

08

Кластерные центры в лазерных кристаллах форстерита $Mg_2SiO_4:Cr$ и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$

© В.Б. Дудникова¹, В.С. Урусов¹, Е.В. Жариков²¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 18 ноября 2013 г.
В окончательной редакции 27 января 2014 г.)

На основе моделирования методом межатомных потенциалов предложены структуры ряда хромсодержащих кластерных центров в лазерных кристаллах форстерита $Mg_2SiO_4:Cr$ и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$. Разработана система позиционно-зависимых параметров потенциалов межатомного взаимодействия в форстерите, которая в рамках ионного приближения позволяет описать структуру, свойства и дефекты кристалла, правильно отражая при этом позиционные предпочтения хрома. Сравнение энергий образования кластеров различной конфигурации позволило оценить предпочтительные механизмы растворения хрома в кристаллах форстерита. Обсуждается соответствие результатов моделирования и экспериментальных исследований, проводимых методами ЭПР и оптической спектроскопии.

1. Введение

Форстерит Mg_2SiO_4 относится к семейству оливина $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ — важнейшего породообразующего минерала верхней мантии Земли. Синтетические кристаллы форстерита с хромом известны как активная среда перестраиваемых лазеров ближнего ИК-диапазона [1], где роль лазерных центров играют ионы Cr^{4+} . Перестраиваемая лазерная генерация получена также на кластерных центрах, связанных с трехвалентным хромом в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr:Li$ [2]. Кроме того, форстерит нашел широкое практическое применение в технике огнеупоров [3].

Форстерит кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pbnm$. В кристаллической структуре имеются две неэквивалентные октаэдрические магниевые позиции $M1$ и $M2$ с зеркальной (C_s) и инверсионной (C_i) симметрией соответственно и три различные кислородные позиции ($O1$, $O2$ и $O3$). Атомы $O1$ и $O2$ локализованы в позиции с зеркальной симметрией (C_s), атомы $O3$ — в общей позиции без элементов симметрии (C_1). Кремний занимает катионные тетраэдрические позиции.

Методом ЭПР надежно установлено, что хром входит в обе магниевые позиции, однако предпочитает позицию $M1$ [4–10]. По данным работы [4] позиция $M1$ в 1.5 раза более заселена одиночными ионами трехвалентного хрома, чем позиция $M2$; по данным других работ это предпочтение может быть еще больше: примерно трехкратным [6,9] и почти пятикратным [7].

Для изучения форстерита весьма успешно используется компьютерное моделирование, проводимое как квантово-механическими, так и полуэмпирическими методами. Достигнуты значительные успехи в описании структуры и свойств кристаллов, в том числе в услови-

ях, которые трудно или невозможно создать в эксперименте. Одной из важных задач моделирования является изучение изоморфизма. Методом межатомных потенциалов в ионном приближении рассчитаны энергии растворения различных примесей в форстерите [11–13]. Эти расчеты позволяют получить реалистичные оценки энергии растворения примесей, правильно отражают зависимости энергетических характеристик от таких кристаллохимических параметров, как радиус и заряд примеси. Однако, к сожалению, они дают неверную оценку позиционного предпочтения для ионов хрома. По результатам расчетов энергия растворения хрома в позиции $M1$ выше, чем для позиций $M2$ [12,13]. Так, согласно данным работы [13], энергия растворения хрома в случае $M1$ составляет 3.21 eV, а в случае $M2$ — 1.97 eV. Такое различие (более чем на 1.2 eV) должно было бы создавать существенное предпочтение в заселенности позиции $M2$, что противоречит многочисленным экспериментальным данным. Поэтому сравнительный анализ различных механизмов зарядовой компенсации при растворении хрома в форстерите с использованием моделирования был проведен в [13,14] применительно к одной позиции, а именно $M2$, с наиболее низким расчетным значением энергии растворения.

При моделировании форстерита в ионном приближении обычно используются параметры потенциалов межатомного взаимодействия, предложенные в работах [15,16], при этом для обеих неэквивалентных магниевых позиций принимаются одинаковые значения. Повидимому, использование одного и того же набора параметров для разных магниевых позиций может в значительной мере определять различие результатов моделирования и экспериментальных исследований в вопросе позиционного предпочтения хрома.

Различные параметры потенциалов для магниевых позиций впервые были введены в работе [17], что значительно улучшило качество моделирования. Оптимизированные позиционно-зависимые параметры потенциалов позволили автору указанной работы наиболее успешно описать структурные и упругие свойства форстерита, а также их зависимости от температуры и давления. Значительному успеху моделирования способствовало и использование в работе [17] ионно-ковалентного приближения с учетом эффективных зарядов атомов. Однако расчеты дефектов с этим набором зарядов и параметров потенциалов межатомного взаимодействия проведено не было. Проблема использования эффективных нецелочисленных зарядов атомов для моделирования дефектов связана с тем, что процедура расчета энергии их образования включает процесс удаления атомов из кристалла и обмен их между кристаллами.

Ионно-ковалентный подход для расчета дефектов в неорганических кристаллах и минералах развивается в [18]. Авторы работы [19] для расчета дефектов в карбонатах, где связь С–О существенно более ковалентная, чем Si–O, и для С невозможно использовать формальный заряд C^{4+} , как это делается в ионном приближении для Si^{4+} , использовали представление кристалла как псевдоионного, состоящего из катиона (Me^{2+}) и молекулярного аниона (CO_3^{2-}) с целочисленными зарядами. При этом при рассмотрении собственных дефектов вакансии атомов углерода и кислорода, имеющих нецелочисленные заряды, были заменены вакансиями CO_3^{2-} .

Вместе с тем применительно к форстериту, обладающему большей степенью ионности связи, чем карбонаты, в большинстве работ продолжает использоваться ионное приближение. Однако, давая изначально неверные оценки распределения хрома по позициям, ионная модель в неизменном виде не может быть успешно использована для детального исследования кластеров, образуемых ионами хрома. Таким образом, параметры потенциалов межатомного взаимодействия, которые могли бы быть успешно использованы для моделирования примесно-вакансионных и примесно-примесных кластеров, в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$ и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$ отсутствуют.

В настоящей работе предложена система параметров потенциалов с учетом позиционного различия, которая в рамках ионного приближения позволяет правильно оценить позиционные предпочтения хрома, сравнить энергии кластеров различной конфигурации и оценить предпочтительные механизмы растворения хрома.

2. Моделирование центров хрома в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$ и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$

Моделирование структуры форстерита, в основу которого положена процедура минимизации структурной энергии кристалла, было проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP (General

Utility Lattice Program) [20]. 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 является алгебраической суммой нескольких составляющих:

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

Первый член представляет собой 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} — параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 12 Å.

В вычислениях использовались формальные заряды атомов ($q_{Mg} = +2e$, $q_{Si} = +4e$, $q_O = -2e$). Однако известно, что химические связи в Mg_2SiO_4 не могут быть адекватно описаны с помощью чисто ионной модели. Один из эффективных способов введения поправки на частичную ковалентность связей состоит в учете поляризуемости отдельных ионов, чаще всего анионов. В настоящей работе поляризуемость кислородных ионов O^{2-} учитывалась с помощью так называемой „оболочечной модели“ [21]. В этом подходе ионы описываются как точечные, положительно заряженные остовы, содержащие всю массу атома, окруженные отрицательно заряженной оболочкой, которая имитирует валентное электронное облако. Остов и оболочка связаны гармонической упругой константой χ_i

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

где l_i — расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

Трехчастичное взаимодействие (ijk) ионов в связях O–Si–O в тетраэдрах SiO_4 было учтено с помощью потенциала изгиба связи

$$U_{ijk} = (1/2)\alpha_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2,$$

где α_{ijk} — эмпирическая константа, θ_{ijk} — равновесный угол между связями, θ_0 — угол в правильном тетраэдре (109.47°).

Полученные в настоящей работе оптимизированные значения параметров позиционно-зависимых потенциалов взаимодействия представлены в табл. 1 (модель PI). Для сравнения там же приведены значения параметров потенциалов взаимодействия для традиционной ионной модели (модель I), а также для ионно-ковалентной модели по данным работы [22]. В [22], как и в [17], оптимизировались позиционно-зависимые параметры потенциалов для магния, но эффективные заряды атомов в работе [22] не являлись подгоночными параметрами в отличие от работы [17], а использовались их значения из работы [23].

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомных взаимодействий в кристаллах форстерита для разных моделей расчета (O_C — остов, O_S — валентная оболочка иона кислорода)

Параметры взаимодействия		Ионная модель		Ионно-ковалентная модель
		Модель PI	Модель I	
Mg– O_S	A, eV	–	1428.5	–
	$\rho, \text{Å}$	–	0.2945	–
Mg1– $O1_S$	A, eV	1662	–	895
	$\rho, \text{Å}$	0.295	–	0.3
Mg1– $O2_S$	A, eV	1341	–	700
	$\rho, \text{Å}$	0.295	–	0.3
Mg1– $O3_S$	A, eV	1480	–	762
	$\rho, \text{Å}$	0.295	–	0.3
Mg2– $O1_S$	A, eV	1310	–	877
	$\rho, \text{Å}$	0.295	–	0.3013
Mg2– $O2_S$	A, eV	1315	–	890
	$\rho, \text{Å}$	0.295	–	0.3013
Mg2– $O3_S$	A, eV	1358	–	920
	$\rho, \text{Å}$	0.295	–	0.3013
Si– O_S	A, eV	–	1283.9073	5532
	$\rho, \text{Å}$	–	0.3205	0.224
	$C, eV \cdot \text{Å}^6$	–	10.6616	15.6
Si– $O1_S$	A, eV	1283.908	–	–
	$\rho, \text{Å}$	0.3205	–	–
	$C, eV \cdot \text{Å}^6$	10.6616	–	–
Si– $O2_S$	A, eV	1280	–	–
	$\rho, \text{Å}$	0.3205	–	–
	$C, eV \cdot \text{Å}^6$	10.6616	–	–
Si– $O3_S$	A, eV	1283.9073	–	–
	$\rho, \text{Å}$	0.3205	–	–
	$C, eV \cdot \text{Å}^6$	10.6616	–	–
O_S – O_S	A, eV	22764.3	22764.3	24566.9
	$\rho, \text{Å}$	0.149	0.149	0.22
	$C, eV \cdot \text{Å}^6$	27.88	27.88	74.4
Оболочечная модель для атомов кислорода				
O_S – O_C	$\chi, eV \cdot \text{Å}^{-2}$	74.9204	74.9204	199.0
Трехчастичные взаимодействия				
O_S –Si– O_S		2.09724	2.09724	3.8
O_S –Mg1– O_S	$\alpha, eV \cdot \text{rad}^{-2}$	–	–	0.9
O_S –Mg2– O_S		–	–	0.8

Для оценки энергии дефектов в форстерите рассчитывалась энергия оптимизированной структурной модели кристалла. Энергия дефекта зависит от его взаимодействия с окружающей матрицей и определяется в результате минимизации статической энергии кристалла, содержащего дефект, при изменении положения атомов и дипольных моментов вокруг дефекта. Она представляет собой разницу между энергией кристалла, нарушенного (искаженного) дефектом, и энергией бездефектного кристалла.

Расчеты проводились по методике Мотта–Литтлтона [24], в которой вокруг дефекта выделяются две сферические области с радиусами R_1 и R_2 ($R_1 < R_2$). В области R_1 , непосредственно примыкающей к дефекту, энергия взаимодействия рассчитывается точно, путем решения уравнений для всех сил, действующих на каждый атом, с условием, чтобы их сумма была равна нулю. В промежуточной области между R_1 и R_2 энергия рассчитывается как функция смещений атомов в гармоническом приближении. В остальной части кристалла,

Таблица 2. Результаты расчета структуры и свойств форстерита в разных моделях и сравнение с экспериментальными данными

Характеристика	Эксперимент	Ионная модель		Ионно-ковалентная модель
		Модель PI	Модель I	
$a, \text{Å}$	4.752 (1)	4.79	4.78	4.74
$b, \text{Å}$	10.192 (1)	10.17	10.24	10.17
$c, \text{Å}$	5.978 (1)	5.99	5.99	5.99
$V, \text{Å}^3$	289.53	292	293	289
$d, \text{g/cm}^3$	3.227	3.20	3.19	3.23
C_{11}, GPa	330.0	360	359	322
C_{22}, GPa	200.0	197	207	170
C_{33}, GPa	236.0	280	281	227
C_{23}, GPa	71.2	90	88	72
C_{13}, GPa	68.0	93	96	71
C_{12}, GPa	66.2	93	94	62
C_{44}, GPa	67.2	32	44	60
C_{55}, GPa	81.5	75	74	74
C_{66}, GPa	81.2	84	84	75
K, GPa	126.3	150	152	122
G, GPa	79.8	69	75	74
$S (300 \text{ K}), \text{J/mol} \cdot \text{K}$	94.85	87	86	82
$C_V, \text{J/mol} \cdot \text{K}$	117.1	110	109	104
$E_{\text{str}}, \text{eV}$		-221.5	-212.5	-144.2

Примечание. a, b, c, V — параметры элементарной ячейки и ее объем, d — плотность, C_{ii}, C_{ij} — упругие константы, K — модуль сжатия, G — модуль сдвига, S — энтропия, C_V — теплоемкость, E_{str} — структурная энергия.

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) для различных моделей расчета структуры форстерита

Связь	Эксперимент [23]	Ионная модель		Ионно-ковалентная модель	<i>Ab initio</i> [18]
		Модель PI	Модель I		
Si–O1	1.6135 (5)	1.61	1.62	1.61	1.58
Si–O2	1.6552 (2)	1.66	1.66	1.65	1.62
Si–O3	1.6370 (2)	1.63	1.63	1.64	1.60
Mg1–O1	2.0835 (2)	2.10	2.05	2.08	2.08
Mg1–O2	2.0676 (3)	2.08	2.10	2.06	2.06
Mg1–O3	2.1315 (3)	2.19	2.20	2.12	2.13
Mg2–O1	2.1766 (3)	2.16	2.20	2.18	2.17
Mg2–O2	2.0454 (3)	2.02	2.01	2.06	2.05
Mg2–O3	2.0651 (2)	2.03	2.03	2.02	2.07
	2.2100 (2)	2.26	2.26	2.26	2.20

которая рассматривается как диэлектрический континуум, оценивается поляризующее действие, обусловленное зарядом, расположенным в центре дефекта. В наших расчетах центральная область с радиусом $R_1 = 10 \text{ Å}$ включала более 600 атомов, следующая за ней сфера имела радиус $R_2 = 18 \text{ Å}$ и содержала более 3000 атомов.

В табл. 2 и 3 приведены результаты моделирования структуры и свойств кристалла форстерита с использованием этих параметров. Отклонение расчетных значений от экспериментальных для параметров ячейки и ее объема менее 1%. Максимальное отклонение межатомных расстояний составляет 2.7%.

Модель PI с учетом позиционных различий уступает ионно-ковалентной модели в описании упругих свойств, но в большинстве случаев лучше описывает структуру и свойства форстерита по сравнению с традиционной ионной моделью, хотя эти различия и невелики.

В табл. 4 представлены результаты расчета энергии собственных дефектов в кристаллах форстерита с использованием обсуждаемых моделей. В этой таблице и далее приняты обозначения, предложенные Крегером [29]: нижний индекс соответствует позиции дефекта в кристалле, верхний — эффективному избыточному положительному (•), избыточному отрицательному (')

Таблица 4. Энергии собственных дефектов в кристалле форстерита (eV)

Дефект	Ионная модель		Ионно-ковалентная модель
	Модель PI	Модель I	
v_{Mg1}''	24.1	24.5	16.2
v_{Mg2}''	26.4	26.4	17.9
Mg_i^\bullet	-17.6	-17.8	-14.2
v_{Si}'''	99.5	101.0	66.1
v_{O1}^\bullet	26.9	28.0	21.2
v_{O2}^\bullet	25.3	25.2	15.3
v_{O3}^\bullet	24.4	24.4	13.7
Френкеля	6.4 (3.2)	6.7 (3.4)	2.0 (1.0)
Шоттки	32.9 (4.7)	35.1 (5.0)	9.1 (1.3)

или нейтральному (\times) заряду по отношению к заряду соответствующей позиции в матрице, v — вакансия, i — интерстиция. При образовании парных и более сложных дефектов (дефекты Френкеля и Шоттки) для сравнения в табл. 4 в скобках указаны средние величины энергии, приходящиеся на один дефект.

Как видно из табл. 4, обе обсуждаемые в настоящей работе ионные модели дают существенно более высокие значения энергии дефектов, чем ионно-ковалентная модель. Результаты расчетов, проведенных в ионном приближении, хорошо согласуются с квантово-химическими оценками энергии магниевых вакансий (25–27 eV) и магниевых интерстиций (от -17.4 до -18.5 eV) [30].

В большинстве случаев энергии дефектов, полученные при использовании модели с учетом позиционных различий (модель PI), чуть меньше, чем в случае традиционной ионной модели, максимальные различия наблюдаются для вакансии кремния (1.5 eV) и дефектов Шоттки (2.2 eV). Энергия образования дефектов Шоттки в форстерите, рассчитанная в модели PI (32.9 eV), более соответствует квантово-химическим оценкам (30.25 eV [28]), чем рассчитанная в традиционной ионной модели (35.1 eV) и в ионно-ковалентном приближении (9.1 eV).

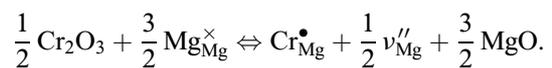
Расчетные значения энергии образования магниевых дефектов Френкеля можно сравнить с оценкой, полученной на основе экспериментальных данных в работе [31]. Согласно [31], энергия образования магниевых дефектов Френкеля в форстерите составляет 4.2 eV. Результаты расчета, полученные в ионной модели с учетом позиционного различия (модель PI), давшие для дефекта Френкеля значение 6.4 eV, ближе к данным работы [31], чем результаты традиционной ионной модели (6.7 eV). Следует отметить, что при моделировании дефектов, говоря об энергии образования дефекта, мы, по существу, ограничиваемся лишь энтальпийным вкладом в энергию его образования. Учет энтропийной составляющей должен сократить различие между расчетными значениями и оценками энергии образования дефектов Френкеля на основе экспериментальных данных. Вместе с тем величина энергии образования дефекта Френкеля, полу-

ченная в ионно-ковалентном приближении (2.0 eV) [22], кажется сильно заниженной по сравнению с данными работы [31].

Таким образом, оптимизированные параметры потенциалов взаимодействия, полученные в данной работе, хорошо описывают структуру, свойства и собственные дефекты кристаллов форстерита и могут быть использованы для моделирования примесных дефектов и их кластеров.

Растворение примесей в кристалле можно рассмотреть с помощью реакций обмена между кристаллической фазой и расплавом, содержащим основной и примесный компоненты в форме ионных оксидов. Хром частично растворяется в форстерите по изовалентному механизму, Cr^{2+} замещает двухвалентный магний в октаэдрических позициях, Cr^{4+} замещает четырехвалентный кремний в тетраэдрических позициях. Вместе с тем значительная часть хрома присутствует в форстерите в трехвалентном состоянии, растворяясь по гетеровалентному механизму в октаэдрических позициях структуры. Именно связанные с этим процессом дефекты и проявляют склонность к образованию кластеров, существенно меняющих свойства кристаллов.

При гетеровалентном замещении магния трехвалентным хромом образуется примесный дефект с избыточным положительным зарядом, который необходимо скомпенсировать. Возможны различные механизмы зарядовой компенсации такого дефекта, например за счет собственных дефектов кристалла — магниевых вакансий, не связанных с ионами хрома и статистически распределенных в кристалле:



Энергия этого процесса может быть представлена следующим образом:

$$E_S = \frac{1}{2} E_d(2Cr_{Mg}^\bullet + v_{Mg}'') + \frac{3}{2} E_{str}(MgO) - \frac{1}{2} E_{str}(Cr_2O_3),$$

где E_d — энергии соответствующих дефектов в форстерите, при этом не взаимодействующие дефекты будем разделять знаком плюс, E_{str} — энергии решеток оксидов.

Разноименно заряженные дефекты притягиваются и могут образовывать кластеры. При этом в расчете E_S учитываются не суммарные энергии отдельных дефектов, а энергии соответствующих кластеров. Например,

$$E_S = \frac{1}{2} E_d(Cr_{Mg1}^\bullet v_{Mg1}'' Cr_{Mg1}^\bullet)^\times + \frac{3}{2} E_{str}(MgO) - \frac{1}{2} E_{str}(Cr_2O_3).$$

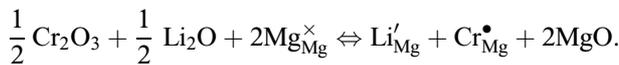
При обозначении кластеров рядом расположенные дефекты заключены в скобки с указанием результирующего заряда кластера.

Таблица 5. Энергии примесных дефектов и их кластеров (E_d) в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$ и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$

Дефект	E_d, eV	Дефект	E_d, eV
Cr_{Mg1}^\bullet	-24.9	$(Cr_{Mg1} \nu_{Mg2} Cr_{Mg1})^\times$	-25.9
Cr_{Mg2}^\bullet	-24.8	a) $(Cr_{Mg1} \nu_{Mg1} Cr_{Mg2})^\times$	-28.0
Li'_{Mg1}	16.4	b) $(Cr_{Mg1} \nu_{Mg1} Cr_{Mg2})^\times$	-27.7
Li'_{Mg2}	17.6	$(Cr_{Mg2} \nu_{Mg1} Cr_{Mg2})^\times$	-28.1
$(\nu_{Mg1} Cr_{Mg1})'$	-2.1	$(Cr_{Mg1} Li_{Mg1})^\times$	-9.1
$(\nu_{Mg2} Cr_{Mg1})'$	0.1	$(Cr_{Mg1} Li_{Mg2})^\times$	-8.0
$(\nu_{Mg1} Cr_{Mg2})'$	-2.2	$(Cr_{Mg2} Li_{Mg1})^\times$	-9.1
$(Cr_{Mg1} \nu_{Mg1} Cr_{Mg1})^\times$	-28.0		

Примечание. Буквами а и б помечены разные конфигурации кластера $(Cr_{Mg1} \nu_{Mg1} Cr_{Mg2})^\times$ в соответствии с рисунком.

При дополнительном легировании кристаллов $Mg_2SiO_4:Cr$ литием последний играет роль зарядового компенсатора для трехвалентного хрома:



При этом энергия растворения может быть оценена как

$$E_S = E_d(Cr_{Mg}^\bullet + Li'_{Mg}) + 2E_{str}(MgO) - \frac{1}{2} E_{str}(Li_2O) - \frac{1}{2} E_{str}(Cr_2O_3).$$

При образовании хром-литиевых кластеров сумма энергий изолированных дефектов заменяется энергией соответствующего кластера. Отметим, что литий является наиболее эффективным компенсатором избыточного заряда хрома по сравнению с другими вариантами сопряженного изоморфизма [14].

Необходимые для расчета энергии растворения хрома значения энергии различных дефектов и их кластеров в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$ и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$ приведены в табл. 5. Согласно этим данным, положение хрома в позиции $M1$ энергетически более выгодно, чем в позиции $M2$. Литий, замещая магний в позиции $M1$, вызывает меньшее увеличение энергии кристалла по сравнению со случаем замещения магния в позиции $M2$. Буквами а и б помечены кластеры, включающие одинаковые дефекты, по-разному локализованные в структуре кристалла (см. рисунок). Видно, что конфигурация а энергетически выгоднее конфигурации б.

Из приведенных выше квазихимических уравнений, описывающих процесс растворения хрома в форстерите, видно, что для расчета энергии растворения наряду со значениями энергии дефектов необходимы данные об энергии решеток оксидов. Для параметров межатомного взаимодействия в кристаллах Cr_2O_3 в [32] и позднее в [33] предложены значения, приведенные в табл. 6. В этой же таблице представлены результаты описания структуры и свойств кристаллов Cr_2O_3 , полученные с их использованием. В результате сравнения этих данных с экспериментальными нами для дальнейших вычислений

были выбраны значения из работы [32]. Для Li_2O и MgO параметры потенциалов межатомного взаимодействия взяты из работы [33]. Они представлены в табл. 7 вместе со значениями энергий решеток, полученными при использовании этих параметров.

Значения энергии растворения хрома (в расчете на один ион хрома), рассчитанные по данным табл. 4, 5 и 7 представлены в табл. 8. Для изолированных дефектов энергия растворения хрома в позиции $M1$ составляет 2.3 eV, в позиции $M2$ — 2.4 eV, если компенсация заряда происходит за счет вакансии магния в позиции $M1$. Если же магниевая вакансия локализована в позиции $M2$, это дает более высокие значения энергии растворения хрома: 3.5 и 3.6 eV для позиции $M1$ и $M2$ соответственно. Наблюдаемое различие обусловлено тем, что для магниевой вакансии существенно более выгодна позиция $M1$, о чем свидетельствуют как расчеты, проведенные при использовании моделей, обсуждаемых в настоящей работе (табл. 4), так и квантово-механические оценки [28]. Вместе с тем в обоих случаях локализации зарядового компенсатора для энергии растворения хрома в результате расчета получены более низкие значения, если хром замещает магний в позиции $M1$, что соответствует экспериментально наблюдаемому предпочтению хрома к заселенности позиции $M1$.

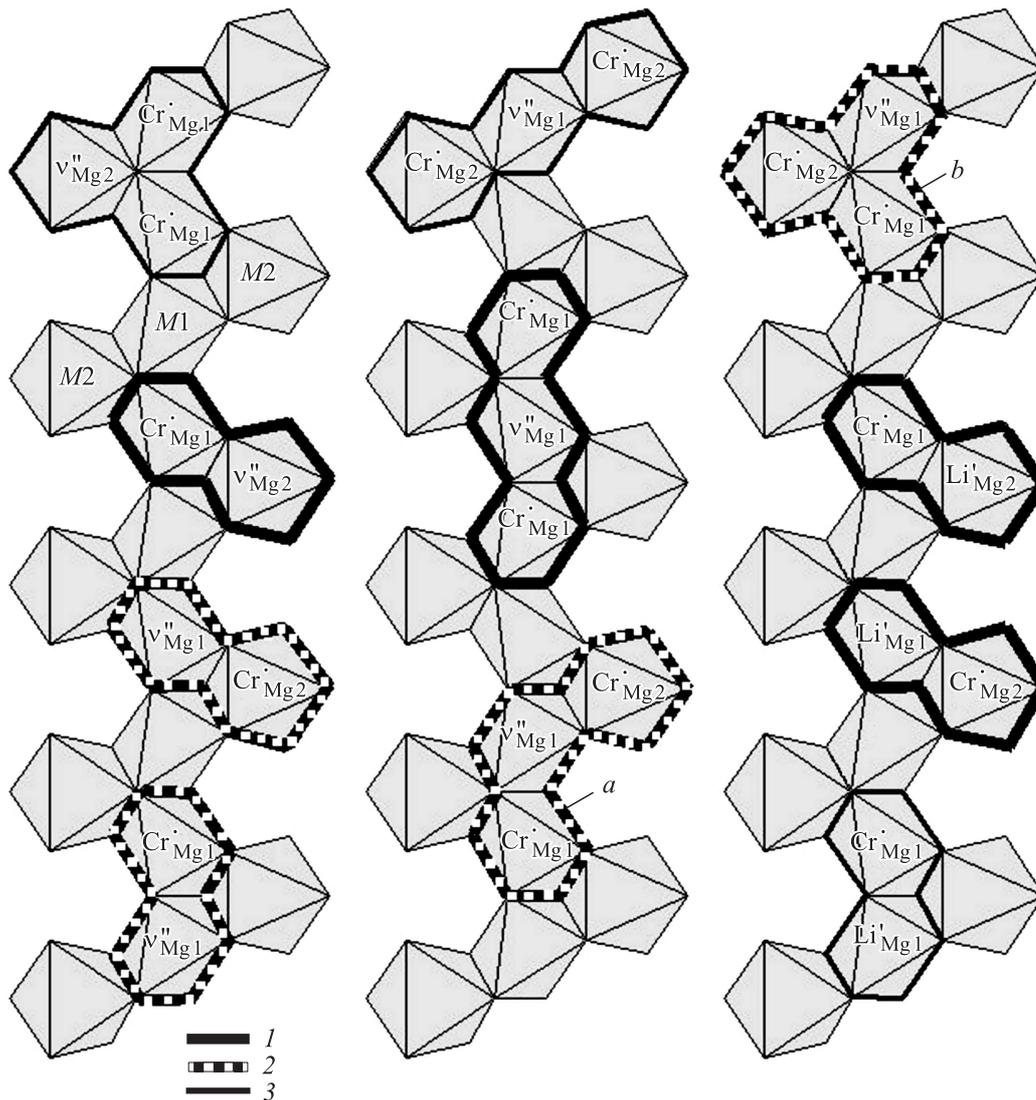
Результаты расчета свидетельствуют о том, что образование хром-вакансионных кластеров дает существенный выигрыш в энергии растворения (табл. 8). Поэтому

Таблица 6. Результаты моделирования структуры и свойств Cr_2O_3 с использованием разных значений параметров потенциалов межатомного взаимодействия в сравнении с экспериментальными данными

	[32]	[33]	Эксперимент	
Параметры потенциалов				
A, eV	1734.1	1255.2	-	
$\rho, \text{Å}$	0.3010	0.349	-	
Свойства				
a, Å	5.0137	5.6090	4.9607	[34]
b, Å	5.0137	5.6090	4.9607	
c, Å	13.1697	14.8024	13.5990	
V, Å ³	286.70	403.30	289.82	[35]
K, GPa	307	188	238 (4)	

Таблица 7. Параметры потенциалов межатомного взаимодействия в оксидах и энергии кристаллических решеток (E_{str}), полученные с их использованием

Кристалл	Взаимодействие	Параметры потенциалов		E_{str}, eV
		A, eV	$\rho, \text{Å}$	
Cr_2O_3	Cr-O _s	1734.1	0.3010	-154.3
Li_2O	Li-O _s	292.3	0.3472	-29.1
MgO	Mg-O _s	1428.5	0.2945	-41.3



Цепочки магниевых октаэдров в структуре форстерита. Показаны возможные кластерные центры в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$ и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$. 1 — кластеры, структура которых предложена по данным ЭПР; 2 — кластеры, которые наблюдались методом ЭПР, но их структура экспериментально пока не установлена, *a* и *b* — различные конфигурации кластера $(Cr_{Mg1}v_{Mg1}Cr_{Mg2})^\times$; 3 — кластеры, которые экспериментально пока не наблюдались.

можно ожидать, что наряду с изолированными центрами Cr_{Mg1}^\bullet , Cr_{Mg2}^\bullet и магниевыми вакансиями, осуществляющими нелокальную компенсацию заряда, в кристаллах будут образовываться сложные кластерные центры. Наиболее энергетически выгодно образование нейтральных кластеров $(Cr_{Mg1}v_{Mg1}Cr_{Mg1})^\times$, $(Cr_{Mg1}v_{Mg1}Cr_{Mg2})^\times$ и $(Cr_{Mg2}v_{Mg1}Cr_{Mg2})^\times$, при котором энергия растворения хрома с дефектом, компенсирующим электронейтральность, уменьшается на 1.1–1.2 eV. Для заряженных хром-вакансионных кластеров в табл. 8 даны значения энергии растворения с учетом вклада наиболее выгодного зарядового компенсатора Cr_{Mg1}^\bullet . Кластеры, в которых вакансия магния занимает позицию *M2*, менее энергетически выгодны по сравнению с теми, где вакансия локализована в позиции *M1*, однако и они приводят к уменьшению энергии растворения хрома по сравнению

с изолированными дефектами, что энергетически оправдывает их существование.

В табл. 8 приведены также результаты расчетов энергии растворения хрома при сопряженном изоморфизме с литием. Из данных таблицы видно, что даже в случае изолированных дефектов сопряженный изоморфизм с литием более выгоден, чем растворение хрома при зарядовой компенсации собственными дефектами форстерита. В составе кластеров, как и для изолированного дефекта, для лития более энергетически выгодна позиция *M1*. В случае ассоциации ионов хрома с литием, находящимся в позиции *M1*, энергия растворения кластеров составляет менее десятых долей eV при локализации хрома как в *M1*-, так и в *M2*-позиции. Но даже при расположении лития в позиции *M2* энергии растворения хрома в виде кластеров с литием ниже,

Таблица 8. Энергии растворения ионов Cr^{3+} в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ при различных механизмах зарядовой компенсации в виде изолированных ионов или их кластеров

Дефект	E_S, eV	Дефект	E_S, eV
$\text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet} + \frac{1}{2} \nu_{\text{Mg1}}''$	2.3	b) $\frac{1}{2} (\text{Cr}_{\text{Mg1}} \nu_{\text{Mg1}} \text{Cr}_{\text{Mg2}})^{\times}$	1.3
$\text{Cr}_{\text{Mg2}}^{\bullet} + \frac{1}{2} \nu_{\text{Mg1}}''$	2.4	$\frac{1}{2} (\text{Cr}_{\text{Mg2}} \nu_{\text{Mg1}} \text{Cr}_{\text{Mg2}})^{\times}$	1.2
$\text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet} + \frac{1}{2} \nu_{\text{Mg2}}''$	3.5	$\text{Cr}_{\text{Mg1}} + \text{Li}_{\text{Mg1}}$	0.6
$\text{Cr}_{\text{Mg2}}^{\bullet} + \frac{1}{2} \nu_{\text{Mg2}}''$	3.6	$\text{Cr}_{\text{Mg1}} + \text{Li}_{\text{Mg2}}$	1.8
$\frac{1}{2} [(\nu_{\text{Mg1}} \text{Cr}_{\text{Mg1}})' + \text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet}]$	1.7	$\text{Cr}_{\text{Mg2}} + \text{Li}_{\text{Mg1}}$	0.7
$\frac{1}{2} [(\nu_{\text{Mg2}} \text{Cr}_{\text{Mg1}})' + \text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet}]$	2.8	$\text{Cr}_{\text{Mg2}} + \text{Li}_{\text{Mg2}}$	1.9
$\frac{1}{2} [(\nu_{\text{Mg1}} \text{Cr}_{\text{Mg2}})' + \text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet}]$	1.6	$(\text{Cr}_{\text{Mg1}} \text{Li}_{\text{Mg1}})^{\times}$	0.0
$\frac{1}{2} (\text{Cr}_{\text{Mg1}} \nu_{\text{Mg1}} \text{Cr}_{\text{Mg1}})^{\times}$	1.2	$(\text{Cr}_{\text{Mg1}} \text{Li}_{\text{Mg2}})^{\times}$	1.1
$\frac{1}{2} (\text{Cr}_{\text{Mg1}} \nu_{\text{Mg2}} \text{Cr}_{\text{Mg1}})^{\times}$	2.2	$(\text{Cr}_{\text{Mg2}} \text{Li}_{\text{Mg1}})^{\times}$	0.0
a) $\frac{1}{2} (\text{Cr}_{\text{Mg1}} \nu_{\text{Mg1}} \text{Cr}_{\text{Mg2}})^{\times}$	1.2		

Примечание. Буквами а и б помечены разные конфигурации кластера $(\text{Cr}_{\text{Mg1}} \nu_{\text{Mg1}} \text{Cr}_{\text{Mg2}})^{\times}$ в соответствии с рисунком.

чем при образовании кластеров хрома с магниевыми вакансиями.

Поскольку энергия растворения трехвалентного хрома в форстерите значительно меньше при парном замещении магния ионами хрома и лития, чем в случае компенсации избыточного заряда хрома магниевыми вакансиями, при увеличении степени легирования кристалла литием можно ожидать изменения механизма зарядовой компенсации с хром-вакансионного на хром-литиевый. При этом хром и литий могут находиться как в виде изолированных дефектов, так и в виде кластеров, но хром-вакансионные кластеры должны сменяться хром-литиевыми. Следует отметить, что в отличие от изолированных центров трехвалентного хрома позиция $M1$ для хрома в составе кластеров (как хром-вакансионных, так и хром-литиевых) не всегда предпочтительна по сравнению с позицией $M2$.

Экспериментально установлено существование изолированных центров $\text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet}$ и $\text{Cr}_{\text{Mg2}}^{\bullet}$ в кристаллах форстерита. Поскольку кластерные центры, представленные в табл. 8, имеют более низкие значения энергии растворения, это делает весьма вероятным их образование в кристаллах форстерита. Возможные структуры хромосодержащих кластеров показаны на рисунке.

3. Сравнение с экспериментальными данными

Экспериментальную информацию о структуре центров хрома в кристалле форстерита дает анализ спек-

тров ЭПР. Этот метод позволяет получить данные о величине спина, которые однозначно связаны с зарядовым состоянием иона, а также о симметрии кристаллического поля, действующего на ион, что позволяет судить о его положении в кристаллической структуре.

Полученные методом ЭПР данные о парамагнитных центрах на основе трехвалентного хрома в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$, а также характеристики полос люминесценции, связанных с этими центрами, представлены в табл. 9. Впервые результаты спектроскопии ЭПР центров трехвалентного хрома в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ опубликованы в работе [4]. Были обнаружены интенсивные линии двух типов парамагнитных центров, которые приписывались изолированным ионам $\text{Cr}^{3+}(M1)$ и $\text{Cr}^{3+}(M2)$ или в принятой нами системе обозначений $\text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet}$ и $\text{Cr}_{\text{Mg2}}^{\bullet}$. Оба типа центров ($\text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet}$ и $\text{Cr}_{\text{Mg2}}^{\bullet}$) неоднократно наблюдались в дальнейшем, а их параметры уточнялись [6,9,36,40,42,44–46]. Соотношение количества ионов хрома, занимающих разные магниевые позиции $\text{Cr}_{\text{Mg1}}^{\bullet}/\text{Cr}_{\text{Mg2}}^{\bullet}$, колеблется у разных авторов от 1.5 до 4.9, однако общим для всех исследований является то, что одиночные ионы трехвалентного хрома замещают ионы магния преимущественно в позициях $M1$.

В работе [42] при исследовании методом высокочастотной перестраиваемой ЭПР-спектроскопии (65–90 GHz) в дополнение к изолированным ионам хрома, замещающим магний в позиции $M1$, наблюдался еще один парамагнитный центр, имеющий сложную структуру. По результатам исследований предложена модель этого центра — димер, состоящий из пары ионов трехвалентного хрома с магниевой вакансией между ними, которые замещают три магниевых иона в позиции $M1$, образуя цепочку, параллельную кристаллографической оси c . В системе обозначений, принятой в настоящей работе, этот центр может быть представлен как нейтральный хром-вакансионный кластер: $(\text{Cr}_{\text{Mg1}} \nu_{\text{Mg1}} \text{Cr}_{\text{Mg1}})^{\times}$. Кластеры, наблюдавшиеся экспериментально методом ЭПР, обведены линией 1 на рисунке.

В работах [9,40,41] при измерениях в X -диапазоне ($\sim 9.5 \text{ GHz}$) также наблюдались сложные центры трехвалентного хрома, однако они не являлись димерами, а, по-видимому, представляли собой заряженные центры, образованные в результате ассоциации ионов трехвалентного хрома и магниевой вакансии при частичной компенсации избыточного отрицательного заряда. Для хрома в позиции $M1$ наблюдались два таких центра. На основании исследования ориентационных зависимостей была предложена структура одного из этих центров: $(\text{Cr}_{\text{Mg1}} \nu_{\text{Mg2}})'$. Следует отметить, что локализация магниевой вакансии в позиции $M2$ не является оптимальным вариантом исходя из энергетических соображений (табл. 8). Вопрос о структуре другого центра пока остается открытым. Возможно, что в этом случае реализуется более энергетически выгодный вариант: $(\text{Cr}_{\text{Mg1}} \nu_{\text{Mg1}})'$. Центры, которые наблюдались методом

Таблица 9. Парамагнитные центры на основе ионов Cr^{3+} , обнаруженные методом ЭПР в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$ и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$, и приписываемые им полосы люминесценции.

Парамагнитный центр	Описание центра	Полосы в спектрах люминесценции, связанные с центром	Литературные ссылки
Cr_{Mg1}^\bullet	Изолированный центр Cr^{3+} в позиции $M1$ с нелокальной зарядовой компенсацией	R -линия с $\lambda = 692.7 \text{ nm}$ ($T < 77 \text{ K}$)	[4-10,36-40]
$(Cr_{Mg1} \nu_{Mg2})'$	Заряженный кластер трехвалентного хрома в позиции $M1$ с магниевой вакансией в позиции $M2$	—	[9,40,41]
$(Cr_{Mg1} \nu_{Mg})'$	Заряженный кластер трехвалентного хрома в позиции $M1$ с магниевой вакансией, точная структура центра не установлена	—	[9,41]
$(Cr_{Mg1} \nu_{Mg1} Cr_{Mg1})^\times$	Нейтральный хром-вакансионный кластер (димер ионов хрома в позиции $M1$ с магниевой вакансией между ними)	—	[42]
$(Cr_{Mg1} \nu_{Mg1} Cr_{Mg2})^\times$	Нейтральный хром-вакансионный кластер, где хром занимает разные позиции, точная структура центра не установлена	—	[43]
$(Cr_{Mg1} Li_{Mg2})^\times$	Нейтральный кластер трехвалентного хрома в позиции $M1$ с ионом Li^+ в позиции $M2$	R' -линия с $\lambda = 699.6 \text{ nm}$ ($T < 77 \text{ K}$)	[8,9,40]
Cr_{Mg2}^\bullet	Изолированный центр Cr^{3+} в позиции $M2$ с нелокальной зарядовой компенсацией	—	[4-9,36,40,41]
$(Cr_{Mg2} \nu_{Mg})'$	Заряженный кластер трехвалентного хрома в позиции $M2$ с магниевой вакансией, точная структура не установлена	Широкополосная люминесценция с $\lambda = 850-890 \text{ nm}$ в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$	[9,41]
$(Cr_{Mg2} Li_{Mg1})^\times$	Нейтральный кластер трехвалентного хрома в позиции $M2$ с ионом Li^+ в позиции $M1$	Широкополосная люминесценция с $\lambda = 750 \text{ nm}$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) и 950 nm ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$), лазерный центр в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr:Li$	[2,8,9,41]

ЭПР, но их точная структура методом ЭПР пока не установлена, на рисунке обведены линией 2. Структура этих центров может быть предложена по результатам моделирования.

Для хрома в позиции $M2$ также наблюдался сложный хром-вакансионный центр, точная структура которого методом ЭПР не установлена. По-видимому, в этом случае он может представлять собой заряженный хром-вакансионный кластер с наименьшей энергией растворения (1.6 eV) — $(Cr_{Mg2} \nu_{Mg1})'$ (на рисунке выделен линией 2). Следует подчеркнуть, что именно с этими кластерными центрами связана широкополосная люминесценция в диапазоне $850-890 \text{ nm}$, как было показано в работах [9,41] в противовес существовавшему ранее мнению о том, что эта люминесценция обусловлена изолированными центрами Cr_{Mg2}^\bullet .

В недавней работе [43] наблюдались димеры хрома, однако они характеризовались другой структурой подуровней по сравнению с димером: $(Cr_{Mg1} \nu_{Mg1} Cr_{Mg1})^\times$. Это обстоятельство может быть связано с тем, что ионы хрома локализованы в разных кристаллографических позициях. На рисунке представлены две возможные конфигурации для этого случая. Конфигурация а имеет небольшое (0.1 eV) энергетическое преимущество по сравнению с конфигурацией б.

Дополнительное легирование литием кристаллов $Mg_2SiO_4:Cr$ по данным ЭПР приводит к увеличению концентрации изолированных центров трехвалентного хрома и образованию новых парамагнитных центров — хром-литиевых кластеров [8,9,40]. Одновременно по мере увеличения степени легирования литием уменьшается количество парамагнитных центров, образованных

ионами хрома и магниевыми вакансиями, а при концентрации лития, достаточной для полной компенсации избыточного заряда, вносимого хромом, эти центры полностью исчезают. Смену механизмов зарядовой компенсации наглядно демонстрирует изменение спектров люминесценции кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$. По мере увеличения степени легирования кристаллов литием полосы, связанные с примесно-вакансионными кластерами, постепенно ослабевают вплоть до их полного исчезновения. Эти изменения сопровождаются появлением в спектрах новых полос, обусловленных хром-литиевыми кластерами, интенсивность которых постепенно увеличивается [9,41]. Таким образом, наблюдается полное соответствие этих экспериментальных наблюдений и результатов моделирования, показавших, что литий является более выгодным зарядовым компенсатором по сравнению с магниевыми вакансиями и что хром-литиевые кластеры энергетически выгоднее, чем изолированные дефекты.

В работе [8] по результатам анализа ЭПР-данных была предложена структура хром-литиевых ассоциатов. Поскольку главная магнитная ось \mathbf{X} для центра, представляющего собой кластер трехвалентного хрома в позиции $M2$ с литием, близка к вектору $\mathbf{M2}-\mathbf{M1}$ в элементарной ячейке форстерита (угол между двумя направлениями равен 3.1°), было сделано предположение, что ионы Cr^{3+} и Li^+ располагаются в соседних позициях $M2$ и $M1$. Таким образом, предлагаемая структурная модель центра — $(\text{Cr}_{\text{Mg}2}\text{Li}_{\text{Mg}1})^\times$, что соответствует результатам моделирования. Что касается кластера трехвалентного хрома в позиции $M1$ с литием, то в этом случае вектор $\mathbf{M1}-\mathbf{M2}$ близок к оси \mathbf{Z} для одного из четырех магнитно-неэквивалентных положений этого центра (угол составляет 12.3°), это дало основание предложить структурную модель центра — $(\text{Cr}_{\text{Mg}1}\text{Li}_{\text{Mg}2})^\times$. Следует, однако, отметить, что при расположении хрома в позиции $M1$ энергетически выгоднее было бы расположение ионов лития в соседней позиции $M1$ (табл. 8, рисунок). Вместе с тем оба эти способа локализации дефектов дают преимущество в энергии растворения по сравнению со случаем хром-вакансионной компенсации заряда (табл. 8).

Важной особенностью обсуждаемых хромсодержащих кластерных дефектов в форстерите является то, что некоторые из них представляют собой оптические центры, способные люминесцировать. На основе одного из таких кластеров, а именно $(\text{Cr}_{\text{Mg}2}\text{Li}_{\text{Mg}1})^\times$, впервые был создан твердотельный перестраиваемый лазер, генерирующий импульсное и непрерывное излучение в спектральном диапазоне (1030–1180 nm) [2].

Люминесценция в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ в диапазоне 850–890 nm обусловлена хром-вакансионными кластерами, а люминесценция в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ с максимумами 750 nm ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$, \mathbf{b}) и 950 nm ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) — кластерными центрами $(\text{Cr}_{\text{Mg}2}\text{Li}_{\text{Mg}1})^\times$. При низких концентрациях примеси лития спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ в одномикронном

диапазоне определяются суперпозицией спектров, принадлежащих хром-вакансионным кластерам и центрам $(\text{Cr}_{\text{Mg}2}\text{Li}_{\text{Mg}1})^\times$. При увеличении содержания ионов лития концентрация хром-вакансионных кластеров быстро уменьшается до нуля и спектральные свойства ионов трехвалентного хрома в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ в одномикронном диапазоне определяют только кластерные центры $(\text{Cr}_{\text{Mg}2}\text{Li}_{\text{Mg}1})^\times$, причем концентрация этих центров заметно выше концентрации хром-вакансионных кластеров в кристаллах, не содержащих литий.

Результаты моделирования кластерных хромсодержащих центров в кристаллах форстерита с использованием позиционно-зависимых параметров хорошо согласуются с известными экспериментальными данными и в ряде случаев позволяют прогнозировать структуру этих центров.

4. Заключение

Методом межатомных потенциалов рассчитаны энергии образования хромсодержащих кластерных центров в кристаллах форстерита. Предложена позиционно-зависимая ионная модель, которая позволяет описать структуру, свойства и собственные дефекты кристаллов форстерита. Кроме того, в отличие от традиционной ионной модели она правильно описывает позиционные предпочтения хрома.

С использованием разработанных значений позиционно-зависимых параметров потенциалов межатомного взаимодействия выполнено компьютерное моделирование индивидуальных центров хрома и хромсодержащих кластерных центров в кристаллах форстерита и проведено сравнение энергии растворения хрома для центров различной структуры при различном механизме зарядовой компенсации. Результаты моделирования дают обоснование смены механизма зарядовой компенсации в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ и хорошо согласуются с известными экспериментальными данными. Структуры ряда кластерных центров, полученных при моделировании, совпадают со структурой парамагнитных центров, установленных методом ЭПР, что дает основание считать возможным при отсутствии достаточных экспериментальных данных предложить структуру кластерных центров по результатам моделирования.

Список литературы

- [1] V. Petricevic, S.K. Gayen, R.R. Alfano. Appl. Phys. Lett. **53**, 26, 2590 (1988).
- [2] А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, В.Ф. Лебедев, А.С. Подставкаин, С.Ю. Теняков, А.В. Шестаков, И.А. Щербakov. Квантовая электроника **34**, 693 (2004).
- [3] Л.Б. Хорошавин. Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. Теплотехник, М. (2004). 368 с.
- [4] H. Rager. Phys. Chem. Minerals **1**, 371 (1977).
- [5] H. Rager. Z. Naturforsch. **35A**, 1296 (1980).

- [6] D.E. Budil, D.G. Park, J.H. Freed, J.M. Burlitch, R.F. Geray, R. Dieckmann. *J. Chem. Phys.* **101**, 3538 (1994).
- [7] J.L. Mass, J.M. Burlitch, S.A. Markgraf, M. Higuchi, R. Dieckman, D.B. Barber, C.R. Pollock. *J. Cryst. Growth* **165**, 250 (1996).
- [8] И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков. *ФТТ* **45**, 51 (2003).
- [9] Е.В. Жариков, В.Ф. Лебедев, В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, И.Д. Рябов. В сб.: Мир минералов, кристаллов и наноструктур / Под ред. Н.П. Юшкина, В.И. Ракина. Геопринт, Сыктывкар (2008). С. 157.
- [10] А.А. Коновалов, В.Ф. Тарасов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *ФТТ* **51**, 1533 (2009).
- [11] J.A. Purton, N.L. Allan, J.D. Blundy, E.A. Wasserman. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 4977 (1996).
- [12] J.A. Purton, N.L. Allan, J.D. Blundy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 3927 (1997).
- [13] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов, Е.В. Жариков. *Неорган. материалы* **41**, 6, 720 (2005).
- [14] В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, Н.И. Гулько, В.Г. Сенин, В.С. Урусов. *Неорган. материалы* **39**, 8, 985 (2003).
- [15] C.R.A. Catlow. *Proc. Roy. Soc. London A* **353**, 533 (1977).
- [16] M.J. Sanders, M.J. Leslie, C.R.A. Catlow. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **18**, 1271 (1984).
- [17] A. Pavese. *Phys. Chem. Minerals* **26**, 44 (1998).
- [18] 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.
- [19] D.K. Fisler, J.D. Gale, R.T. Cygan. *Am. Mineral.* **85**, 217 (2000).
- [20] J. Gale, A.L. Rohl. *Mol. Simulation.* **29**, 5, 291 (2003).
- [21] B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [22] В.С. Урусов, В.Б. Дудникова. *Геохимия* **49**, 1097 (2011).
- [23] A. Kirfel, T. Lippman, P. Blaha, K. Schwarz, D.F. Cox, K.M. Rosso, G.V. Gibbs. *Phys. Chem. Minerals* **32**, 301 (2005).
- [24] N.F. Mott, M.J. Littleton. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 485 (1938).
- [25] O.L. Anderson, D.G. Isaak. *Mineral physics and crystallography. A Handbook of physical constants* / Ed. T.J. Ahrens. Publ. by Amer. Geophys. Union, Washington DC (1995). 64 p.
- [26] S. Ji, Z. Wang. *J. Geodynam.* **28**, 147 (1999).
- [27] A. Chopelas. *Phys. Chem. Minerals* **17**, 149 (1990).
- [28] J. Brodholt. *Am. Mineral.* **82**, 1049 (1997).
- [29] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. (1969). 654 с.
- [30] A.M. Walker, S.M. Woodley, B. Slater, K.A. Wright. *Phys. Earth Planet. Inter.* **172**, 20 (2009).
- [31] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, В.С. Урусов. *ФТТ* **53**, 2118 (2011).
- [32] G.V. Lewis, C.R.A. Catlow. *J. Phys. C* **18**, 1149 (1985).
- [33] C.M. Freeman, C.R.A. Catlow. *J. Solid State Chem.* **85**, 65 (1990).
- [34] J.R. Smyth, D.L. Bish. *Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals*. Allen and Unwin, Boston (1988). 332 p.
- [35] L.W. Finger, R.M. Hazen. *J. Appl. Phys.* **51**, 5362 (1980).
- [36] Л.В. Бершов, Р.М. Минеева, А.В. Сперанский, С. Хафнер. *ДАН* **260**, 191 (1981).
- [37] L.V. Bershov, J.M. Gaite, S.S. Hafner, H. Rager. *Phys. Chem. Minerals* **9**, 95 (1983).
- [38] W. Jia, H. Liu, S. Jafe, W.M. Yen, B.I. Denker. *Phys. Rev. B* **43**, 5234 (1991).
- [39] H. Komura, T. Takahashi, I. Nasuno, K. Ishikawa. *J. Phys.: Cond. Matter* **5**, 5991 (1993).
- [40] I.D. Ryabov. *Phys. Chem. Minerals* **38**, 177 (2011).
- [41] В.Ф. Лебедев, И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, А.С. Подставкин, Е.В. Жариков, А.В. Шестаков. *ФТТ* **47**, 1447 (2005).
- [42] G.S. Shakurov, V.F. Tarasov. *Appl. Magn. Res.* **21**, 597 (2001).
- [43] Д.А. Ахметзянов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, Е.Р. Жигтейцев, О.Н. Зайцева, А.А. Коновалов, В.Ф. Тарасов. *ФТТ* **55**, 471 (2013).
- [44] H. Rager. *Phys. Chem. Minerals* **3**, 88 (1978).
- [45] В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров, А.Н. Гавриленко. *ФТТ* **37**, 499 (1995).
- [46] Л.В. Бершов, Р.М. Минеева, А.В. Сперанский, С. Хафнер. *Минерал. журн.* **3**, 62 (1981).