

УДК 548.4; 004.94

ЭНЕРГИИ РАСТВОРЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ И ИХ КЛАСТЕРОВ В ПОВЕЛЛИТЕ CaMoO_4

© 2023 г. В. Б. Дудникова^{1,*}, Н. Н. Еремин¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: VDudnikova@hotmail.com

Поступила в редакцию 16.09.2022 г.

После доработки 27.09.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование примесных дефектов в повеллите CaMoO_4 . Рассчитаны энергии растворения одно-, двух- и трехвалентных примесей, представлен их сравнительный анализ и основные закономерности изменения. Определены позиции наиболее вероятной локализации дефектов. Для гетеровалентных примесей найден наиболее энергетически выгодный механизм компенсации их заряда как за счет собственных дефектов кристалла, так и по схеме сопряженного изоморфизма. Показано, что образование кластеров примеси с собственными дефектами кристалла и в большей степени образование кластеров примесей с разными зарядами позволяет существенно снизить их энергию растворения. Образование нейтральных кластеров одновалентных примесей с вакансиями кислорода не только увеличивает растворимость примесей, но и снижает вероятность образования центров окраски.

DOI: 10.31857/S002347612301006X, EDN: DNR RBM

ВВЕДЕНИЕ

Молибдат кальция, CaMoO_4 (повеллит), имеет структуру шеелита (тетрагональная сингония, пр. гр. $I4_1/a$). Атомы кальция окружены восемью атомами кислорода с двумя наборами межатомных расстояний ($KЧ = 4 + 4$). Атомы молибдена находятся в окружении атомов кислорода, объединенных в тетраэдры. Каждый катион кальция окружен четырьмя такими же катионами и восемью катионами молибдена (рис. 1).

Повеллит и твердые растворы на его основе представляют интерес как в фундаментальном, так и в технологическом отношении в связи с возможностью их использования в качестве люминофоров [1, 2], лазерных материалов [3, 4], криогенных детекторов [5, 6] и целого ряда других практических применений. Возможность образования твердых растворов повеллита с радиоактивными элементами играет важную роль при захоронении ядерных отходов [7, 8].

Легирование редкоземельными и переходными элементами позволяет придать матричным кристаллам люминесцентные, лазерные и другие весьма важные свойства. Гетеровалентные примесные дефекты могут также оказывать влияние на собственные дефекты кристалла и определяемые ими свойства. Как правило, уровень легирования невысок и экспериментальное исследование механизмов растворения затруднительно.

В этом отношении весьма актуально использование атомистического моделирования. Оно позволяет провести сравнение растворимости разных элементов, установить наиболее вероятную их локализацию и компенсацию заряда и облегчает решение задачи получения кристаллов с заданными свойствами.

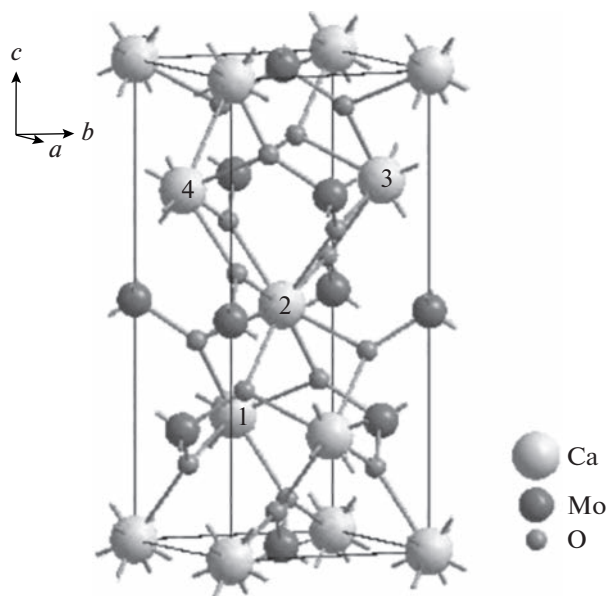


Рис. 1. Структура повеллита.

Моделирование примесных дефектов было проведено в изоструктурном молибдате кальция соединении PbWO_4 в [9, 10]. Настоящая работа является продолжением начатого ранее исследования по моделированию собственных дефектов в CaMoO_4 [11] и посвящена моделированию примесных дефектов в этих кристаллах.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [12], в основе которой лежит процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

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

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

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний учитывает 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 $15 \text{ \AA}$ для связи кислород—кислород и $10 \text{ \AA}$ в остальных случаях. Для учета ковалентности связи была введена поляризуемость катионов. Поляризуемость ионов учитывали с помощью “оболочечной модели”, в которой остов (C) с зарядом q_c и оболочка (S) с зарядом q_s связаны гармонической упругой константой χ_i :

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

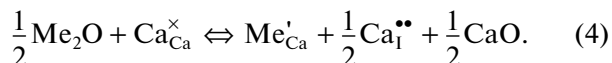
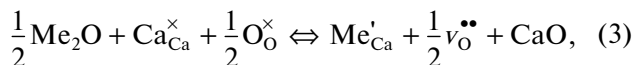
где l_i — расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

Расчет энергии дефектов проводили по методу Мотта—Литтлтона [13], в основе которого лежит модель “вложенных сфер”. Центральная область в расчетах имела радиус $10 \text{ \AA}$, следующая за ней сфера имела радиус $22 \text{ \AA}$, что позволило обеспечить хорошую сходимость результатов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс растворения примесей может быть записан в виде квазихимических реакций обмена между основным компонентом и примесным компонентом в виде оксида. При гетеровалентном замещении кальция одновалентным ионом Me^+ образуется примесный дефект с избыточным

отрицательным зарядом, который необходимо скомпенсировать. Возможны различные механизмы компенсации заряда такого дефекта. Избыточный отрицательный заряд, вносимый одновалентной примесью, может быть скомпенсирован за счет собственных дефектов повеллита (вакансий в позициях кислорода $v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ или интерстициальных внедрений кальция $\text{Ca}_1^{\bullet\bullet}$) следующим образом:



Для дефектов используются обозначения Крегера и Винка: нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний — заряд, избыточный положительный ($\bullet$), избыточный отрицательный ($'$) по отношению к заряду ненарушенной матрицы ($\times$), v — вакансия, I — интерстиция.

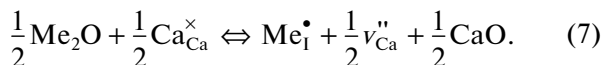
Энергии растворения одновалентных примесей $E_S(\text{Me}^+)$ для реакций (3), (4) могут быть оценены соответственно из следующих уравнений:

$$E_S(\text{Me}^+) = E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}') + \frac{1}{2} E_d(v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}) + E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}), \quad (5)$$

$$E_S(\text{Me}^+) = E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}') + \frac{1}{2} E_d(\text{Ca}_1^{\bullet\bullet}) + \frac{1}{2} E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}), \quad (6)$$

где E_d — энергии примесных и собственных дефектов в повеллите, E_L — структурные энергии чистых оксидов.

Возможно также интерстициальное вхождение одновалентных ионов, вносящих избыточный положительный заряд, при компенсации заряда вакансией кальция $v_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}$:



$$E_S(\text{Me}^+) = E_d(\text{Me}_1^{\bullet}) + \frac{1}{2} E_d(v_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}) + \frac{1}{2} E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}). \quad (8)$$

Одновалентные примеси могут также растворяться по механизму самокомпенсации заряда, внося в кристалл избыточный отрицательный заряд, замещающий кальций, и одновременно входить интерстициально, внося избыточный положительный заряд:

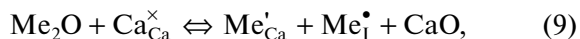


Таблица 1. Используемые в работе значения параметров межатомных потенциалов и зарядов атомов в кристалле повеллита, энергии собственных дефектов

Взаимодействие	Параметры потенциалов			Атом	Заряд, e	Дефект	E_d , эВ
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ Å ⁶				
Ca–O _S	2157.414944	0.311170	0.000000	Ca	2.000000	v_{Ca}''	23.96
Mo _S –O _S	1073.797588	0.368729	0.000000	Mo _C	0.268423	$Ca_I^{\bullet\bullet}$	–12.62
O _S –O _S	1868.561623	0.120368	10.909249	Mo _S	5.731577	$v_O^{\bullet\bullet}$	22.15
–		χ (эВ/Å ^{–2})		O _C	0.306187		
Mo _S –Mo _C		74.480726		O _S	–2.306187		
O _S –O _C		13.804354					

$$E_S(Me^+) = E_d(Me_{Ca}') + E_d(Me_I^{\bullet}) + E_L(CaO) - E_L(Me_2O). \quad (10)$$

Для моделирования кристаллической структуры повеллита использовали структурные данные из [14] и параметры межатомных взаимодействий, определенные в [11]. Они представлены в табл. 1 вместе со значениями энергии собственных дефектов, необходимых для компенсации избыточных зарядов, вносимых примесью. Структурная энергия CaO получена при использовании параметров межатомного взаимодействия из табл. 1 и составляла $E_L(CaO) = -36.19$ эВ.

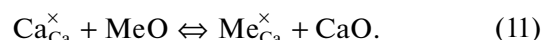
В табл. 2 приведены результаты расчета энергии примесных дефектов E_d и энергии растворения примесей E_S при разных механизмах растворения и компенсации электронейтральности. Значения E_S наиболее энергетически выгодных механизмов растворения выделены жирным шрифтом. Для примесей использовали параметры взаимодействия из [15]. Также приведены значения структурной энергии оксидов $E_L(Me_iO_y)$, полученные с использованием этих параметров. Значения ионных радиусов r приведены согласно [16].

При изоморфном замещении кальция одновалентными примесями и компенсации электронейтральности собственными дефектами кристалла более выгодна компенсация заряда вакансиями кислорода (3), (5) по сравнению с компенсацией интерстициальными ионами кальция (4), (6). Для крупного иона калия это наиболее выгодный механизм растворения. Однако для лития он требует значительных энергетических затрат.

Для одновалентных примесей, как и для ионов кальция [11], наиболее энергетически выгодными являются интерстициальные позиции с координатами 0.5, 0.5, 0.375. Энергии интерстициальных одновалентных ионов в табл. 2 приведены в скобках. Для лития интерстициальное вхождение в кристалл при компенсации заряда вакансиями

кальция (7), (8) выгоднее изоморфного замещения. Вместе с тем литий и натрий легче всего растворяются по механизму самокомпенсации заряда (9), (10). На рис. 2 показаны энергии растворения одновалентных примесей для наиболее энергетически выгодных механизмов их растворения.

Изовалентные замещения иона кальция двухвалентной примесью Me^{2+} можно записать в форме следующей квазихимической реакции:



Энергия растворения примесей для реакции (11) может быть рассчитана по уравнению

$$E_S(Me^{2+}) = E_d(Me_{Ca}^{\times}) + E_L(CaO) - E_L(MeO). \quad (12)$$

Полученные значения приведены в табл. 2. В интерстициальные позиции двухвалентные ионы не встраиваются. Так, растворение магния и стронция по интерстициальному механизму с компенсацией избыточного заряда вакансиями кальция требует затрат в 7.45 и 10.75 эВ соответственно.

Наибольший практический интерес представляет растворимость трехвалентных, в частности, редкоземельных элементов. Для трехвалентных примесей компенсация избыточного положительного заряда может проходить за счет вакансий кальция:



Энергия их растворения может быть оценена следующим образом:

$$E_S(Me^{3+}) = E_d(Me_{Ca}^{\bullet}) + \frac{1}{2} E_d(v_{Ca}'') + \frac{3}{2} E_L(CaO) - \frac{1}{2} E_L(Me_2O_3). \quad (14)$$

Сравнение зависимостей энергий растворения одновалентных, двухвалентных и трехвалентных примесей от разницы ионных радиусов кальция и замещающих его примесных ионов (рис. 2) сви-

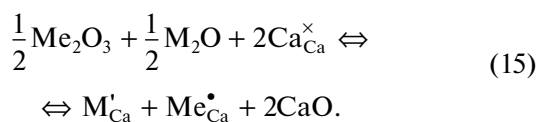
Таблица 2. Параметры потенциалов взаимодействия для примесных ионов, структурные энергии оксидов $E_L(\text{Me}_i\text{O}_y)$ и результаты расчета энергии примесных дефектов (E_d) и энергии растворения примесей (E_S) в повелите для изолированных дефектов

Me	$r, \text{\AA}$	$A, \text{эВ}$	$\rho, \text{\AA}$	$q_c, \text{эВ}$	$q_s, \text{эВ}$	$\chi, \text{эВ/\AA}^{-2}$	$E_d, \text{эВ}$	$E_L, \text{эВ}$ (Me_iO_y)	$E_S, \text{эВ}$			
Одновалентные примеси									Уравнения			
									(5)	(6)	(8)	(10)
Li	0.92	426.480	0.3000	1			14.14 (−6.28)	−30.51	4.28	4.99	2.86	2.18
Na	1.18	1271.504	0.3000	1			14.85 (−2.54)	−26.29	2.88	3.59	4.49	2.41
K	1.51	3587.570	0.3000	1			16.42 (1.30)	−23.18	2.89	3.60	6.77	4.71
Двухвалентные примеси									Уравнение (12)			
Mg	0.89	2457.243	0.2610	1.580	0.420	349.95	−3.18	−40.99	1.62			
Sr	1.26	1956.702	0.3252	0.169	1.831	21.53	1.01	−34.01	−1.17			
Ba	1.42	4818.416	0.3067	0.169	1.831	34.05	2.62	−32.46	−1.51			
Трехвалентные примеси									Уравнения			
									(14)	(16)		
									Компенсатор			
									$\frac{1}{2}v''_{\text{Ca}}$	Li'_{Ca}	Na'_{Ca}	K'_{Ca}
Al	0.686	2409.505	0.2649	0.043	2.957	403.98	−30.63	−157.60	5.86	5.18	3.79	3.80
Ga	0.772	2339.776	0.2742	3.000			−29.07	−153.58	5.41	4.73	3.33	3.34
Fe	0.780	3219.335	0.2641	1.971	1.029	179.58	−28.96	−152.34	4.91	4.23	2.83	2.84
Yb	0.985	991.029	0.3515	−0.278	3.278	308.91	−22.89	−137.43	3.52	2.84	1.44	1.45
Y	1.019	1519.279	0.3291	3.000			−23.31	−136.39	2.58	1.90	0.51	0.52
Tb	1.040	845.137	0.3750	−0.972	3.972	299.98	−20.64	−130.82	2.46	1.78	0.39	0.40
Gd	1.053	866.339	0.3770	−0.973	3.973	299.96	−20.13	−129.56	2.34	1.66	0.27	0.28
Eu	1.066	847.868	0.3791	−0.991	3.991	304.92	−19.99	−129.28	2.34	1.66	0.26	0.27
Nd	1.109	13084.217	0.2550	1.678	1.322	302.35	−23.76	−133.02	0.451	−0.23	−1.63	−1.62
Pr	1.126	13431.118	0.2557	1.678	1.322	302.36	−23.47	−132.33	0.390	−0.29	−1.69	−1.68
La	1.160	5436.827	0.2939	5.149	−2.149	173.90	−21.06	−128.15	0.717	0.04	−1.36	−1.35

Примечание. Для Al^{3+} , Ga^{3+} ионные радиусы (r) для КЧ 8 получены экстраполяцией зависимости r от КЧ.

детельствует о том, что изовалентное замещение требует меньших энергетических затрат, чем гетеровалентное.

Компенсация заряда может происходить также при сопряженном изоморфизме трехвалентного и одновалентного ионов¹ в позиции кальция:



¹ Чтобы различить примесные ионы в уравнениях (15), (16), (21) и (22), одновалентные ионы обозначаются буквой М вместо Ме.

Энергии растворения для реакции (15) могут быть оценены из уравнения

$$\begin{aligned} E_S(\text{Me}^{3+}, \text{M}^+) &= E_d(\text{Me}'_{\text{Ca}}) + E_d(\text{M}'_{\text{Ca}}) + \\ &+ 2E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2} E_L(\text{Me}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2} E_L(\text{M}_2\text{O}). \end{aligned} \quad (16)$$

В табл. 2 представлены значения энергии растворения трехвалентных примесей как по механизму компенсации заряда собственными дефектами, вакансиями кальция, так и по механизму сопряженного изоморфизма. Интерстициальное растворение для трехвалентных примесей маловероятно. Так, для алюминия и неодима энергии

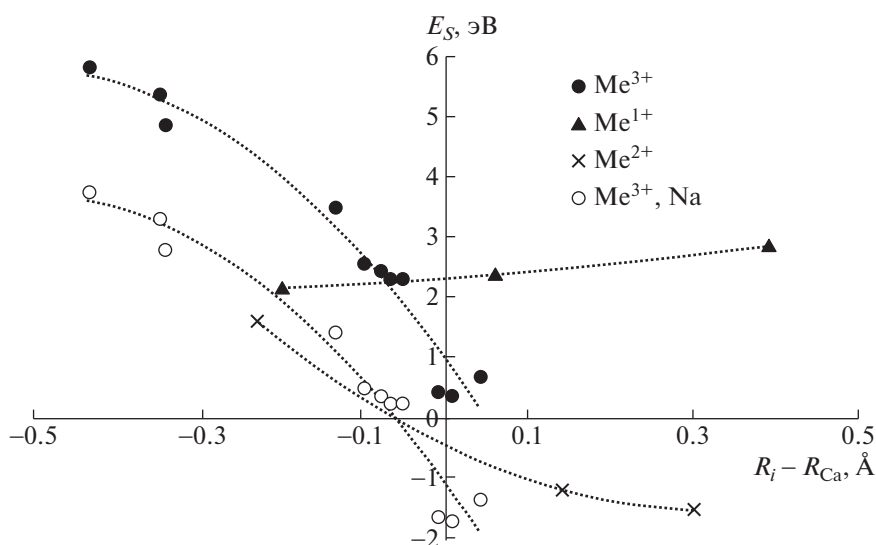


Рис. 2. Энергии растворения примесей в повеллите в виде изолированных дефектов. Для замещения Са на щелочные металлы приведены энергии растворения с наиболее энергетически выгодным механизмом компенсации заряда.

интерстициального растворения при компенсации избыточного заряда примеси вакансиями кальция составляют 11.15 и 16.15 эВ соответственно.

Из табл. 2 видно, что при сопряженном изоморфизме наиболее выгодными компенсаторами заряда являются ионы натрия. Ионы калия уступают им лишь незначительно. На рис. 2 представлены данные о солегировании трехвалентных примесей натрием. Видно, что сопряженный изоморфизм позволяет значительно увеличить растворимость трехвалентных примесей.

До сих пор речь шла о растворении примесей в виде изолированных, невзаимодействующих ионов. Однако известно, что заряженные примеси могут образовывать парные, тройные и более сложные кластеры как с собственными дефектами кристалла, так и с другими примесями. В результате взаимодействия трехвалентной примеси с вакансией кальция могут образовываться заряженные кластеры:

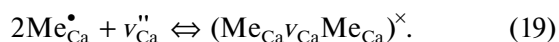


Энергия их растворения может быть оценена следующим образом:

$$E_S(\text{Me}_{\text{Ca}}v_{\text{Ca}})^{\prime} = \frac{1}{2}[E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}v_{\text{Ca}})^{\prime} + E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}^{\bullet}) + 3E_L(\text{CaO}) - E_L(\text{Me}_2\text{O}_3)]. \quad (18)$$

Результаты расчета приведены в табл. 3.

Возможно также образование нейтральных кластеров, состоящих из димера примеси и вакансии кальция:



Энергия растворения нейтральных примесно-вакансионных кластеров в расчете на один трехвалентный ион будет рассчитываться по уравнению

$$E_S[\frac{1}{2}(\text{Me}_{\text{Ca}}v_{\text{Ca}}\text{Me}_{\text{Ca}})^{\times}] = \frac{1}{2}[E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}v_{\text{Ca}}\text{Me}_{\text{Ca}})^{\times} + 3E_L(\text{CaO}) - E_L(\text{Me}_2\text{O}_3)]. \quad (20)$$

Рассчитаны две конфигурации таких димерных кластеров: со взаимным расположением ионов примеси и вакансии в позициях кальция (1–2–3) и с локализацией их в (1–2–4) (рис. 1). Из табл. 3 видно, что наиболее мелкие (Al, Ga) и наиболее крупные (Nd, Pr, La) предпочитают конфигурацию (1–2–4). Примеси средних размеров, за исключением гадолиния, вероятнее всего образуют кластеры конфигурации (1–2–3). Для железа образование этих конфигураций равновероятно. Энергии растворения заряженных и нейтральных примесных кластеров с вакансией кальция представлены на рис. 3. В случае нейтральных кластеров для каждой примеси взяты значения для наиболее выгодной конфигурации. Видно, что все примеси предпочитают образование нейтральных кластеров.

Наряду с кластерами, образуемыми примесными ионами с собственными дефектами кристалла, возможно образование примесно-примесных кластеров, объединение трехвалентных примесей, вносящих избыточный положительный заряд с одновалентными примесями с избыточным отрицательным зарядом:



Таблица 3. Результаты расчета энергии растворения трехвалентных примесей в виде кластеров

Примесь	Примесно-вакансионные кластеры						Примесно-примесные кластеры	
	Заряженные (Me _{Ca} -v _{Ca})'		(Me _{Ca} -v _{Ca} -Me _{Ca}) [×] 1-2-3		(Me _{Ca} -v _{Ca} -Me _{Ca}) [×] 1-2-4		(Me-Na) [×]	
	E_d	E_S Ур. (16)	E_d	E_S Ур. (18)	E_d	E_S Ур. (18)	E_d	E_S Ур. (20)
Al	-7.55	5.42	-40.23	4.40	-40.94	4.04	-16.38	3.18
Ga	-6.42	4.76	-37.55	3.73	-37.84	3.58	-15.53	2.02
Fe	-6.26	4.27	-37.08	3.34	-37.08	3.34	-14.91	2.02
Yb	-0.03	2.97	-25.71	1.57	-24.21	2.32	-8.68	0.80
Y	-0.33	2.09	-26.54	0.64	-25.04	1.39	-9.07	0.11
Tb	2.22	1.92	-21.30	0.48	-20.12	1.06	-6.36	0.18
Gd	2.74	1.80	-17.39	1.80	-18.8	1.10	-5.94	0.39
Eu	2.87	1.79	-19.78	0.46	-18.53	1.10	-5.71	-0.31
Nd	-0.66	0.02	-24.38	0.04	-25.97	-0.76	-9.40	2.12
Pr	-0.38	-0.04	-23.82	-0.03	-25.42	-0.83	-9.12	-2.19
La	1.93	0.23	-19.12	0.23	-20.88	-0.66	-6.84	-2.00

Энергия растворения таких кластеров может быть оценена следующим образом:

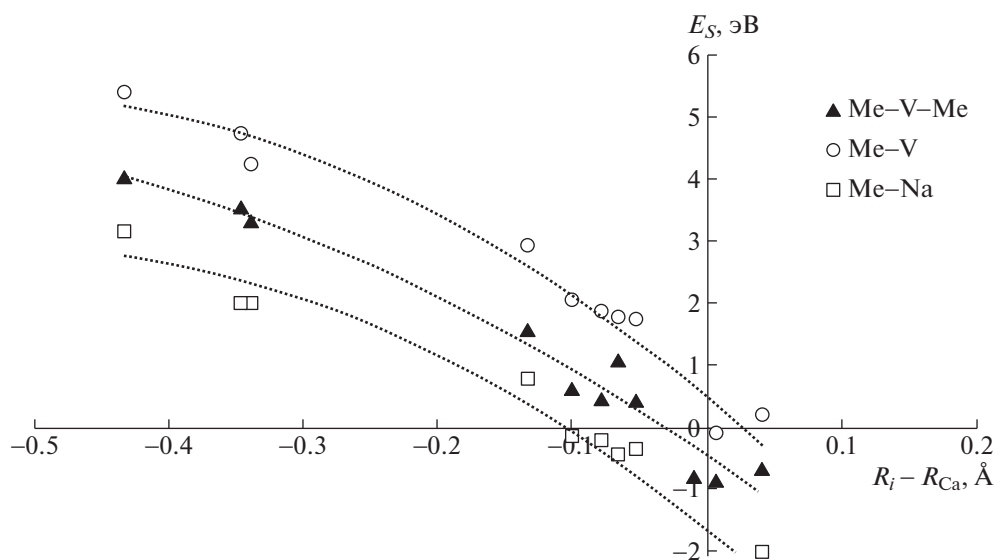
$$E_S(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{M}_{\text{Ca}})^{\times} = E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{M}_{\text{Ca}})^{\times} + 2E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2}E_L(\text{Me}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2}E_L(\text{M}_2\text{O}). \quad (22)$$

Для трехвалентных примесей наиболее выгоден сопряженный изоморфизм с натрием. В табл. 3 приведены результаты расчета для кластеров $(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{Na}_{\text{Ca}})^{\times}$.

Сравнение рис. 2 и 3 свидетельствует о том, что зависимости, характеризующие растворение в виде примесно-вакансионных кластеров (рис. 3),

попадают в интервал значений, находящихся между зависимостью энергии растворения изолированных трехвалентных ионов и зависимостью, характеризующей сопряженный изоморфизм (рис. 2). А изоморфизм кластеров одновалентных и трехвалентных ионов является наиболее выгодным механизмом растворения трехвалентных примесей.

Образование кластеров одновалентных примесей с компенсирующими их заряд вакансиями кислорода также позволяет уменьшить энергию

**Рис. 3.** Энергии растворения трехвалентных примесей в повелите в виде кластеров.

растворения примесей. В этом случае энергия растворения определяется следующим образом:

$$E_S = \frac{1}{2}[E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{V}_\text{O}\text{Me}_{\text{Ca}})^\times + E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2}E_L(\text{Me}_2\text{O})]. \quad (23)$$

Для Li, Na и K энергии дефектов $E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{V}_\text{O}\text{Me}_{\text{Ca}})^\times$ составляют 48.71, 50.36 и 53.43 эВ соответственно. Энергии растворения, приходящиеся на один ион примеси, составляют 3.42, 2.14 и 2.12 эВ. Данные табл. 2 (уравнение (5) свидетельствуют о том, что образование кластеров понижает энергию растворения на 20–26% по сравнению со статистическим распределением дефектов. Образование нейтральных кластеров одновалентных примесей с вакансиями кислорода позволяет не только увеличить растворимость примесей, но и снижает вероятность образования центров окраски F^+ и F , представляющих собой вакансии кислорода, захватившие один или два электрона.

Возможны также образование кластеров между интерстициально и изоморфно входящими одновалентными примесями и растворение одновалентных примесей по механизму



При этом энергии кластеров (E_d) составляют 5.59, 10.08 и 15.56 эВ для Li, Na и K соответственно. Энергии растворения кластеров, оцененные по уравнению

$$E_S = E_d(\text{Me}_1\text{Me}_{\text{Ca}})^\times + E_L(\text{CaO}) - E_L(\text{Me}_2\text{O}), \quad (25)$$

представляют собой величины –0.09, 0.18 и 2.55 эВ. Энергии растворения примесей в расчете на один ион еще в 2 раза меньше. Сравнение с данными, представленными в табл. 2, свидетельствует о том, что образование кластеров между интерстициально и изоморфно входящими одновалентными примесями значительно понижает энергию их растворения, особенно для лития и натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение разных механизмов растворения одновалентных примесей свидетельствует о том, что для калия наиболее энергетически выгодно замещение иона кальция при компенсации заряда вакансиями кислорода. Для ионов лития и натрия оптимальным способом растворения является сочетание изоморфного замещения кальция с интерстициальным вхождением в кристалл. Особенно большой энергетический выигрыш дает образование их кластеров. Образование нейтральных кластеров одновалентных примесей с вакансиями кислорода позволяет не только увеличить растворимость примесей, но и снижает вероятность образования центров окраски.

Для двухвалентных примесей достаточно энергетически выгодно изоморфное замещение кальция. Для трехвалентных примесей компенсация избыточного положительного заряда может проходить за счет вакансий кальция. В интерстициальные позиции двухвалентные и трехвалентные ионы не встраиваются.

Сравнение зависимостей энергий растворения одно-, двух- и трехвалентных примесей от разницы ионных радиусов кальция и замещающих его примесных ионов свидетельствует о том, что изовалентное замещение требует меньших энергетических затрат, чем гетеровалентное.

Компенсация заряда может происходить при сопряженном изоморфизме трехвалентного и одновалентного ионов в позиции кальция. При этом наиболее выгодными компенсаторами заряда являются ионы натрия. Ионы калия уступают им незначительно. Сопряженный изоморфизм позволяет значительно увеличить растворимость трехвалентных примесей.

Образование кластеров трехвалентных примесей с вакансиями кальция, компенсирующими их заряд, уменьшает энергию растворения примесей. Трехвалентные примеси в повеллите предпочитают образование незаряженных кластеров. А изоморфизм кластеров одновалентных и трехвалентных ионов является самым выгодным механизмом растворения трехвалентных примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu Y., Zhuang W., Ye H. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 390. P. 226.
2. Dixit P., Chauhan V., Kumar P., Pandey P.C. // J. Luminescence. 2020. V. 223. P. 117240.
3. Zhuang R.Z., Zhang L.Z., Lin Z.B., Wang G.F. // Mat. Res. Innovations 2008. V. 12. P. 62.
4. Шилова Г.В., Сироткин А.А., Зверев П.Г. // Квантовая электроника. 2019. Т. 49. С. 570.
5. Mikhailik V.B., Henry S., Kraus H., Solskii I. // Nucl. Instrum. Method Phys. Res. A. 2007. V. 583. P. 350.
6. Lee S.J., Choi J.H., Danevich F.A. et al. // Astropart. Phys. 2011. V. 34. P. 732.
7. Bosbach D., Rabung T., Brandt F., Fanghanel T. // Radiochim. Acta. 2004. V. 92. P. 639.
8. Taurines T., Boizot B. // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1105.
9. Lin Q., Feng X. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 1963.
10. Chen T., Liu T., Zhang Q. et al. // Nucl. Instrum. Method Phys. Res. A. 2007. V. 575. P. 390.
11. Дудникова В.Б., Антонов Д.И., Жариков Е.В., Еремин Н.Н. // ФТТ. 2022. Т. 64. С. 1452. <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.10.53089.354>
12. Gale J.D. // Z. Kristallographie. 2005. B. 220. S. 552.
13. Mott N.F., Littleton M.J. // Trans. Faraday Soc. 1938. V. 34. P. 485.
14. Александров В.Б., Горбатый Л.В., Илюхин В.В. // Кристаллография. 1968. Т. 13. С. 512.
15. Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A., Battle P.J. // Mater. Chem. 1994. V. 4. P. 831.
16. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.