

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: DNRRBM

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.

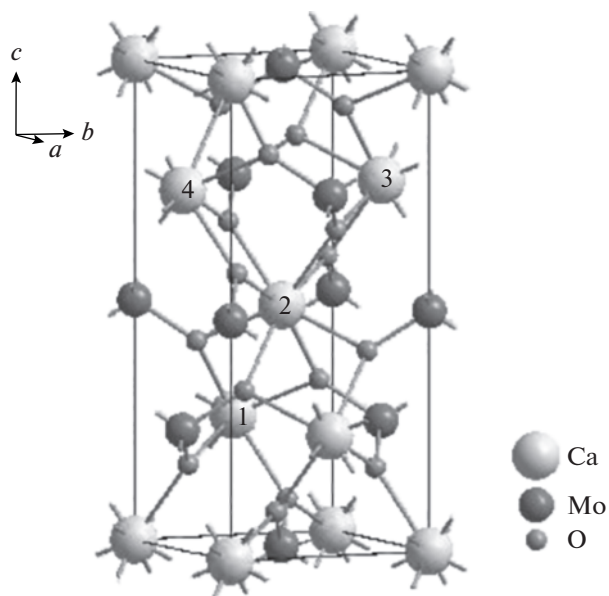


Рис. 1. Структура повеллита.

Моделирование примесных дефектов было проведено в изоструктурном молибдате кальция соединения $PbWO_4$ 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 \AA для связи кислород–кислород и 10 \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 :

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

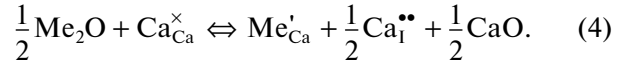
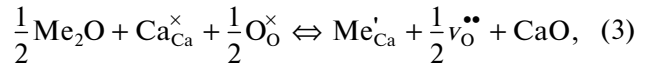
где l_i – расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

Расчет энергии дефектов проводили по методу Мотта–Литтлтона [13], в основе которого лежит модель “вложенных сфер”. Центральная область в расчетах имела радиус 10 \AA , следующая за ней сфера имела радиус 22 \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 $v_O^{\bullet\bullet}$ или интерстициальных внедрений кальция $Ca_I^{\bullet\bullet}$) 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.

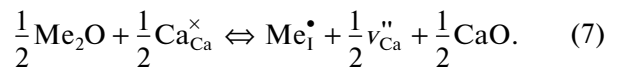
Энергии растворения одновалентных примесей $E_S(Me^+)$ для реакций (3), (4) могут быть оценены соответственно из следующих уравнений:

$$E_S(Me^+) = E_d(Me'_{Ca}) + \frac{1}{2} E_d(v_O^{\bullet\bullet}) + E_L(CaO) - \frac{1}{2} E_L(Me_2O), \quad (5)$$

$$E_S(Me^+) = E_d(Me'_{Ca}) + \frac{1}{2} E_d(Ca_I^{\bullet\bullet}) + \frac{1}{2} E_L(CaO) - \frac{1}{2} E_L(Me_2O), \quad (6)$$

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 $v_{Ca}^{\bullet\bullet}$:



$$E_S(Me^+) = E_d(Me'_I) + \frac{1}{2} E_d(v_{Ca}^{\bullet\bullet}) + \frac{1}{2} E_L(CaO) - \frac{1}{2} E_L(Me_2O). \quad (8)$$

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

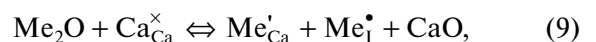


Таблица 1. Используемые в работе значения параметров межатомных потенциалов и зарядов атомов в кристалле повеллита, энергии собственных дефектов

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					

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

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.

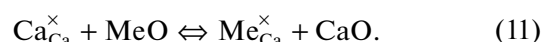
В табл. 2 приведены результаты расчета энергии примесных дефектов E_d и энергии растворения примесей E_S при разных механизмах растворения и компенсации электронейтральности. Значения E_S наиболее энергетически выгодных механизмов растворения выделены жирным шрифтом. Для примесей использовали параметры 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.

Изоvalентные 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

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

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-

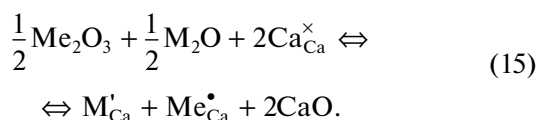
Таблица 2. Параметры потенциалов взаимодействия для примесных ионов, структурные энергии оксидов $E_L(\text{Me}_x\text{O}_y)$ и результаты расчета энергии примесных дефектов (E_d) и энергии растворения примесей (E_S) в повеллите для изолированных дефектов

Me	$r, \text{Å}$	$A, \text{эВ}$	$\rho, \text{Å}$	$q_c, \text{эВ}$	$q_s, \text{эВ}$	$\chi, \text{эВ/Å}^{-2}$	$E_d, \text{эВ}$	$E_L, \text{эВ}$ (Me_xO_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			
									$\frac{1}{2}v_{\text{Ca}}^{\bullet\bullet}$	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

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

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

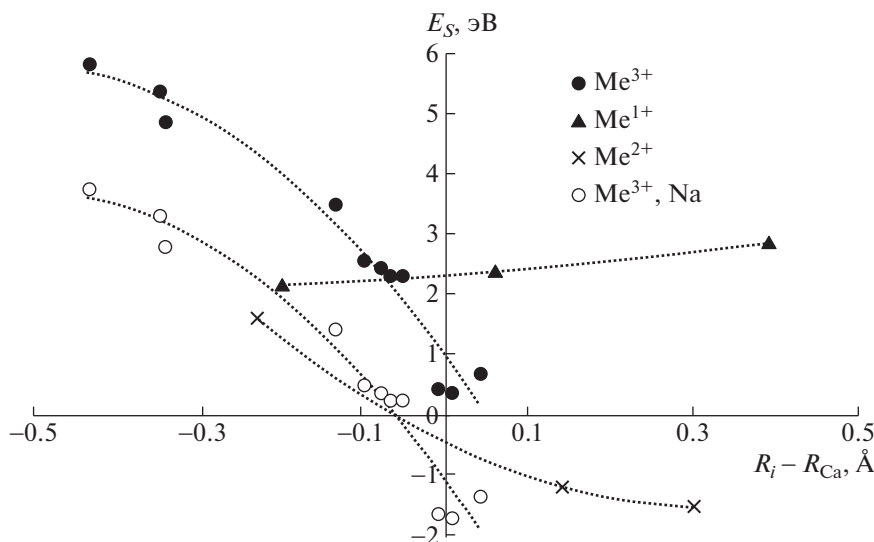


Рис. 2. Энергии растворения примесей в повеллите в виде изолированных дефектов. Для замещения Са на щелочные металлы приведены энергии растворения с наиболее энергетически выгодным механизмом компенсации заряда.

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:

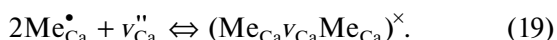


Энергия их растворения может быть оценена следующим образом:

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

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 образования 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-vCa})'		(Me _{Ca-vCa} -Me _{Ca}) ^x 1-2-3		(Me _{Ca-vCa} -Me _{Ca}) ^x 1-2-4		(Me-Na) ^x	
	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:

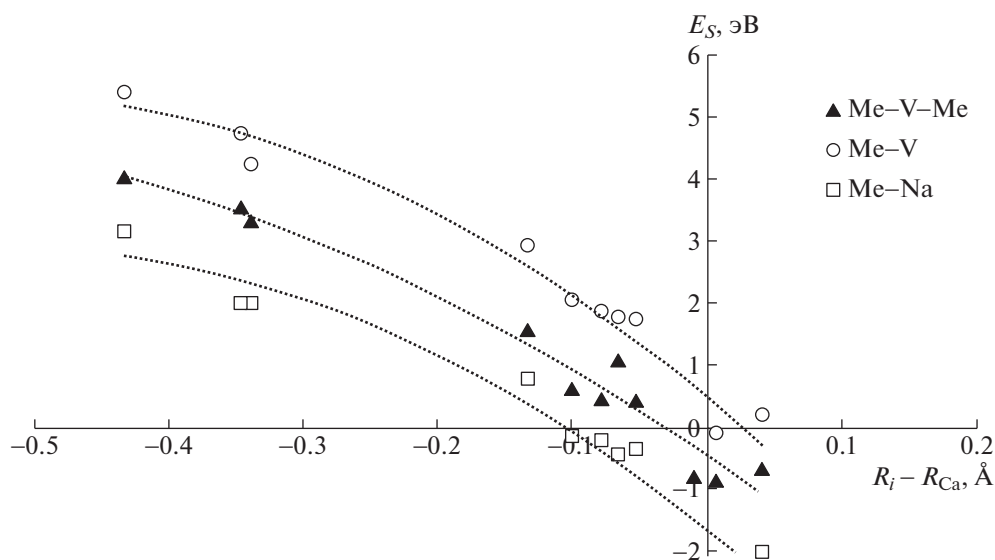
$$E_S(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{M}_{\text{Ca}})^x = E_d(\text{Me}_{\text{Ca}}\text{M}_{\text{Ca}})^x + 2E_L(\text{CaO}) - \frac{1}{2}E_L(\text{Me}_2\text{O}_3) - \frac{1}{2}E_L(\text{M}_2\text{O}). \quad (22)$$

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

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 повеллите 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 изоморфное 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.