

**ЭНЕРГИИ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ
В НАТРИЙ-ГАДОЛИНИЕВОМ МОЛИБДАТЕ $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$** **В.Б. Дудникова, Н.Н. Еремин***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Статья поступила
29.05.2023*С доработки*
15.07.2023*Принята к публикации*
21.07.2023

Методом атомистического моделирования оценены энергии собственных дефектов в кристаллах натрий-гадолиниевого молибдата. Установлено, что натриевые дефекты Френкеля имеют наиболее низкие энергии образования и являются наиболее вероятным видом собственных дефектов в натрий-гадолиниевых молибдатах. Формирование дефектов Шоттки и, особенно, молибденовых дефектов Френкеля, в состав которых входят вакансии молибдена, требует значительно больших энергий, что снижает вероятность их появления. В целом энергии дефектообразования в кристалле $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, для которого характерно разупорядоченное распределение разновалентных ионов натрия и гадолиния, ниже, чем в его структурном аналоге CaMoO_4 .

DOI: 10.26902/JSC_id117248
EDN: JPGGRC**Ключевые слова:** натрий-гадолиниевый молибдат, собственные дефекты, атомистическое моделирование.**ВВЕДЕНИЕ**

Натрий-гадолиниевый молибдат $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ (NGM) – представитель обширного семейства двойных молибдатов и вольфраматов с общей формулой $M\text{Re}(\text{TO}_4)_2$, (где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{Re} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu} \dots$; $T = \text{Mo}, \text{W}$).

NGM кристаллизуется в структуре шеелита CaWO_4 , тетрагональная сингония, пространственная группа $I4_1/a$, натрий и гадолиний статистически распределены по «кальциевым» позициям [1–4], которые обычно называются А-позициями. Ионы натрия и гадолиния координированы восемью ионами кислорода, ионы молибдена – четырьмя. Замещение катионов Ca^{2+} в CaMoO_4 на ионы Na^+ и Gd^{3+} позволяет получать соединения с шеелитоподобной структурой во всем диапазоне составов [5].

Синтезу и исследованию монокристаллов, порошков и нанокристаллических образцов NGM посвящено большое количество экспериментальных работ. Кристаллы NGM представляют интерес в качестве лазерных матриц, легированных, например, Sm^{3+} [6], Tm^{3+} [7], Nd^{3+} [8] и Ho^{3+} [9], люминофоров, легированных, например, Eu^{3+} [10], Tb^{3+} [11]. Различные твердые растворы на основе натрий-гадолиниевого молибдата применяются при создании люминофоров для светодиодов белого цвета [12, 13], оптических температурных сенсоров [14, 15]. Для оценки физических, механических, термодинамических свойств и локальной структуры кристаллов NGM [16, 17], а также их твердых растворов с CaMoO_4 [18] и $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ [19, 20] использовалось атомистическое моделирование на основе эмпирических потенциалов. Опреде-

лены параметры и объем элементарной ячейки, плотность, модуль объемной упругости, энтальпия, колебательная энтропия и теплоемкость. Построены графики температурной зависимости теплоемкости и колебательной энтропии. Для твердых растворов исследована зависимость этих свойств от состава. Анализ локального окружения ионов показал, что расстояния Gd—O в среднем на 2.6 % меньше, чем Ca—O. В то же время расстояния Na—O в среднем на 3.2 % больше Ca—O. В целом это приводит к увеличению по сравнению с CaMoO₄ параметров и объема элементарной ячейки NaGd(MoO₄)₂.

Практически востребованные свойства кристаллов в значительной мере определяются процессами дефектообразования. Влияние собственных дефектов может быть как положительным (например, зарядовая компенсация при образовании гетеровалентных твердых растворов), так и нежелательным (например, при образовании центров окраски). Настоящая работа посвящена исследованию собственных дефектов в кристаллах натрий-гадолиниевого молибдата.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [21], которая построена на процедуре минимизации энергии кристаллической структуры.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных межатомных потенциалов, которые описывают взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j – алгебраическая сумма нескольких составляющих:

$$U_{ij}(R_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{R_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{-R_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6}.$$

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 принимались формальные заряды. Ковалентный характер связи учитывался введением поляризуемости ионов с помощью «оболочечной модели», в которой остов (C) и оболочка (S) связаны гармонической упругой константой χ_i

$$U_i^s = \frac{1}{2} \chi_i l_i^2,$$

а l_i – расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

В табл. 1 приведены значения параметров межатомных потенциалов для настоящей работы. В случае взаимодействия молибдена и кислорода мы использовали значения, полученные

Т а б л и ц а 1

Используемые в работе значения параметров межатомных потенциалов и зарядов атомов в кристалле натрий-гадолиниевого молибдата

Взаимодействие	Параметры потенциалов				Атом	Заряд, e
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ·Å ⁶	χ , эВ/Å ⁻²		
Na—O _S	1271.504	0.3000	0.0		Na	1.00
Gd _S —O _S	866.339	0.3770	0.0		Gd _C	−0.973
Mo _S —O _S	1073.797588	0.368729	0.000000		Gd _S	3.973
O _S —O _S	1868.561623	0.120368	10.909249		Mo _C	0.268423
Mo _S —Mo _C				74.480726	Mo _S	5.731577
Gd _S —Gd _C				299.96	O _C	0.306187
O _S —O _C				13.804354	O _S	−2.306187

нами ранее [22], для натрия и гадолиния – данные из [23], трансферабельность этих потенциалов при моделировании молибдатов показана в [24].

За стартовую модель принята структура шеелита с параметрами решетки и координатами атомов, соответствующими CaMoO_4 по данным [25]. Расчет проводился в сверхъячейке $2 \times 2 \times 1$ в изотропном приближении со снятием нетрансляционной симметрии (пространственная группа $P1$) при температуре 300 К и нулевом давлении. Распределение ионов натрия и гадолиния по позициям сверхъячейки выполнено с помощью программы Binar [26]. В качестве критерия степени неупорядоченности конфигурации в программе Binar используется величина суммы квадратов отклонений числа разнородных связей во второй координационной сфере в случайной конфигурации от статистической теоретической гистограммы (критерий согласия Пирсона).

Энергия дефекта зависит от его взаимодействия с окружающей матрицей и оценивалась по методу Мотта–Литтлтона [27], в основе которого лежит модель «вложенных сфер». В наших расчетах у центральной области радиус 10 Å, у следующей за ней сферы – 22.2 Å. Оптимизация энергии дефекта проводилась при изменении положения атомов и дипольных моментов вокруг точечного дефекта. В тех случаях, когда проходит успешная оптимизация структурной энергии бездефектного кристалла и энергии дефекта, можно говорить об устойчивости системы.

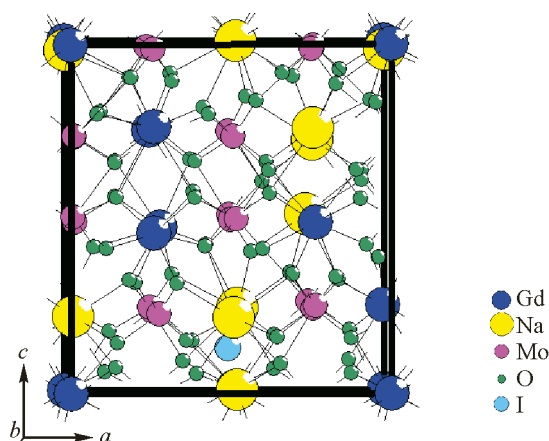
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке показана сгенерированная сверхъячейка, в которой получено нулевое значение критерия согласия Пирсона: значит, распределение ионов по А-позициям близко к статистическому.

Использованный набор параметров потенциалов межионного взаимодействия позволяет достаточно адекватно описать известные данные натрий-гадолиниевого молибдата (табл. 2).

Различие расчетных и экспериментальных данных для параметров, объема элементарной ячейки и плотности кристаллов не превышает десятых долей процента и меньше различий между экспериментальными данными из разных источников.

Для натрий-гадолиниевого молибдата рассчитаны энергии различных собственных дефектов, включая вакансии гадолиния (v_{Gd}'''), натрия (v_{Na}'), молибдена (v_{Mo}''''''), и кислорода (v_{O}''), атомы внедрения гадолиния (Gd_I'''), натрия (Na_I'), молибдена (Mo_I'''''') и кислорода (O_I''), а также энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки. Для дефектов используются обозначения Крегера и Винка [31]: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний –



Сверхъячейка натрий-гадолиниевого молибдата с разупорядоченным распределением ионов натрия и гадолиния по А-позициям. I – наиболее энергетически выгодное положение интерстициальных катионов

Сравнение расчетных и экспериментальных данных для натрий-гадолиниевого молибдата

Свойства	Расчет	Эксперимент		
		PDF 25-0828 [28]	[29]	[30]
Параметры элементарной ячейки (a, c) Å	5.2422	5.244	5.227	5.221–5.2334
	11.4261	11.487	11.429	11.412–11.4328
Объем элементарной ячейки (V) Å ³	313.99	315.89	312.26 ^{#1}	311.06–313.13
Плотность (ρ) г/см ³	5.29	5.258	5.32 ^{#1}	5.303–5.339

^{#1} Значения рассчитаны нами из экспериментальных данных о параметрах элементарной ячейки.

заряд, избыточный положительный ($\bullet$), избыточный отрицательный ($'$) по отношению к заряду ненарушенной матрицы ($\times$), v – вакансия, I – интерстиция. Результаты расчетов представлены в табл. 3. Там же для сравнения приведены данные из [22] о собственных дефектах в структурном аналоге NGM, повеллите (CaMoO_4).

Характерная черта кристаллов NGM – позиционная зависимость энергии вакансий для ионов одного и того же сорта, которая связана с разупорядоченным распределением ионов натрия и гадолиния по А-позициям, в силу чего при изменении структурной локализации дефекта может меняться состав атомов ближайшего окружения. Так, в случае гадолиния, который обычно замещается редкоземельными примесями активаторов, для ионов, занимающих разное положение в сверхячейке, энергии вакансии варьируются от 42.70 эВ до 45.14 эВ. Вариация

Энергия дефектов в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ в сравнении с дефектами повеллита

Дефекты	E/дефект, эВ	
	$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$	CaMoO_4
v_{Ca}''	–	23.96
v_{Gd}'''	42.70	–
v_{Na}'	8.24	–
v_{Mo}''''''	201.25	206.34
$v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	20.93	22.15
$\text{Ca}_I^{\bullet\bullet}$	–	–12.62
$\text{Gd}_I^{\bullet\bullet\bullet}$	–39.09	–
$\text{Na}_I^{\bullet}$	–5.43	–
$\text{Mo}_I^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet}$	–172.12	–
O_I''	–14.70	–12.20
$v_{\text{Ca}}'', \text{Ca}_I^{\bullet\bullet}$ кальциевый дефект Френкеля	–	5.67
$v_{\text{Gd}}''', \text{Gd}_I^{\bullet\bullet\bullet}$ гадолиниевый дефект Френкеля	1.80	–
$v_{\text{Na}}', \text{Na}_I^{\bullet}$ натриевый дефект Френкеля	1.40	–
$v_{\text{Mo}}''''', \text{Mo}_I^{\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet}$ молибденовый дефект Френкеля	14.56	–
$v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}, \text{O}_I''$ кислородный дефект Френкеля	3.11	4.98
$v_{\text{Ca}}'', v_{\text{Mo}}''''', 4v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ дефект Шоттки	–	6.52
$v_{\text{Na}}', v_{\text{Gd}}''', 2v_{\text{Mo}}''''', 8v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ дефект Шоттки	4.62	–

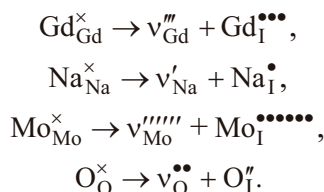
энергии вакансий для других ионов при разной структурной локализации, как и для гадолиния, не превышает нескольких процентов, что пренебрежимо мало в сопоставлении с разницей между энергиями вакансий разных ионов. В табл. 3 приведены минимальные значения, полученные для вакансий. Видно, что самые низкие значения энергии среди других в NGM имеют вакансии натрия, их величины существенно меньше, чем для вакансий кальция в повеллите. Вместе с тем, энергии гадолиниевых вакансий значительно больше кальциевых. В случае молибдена в NGM, как и в повеллите, энергии вакансий велики, поскольку их появление ведет к образованию кластеров, состоящих из четырех ионов кислорода без центрального катиона, что существенно нарушает локальный баланс заряда. Трудность образования вакансий молибдена связана с устойчивостью молибденовых тетраэдров. Вместе с тем и молибденовые, и кислородные вакансии в NGM имеют более низкие значения энергии, чем в повеллите.

На величину энергии интерстициальных ионов может оказывать влияние не только различие ближайшего окружения, но и размеры междоузлия. Позиции для дефектов внедрения выбраны в соответствии со структурой кристалла. Минимальные энергии интерстициальных катионов оказались в позиции, показанной на рисунке шариком с символом I. В табл. 2 приведены величины энергии интерстициальных ионов гадолиния, натрия, молибдена, локализованных в этой позиции. Для кислорода минимальная энергия интерстиции оказалась в позиции с координатами 0.5, 0.5, 0.625.

В других междоузельных позициях внедрение ионов энергетически менее выгодно или создаются условия, неблагоприятные для оптимизации энергии дефекта. Позиционные различия в энергии интерстициальных ионов, так же, как и для вакансий, значительно меньше различий энергии разных интерстициальных ионов. Отметим, что, в отличие от повеллита, в кристаллах NGM молибден может встраиваться в междоузлие.

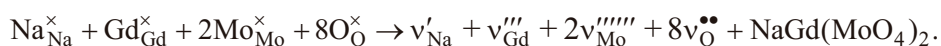
Для сопряженных дефектов, включающих несколько точечных, энергии образования приведены в табл. 3 в виде средних значений, приходящихся на один точечный дефект. При этом дефекты рассматриваются как изолированные, не взаимодействующие между собой, статистически распределенные в кристалле по наиболее выгодным для них позициям.

Образование дефектов Френкеля для ионов гадолиния, натрия, молибдена и кислорода может быть выражено следующими квазихимическими реакциями:



Энергия образования дефекта Френкеля (E_{F}) представляет собой сумму энергий вакансии и интерстиции и в расчете в среднем на один точечный дефект может быть выражена в общем виде для катионов (K) $E_{\text{F}}(K) = [E(v_K) + E(K_{\text{I}})]/2$, для кислорода $E_{\text{F}}(\text{O}) = [E(v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) + E(\text{O}_{\text{I}}')] / 2$. Полученные оценки энергии образования катионных и кислородных дефектов Френкеля приведены в табл. 3. Следует отметить, что формирование натриевых дефектов Френкеля требует наименьших энергетических затрат, а молибденовых дефектов Френкеля – высоких энергий, поэтому вероятность образования таковых мала.

Процесс формирования дефекта Шоттки в NGM может быть представлен следующим образом:



Энергия образования данного дефекта, приходящаяся в среднем на один точечный дефект, складывается из следующих составляющих:

$$E_{\text{Sch}} = \{E(v_{\text{Na}}') + E(v_{\text{Gd}}''') + 2E(v_{\text{Mo}}''''') + 8E(v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) + E_{\text{L}}[\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2]\} / 12,$$

где $E_{\text{L}}[\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2]$ – энергия решетки $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$. Расчетное значение $E_{\text{L}}[\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2]$ составило (–565.41) эВ. Величина энергии формирования дефекта Шоттки представлена в табл. 3. Сопоставление значений энергий образования различных собственных дефектов вы-

явило, что натриевые, гадолиниевые и кислородные дефекты Френкеля в NGM более энергетически выгодны, чем дефект Шоттки и молибденовый дефект Френкеля, в состав которых входят вакансии молибдена. Однако дефекты Шоттки в NGM образуются легче, чем в повеллите. Натриевые дефекты Френкеля – наиболее вероятные дефекты в натрий-гадолиниевом молибдате. Энергия образования дефектов в NGM существенно меньше, чем в повеллите. Таким образом, замещение кальция на натрий и гадолиний повышает вероятность появления собственных дефектов кристалла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В натрий-гадолиниевом молибдате рассчитаны энергии вакансий и интерстиций натрия, гадолиния, молибдена и кислорода. Показано, что разупорядочение ионов натрия и гадолиния по А-позициям вызывает позиционные различия в энергии дефектов в пределах нескольких процентов. Установлено, что наиболее энергетически выгодны в NGM натриевые дефекты Френкеля. Образование молибденовых дефектов Френкеля маловероятно. Собственные дефекты в $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ образуются легче, чем в CaMoO_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.A. Maier, M. V Provotorov, V.A. Balashov. Double molybdates and tungstates of the rare earth and alkali metals. *Russ. Chem. Rev.*, **1973**, 42(10), 822–833. <https://doi.org/10.1070/rc1973v042n10abeh002758>
2. V.K. Trunov, V.A. Efremov, Yu.A. Velikorodnyi. *Kristallokhimiya i svoistva dvoynykh molibdatov i vol'framatov* (Crystal Chemistry and Properties of Double Molybdates and Tungstates). Leningrad, Russia: Nauka, **1986**. (In Russ.)
3. G.M. Kuz'micheva, V.B. Rybakov, V.L. Panyutin, E.V. Zharikov, K.A. Subbotin. Symmetry of $(\text{Na}_{0.5}\text{R}_{0.5})\text{MO}_4$ crystals (R = Gd, La; M = W, Mo). *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 55(9), 1448–1453. <https://doi.org/10.1134/s0036023610090196>
4. A. Li, J. Li, Z. Chen, Y. Wu, L. Wu, G. Liu, C. Wang, G. Zhang. Growth and spectral properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *Mater. Express*, **2015**, 5(6), 527–533. <https://doi.org/10.1166/mex.2015.1269>
5. M. Schmidt, S. Heck, D. Bosbach, S. Ganschow, C. Walther, T. Stumpf. Characterization of powellite-based solid solutions by site-selective time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Dalton Trans.*, **2013**, 42(23), 8387–8393. <https://doi.org/10.1039/c3dt50146a>
6. J. Huang, J. Huang, Y. Lin, X. Gong, Y. Chen, Z. Luo, Y. Huang. Spectroscopic properties of Sm^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal for visible laser application. *J. Lumin.*, **2017**, 187, 235–239. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.078>
7. W. Guo, Y. Chen, Y. Lin, X. Gong, Z. Luo, Y. Huang. Spectroscopic analysis and laser performance of $\text{Tm}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, 41(11), 115409. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/11/115409>
8. L. Wu, Z. Chen, Y. Wu, G. Liu, A. Li, Y. Hao, S. Zhu, L. Zhen. Growth process and optical investigations of $\text{Nd}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystals with varying content of Nd and Gd. *Cryst. Res. Technol.*, **2016**, 51(2), 137–144. <https://doi.org/10.1002/crat.201500228>
9. Z. Wang, X. Li, G. Wang, M. Song, Q. Wei, G. Wang, X. Long. Growth and optical properties of $\text{Ho}^{3+}:\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal. *Opt. Mater.*, **2008**, 30(12), 1873–1877. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.12.012>
10. 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. Determination of the crystal structure and photoluminescence properties of $\text{NaEu}_{1-x}\text{Gd}_x(\text{MoO}_4)_2$ phosphor synthesized by a water-assisted low-temperature synthesis technique. *RSC Adv.*, **2017**, 7(40), 25089–25094. <https://doi.org/10.1039/c7ra01832k>
11. J. Liao, D. Zhou, H. You, H. Wen, Q. Zhou, B. Yang. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ novel green phosphor. *Optik*, **2013**, 124(12), 1362–1365. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2012.03.046>
12. F. Mo, L. Zhou, Q. Pang, F. Gong, Z. Liang. 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. *Ceram. Int.*, **2012**, 38(8), 6289–6294. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.084>
13. L. Li, D. Dong, J. Zhang, C. Zhang, G. Jia. Well-defined $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Ln}^{3+}$ (Ln = Eu, Tb, Dy, and Sm) luminescent materials: Facile synthesis and luminescence properties. *Mater. Lett.*, **2014**, 131, 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.205>

14. W. Bi, Q. Meng, W. Sun, S. Lu. Optical temperature sensing properties of Er^{3+} , Yb^{3+} co-doped $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ phosphor. *Ceram. Int.*, **2017**, 43(1), 1460–1465. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.114>
15. L. Zhang, Q. Meng, W. Sun, S. Lü. Temperature-sensing characteristics of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$: Sm^{3+} , Tb^{3+} phosphors. *Ceram. Int.*, **2021**, 47(1), 670–676. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.175>
16. V.B. Dudnikova, E.V. Zharikov. Atomistic simulation of sodium–gadolinium molybdate of stoichiometric ($\text{Na}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}\text{MoO}_4$) and cation-deficient ($\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$) compositions. *Phys. Solid State*, **2017**, 59(5), 866–877. <https://doi.org/10.1134/s1063783417050110>
17. V.B. Dudnikova, E.V. Zharikov. Simulation of simple and complex gadolinium molybdates by the interatomic potential method. *Crystallogr. Rep.*, **2018**, 63(2), 166–171. <https://doi.org/10.1134/s1063774518020050>
18. V.B. Dudnikova, D.I. Antonov, E.V. Zharikov, N.N. Eremin. CaMoO_4 – $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ solid solutions: simulation of properties and local structure by the method of interatomic potentials. *Phys. Solid State*, **2022**, 64(11), 1713–1722. <https://doi.org/10.21883/pss.2022.11.54195.413>
19. V.B. Dudnikova, E.V. Zharikov, N.N. Eremin. Simulation of the $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{NaEu}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{Na}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ – $\text{Na}_2\text{Eu}_4(\text{MoO}_4)_7$ solid solutions by the interatomic potential method. *Phys. Solid State*, **2019**, 61(4), 555–564. <https://doi.org/10.1134/s1063783419040085>
20. V.B. Dudnikova, E.V. Zharikov, N.N. Eremin. Local structure of molybdates solid solutions containing europium by results of atomistic simulation. *Mater. Today Commun.*, **2020**, 23, 101180. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101180>
21. J.D. Gale. GULP: Capabilities and prospects. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, **2005**, 220(5–6), 552–554. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.552.65070>
22. V.D. Dudnikova, D.I. Antonov, E.V. Zharikov, N.N. Eremin. Energy of formation of intrinsic defects and their clusters in the powellite CaMoO_4 . *Phys. Solid State*, **2022**, 64(10), 1425–1431. <https://doi.org/10.21883/pss.2022.10.54231.354>
23. T.S. Bush, J.D. Gale, C.R.A. Catlow, P.D. Battle. Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides. *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4(6), 831–837. <https://doi.org/10.1039/jm9940400831>
24. V.B. Dudnikova, N.N. Eremin. Dissolution Energies of Impurities and Their Clusters in Powellite CaMoO_4 . *Crystallogr. Rep.*, **2023**, 68(1), 7–13. <https://doi.org/10.1134/s1063774523010066>
25. V.B. Aleksandrov, L.V. Gorbatyi, V.V. Ilyukhin. Crystal structure of powellite CaMoO_4 . *Sov. Phys. – Crystallogr.*, **1968**, 13, 414–415.
26. V.S. Urusov, N.N. Eremin. Atomisticheskoe komp'yuternoe modelirovanie struktury i svoistv neorganicheskikh kristallov i mineralov, ikh defektov i tverdykh rastvorov (Atomistic Computer Simulation of the Structure and Properties of Inorganic Crystals and Minerals, Their Defects and Solid Solutions). Moscow, Russia: GEOS, **2012**. (In Russ.)
27. N.F. Mott, M.J. Littleton. Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts. *Trans. Faraday Soc.*, **1938**, 34, 485–499. <https://doi.org/10.1039/tf9383400485>
28. Powder Diffraction File, Card 25-0828. Newtown Square, PA, USA: JCPDS–ICDD, **1999**.
29. M. Schieber, L. Holmes. Crystal growth and magnetic susceptibilities of some rare-earth sodium molybdenum scheelites. *J. Appl. Phys.*, **1964**, 35(3), 1004–1005. <https://doi.org/10.1063/1.1713352>
30. G.M. Kuz'micheva, I.A. Kaurova, V.B. Rybakov, P.A. Eistrikh-Geller, E.V. Zharikov, D.A. Lis, K.A. Subbotin. Influence of initial charge composition and growth/annealing atmospheres on the structural parameters of Czochralski-grown ($\text{Na}_x\text{Gd}_{1-x}$) MoO_4 crystals. *CrystEngComm*, **2016**, 18(16), 2921–2928. <https://doi.org/10.1039/c5ce02570b>
31. F.A. Kröger, H.J. Vink. Relations between the Concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Phys.*, **1956**, 3, 307–435. [https://doi.org/10.1016/s0081-1947\(08\)60135-6](https://doi.org/10.1016/s0081-1947(08)60135-6)