

Примеси редкоземельных элементов во флюорите: атомистическое моделирование двойниковых границ

Научный руководитель – Оганов Артем Ромаевич

Котелевская Екатерина Юрьевна

Студент (бакалавр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, Москва, Россия

E-mail: katerina.kotelevska@mail.ru

Ошибка упаковки на двойниковой границе (111) флюоритов $Me^{2+}F_2$ предположительно является макродефектом способным улавливать примеси РЗЭ (редкоземельных элементов).

Координация катион-катион на этой границе схожа с координацией в гексагональных трифторидах $Ln^{3+}F_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$).

Внедрение Ln^{3+} вместо Me^{2+} с внедрением дополнительного F^- предположительно стабилизирует структуру границы.

Для оценки энергетического предпочтения такого замещения сконструированы модели структур двух гипотетических рядов (политипного и полисоматического):

1) флюорит кубический – флюорит гексагональный (двухслойный $P_{63/mmc}$),

2) флюорит кубический – LnF_3 двухслойный (по катионам) $P_{63/mmc}$.

Рассчитаны методом DFT (Density-functional theory, теория функционала плотности) энергии представителей упомянутых гипотетических рядов.

Зависимость $E(x)$ энергии от параметра состава x , определяющего долю гексагональных (по катионам) слоёв в модельных структурах, аппроксимированы полиномами. Касательная к этим функциям, проведённая через точку $E(0)$, аналогично химическому потенциалу бесконечно разбавленных растворов, отсекает на прямой $x=1$ величины $\mu_{CaF_2}^{def}$ и $\mu_{LaF_3}^{def}$, соответствующие парциальной энергии компонентов в дефекте, разность которых является мерой энергетического предпочтения замещения $Me^{2+}F_2$ на $Ln^{3+}F_3$ на двойниковой границе.

Расчёты приведены для случая $Me^{2+} = Ca^{2+}$, $Ln = La$. В дальнейшем предполагается расширить применение этого подхода на случай $Me = Sr, Ba$, и другие лантаноиды.