

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ЛАКАРГИИТЕ

Е. В. Леоненко, В. С. Урусов, Н. Н. Еремин

Московский государственный университет, г. Москва, egorleo@mail.ru

Объектом исследования является новый минерал лакаргиит со структурой перовскита, представляющий собой тройной твердый раствор $\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$, основным компонентом которого является CaZrO_3 [Galuskin *et al.*, 2008].

Методом атомистических парных потенциалов проведено компьютерное моделирование структур, упругих и термодинамических свойств кристаллов крайних членов твердого раствора: CaZrO_3 , CaTiO_3 и CaSnO_3 . Моделирование осуществлено при помощи программного комплекса GULP [Gale, Rohl, 2003], в основе которого лежит поиск минимума структурной энергии. При этом была использована чисто ионная модель с формальными зарядами ионов. Параметры потенциалов оптимизированы путем расчетов параметров a , b и c и объема элементарной ячейки V , упругих констант C_{ij} и модуля упругости K , и энтропии S_T кристаллов CaZrO_3 , CaTiO_3 и CaSnO_3 . Получено достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными.

В рамках модели Мотта-Литтлтона с использованием потенциалов ионной модели был осуществлен расчет энергий образования точечных дефектов в этих кристаллах: катионных и анионных вакансий и вхождения ионов в междоузлия. На основе этих значений были вычислены энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки. Согласно расчетам, образование дефектов Френкеля энергетически невыгодно, т.к. при этом происходит внедрение междоузельного атома в достаточно плотную перовскитовую структуру. Для CaZrO_3 и CaSnO_3 энергетически наиболее выгодным является частичный Ca-O дефект Шоттки, в то время как для CaTiO_3 – полный дефект Шоттки.

Рассчитаны энергии вхождения одиночных примесей Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , U^{4+} , U^{6+} и Th^{4+} в Ca- и Zr-позиции CaZrO_3 , которые в целом соответствуют базовым кристаллохимическим представлениям. Энергия вхождения Sn в CaZrO_3 ниже, чем Ti в CaZrO_3 , что согласуется с тем, что в лакаргиите CaSnO_3 присутствует больше, чем CaTiO_3 . Также выяснено, что энергия сопряженного вхождения трехвалентных примесей ($1/2\text{AO}_3 + 1/2\text{BO}_3 + \text{Ca}_{\text{Ca}} + \text{Zr}_{\text{Zr}} = \text{A}_{\text{Ca}} + \text{B}_{\text{Zr}} + \text{CaZrO}_3$) ниже энергии их одиночного вхождения ($\text{AO}_3 + \text{Zr}_{\text{Zr}} + \text{O}_0 = \text{A}_{\text{Zr}} + \text{V}_0 + \text{ZrO}_2$).

Литература

- Gale J. D., Rohl A. L. // Mol. Simul., 2003. V. 29. № 5. P. 291–341.
Galuskin E. V., Gazeev V. M., Armbruster Th., Zadov A., Galuskina, I. O., Pertsev N. N., Dziercanowski P., Kadiyski M., Gurbanov A., Wrzalik R., Winiarski A. // American Mineralogist. 2008. V. 93. P. 1903–1910.