшое увеличение параметров и объема элементарной ячейки. Это коррелирует с соотношением радиусов ионов, участвующих в замещении: 1.053 и 1.066 Å для гадолиния и европия соответственно (при координационном числе 8). Катион-дефицитные твердые растворы имеют большие параметры и больший объем элементарной ячейки по сравнению с твердыми растворами стехиометрического состава. Это наблюдается, несмотря на то, что отношение количества крупных ионов натрия радиусом 1.18 Å к количеству более мелких (гадолиний, европий) в катион-дефицитных кристаллах уменьшается в два раза. Увеличение параметров и объема элементарной ячейки в значительной степени обусловлены увеличением свободного объема вакантной катионной позиции [14].

Влияние концентрации европия на параметры решетки и объем элементарной ячейки твердых растворов

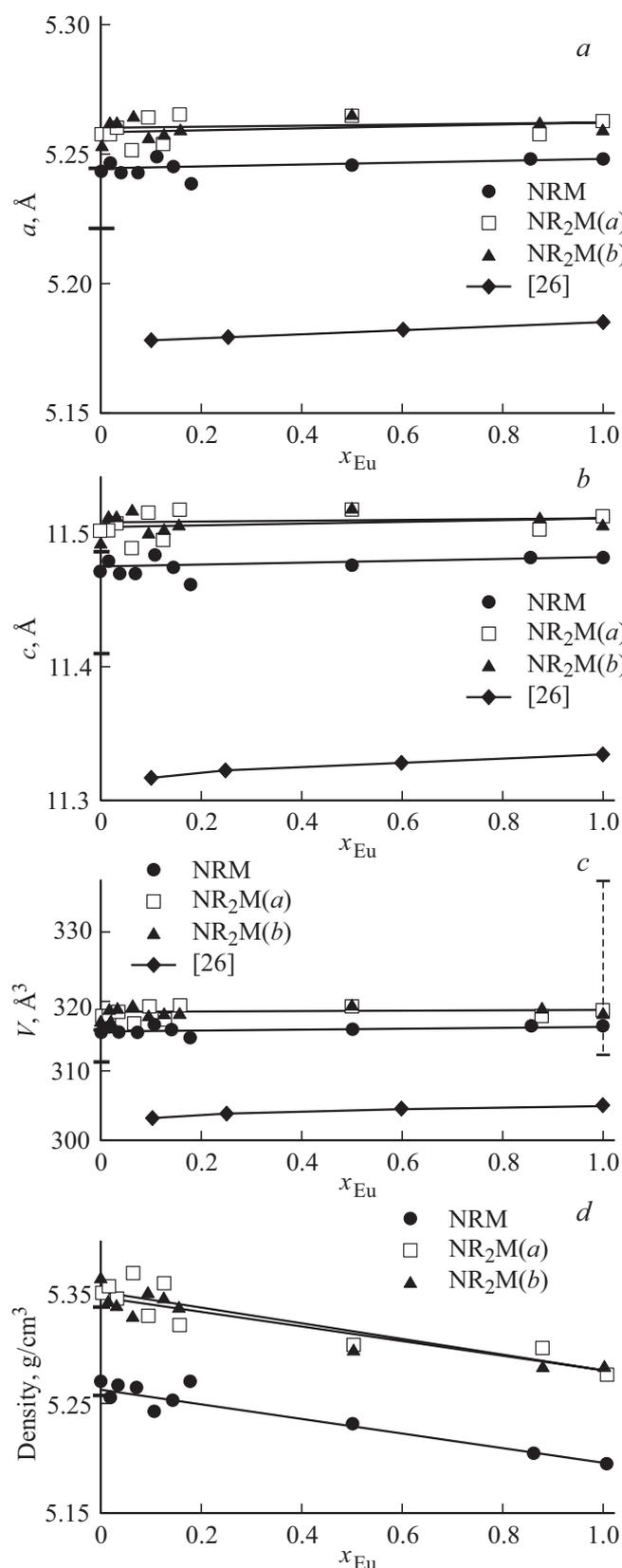


Рис. 1. Зависимости параметров элементарной ячейки (a , b) и ее объема (c), а также плотности кристаллов (d), от состава твердых растворов.

NGEM было исследовано в работе [26] с помощью метода рентгеновской дифракции. Эти данные также представлены на рис. 1, a , b , c . Сравнение наших данных с данными [26] показывает, что хотя изменение параметров и объема элементарной ячейки при изменении содержания европия в твердых растворах NGEM в обоих случаях носит примерно одинаковый характер, сами значения a , c и V заметно различаются.

Результаты можно сопоставить с имеющимися в литературе данными о величинах параметров элементарной ячейки для $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ (начального члена твердых растворов). Согласно работе [33] в NGM параметр a составляет 5.227 Å, c — 11.429 Å, а по данным работы [41] 5.244 и 11.487 Å соответственно. В работе [24] указан диапазон изменения параметров a — 5.2209–5.2334 Å, и c — 11.4119–11.4328 Å. На рис. 1, a и 1, b жирными горизонтальными чертами по оси ординат выделена область, в которой находятся значения параметров элементарной ячейки NGM по экспериментальным измерениям разных авторов. Видно, что наши расчетные данные по параметрам элементарной ячейки для NGM лежат в этом интервале, в то время как данные [26] от них значительно отличаются.

На рис. 1, c проведено также сравнение полученных нами данных с экспериментальными данными об объеме элементарной ячейки твердых растворов и их обоих конечных членов. Так объем элементарной ячейки кристаллов NGM по экспериментальным данным составляет: 312.26 [33], 315.89 [41], 311.06–313.13 Å^3 [24]. На рис. 1, c интервал этих значений показан жирными горизонтальными чертами на оси ординат. Видно, что наши данные более, чем данные [26] соответствуют этим значениям. На рис. 1, c представлены также данные по объему элементарной ячейки для другого конечного члена, $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$. Они составляют по результатам расчета разными методами 312.03 и 337.17 Å^3 [19] и по экспериментальным оценкам 315.70 и 315.68 [27]. Интервал указанных значений показан пунктирной линией. Результаты проведенного нами моделирования в отличие от данных [26] попадают в этот интервал и хорошо соответствуют экспериментальным оценкам, сделанным в работе [27]. Соответствие результатов наших расчетов экспериментальным данным, характеризующим конечные члены серии твердых растворов, дает основание признать наши оценки структурных параметров твердых растворов $\text{Na}_{1/2}(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1/2}\text{MoO}_4$ более достоверными, чем приведенные в работе [26]. Отклонения значений структурных параметров твердых растворов NGEM от ожидаемых значений, возможно, связаны с присутствием неконтролируемых примесей в образцах, исследованных в [26].

Плотность кристаллов (рис. 1, d) при переходе от натрий-гадолиниевого молибдата к европийсодержащим составам уменьшается, что коррелирует с соотношением молекулярных масс гадолиния и европия (157.25 и 151.96 соответственно) и некоторым увеличением объема элементарной ячейки с ростом x . Плотность

катион-дефицитных твердых растворов несколько выше, чем стехиометрических, по-видимому, в основном, за счет возрастания доли тяжелых редкоземельных ионов. На рис. 1, *d* горизонтальными жирными чертами по оси ординат выделена область, в которую попадают значения плотности NGM, полученные по экспериментальным оценкам в работах [24,33,41]. Видно, что наши оценки для NGM лежат в этом интервале. Следует также отметить, что различия между плотностью стехиометрических и катион-дефицитных соединений сопоставимы с разбросом экспериментальных данных при определении плотности стехиометрических кристаллов.

Модуль объемной упругости (K) при переходе от натрий-гадолиниевого к европийсодержащим молибдатам немного возрастает (рис. 2, *a*). Он меняется в диапазоне 59.5–62.6 ГПа для твердых растворов NGEM, и в диапазонах 57.5–61.8 и 59.7–63.6 ГПа для катион-дефицитных твердых растворов $N(G,E)_2M(a)$ и $N(G,E)_2M(b)$ соответственно.

Энергия межатомных взаимодействий в структуре (E_{str}), колебательная энтропия (S_{vib}) и теплоемкость кристаллов при постоянном объеме для 300 К. уменьшаются по мере возрастания содержания европия в составе твердых растворов (рис. 2, *b, c, d*). Абсолютная величина энергии межатомных взаимодействий в структуре, колебательная энтропия и теплоемкость катион-дефицитных твердых растворов $Na_2(Gd_{1-x}Eu_x)_4(MoO_4)_7$ несколько больше, чем для твердых растворов стехиометрического состава $NaGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$.

Частичное упорядочение атомов по позициям в катион-дефицитных твердых растворах мало влияет на их свойства, о чем свидетельствуют близкие характеристики кристаллов $N(G,E)_2M(a)$ и $N(G,E)_2M(b)$. Этот результат согласуется с выводами работы [35], полученными для катион-дефицитных кристаллов NG_2M , не содержащих европия.

Была проведена оценка отклонений функций смешения от аддитивности (ΔA), определяемых по формуле

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

где A — значения, характеризующие свойства твердого раствора (A_{SS}) и конечных членов NEM (NE_2M) — (A_{Eu}) и NGM (NG_2M) — (A_{Gd}).

Результаты оценки, приведенные на рис. 3, *a*, демонстрируют, что параметры элементарной ячейки твердых растворов NGEM, $N(G,E)_2M(a)$ и $N(G,E)_2M(b)$ не проявляют значительных, систематических отклонений от аддитивности, то есть подчиняются закону Вегарда. Модуль объемной упругости не отклоняется от аддитивности в пределах разброса данных (рис. 3, *b*). На рис. 3, *c* показана зависимость энтальпии смешения от состава твердых растворов. Отклонений энтальпии смешения от аддитивности не обнаружено.

Таким образом, функции смешения твердых растворов исследованных двойных молибдатов аддитивны во всей области изменения концентраций европия. Это, очевидно, обусловлено близостью свойств ионов, участвующих

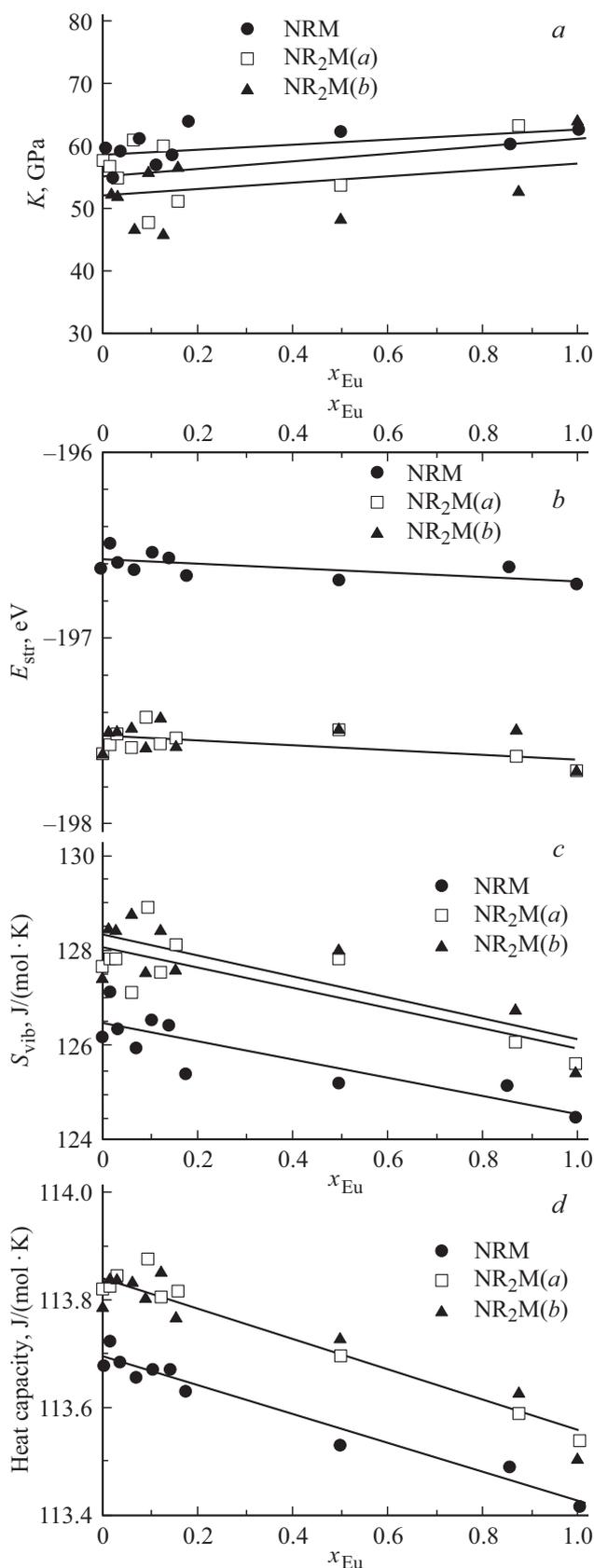


Рис. 2. Зависимости модуля объемной упругости (*a*), энергии межатомных взаимодействий в структуре (*b*), колебательной энтропии (300 К) (*c*) и теплоемкости при постоянном объеме (300 К) (*d*) от состава твердых растворов.

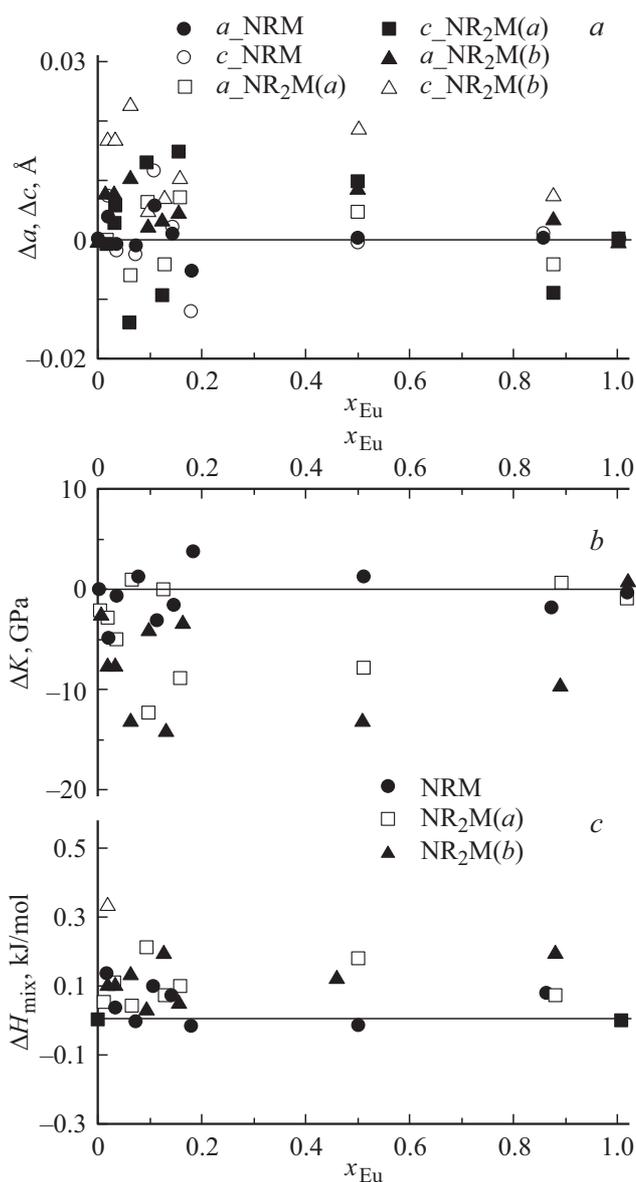


Рис. 3. Исследование отклонения функций смешения от аддитивности: параметров элементарной ячейки (а), модуля объемной упругости (b) и энтальпии смешения (с).

в замещении и, возможно, свидетельствует о том, что при изменении состава твердых растворов структурной перестройки не происходит.

На рис. 4, а приведен пример локального окружения иона европия в твердом растворе $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$. Видно, что все восемь значений длин связей $\text{Eu}-\text{O}$ отличаются друг от друга, различны также и расстояния между ионом европия и ближайшими катионами, занимающими позиции того же сорта. Длины связей $\text{Eu}-\text{Mo}$, не показанные на рисунке, также различны.

Для сравнения на рис. 4, b показано ближайшее окружение иона Са в простом молибдате CaMoO_4 , имеющем структуру шеелита. Кальциевая позиция, в которой в твердом растворе расположен редкоземельный активатор,

в структуре CaMoO_4 имеет симметрию S_4 и характеризуется набором двух значений длин связи $\text{Ca}-\text{O}$ (по четыре одинаковых расстояния) и одинаковыми значениями длин связей $\text{Ca}-\text{Ca}$. Таким образом, при образовании твердого раствора $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ (также, как и $\text{Na}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4(\text{MoO}_4)_7$) происходит понижение симметрии позиции, занимаемой активатором, что должно улучшить его спектрально-люминесцентные свойства.

В целом, люминесценция европия в двойных молибдатах и вольфраматах подвержена концентрационному тушению, при этом, оно является относительно слабым, что было установлено уже достаточно давно [42,43]. Зависимость интенсивности люминесценции европий-содержащих натрий-гадолиниевых молибдатов от содержания активатора, связанная с концентрационным тушением, обсуждалась в ряде работ [1,8,13,22,26,27], однако единое мнение по этому вопросу отсутствует. Максимальная интенсивность люминесценции твердых растворов $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ достигается, по мнению разных авторов, при разных концентрациях европия. Так, согласно данным работ [1,13], концентрационное тушение вследствие взаимодействия $\text{Eu}-\text{Eu}$ начинается уже при достаточно низких содержаниях европия $x = 0.25$ [13] или $x = 0.35$ [1]. С другой стороны, по

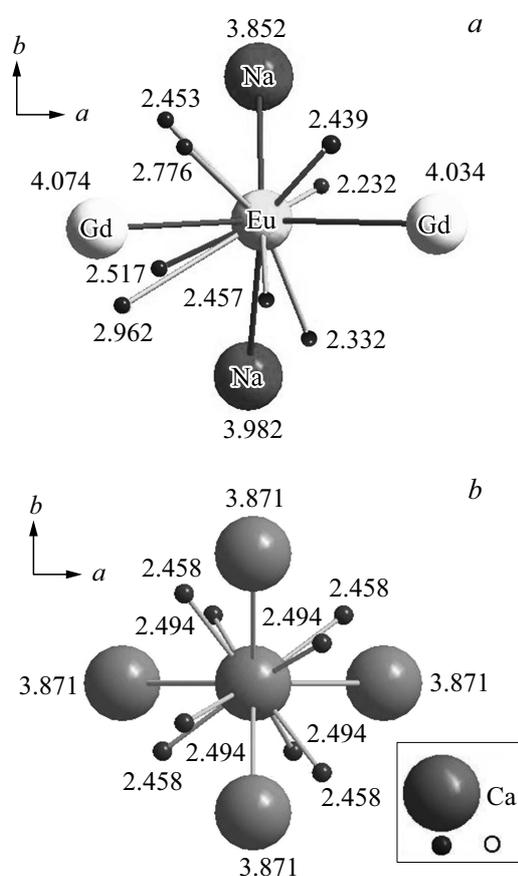


Рис. 4. Локальная структура вблизи иона европия в твердом растворе $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ (а) и локальная структура CaMoO_4 (b).

данным работы [26], выход люминесценции в системе $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ увеличивается с ростом концентрации европия вплоть до полного замещения им гадолиния, и концентрационное тушение в этих кристаллах отсутствует. Промежуточные данные опубликованы в недавней работе [27], где было установлено, что оптимальной концентрацией является содержание европия, соответствующее $x = 0.7$. Такая же величина содержания европия $x = 0.7$ приводится в работе, посвященной катион-дефицитной разновидности натрий-гадолиниевого молибдата $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ [22]. Близкое значение $x = 0.6$ получено в работе, где исследовался европий-содержащий вольфраматный аналог $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ [44]. Высокие значения и близкие по величине содержания европия, соответствующие началу концентрационного тушения приводятся и для других изоструктурных двойных молибдатов как стехиометрического, так и катион-дефицитных составов [8, 22].

Объяснение того, что концентрационное тушение европия в молибдатах наблюдается при высоких содержаниях активатора связано с особенностями структуры шеелита, в частности, создаваемыми за счет изолированных $(\text{MoO}_4)^{2-}$ групп препятствиями для передачи энергии [22], а также большими расстояниями между ионами европия. Согласно расчетной оценке, проделанной в работе [1], критическое расстояние $\text{Eu}-\text{Eu}$ в $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$, при котором происходит концентрационное тушение, составляет 3.504 Å. По данным [21] кратчайшее расстояние $\text{Eu}-\text{Eu}$ для конечного члена серии $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ и ряда твердых растворов состава $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$ равно 3.95 Å.

По результатам нашего моделирования средние расстояния между ближайшими ионами $\text{Gd}-\text{Gd}$ в натрий-гадолиниевом молибдате без активатора (конечном члене серии твердых растворов) составляют 3.99 Å для NGM и 4.0 Å для обеих модификаций NG_2M . В твердых растворах $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ближайшие ионы европия в кристаллах находятся на расстоянии 4.01 Å; в катион-дефицитных твердых растворах $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ минимальные расстояния $\text{Eu}-\text{Eu}$ составили 3.9 Å. Для другого конечного члена твердых растворов, — натрий-европиевого молибдата, средние величины ближайших расстояний $\text{Eu}-\text{Eu}$ имеют близкие значения: 3.98 Å для NEM и 3.99 для NE_2M . Таким образом, все эти расстояния близки к значению, полученному для NEM в [21], и мало различаются между собой в зависимости от состава, но при этом заметно превышают расчетную оценку, полученную в работе [1].

Отметим, что расхождение в критических концентрациях и в результатах концентрационного тушения активатора в натрий-гадолиниевых молибдатах, приводимое в различных работах, по-видимому, связано с различиями в качестве порошкообразных образцов, исследовавшихся в цитированных работах (степень кристалличности и агрегации частиц, различная чистота реактивов, различная термическая предыстория образцов и т.д.).

Стоит отметить также, что интенсивность люминесценции образцов, полученных разными методами, при одной и той же концентрации активатора, существенно отличается [1]. Следует ожидать, что при оптимальных условиях синтеза твердых растворов европия в натрий-гадолиниевых молибдатах они могут содержать высокие концентрации активатора без концентрационного тушения.

Концентрационное тушение в европий содержащих твердых растворах связано с взаимодействием активаторных центров между собой. В ряде работ рассматривались различные механизмы тушения европия в двойных молибдатах и вольфраматах (см., например, [22,43,44,45]). Среди возможных механизмов тушения называются реабсорбция излучения, обменное взаимодействие и мультиполь-мультипольное взаимодействие между соседними ионами европия. При этом, определенный вклад в тушение люминесценции может вносить также миграция энергии по близко расположенным активаторным ионам, приводя к пространственному распространению возбуждения, что увеличивает вероятность тушения на примесях. Анализ, проведенный в работах [44,45], позволил авторам сделать вывод о том, что наиболее вероятным механизмом тушения европия в двойных молибдатах и вольфраматах является электростатическое мультиполь-мультипольное взаимодействие.

Происходящее при увеличении концентрации сближение ионов Eu^{3+} на критическое расстояние может быть интерпретировано как образование кластерных центров европия. Формирование кластеров с участием этого активатора и влияние агрегированных центров на спектроскопические характеристики обсуждается в ряде работ на примере индивидуальных и двойных молибдатов и вольфраматов [21,46–50].

Попытка количественной оценки влияния европиевых кластеров на люминесцентные характеристики серии катион-дефицитных твердых растворов $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$ была предпринята в работе [21].

Область изменения концентрации европия в исследованном авторами этой работы твердом растворе находится между составами $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MoO}_4$ и $\text{Eu}_{2/3}\text{MoO}_4$ и лежит в очень узком диапазоне: от 0.5 до 0.667 ф.е.

Измерения проводились на порошковых образцах, приготовленных твердофазным синтезом. Авторы отмечают, что реальная корреляция люминесцентных характеристик и состава твердых растворов $\text{Na}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\text{MoO}_4$ отсутствует. Рассчитанное ими количество европиевых кластеров в этой системе лежит в диапазоне 0.4–18.75% от общего числа ионов европия. Зависимости люминесцентных характеристик от количества кластеров демонстрируют меньший разброс, однако приводят авторов к нетривиальным выводам. По данным работы [21], доля образующихся кластеров не растет, а падает с увеличением концентрации европия, при этом квантовый выход люминесценции европия, наоборот, не падает, а растет с возрастанием доли кластеров.

Таблица 2. Вероятности ближайшего расположения ионов европия для различного состава твердых растворов $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$

Состав твердого раствора, x_{Eu}	Вероятность образования i -пар Eu–Eu в позиции активатора		
	$i = 0$ одиночные центры	$i = 1$ димеры	$i = 2$ тримеры
0.1	0.81	0.18	0.01
0.2	0.64	0.32	0.04
0.3	0.49	0.42	0.09
0.4	0.36	0.48	0.16
0.5	0.25	0.5	0.25
0.6	0.16	0.48	0.36
0.7	0.09	0.42	0.49
0.8	0.04	0.32	0.64
0.9	0.01	0.18	0.81

Мы предприняли расчет вероятности нахождения ионов европия в соседних позициях в моделируемом нами стехиометрическом твердом растворе NGEM с учетом структурных особенностей данного твердого раствора. Центральный ион европия, соседствующий в структуре $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ с другими ионами европия, расположенными во второй координационной сфере (рис. 4, а), может образовывать кластеры, например, димеры. Вторая координационная сфера содержит четыре катионные кальциевые позиции, при этом, на долю трехвалентных ионов гадолиния приходится только половина из них, другая половина занята одновалентными ионами натрия. Поскольку ионы европия входят в решетку на место гадолиния, то количество атомов европия во второй координационной сфере (i) (эквивалентное количеству пар, образуемых центральным ионом европия) может меняться от нуля до двух.

Вероятность образования i числа пар Eu–Eu при различных концентрациях европия в твердом растворе $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2 - P(i, x)$ – может быть оценена по известным формулам математической комбинаторики

$$P(i, x) = x^{k-i} \cdot (1-x)^i \cdot M,$$

где $M = k!/[i! \cdot (k-i)!]$ — число вариантов размещения i ионов европия по k позициям второй координационной сферы.

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Видно, что при концентрации европия $x = 0.1$ основным видом активаторных центров являются одиночные центры. С увеличением уровня легирования концентрация одиночных центров европия монотонно убывает вследствие увеличения концентрации рядом расположенных ионов европия. Уже при сравнительно низкой концентрации европия количество близко расположенных ионов активатора (димеров) составляет значительную долю в его общей концентрации. Так, при содержании

в твердом растворе $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ европия в количестве 20% ($x = 0.2$), расчеты показывают, что при условии статистического распределения атомов европия по катионным позициям, количество димеров может составлять уже около трети от всех оптических центров. При наличии достаточно сильного взаимодействия Eu–Eu это могло бы стать причиной концентрационного тушения уже при данном содержании активатора, что, однако, не соответствует экспериментальным данным [1,13,26,27,43].

Концентрация парных центров возрастает до тех пор, пока содержания европия и гадолиния не сравняются ($x = 0.5$); тогда эти ионы будут находиться во второй координационной сфере с равной вероятностью. При $x_{\text{Eu}} = 0.5$ концентрация димеров достигает максимума: они составляют половину от всех оптических центров европия. Содержание одиночных центров при этом снижается до одной четверти и становится равным количеству тримеров.

С увеличением концентрации европия происходит дальнейшая трансформация части димеров в тримеры. Концентрация тримеров монотонно возрастает и при $x = 0.7$ достигает половины от всех оптических центров. Вместе с димерами они теперь составляют более 90%. Как упоминалось выше, данное содержание европия ($x = 0.7$) соответствует началу концентрационного тушения в $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ [27]. Сопоставление этих результатов приводит к выводу, что наиболее весомый вклад в тушение европия в NGEM вносят именно тримеры, что, возможно, является признаком важной роли в этом процессе миграции возбуждения по системе близко расположенных центров европия (наличие которой отмечалось в работах [13,22]) или обменного взаимодействия. Вместе с тем, механизм и способы преодоления концентрационного тушения нуждаются в дальнейшем изучении.

4. Заключение

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование твердых растворов двойных молибдатов стехиометрического $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ и катион-дефицитного $\text{Na}_2(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4(\text{MoO}_4)_7$ составов ($0 \leq x \leq 1$). Рассмотрено статистическое распределение компонентов твердых растворов; для катион-дефицитного состава, проведено также моделирование с учетом частичного упорядочения ионов по катионным позициям.

Показано, что при переходе от натрий-гадолиниевого к натрий-европиевому молибдату в серии их твердых растворов как стехиометрического, так и катион-дефицитного составов наблюдается небольшое увеличение объема элементарной ячейки. Плотность кристаллов, энергия межатомных взаимодействий в структуре, колебательная энтропия и теплоемкость уменьшаются по мере возрастания содержания европия в составе твердых растворов. Абсолютная величина энергии межатомных

взаимодействий и все перечисленные выше характеристики для катион-дефицитных твердых растворов имеют более высокие значения, чем для стехиометрических. Показано, что частичное упорядочение атомов по позициям мало влияет на свойства катион-дефицитных твердых растворов. Функции смещения твердых растворов исследованных двойных молибдатов аддитивны во всей области изменения концентраций европия. Это, по-видимому, обусловлено близостью свойств ионов, участвующих в замещении и, вероятно, свидетельствует о том, что при изменении состава твердых растворов структурной перестройки не происходит.

Симметрия позиции, занимаемой активатором (европием), в твердых растворах понижается по сравнению с симметрией кальциевой позиции в молибдате кальция.

Рассчитаны расстояния между ближайшими ионами европия Eu—Eu для исследованных твердых растворов двойных молибдатов. Показано, что все они лежат в диапазоне 3.9—4.01 Å.

Рассчитаны вероятности образования двух- и трехчастичных Eu-кластеров в твердом растворе $\text{NaGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$. Высказано предположение, что концентрационное тушение связано с образованием кластерных центров европия при возможном участии миграции возбуждения и обменного взаимодействия между ионами европия.

Список литературы

- [1] J. Liao, H. Huang, H. You, X. Qiu, Y. Li, B. Qiu, H.-R. Wen. *Mater. Res. Bull.* **45**, 1145 (2010).
- [2] E.V. Zharikov, C. Zaldo, F. Diaz. *MRS Bull.* **34**, 271 (2009).
- [3] G. Benoit, J. Veronique, A. Arnaud, G. Alain. *Solid State Sci.* **13**, 460 (2011).
- [4] Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, D. Wang, S. Zhang, X. Huang. *J. Alloys Comp.* **390**, 226 (2005).
- [5] F. Mo, L. Zhou, Q. Pang, F. Gong, Z. Liang. *Ceram. Int.* **38**, 6289 (2012).
- [6] M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, T. Mukai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L20 (2003).
- [7] S. Neeraj, N. Kijima, A.K. Cheetham. *Chem. Phys. Lett.* **387**, 2 (2004).
- [8] Zh. Wang, H. Liang, M. Gong, Q. Su. *Electrochem. Solid State Lett.* **8**, H33 (2005).
- [9] A. Kumar, J. Kumar. *J. Mater. Chem.* **21**, 3788 (2011).
- [10] Z.J. Zhang, H.H. Chen, X.X. Yang, J.T. Zhao. *Mater. Sci. Eng. B* **145**, 34 (2007).
- [11] J. Liao, S. Zhang, H. You, H.-R. Wen, J.-L. Chen, W. You. *Opt. Mater.* **33**, 953 (2011).
- [12] J. Kim. *Inorg. Chem.* **56**, 8078 (2017).
- [13] L. Zhou, L.H. Yi, R.F. Sun, F.Z. Gong, J.H. Sun. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 3416 (2008).
- [14] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *ФТТ* **59**, 847 (2017).
- [15] G.-H. Lee, S. Kang. *J. Lumin.* **131**, 2582 (2011).
- [16] K.R. Nair, P.P. Rao, S. Sameera, V.S. Mohan, M.R. Chandran, P. Koshy. *Mater. Lett.* **62**, 2868 (2008).
- [17] M. Thomas, P.P. Rao, M. Deepa, M.R. Chandran, P. Koshy. *J. Solid State Chem.* **182**, 203 (2009).
- [18] M. Schmidt, S. Heck, D. Bosbach, S. Ganschow, C. Walther, T. Stumpf. *Dalton Trans.* **42**, 8387 (2013).
- [19] V.L. Vinograd, D. Bosbach, B. Winkler, J.D. Gale. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3509 (2008).
- [20] V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, S.Z. Shmurak, A.P. Kiselev, O. I. Lebedev, N. Gauquelin, J. Verbeeck, Joke Hadermann, G. Van Tendeloo. *Chem. Mater.* **26**, 3238 (2014).
- [21] A. Arakcheeva, D. Logvinovich, G. Chapuis, V. Morozov, S.V. Eliseeva, J.-C. G. Buenzli, P. Pattison. *Chem. Sci.* **3**, 384 (2012).
- [22] C. Zhao, X. Yin, F. Huang, Y. Hang. *J. Solid State Chem.* **184**, 3190 (2011).
- [23] V. Morozov, A. Arakcheeva, B. Redkin, V. Sinitsyn, S. Khasanov, E. Kudrenko, M. Raskina, O. Lebedev, G. Van Tendeloo. *Inorg. Chem.* **51**, 5313 (2012).
- [24] G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, P.A. Eistrikh-Geller, E.V. Zharikov, D.A. Lis, K.A. Subbotin. *Cryst. Eng. Commun.* **18**, 2921 (2016).
- [25] L. Li, D. Dong, J. Zhang, C. Zhang, G. Jia. *Mater. Lett.* **131**, 298 (2014).
- [26] A. Xie, X. Yuan, F. Wang, Y. Shi, J. Li, L. Liu, Z. Mu. *J. Alloys Comp.* **501**, 124 (2010).
- [27] T. Hasegawa, S.W. Kim, Y. Abe, M. Muto, M. Watanabe, T. Kaneko, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo. *RSC Adv.* **7**, 25089 (2017).
- [28] P.A. Loiko, E.V. Vilejshnikova, X. Mateos, J.M. Serres, V.I. Dashkevich, V.A. Orlovich, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, K.V. Yumashev, S.V. Grigoriev, S.M. Vatnik, S.N. Bagaev, A.A. Pavlyuk. *Opt. Mater.* **57**, 1 (2016).
- [29] A. Li, J. Li, Z. Chen, Y. Wu, L. Wu, G. Liu, C. Wang, G. Zhang. *Mater. Express* **5**, 527 (2015).
- [30] А.А. Майер, М.В. Провоторов, В.А. Балашов. *Успехи химии* **42**, 1788 (1973).
- [31] В.К. Трунов, В.А. Ефремов, Ю.А. Великодний. *Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов*. Наука, Л. (1986). 173 с.
- [32] Г.М. Кузьмичева, В.Б. Рыбаков, В.Л. Панютин, Е.В. Жариков, К.А. Субботин. *Журн. неорган. химии* **55**, 1534 (2010).
- [33] M. Schieber, L. Holmes. *J. Appl. Phys.* **35**, 1004 (1964).
- [34] Z. Wang, H. Liang, M. Gong, Q. Su. *Mater. Lett.* **62**, 619 (2008).
- [35] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *Кристаллография* **63**, 184 (2018).
- [36] J.D. Gale. *Z. Kristallograph.* **220**, 552 (2005).
- [37] V.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [38] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *ФТТ* **59**, 841 (2017).
- [39] В.Б. Александров, Л.В. Горбатый, В.В. Илюхин. *Кристаллография* **13**, 512 (1968).
- [40] 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.
- [41] The international database PCPDFWIN. V. 2.02, 1999, JCPDS.

- [42] L.G. Van Uitert. In: Luminescence of Inorganic Solids Ed. P. Goldberg. Ch. 9. Academic Press, N. Y. (1966). P. 420.
- [43] J.P.M. Van Vliet, G. Blasse, L.H. Brixner. J. Solid. State Chem. **76**, 160 (1988).
- [44] A. Durairajan, J. Suresh Kumar, D. Thangaraju, M.A. Valente, S. Moorthy Babu. Superlatt. Microstruct. **93**, 308 (2016).
- [45] L. Li, J. Zhang, W. Zi, S. Gan, G. Ji, H. Zou, X. Xu. Solid State Sci. **29**, 58 (2014).
- [46] L. Macalik, J. Hanuza, J. Legendziewicz. Acta Phys. Polonica **A84**, 909 (1993).
- [47] C. Cascales, A. Mendez Blas, M. Rico, V. Volkov, C. Zaldo. Opt. Mater. **27**, 1672 (2005).
- [48] Y. Huang, H.J. Seo. J. Phys. Chem. **A113**, 5317 (2009).
- [49] R.F. Gonçalves, L.S. Cavalcante, I.C. Nogueira, E. Longo, M.J. Godinho, J.C. Sczancoski, V.R. Mastelaro, I.M. Pinatti, I.L.V. Rosa, A.P.A. Marques. Cryst. Eng. Commun. **17**, 1654 (2015).
- [50] S.K. Gupta, K. Sudarshan, A.K. Yadav, R. Gupta, D. Bhattacharyya, S.N. Jha, R.M. Kadam. Inorg. Chem. **57**, 821 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская