



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Протасов Николай Михайлович

Курсовая работа

**Структурное моделирование сложных оксидов со
структурой перовскита в частично ковалентном
приближении**

**Perovskite - type complex oxides structure modeling using
partially covalent approximation**

Заведующий кафедрой:
академик РАН, профессор В.С. Урусов

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор Н.Н. Ерёмин

Рецензент:
магистрант А. М. Горяева

Москва
2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	3
1.1 Метод атомистических парных потенциалов	3
<i>1.1.1 Теоретические основы метода</i>	3
<i>1.1.2 Моделирование в ионном приближении</i>	5
<i>1.1.3 Моделирование в ионно-ковалентном приближении</i>	7
<i>1.1.4 Особенности компьютерной программы GULP</i>	8
ГЛАВА 2. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПЕРОВСКИТОВ	10
2.1 Структура неискаженного перовскита	10
2.2 Искажение структуры за счет качания октаэдров	12
2.3 Свойства кристаллов со структурой перовскита и их применение	19
2.4 Минералы со структурным типом перовскита	24
ГЛАВА 3. АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ПЕРОВСКИТА В ЧАСТИЧНО-КОВАЛЕНТНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ	31
3.1 Литературный обзор	31
3.2 Оптимизация модели потенциалов	37
3.3 Моделирование собственных точечных дефектов в перовскитах типа ABO_3 (A=Ca; B=Zr, Ti, Sn)	42
ВЫВОДЫ	45
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	46

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие компьютерных технологий позволяет бурно прогрессировать тем областям знания, в которых вычислительный эксперимент является неотъемлемой частью исследования. Поэтому в энергетической кристаллохимии появилась практическая возможность перейти от моделирования идеальных кристаллов к структурно несовершенным реальным кристаллам. Поскольку минералы имеют преимущественно смешанный состав, особо важной задачей является моделирование их твердых растворов.

Объектом данной исследовательской работы являются минералы структурного типа перовскита ABO_3 . Целью данной курсовой работы является отработка методологии полуэмпирического компьютерного моделирования твердых растворов на примере этой системы. Для этого был использован метод атомистических парных потенциалов, который был применен также для расчета структуры и свойств их точечных дефектов.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ под руководством профессора, доктора химических наук Н.Н. Ерёмкина, которому автор выражает глубокую благодарность. Автор благодарит также всех остальных сотрудников кафедры кристаллографии и кристаллохимии за непосредственную помощь и моральную поддержку. Автор выражает глубокую благодарность магистранту А.М. Горяевой за анализ данной работы в качестве рецензента и полезные замечания. Часть расчётов осуществлялась на суперкомпьютере «СКИФ-МГУ»[5].

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Метод атомистических парных потенциалов

Среди всех возможных вариантов размещения атомов в кристаллической структуре, всегда реализуется тот, который при заданных термодинамических параметрах отвечает минимуму свободной энергии. Следовательно, главным принципом при нахождении устойчивого варианта кристаллической структуры является минимизация его структурной энергии. Эта задача решается как квантовохимически, так и с помощью полуэмпирических методов структурного моделирования.

В методе парных потенциалов необходимо задать энергию взаимодействия только между ближайшими соседями каждой частицы, а движения атомов ограничиваются только их колебаниями около точки равновесия. Основной проблемой здесь является выяснение характера связи между разными частицами. Этот метод будет рассмотрен нами ниже.

При моделировании методом молекулярной динамики некоторое свойство системы, состоящей из большого числа молекул, вычисляется через средние значения положений и движений молекул. Как и в методе парных потенциалов, здесь также задаются потенциалы межатомных взаимодействий для всех частиц системы. Однако в данном подходе области действия этих потенциалов должны быть достаточно протяженными, и движение частиц не должно ограничиваться малыми смещениями от положений равновесия. Это накладывает существенно более высокие требования на способы расчета потенциалов.

1.1.1. Теоретические основы метода

При полуэмпирическом моделировании методом парных потенциалов рассчитанное значение минимума структурной энергии сопоставляется с экспериментальными оценками энергии сцепления в кристалле. Давайте дадим четкое определение термину “структурная энергия”.

Для кристаллов с разным типом связи структурная энергия может быть выражена через следующие величины: энергию решетки U для чисто ионных соединений ($-U$ – работа, требующаяся для удаления друг от друга взаимодействующих ионов на бесконечно далекое расстояние), энергию атомизации E для ковалентных и

металлических кристаллов, ($-E$ - работа, требуемая для удаления на бесконечное расстояние атомов в кристалле), энергию сублимации L для молекулярных органических и неорганических соединений ($-L$ - работа, идущая на разделение молекул) и. т. д. (Еремин, Урусов, 1999). Перед соответствующими значениями энергий ставится знак “-“ потому, что при процессе образования кристалла из ионов, атомов, молекул и. т. д. энергия выделяется (процесс происходит самопроизвольно), а для того, чтобы произвести работу по разделению частиц, энергию нужно затратить. Соответствующие им экспериментальные значения энергий сцепления можно найти из цикла Борна-Габера.

Рассмотрим основную идею этого метода на примере NaCl. Кристалл поваренной соли можно получить из газа невзаимодействующих ионов Na^+ и Cl^- с выигрышем энергии решетки U . А можно пойти по другому пути: превратить эти ионы в атомы Na и Cl, при этом соответственно выделяется энергия, равная потенциалу ионизации I атома Na, и затрачивается энергия, равная сродству электрона F атома Cl. Потом газ атомарного Na нужно сублимировать в металлический с выделением энергии сублимации S , а газ атомарного хлора превратить молекулярный с выделением энергии диссоциации D . Наконец, из этих фаз получаем кристаллы NaCl с выделением энтальпии образования ΔH_f . Так как количество затраченной (или выделенной) энергии не зависит от пути перехода, то энергетический выход этих двух процессов будет одинаков. Энергетический выход каждого из процессов второго пути можно посчитать экспериментально (Урусов, 1975).

Таким образом, энергию решетки можно выразить так:

$$-U = -\Delta H_f + \sum_m \Delta H_{am} + \sum_k I - \sum_l F, \quad (1-1)$$

где $-\Delta H_f$ - энтальпия образования кристалла из простых веществ в стандартных состояниях, $\sum_m \Delta H_{am}$ - энтальпия атомизации всех элементов в стандартных состояниях, I - потенциал ионизации, F - сродство к электрону, $m = k+l$ - общее число атомов (ионов) в элементарной ячейке, k - число катионов, а l - число анионов (Еремин, Урусов, 1999).

Потенциал ионизации I атома можно определить как работу, которая требуется для отрыва электрона от атома или иона и удаления его на бесконечно большое расстояние. По абсолютной величине он равен потенциальной энергии отрываемого электрона, но имеет обратный знак. Поэтому потенциал ионизации является количественной характеристикой энергии связи электрона с атомным остовом.

Энергия, которая требуется, чтобы оторвать электрон от отрицательного иона, называется сродством с электроном F . Она характеризует энергию связи электрона с нейтральным атомом.

В случае ковалентных и металлических кристаллов цикл Борна-Габера сокращается, так как кристаллы этих соединений получают атомарного газа, а не газа, состоящего из ионов тех же атомов. Энергию атомизации можно выразить следующим образом:

$$-E = -\Delta H_f + \sum_m \Delta H_{am}, \quad (1-2)$$

Из выражений (1-1) и (1-2) очевидно, что для изучаемого кристалла разница между U и E определяется только энергетическими характеристиками свободных атомов:

$$U - E = -\sum_k I + \sum_l F, \quad (1-3)$$

где оба суммирования относятся ко всем ступеням последовательной ионизации катионов и всем электронным захватам анионов (Урусов, Еремин, 2004).

1.1.2. Моделирование в ионном приближении

Как хорошо известно (Урусов, Еремин, 2004), подавляющее большинство минералов не может быть описано исключительно только в ионном или только в ковалентном приближении. В общем случае химические связи в минералах представляют нечто среднее между ковалентным и ионным типами. Несмотря на это, многие кристаллические структуры различных классов химических соединений можно описать в рамках ионного приближения. Поэтому большинство работ по моделированию кристаллической структуры основываются именно на модели ионного кристалла.

Ионный кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов, их объединение осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов. В молекуле $M^{z+}X^{z2-}$ заряды взаимодействуют с силой $z^2 * e^2 / R^2$ и энергией $-z^2 * e^2 / R$, где z – заряд иона, e – заряд электрона, R – расстояние между центрами двух сферических ионов. У каждого атома в ионном кристалле первая координационная сфера представлена ионами противоположного знака, следующая того же знака, третья – противоположного и т. д. В итоге суммарное кулоновское отталкивание иона со всеми остальными оказывается меньше суммарного кулоновского притяжения. Причем их разность зависит только от геометрического типа структуры кристалла (Урусов, 1975).

Благодаря отталкиванию, возникающему вследствие принципа Паули при перекрытии заполненных оболочек аниона и катиона, расстояние, на которое могут сблизиться ионы, ограничено. Силы отталкивания действуют на относительно небольших расстояниях между анионом и катионом (по сравнению с силами притяжения) и быстро убывают с увеличением этого расстояния. Энергия отталкивания описывается парными потенциалами обратно степенной (b/R^n) или чаще экспоненциальной формы $\lambda \exp(-R/\rho)$, где b и ρ - эмпирические константы (параметры жесткости) (Еремин, Урусов, 1999).

Существуют также другие силы притяжения атомов, которые имеют дисперсионную природу. Согласно квантовой механике, электроны в атоме пребывают в непрерывном движении, в результате чего в каждый данный момент система “электрон - остов” представляет собой мгновенный диполь. В результате взаимодействия этих диполей между атомами возникают слабые силы притяжения (дисперсионные силы или Ван-дер-Ваальсово взаимодействие). Эти силы очень быстро спадают с увеличением расстояния, их потенциал пропорционален R^{-6} (Урусов, Еремин, 2004). Итоговое выражение для ионного парного взаимодействия (в форме Борна-Майера) можно представить в следующем виде:

$$V_{ij}(R_{ij}) = Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6, \quad (1-4)$$

где $Z = z^*e$, λ - предэкспоненциальный множитель перед потенциалом отталкивания, силовой параметр Ван-дер-Ваальсова взаимодействия.

Параметры отталкивания можно получить из точных экспериментальных данных по сжимаемости, статическим диэлектрическим константам или частотам оптических колебаний. Альтернативой являются полуэмпирические и эмпирические подходы к поиску параметров потенциала. В основе полуэмпирического определения параметров потенциалов лежит метод модифицированного электронного газа (МЭГ). В рамках МЭГ-метода полная электронная плотность взаимодействующей ионной пары представляется как суперпозиция индивидуальных ионных плотностей, рассчитанных из атомных волновых функций Хартри-Фока, а соответствующие энергетические параметры отталкивания рассматриваются как функционалы электронной плотности. Эмпирические методы основаны на МНК-подгонке параметров потенциала под наблюдаемые структурные и физические свойства кристаллов (упругие, диэлектрические и др.) (Еремин, Урусов, 1999).

Для имитации направленности связи часто используется двухоболочечная поляризационная модель химической связи. Эта модель позволяет

анионам отклоняться от сферической симметрии и создавать локальные дипольные моменты в соответствии с асимметрией электростатического поля, создаваемого ближайшими катионами. При этом энергетический выигрыш в образовании диполей оценивается как $1/2Kr^2$, где K – параметр жесткости оболочечной модели.

Чисто ионная модель достаточно успешно предсказывает энергию решетки, упругие и термические свойства многих соединений, особенно щелочных и щелочноземельных. В случае частично ковалентных соединений в модель необходимо вносить определенные изменения.

1.1.3 Моделирование в ионно-ковалентном приближении

В некоторых случаях, когда потенциал Борна-Майера не вполне уместен из-за частично ковалентного характера химических связей, этот эффект можно учесть в электростатических взаимодействиях, если вместо формальных зарядов Z_i использовать эффективные атомные заряды f^*Z_i , где степень ионности связи f может меняться от 0 (чисто ковалентная связь) до 1 (чисто ионная связь) и обычно имеет промежуточные значения. В таком случае парный потенциал в форме Борна-Майера примет следующий вид:

$$V_{ij}(R_{ij}, f) = f^2 Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6. \quad (1-5)$$

В этой схеме эффективные заряды являются дополнительными полуэмпирическими параметрами, которые должны быть оптимизированы с учетом условия электронейтральности, по которому сумма зарядов в элементарной ячейке кристалла должна быть равна 0 (Урусов, Дубровинский, 1989).

Однако недостаточно просто уменьшить заряды по отношению к формальным, чтобы учесть ковалентное связывание. Видно, что потенциал (1-5) по сравнению с (1-4) просто понижает величину электростатических взаимодействий. Необходимо также увеличить жесткость связи на коротких расстояниях добавлением некоторого другого эффекта. Чаще всего для этих целей используется потенциал Морзе:

$$V_M = D_{ij} \{1 - \exp[-\sigma_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})]\}^2 - D_{ij}. \quad (1-6)$$

Величина R_{ij}^0 отвечает минимуму потенциала (1-6) и обычно выбирается как сумма ковалентных радиусов i и j , D_{ij} – энергия диссоциации ковалентной связи i - j , σ_{ij} – параметр мягкости потенциала Морзе, который связан с параметром жесткости потенциала Борна-Майера зависимостью $\sigma_{ij} \cong 1/2\rho_{ij}$. Значения D_{ij} и σ_{ij} находятся из данных по колебательным спектрам.

Обратим внимание, что для чисто ионного типа связи ($f=1$) полная потенциальная функция V_{ij} и V_M не будет соответствовать чисто ионному потенциалу из-за присутствия потенциала Морзе. В связи с этим, логично включить в потенциалы Морзе и Борна-Майера некоторую весовую функцию. Было неоднократно показано, что наиболее простыми и достаточно точными формами весовой функции для этих двух потенциалов является следующая система уравнений (Еремин, Урусов, 1999).

$$V_M(R, f) = (1 - f^2)V_M(R), \quad (1-7)$$

$$V_{B-M}(R, f) = f^2V_{B-M}(R). \quad (1-8)$$

В этом случае, полный парный потенциал взаимодействия будет выглядеть следующим образом:

$$V_{ij}(R_{ij}, f) = f^2 \left[Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - (1 - f^2) D_{ij} \{ \exp[2\sigma_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})] - 2 \exp[\sigma_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})] \} - c_{ij} / R_{ij}^6 \right] \quad (1-9)$$

1.1.4 Особенности компьютерной программы GULP

Существует ряд компьютерных программ по моделированию неорганических кристаллов, имеющие между собой ряд общих черт. К ним относятся такие программы, как WMIN, EMIN, METAPOCS, PLUTO, CASCADE, GULP и. т. д. Они сходны по следующим параметрам: маделунговская составляющая энергии суммируется в обратном пространстве методом Эвальда, а короткодействующие потенциалы суммируются в пределах той сферы, где они остаются существенными (обычно 15-20 Å). Энергия сцепления выражается как сумма парных и многочастичных потенциалов, а поиск ее минимума осуществляется варьированием атомных координат и параметров элементарной ячейки. Обычно в качестве алгоритма минимизации используют метод Ньютона-Рафсона.

Наиболее мощной программой для подобного рода вычислений является комплекс **GULP** (Gale, Rohl, 2003). Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данной области. Основные возможности программы следующие:

1) Возможность использования как стандартного алгоритма оптимизации Ньютона–Рафсона, так и методов сопряженных градиентов (conjugate gradients) и рациональной функции (rfo).

2) Использование различных потенциалов парного и многочастичного взаимодействия для моделирования различных типов связи, и учет поляризуемости ионов.

3) Подгонка параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов.

4) Проведение моделирования при различных P - T условиях.

5) Проведение расчетов методами молекулярной динамики и Монте-Карло.

6) Расчет различных свойств кристаллов: упругих констант, модулей сжатия и сдвига, скоростей акустических колебаний в материале, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристалла, показателя преломления и градиентов электрических полей. Также программа проводит вычисления фононных спектров кристаллов, ИК- и Рамановских спектров.

7) Расчет свойств поверхности: энергии образования, морфологии и поверхностных фононов.

8) Расчет дефектных областей кристалла методом Мота-Литтлтона.

9) Расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу ЕЕМ (electronegativity equilization model);

10) Расчет путей миграции атомов в кристалле.

Кроме того, в программе присутствует большое число опций, позволяющих контролировать сам процесс расчета, что делает ее достаточно гибкой, особенно для моделирования сложных объектов. Все это ставит GULP на первое место среди перечисленных программ (Леоненко Е.В., 2012).

ГЛАВА 2. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПЕРОВСКИТОВ

2.1 Структура неискаженного перовскита

Перовскиты относятся к классу сложных оксидов с общей химической формулой ABX_3 . В идеальной, неискаженной структуре перовскита катионы типа А обычно больше по размерам, чем катионы типа В, и примерно совпадают по размерам с анионами Х. Рис. 2-1 показывает, что в этой структуре катионы типа А окружены 12-ю анионами в кубооктаэдрической координации, а катионы типа В окружены 6-ю анионами и находятся в октаэдрической координации. Анионы Х окружены двумя катионами В и четырьмя катионами типа А. Такая идеальная кристаллическая структура перовскита относится к пространственной группе $Pm-3m$. Наиболее близким по своей структуре к данной модели является кубический перовскит $SrTiO_3$.

При изображении структуры перовскита кубическую Р ячейку обычно выбирают по катионам типа В, в которой катионы типа А центрируют ее объем, а анионы располагаются в центре каждого ее ребра. Структуру перовскита удобно изображать в полиэдрическом виде: структурными мотивами в этом случае являются BO_6 -октаэдры, которые соединяются между собой по всем своим вершинам, а кубооктаэдрические пустоты между ними заняты катионами типа А (рис. 2-2).

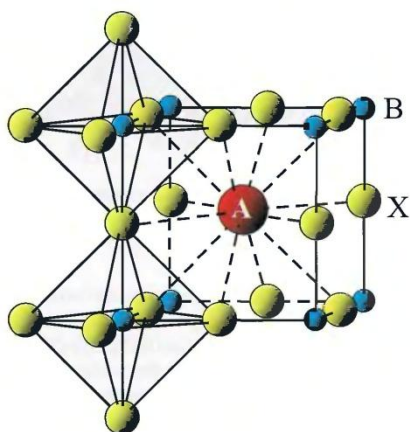


Рис. 2-1. Фрагмент структуры перовскита, показаны октаэдрическая координация иона В и кубооктаэдрическая координация иона А.



Рис. 2-2. Полиэдрическая модель неискаженной структуры перовскита.

Структуру перовскита можно рассматривать с точки зрения плотнейших упаковок. Так как анионы Х и катионы типа А близки по размерам, кубическая плотнейшая упаковка можно рассматривается образованной катионами Х, в которой $\frac{1}{4}$

анионов заменена катионами А. В пределах этой плотнейшей упаковки катионы типа В занимают $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот в позициях, не соприкасающихся с катионами типа А (рис. 2-3.). В этом случае структуру перовскита удобно изображать в виде кубической ячейки, в которой анионы Х и катионы типа А располагаются по закону F-ячейки (при этом катионы типа А центрируют только две противоположные грани), а катионы типа В центрируют 4 из 12 ребер ячейки (рис. 2-4).

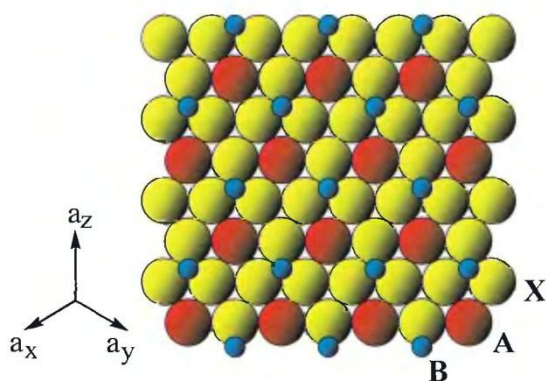


Рис. 2-3. Плотнупакованный слой в структуре перовскита (пояснения – в тексте).

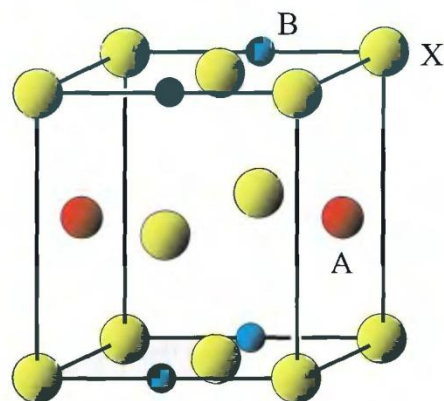


Рис. 2-4. Ячейка Браве для неизменной структуры перовскита при выборе начала координат по анионам Х.

В структурном типе перовскита могут кристаллизоваться большое количество химических соединений. В целом валентность аниона определяет, какие катионы располагаются в структуре. В случае одновалентных анионов (Н, F, Cl, Br, I) катионы типа А также должны быть одновалентными (Na, K, Rb). В качестве анионов могут выступать также и гидроксил-ионы OH^- , в этом случае позиции типа А остаются пустыми, а позиции типа В заполняются 50% двухвалентных и 50% тетравалентных катионов (например, шёнфлисит $\text{MgSn}(\text{OH})_6$). В случае двухвалентного кислородного аниона уже возможно много комбинаций катионов, но их общая суммарная валентность должна быть равной 6-ти. Возможные комбинации – это (0+6), (1+5), (2+4), и (3+3), например, ($\text{V}^0+\text{Re}^{6+}$), ($\text{K}^++\text{Nb}^{5+}$), ($\text{Sr}^{2+}+\text{Ti}^{4+}$) и ($\text{La}^{3+}+\text{Fe}^{3+}$).

В случае наличия в структуре иона Li^+ и ионов редкоземельных элементов или европия Eu^{2+} ионы типа А и В меняются позициями и образуется так называемая структура обратного перовскита ВAX_3 , например в кристаллах SrLiF_3 или EuLiH_3 . Встречаются и кристаллы, которые характеризуются антиперовскитовой структурой, в этом случае их химическая формула записывается ХВА_3 . Например, в структуре

Na_3OCl ион Cl^- окружен 12-ю ионами Na^+ , а ион O^{2-} находится в октаэдрической координации ионов Na^+ (Mitchell, 2002).

2.2 *Искажение структуры перовскита за счет качания октаэдров*

Как было сказано ранее, в неискаженной структуре перовскита размер катионов типа А должен быть равен размеру анионов X, и в этом случае симметрия кристалла соответствует кубической пространственной группе $Pm-3m$. Так как в элементарной ячейке кубического кристалла длина диагонали грани в $\sqrt{2}$ раз больше длины ребра ячейки (рис. 2-4). А, значит, верно следующее соотношение: $(R_X + R_A) = \sqrt{2}(R_X + R_B)$. Обычно же в структуре перовскита катион типа А меньше аниона X, и радиус R_A не соответствует размерам кубооктаэдрического полиэдра, и кристаллическая структура искажается. Данное несоответствие выражается так называемым фактором толерантности τ :

$$\tau = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

Для неискаженной структуры перовскита фактор толерантности $\tau=1$, а для всех случаев искажений τ отклоняется от этого значения. Для структурного типа перовскита τ является хорошим критерием стабильности структуры и может принимать значения от 0.8 до 1.11. При $\tau < 0.8$ более стабильной оказывается структура ильменита, а при $\tau > 1.11$ структура перовскита заменяется гексагональной модификацией. Тем не менее, при определенных р-Т условиях эти структуры могут кристаллизоваться в структурном типе перовскита.

Перовскиты, кристаллизующиеся в пространственной группе $Pm-3m$, характеризуются фактором толерантности, близким к единице: $0.9 \leq \tau \leq 1.05$. Тем не менее, большая часть кристаллов со структурой перовскита кристаллизуются в более низкой симметрии. Даже в самом минерале перовските CaTiO_3 вследствие несоответствия иона Ca^{2+} размеру кубооктаэдрической полости происходит понижение симметрии до ромбической ($Pnma$) и при этом координационное число Ca^{2+} понижается с 12-ти до 8-ми. При этом искажение структуры происходит только за счет вращения (“качания”) TiO_6 октаэдров относительно друг друга, а сами октаэдры чаще

всего остаются неискаженными. Поэтому считается, что такой тип искажения происходит в рамках того же структурного типа. Такие искаженные структуры удобно изображать в виде каркаса из связанных по вершинам октаэдров (рис. 2-5). Данная группа искаженных перовскитов обладает более широким разбросом по фактору толерантности: $0.81 \leq \tau \leq 1.11$, а в кубическую фазу они могут перейти только при более высоких давлениях (Mitchell, 2002).

Таким образом, качание октаэдров BO_6 друг относительно друга происходит за счет изменения А-Х расстояний. Тем не менее, существует много различных вариантов таких искажений, и каждый вариант соответствует определенному координационному окружению вокруг катионов А (Lufazo, Woodard, 2001). Стандартные обозначения, характеризующие каждый вид искажений, были впервые предложены Глейзером (Glazer, 1972). Другой способ обозначений был разработан Александровым (Александров К. С., 1976). Обозначения Глейзера используются чаще всего, поэтому они и будут рассмотрены ниже. Обозначения описывают качание октаэдров относительно трех осей декартовой системы координат, совпадающих с координатными осями элементарной кубической ячейки. Буквы означают относительную амплитуду качания: например, использование букв *a*, *b* и *c* означает неравные амплитуды качания по всем трем осям. Также используются верхние индексы, которые показывают направление качания октаэдров. Если соседние октаэдры качаются в одну сторону, то есть в фазе, то над соответствующей буквой ставится знак “+”, а если октаэдры качаются в противофазе, то ставится “-”. Индекс “0” обозначает, что вдоль данной оси нет никакого качания.

На рис. 2-5 изображены структуры, отвечающие искаженным системам $a^0 a^0 c^+$ и $a^0 a^0 c^-$, в которых качание происходит только вдоль оси *z* координатной системы. Из рисунка видно, что качание одного из октаэдров приводит к качанию на тот же угол четырех соседних октаэдров в том же слое. Но в результате качания поворачиваются и все октаэдры данного слоя. Сочленение октаэдров между слоями таково, что при качании октаэдра в одном слое октаэдры в верхнем и нижнем слоях могут повернуться как в фазе (“+”), так и в противофазе (“-”) относительно этого слоя.

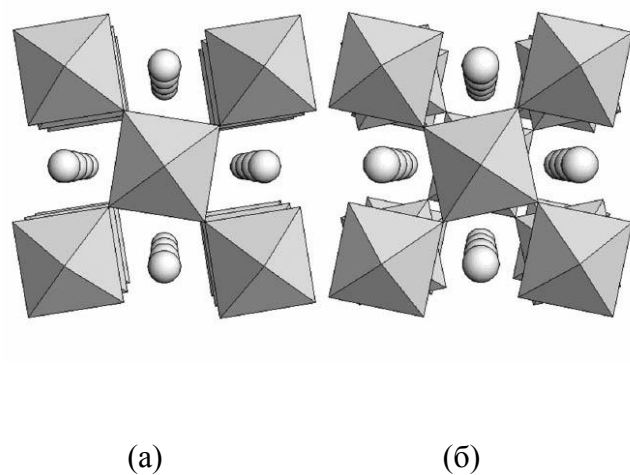


Рис. 2-5. Качание октаэдров в структуре перовскита вдоль координатной оси z . (а) – октаэдры в разных слоях поворачиваются в фазе, (б) – в противофазе.

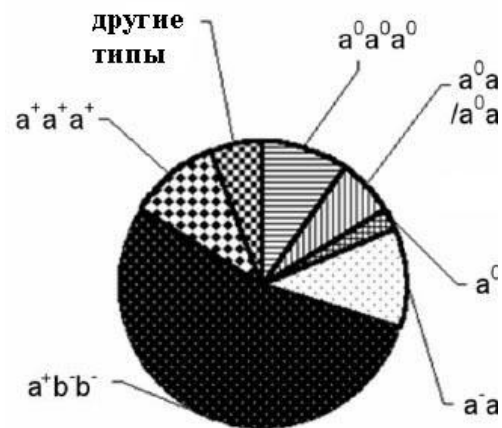


Рис. 2-6. Распространенность различных типов искажений среди известных перовскитовых фаз.

Все типы таких структур получают качанием октаэдров из неискаженной перовскитовой структуры $a^0 b^0 c^0$. Всего Глейзер вывел 26 типов структур, относящиеся к 15-ти различным пространственным группам. Говард и Стоукс (*Howard, Stokes, 1998*) провели теоретико-групповой вывод всех типов искажений, которые могут возникнуть при качании октаэдров относительно трех ортогональных координатных осей. При этом 8 типов из 26-ти, выведенных ранее Глейзером, оказались избыточными, так как они накладывали более высокую симметрию, чем та, которая определялась группой симметрии. В итоге получилось 15 различных типов, каждому из которых соответствует определенная группа симметрии (рис. 2-7).

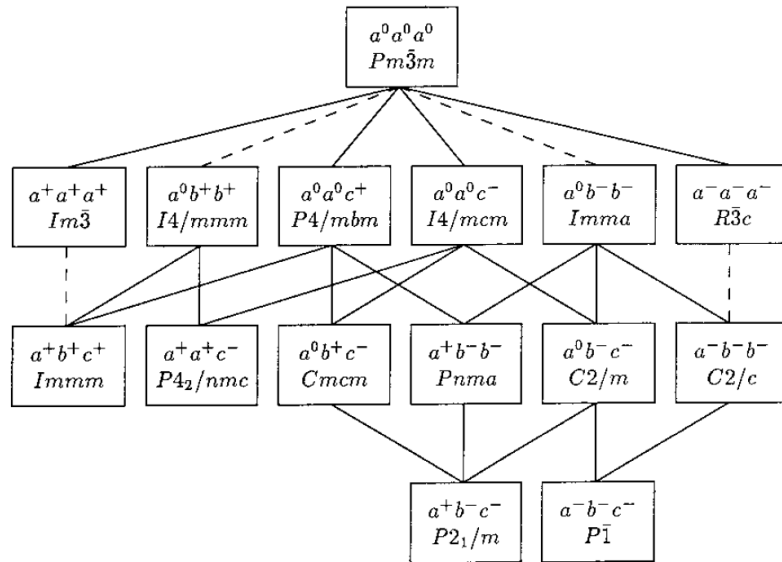


Рис. 2-7. Схема, показывающая связи между различными типами искажений. Пунктирными линиями показаны фазовые переходы первого рода (Howard, Stokes, 1998).

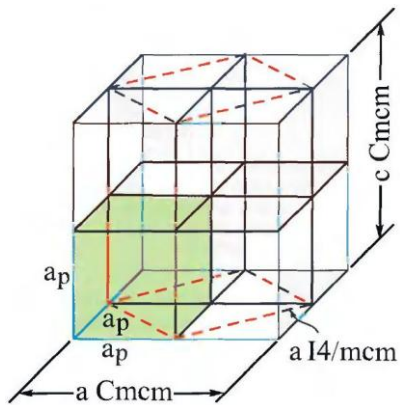


Рис. 2-8. Соотношение кубической $Pm-3m$, тетрагональной $I4/mcm$ и ромбической $Cmcm$ элементарных ячеек структуры перовскита.

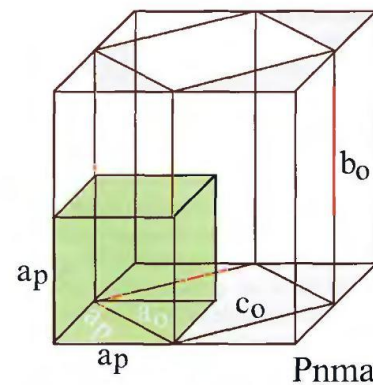


Рис. 2-9. Соотношение кубической $Pm-3m$ и ромбической $Pnma$ элементарных ячеек структуры перовскита.

Так как качание октаэдров искажает перовскитовую структуру, происходит удлинение трансляционных векторов и, следовательно, увеличение элементарной ячейки. Например, при искажении типа $a^0a^0c^-$ октаэдры поворачиваются только вдоль оси c , симметрия снижается до тетрагональной $I4/mcm$. Соотношение кубической и тетрагональной ячеек показано на рис. 2-8. Новые параметры a и b ячейки не будут совпадать с прежними, а будут идти теперь по диагоналям старой ячейки и $a=b=\sqrt{2}a_p$. Так как октаэдры в слоях качаются в противофазе, то происходит удвоение параметра

c , $c=2a_p$. Объем ячейки учетверяется, $Z=4$. При наличии дополнительных качаний симметрия становится ромбической. Например, при искажении $a^0b^-c^+$ (пространственная группа $Cmcm$) новые трансляции совпадают с изначальными, но все параметры ячейки увеличиваются вдвое (рис. 2-8). При искажении $a^+b^-c^-$ (группа $Pnma$) параметры a и b ячейки также выбираются по диагоналям кубической ячейки (рис. 2-9).

Кристаллы со структурой перовскита в зависимости от p - T условий могут быть подвержены различным полиморфным переходам, которые осуществляются как раз за счет качания октаэдров, и один тип искажения сменяется другим. Увеличение температуры повышает стабильность фазы с кубической симметрией. Например, перовскит CaTiO_3 при нормальных условиях ромбический, имеет пространственную группу $Pbnm$ и тип искажения $a^-a^-c^+$. При температуре 1512 ± 13 К он переходит в тетрагональную модификацию $I4/mcm$ (тип искажения – $a^0a^0c^-$), а при температуре 1635 ± 2 К – в кубическую неискаженную модификацию $Pm-3m$ (Yashima, Ali, 2009). Влияние же давления на симметрию перовскитов неоднозначно. Давление может приводить как повышению, так и к понижению симметрии в разных случаях, но часто стабильность кубической фазы также возрастает с увеличением давления. Например, соединение RbNiF_3 при нормальных условиях кристаллизуется в псевдоперовскитовой гексагональной модификации с пространственной группой $P6_3/mmc$, а при давлении 2 ГПа и температуре 898 К переходит в кубическую перовскитовую структуру (Mitchell, 2002).

Среди 15-ти типов искажений структуры перовскита существует лишь шесть наиболее часто встречающихся, на остальные типы приходится всего около 5% известных перовскитовых фаз. Наиболее распространенным является тип $a^+b^-c^-$, соответствующий пространственной группе $Pnma$ (Lufazo, Woodward, 2001). Диаграмма встречаемости различных типов искажений приведена на рис.2-6.

Рассмотрим каждый из этих 6-ти наиболее распространенных типов перовскитовых структур поподробнее. Как было уже упомянуто, каждому типу качания октаэдров соответствует особое искажение координационной сферы AX_{12} (рис. 2-10). При отсутствии качания координационный полиэдр вокруг катионов типа А представляет собой кубооктаэдр (рис. 2-10, а). При искажении типа $a^0b^0c^-$ на более близкое расстояние подходят четыре атома и первая координационная сфера представляет собой искаженный тетраэдр, еще четыре аниона располагается на более дальнем расстоянии в одной плоскости (рис. 2-10, б). Чем больше угол качания октаэдров, тем более искажается тетраэдр. В системе $a^0a^0c^+$ качание октаэдров происходит в фазе, и первая координационная сфера похожа предыдущий случай, но

теперь ближайшие четыре аниона образуют квадрат, а не тетраэдр (рис. 2-10, в). С увеличением угла качания октаэдров расстояния между четырьмя ближайшими соседями и катионом типа А уменьшаются.

В системе $a^0b^-b^-$ октаэдры качаются вдоль двух горизонтальных осей. Первая координационная сфера образована семью анионами, при этом ближайшие из них расположены по тетрагональной пирамиде. В отличие от предыдущих систем, в данной появляется дополнительный параметр – одна степень свободы в расположении катиона типа А. Чем больше угол качания октаэдров, тем более катион смещается в сторону основания пирамиды, чтобы обеспечить себе более симметричное окружение.

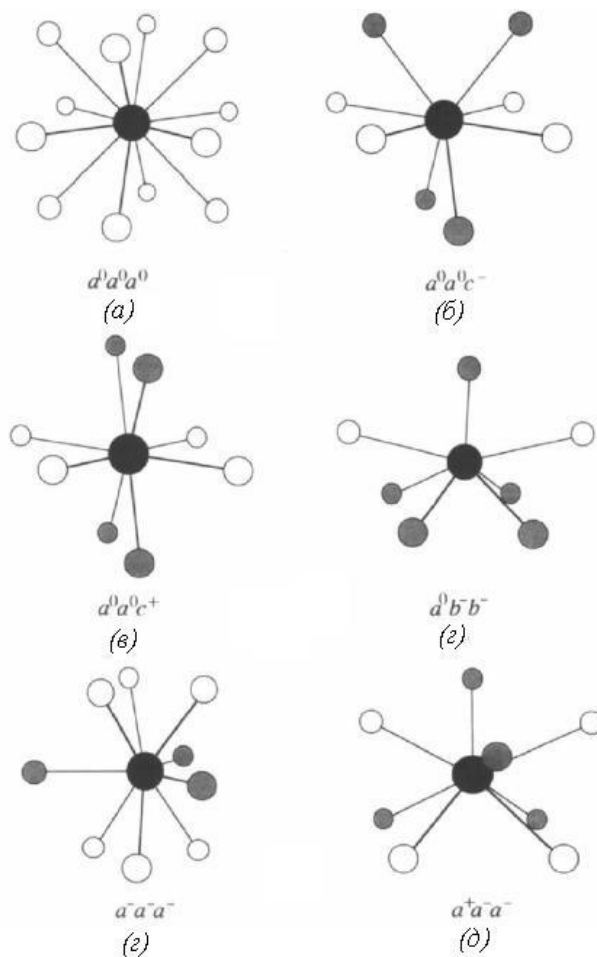


Рис. 2-10. Координационное окружение катионов типа А в наиболее часто встречаемых типах искаженных перовскитов. Черным показаны катионы типа А, серым – первая координационная сфера из анионов, белым – вторая координационная сфера.

Система качания октаэдров $a^-a^-a^-$ приводит к понижению перовскитовой структуры до ромбической. Здесь искажение можно свести к единому качанию октаэдров вдоль одной диагональной оси третьего порядка в кубической ячейке. Координационное окружение представляет собой девять анионов, три ближайших из

них образуют правильный треугольник, другие шесть расположены в виде скрученной тригональной призмы (рис. 2-10, е).

Тип искажения октаэдров $a^+a^-a^-$ приводит также к ромбической симметрии, который обычно соотносят со структурой перовскита $GdFeO_3$. Координационная сфера катиона А состоит из восьми анионов, четыре аниона на более коротком расстоянии образуют искаженный тетраэдр. В этом типе искажения у катиона типа А есть две степени свободы (для пространственной группы $Pnma$ это x и z), и это дает ему возможность смещаться со своей позиции, если первые четыре аниона подходят к нему слишком близко. В целом анионная координационная сфера представляет собой искаженную тетрагональную призму.

Как видно из рис. 2-6, наиболее часто распространенными типами перовскитовых структур простых перовскитов являются $a^+a^-a^-$, $a^-a^-a^-$ и $a^0a^0a^0$ (тип искажения $a^+a^+a^+$ характерен для сложных перовскитов с формулой $A'A''_3M_4O_{12}$, так как в нем наблюдается две различных позиции катиона типа А по симметрии). Для того, чтобы объяснить данную закономерность, Вудвард (*Woodward, 1997*) рассчитал стабильность шести наиболее часто встречающихся типов искажений. Так как связь в перовскитах имеет как ионную, так и ковалентную составляющую, то необходимо было оценить оба эти вклада. Для расчета координат атомов в каждом типе искажений была использована программа POTATO (*Woodward, 1997*). Стабильность структур в рамках ионного приближения оценивалась расчетом их энергии решетки с помощью программы GULP (*Gale, Rohl, 2003*). В ковалентном приближении стабильность модификаций оценивалась с помощью метода Хюккеля. Он представляет собой разновидность метода молекулярных орбиталей, в котором энергия молекулярной орбитали считается линейной суперпозицией атомных орбиталей. Для расчетов по методу Хюккеля использовалась программа New5 (*Miller, 1990*).

Для того, чтобы сравнить стабильность различных модификаций, было выбран оксид $YAlO_3$, координаты атомов которого задавались в соответствии с каждым из 6-ти типов искажений. В этом соединении наблюдается достаточно сильная связь А-О, высокая степень окисления Y (в отличие от Ca^{2+} и Ba^{2+}) и малая степень искажения октаэдров AlO_6 , поэтому энергия решетки данной структуры оказывается очень чувствительной к типу качания октаэдров. В результате расчетов выяснилось, что наиболее низкая энергия решетки оказалась у ромбических модификаций $a^+a^-a^-$ и $a^-a^-a^-$. Причем энергия решетки для типа $a^+a^-a^-$ оказывается наиболее низкой, так как в здесь катион типа А имеет возможность сдвигаться со своей позиции и тем самым уменьшать кулоновское отталкивание между ним и ближайшими анионами. В типе искажения a^-a^-

a^- катион типа А не может сдвигаться со своей позиции. В целом тип искажения $a^+a^-a^-$ стабилен при высокой ковалентности связи А-Х и малом кулоновском перекрытии катиона А и анионов Х. Поэтому данный тип перовскитовой структуры наблюдается при факторе толерантности $\tau < 0.975$ и при достаточно высокой электроотрицательности катиона, например при А=Са. Тип искажения $a^-a^-a^-$ оказывается наиболее стабильным при $0.975 < \tau < 1.02$ и при высоком заряде катиона А. Данные факторы приводят к ромбическому типу искажения, так как данный тип качания октаэдров увеличивает ионное взаимодействие А-Х и в то же время не приводит к сильному перекрытию электронных оболочек ионов. Энергия решетки системы $a^0a^0a^0$ оказывается выше, чем у рассмотренных искаженных структур перовскита. Тем не менее, данный тип структуры стабилизируется за счет кулоновского отталкивания ионов и реализуется катионов типа А достаточно большого размера. Также стабильность этого типа повышается за счет ковалентного перекрытия π -орбиталей ионов М и О, что реализуется для катионов переходных металлов (Woodward, 1997).

2.3 Свойства кристаллов со структурой перовскита и их применение

Перовскиты ABO_3 обладают рядом интересных физических свойств, таких как ферроэлектрические ($BaTiO_3$), ферромагнетизм ($SrRuO_3$), слабый ферромагнетизм ($LaFeO_3$), суперпроводимость ($YBa_2Cu_3O_7$), высокая теплопроводность ($LaCoO_3$), переходы диэлектрик-металл, важные для использования в терморезисторах, флуоресцентные свойства, совместимые с лазерной активностью ($LaAlO_3: Nd$), а также высокотемпературная термоэлектропроводимость (La_2CuO_4).

В идеальном кубическом перовските каждый ион кислорода соседствует с двумя ионами типа В, образуя угол В-О-В в 180° . Такая конфигурация благоприятна для обменного взаимодействия между магнитными V^{3+} ионами. Это взаимодействие обычно приводит к образованию антипараллельной ориентации соседних магнитных моментов. Когда ионы V^{3+} находятся в разных подрешетках ($A_2BV'O_6$), возможны другие ориентации. Если ион В' является диамагнитным, то ионы V^{3+} располагаются антиферромагнитно, и наиболее важный обменный механизм, скорее всего, происходит за счет взаимодействия через два иона кислорода в ряду В-О-В'-О-В. Расстояние между взаимодействующими ионами В-В здесь намного больше, чем в идеальной структуре перовскита (0.4 нм). Перовскиты типа $LnFeO_3$ (где Ln - лантаниды) интересны их

применения в технике в качестве магнитных материалов. Эти вещества обладают слабым спонтанным магнитным моментом, который появляется из-за изменения взаимной ориентации магнитных моментов ионов железа, которые обычно располагаются антипараллельно. Данные магнитные моменты располагаются таким образом, что слабая намагниченность в кристалле направлена вдоль оси a или c ромбической ячейки. Слабым ферромагнитным моментом в $0.03-0.07\mu_B/\text{моль}$ отличаются материалы, проектируемые для запоминающих устройств. Также и LnMnO_3 проявляет очень интересные магнитные свойства. Манганиты, имеющие в составе ион Mn^{3+} или Mn^{4+} , проявляют антиферромагнитные свойства. Однако при составах от 25 до 35% Mn^{4+} наблюдается упорядочение ионов Mn^{3+} или Mn^{4+} , что приводит к ферромагнитному эффекту. Было выявлено слабое магнитное взаимодействие между ионами Mn^{3+} , отталкивание между ионами Mn^{4+} , и сильное притяжение между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . Похожий процесс наблюдался для комбинации ионов Co^{3+} и Co^{4+} , в то время как соединения с Cr и Fe оказались антиферромагнитными (Pena, Fierro, 2001).

Перовскиты обладают рядом электрических свойств, находящихся применение в технике. Электрическая проводимость перовскитов варьирует в широких пределах. Некоторые вещества используются в качестве диэлектриков, в то время как другие обладают металлической проводимостью, однако большая часть перовскитов являются полупроводниками. Как и для других типов соединений, электрические свойства перовскитов зависят от внешних электронов их ионов, которые могут быть локализованы в отдельных атомных позициях или могут быть коллективными. Так как локализованные электроны могут обладать спонтанным магнитным моментом, имеет место сильная корреляция между электрическими и магнитными свойствами перовскитов. Перовскиты, сочетающие в своем составе редкоземельные ионы и ионы переходных металлов, характеризуются большим разнообразием электрических свойств. Например, в LaNiO_3 , содержащем Ni^{III} в низкоспиновом состоянии, и в LaTiO_3 наблюдается коллективное взаимодействие d -электронов, что приводит к их металлической проводимости и проявлению парамагнитных свойств. В серии соединений LnCrO_3 (где Ln - лантаниды) LaCrO_3 является полупроводником. Для более тяжелых хромитов характерно наличие двух зон проводимости. В низкотемпературной зоне, энергия активации возрастает в ряду лантанидов от 0.27 эВ для Dy до 0.37 эВ для Yb, в то время как для высокотемпературной зоны проводимость составляет около 0.23 эВ. Такой тип проводимости возникает благодаря высокой подвижности ионов Cr^{4+} , приводящей к примесной проводимости p -типа. Ослабление

проводимости в более тяжелых перовскитах может быть связано с понижением ковалентности связи Cr-O и повышением ковалентности связи Ln-O. У перовскита LaMnO_3 происходит резкий скачок в проводимости и магнитной восприимчивости при изменении температуры в районе 720 К. Данное явление объясняется тем, что носителями заряда в данном случае являются дырки, перескакивающие между локализованными уровнями. Соединение LaCoO_3 имеет еще более сложную зависимость электрической проводимости от температуры. До 400 К оно проявляет полупроводниковые свойства, при более высоких температурах проводимость резко растет вплоть до 823 К; в интервале температур от 823 до 1200 К зависимость проходит широкий, плоский максимум, и, в конечном итоге, выше 1200 К оно проявляет металлические свойства. Ионы Co при низких температурах находятся в низкоспиновом Co^{III} состоянии, а при высоких температурах это состояние сосуществует вместе с высокоспиновым парамагнитным состоянием Co^{3+} . При дальнейшем повышении температуры состояния Co^{3+} и Co^{III} видоизменяются в пары Co^{2+} и Co^{IV} . Однако тип ионов Co^{3+} исчезает только при 1200 К, когда в структуре исчезает ближний порядок в расположении ионов, что приводит к фазовому переходу первого рода. Для внешних электронов, кроме изменения в ориентации спина, характерен также переход от локализованного в коллективизированное состояние. Проводимость может быть значительно увеличена за счет частичного замещения иона лантанида на двухвалентный ион. Например, в $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ при $x = 0$ ион марганца находится в состоянии Mn^{3+} . Однако, увеличение x приводит к появлению дырок Mn^{4+} и одновременному увеличению проводимости. При составах $0.2 < x < 0.4$ система становится ферромагнитной и в ней происходит переход полупроводник-металл. Такой же процесс наблюдался в Sr-замещенных кобальтитах.

Особый интерес к электрическим свойствам перовскитов проявился после открытия сверхпроводимости в купратах при 40 К в 1986 г. Данные купраты – сверхпроводники дырочного типа, отличающиеся смешанной валентностью меди Cu^{II} - Cu^{III} . Исключением является Nd_2CuO_4 с примесью Ce, с критической точкой около 25 К, относящийся к отдельному структурному типу и характеризующийся электронной сверхпроводимостью. Все эти соединения обладают одной общей чертой – двумерным характером структуры, который является важным условием наличия сверхпроводимости при высоких температурах (*Pena, Fierro, 2001*).

Соединения с перовскитовой структурой используются в качестве модельных систем для спектроскопических исследований в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Перовскиты типа ABO_3 подходят для этих целей, так

как магнитное упорядочение переходных металлов в позиции В может быть изучено дополнительно к упорядочению редкоземельных ионов в позиции А. Вследствие большого различия в температурах упорядочения ионов А и В их взаимодействие невелико. Могут быть изучены спектры поглощения как собственно ионов кристалла, так и примесных ионов при небольшой концентрации примеси. В первом случае получается широкий спектр с типичной шириной линий $0.5-5 \text{ см}^{-1}$, а во втором случае получается узкий спектр с шириной линий около 0.1 см^{-1} . Исследованы оптические свойства соединений ABO_3 , в которых ионы В имеют пустую или частично заполненную d -оболочку. Для перовскита $SrTiO_3$, содержащего свободную d -оболочку (Ti^{4+}), спектр эмиссии показывает люминесценцию, не зависящую от способа приготовления образца и загрязненности, с диапазоном частот около 500 нм, с низкой температурой затухания (35 К) и малым смещением Стокса (7000 см^{-1}). Образование такой полосы связывается с объединением октаэдров TiO_6 по вершинам. Уширение энергетических уровней октаэдров TiO_6 приводит к понижению энергии первого уровня поглощения, и возбужденное состояние титанат-иона становится мобильным. Данный эффект объясняется сонахождением в кристалле свободных (нелокализованных) экситонов. Большое количество работ посвящено изучению оптических свойств перовскитов с ионами металлов с частично занятыми d -оболочками. В значительной части случаев для этих целей были использованы ионы с электронной конфигурацией d^3 . В перовскитах $MTiO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba$) и ABO_3 ($A = La, Gd, Y; B = Al, Ga$) была изучена спектроскопия иона Cr^{3+} . В этих системах ион Cr^{3+} может проявлять два различных типа эмиссии, одна линия узкая, другая - широкая, при этом второй тип проявляется в относительно более слабых полях. Особый интерес к титанатам с примесями переходных металлов проявился после открытия фотоэлектрохимического расщепления воды с помощью титанатов. Оказалось, что датчики видимого света на основе $SrTiO_3$ возможно сделать более чувствительными благодаря примесным ионам переходных металлов. В данном случае был задействован электронный переход, происходящий за счет металл-металл взаимодействия с переносом заряда $Cr^{3+} + Ti^{4+} \rightarrow Cr^{4+} + Ti^{3+}$, который является причиной бурого цвета материала (*Pena, Fierro, 2001*).

Перовскиты также интересны своими каталитическими свойствами. Первоначальный интерес к перовскитам в середине 90-х был связан с возможностью их использования для устранения выхлопных газов. Однако эти надежды не оправдались, так как перовскиты оказались слабы по сопротивляемости диоксиду серы.

Соотношение между свойствами твердого вещества и каталитическими свойствами очень важно в случае дизайна и подборе эффективного катализатора.

Возможность кристаллов со структурой перовскита включать большое количество, примесей образовывать анионные вакансии делает их очень перспективными материалами в качестве катализаторов. Это иллюстрируется теплотой образования кислородной вакансии в незамещенных и замещенных манганитах, где эффект связан с энергией связи кислорода на поверхности кристалла с позициями А. Оказалось, что в ряду возрастания энергии связи кислорода для разных перовскитовых материалов их каталитическая активность разложения NO падает. Этот эффект показывает, что энергия связи кислорода определяет количество кислородных вакансий, а следовательно активность позиций и соответственно каталитическую активность разложения NO. Похожая связь свойств кристалла с каталитическими свойствами наблюдается в тех случаях, где в каталитических реакциях участвуют кислородные вакансии.

Некоторые перовскиты являются перспективными в качестве их использования в высокотемпературных топливных элементах. Однако, необходимо убрать некоторые барьеры, например, омическое электролитное сопротивление и энергию, тратящуюся на нагревание электродов. Некоторые кобальтиты с примесью стронция могут проявлять одновременно ионную и электронную проводимость и могут быть очень эффективно использованы в качестве катодов в виде тонкой пленки на электролите. Их использование возможно даже при высокой силе тока. Несмотря на все эти достоинства, данный материал обладает очень высоким коэффициентом температурного расширения, и несоответствие между катодом и электролитом приводит к тому, что такой катод не может быть использован в топливных элементах при повторяющихся изменениях температуры. Поэтому есть необходимость нахождения новых материалов на основе перовскитов, которые могут быть использованы в качестве мембран для ионов кислорода и электронов, которые могут быть использованы в водородных и высокотемпературных топливных элементах.

Важной характеристикой перовскитов является их способность к многочисленным изоморфным замещениям как в А, так в В-позициях. В структуре перовскита может аккумулировать большое количество типов элементов в различной валентности, что приводит к возможности химического дизайна данных материалов. Поэтому в настоящее время появляются все новые материалы с перовскитовой структурой (*Pena, Fierro, 2001*).

2.4 Минералы со структурным типом перовскита

В природе структурный тип перовскита представлен оксидами, солями галогенидов и гидроксидами. Наибольшую значимость имеют оксиды вследствие разнообразия их парагенезисов и общей распространенности, о них будет рассказано подробно в этой главе. Минералы, по составу представляющие собой соли галогенидов и гидроксиды, перечислены в табл. 2-1.

Структурный тип перовскита назван по минералу перовскиту CaTiO_3 , который впервые был описан в 1839 году немецким минералогом и геологом Густавом Розе (1798—1873). Минерал был найден в силикатных метаморфических породах Урала, на территории России. Минерал назван в честь министра Императорского Суда и увлеченного коллекционера минералов Л.А. Перовского. Перовскит практически не имеет примесей и достаточно редок. Расшифровка структуры этого минерала была затруднена присутствующим во всех образцах двойникованием. Первоначально минерал описывался как ромбический, или как кубический, или как моноклинный. Ясность в этом вопросе появилась тогда, когда в 1957 г. была расшифрована структура синтетического CaTiO_3 . Кристалл оказался принадлежащим к ромбической сингонии и пространственной группе $Pbnm$ (Buttner, Maslen, 1992), и его природный аналог стал считаться обладающим той же симметрией. Правильность выбора симметрии подтвердилась, когда были найдены природные кристаллы перовскита с малым количеством двойников. Кристаллическая структура минерала перовскита является искаженной перовскитовой и чаще всего описывается именно в пространственной группе $Pbnm$ и относится к псевдоперовскитовому типу GdFeO_3 .

Лопарит является минералом, принадлежащим к структурному типу перовскита, который был найден следующим после перовскита. Минерал был найден в Ловозерском щелочном нефелиновосиенитовом массиве, Рамзаем и Хакманом в 1894 г. Назван по имени коренного населения Карелии – лопари. Хотя лопарит считается отдельным минералом, его структура до сих пор до конца не расшифрована из-за сильного двойникования. Лопарит отличается большим разнообразием составов. Состав, отвечающий стандартной формуле – $\text{Na}_{0,5}\text{REE}_{0,5}\text{TiO}_3$ – никогда не был еще встречен. При расшифровке синтетических кристаллов такого состава было обнаружено, что $\text{Na}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{TiO}_3$ кристаллизуется в пространственной группе $Pbnm$ (структура типа GdFeO_3). Однако часто в лопарите происходит изоморфное замещение типа $\text{Na}^+ + \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{La}^{2+}$, образуется твердый раствор типа $\text{Sr}_{1-2x}\text{Na}_x\text{La}_x\text{TiO}_3$. И при замене Ce^{3+} относительно более крупными Sr^{2+} и La^{2+} структура перовскита из ромбического переходит в тетрагональный (отвечающий

пространственной группе $I4/mcm$). Согласно химическому анализу, чаще всего встречается Се-разновидность лопарита, и поэтому минерал считается ромбическим (Mitchell, Chakmouradian, 1999).

Минерал луешит NaNbO_3 был впервые найден на карбонатитовом комплексе Луеш (Республика Конго) Сафьянниковым в 1959 г. в виде псевдокубических кристаллов на контакте между кальцитовыми карбонатитами и канкринитовыми сиенитами. Синтетический аналог луешита кристаллизуется в пространственной группе $Pbma$, структура представляет собой чередование слоев октаэдров различной конфигурации, ориентированных перпендикулярно направлению $[010]$. В слоях NbO_6 -октаэдры повернуты соответственно на углы 9.5° и 8° соответственно относительно направлений $[100]$ и $[010]$. В структуре присутствуют две различные Na-позиции, с координационными числами 8 и 9. Однако структуру природных образцов не удалось расшифровать. Скорее всего, это связано с наличием у NaNbO_3 полиморфного перехода в структуру с пространственной группой $Pbnm$. Поэтому природные образцы, в целом отвечая ромбической симметрии (Muhll *et al.*, 1984), могут представлять собой комбинацию доменов с симметрией $Pbma$ и $Pbnm$.

Минерал таусонит SrTiO_3 был найден в щелочном комплексе Малый Мурун, респ. Саха, Россия в 1984 г. Там он был встречен в калиевых сиенитах в виде отдельных кристаллов с зонарным строением. По данным микронзондового анализа, некоторые домены очень близки по своему составу к чистому таусониту, но однако в большей части кристаллов присутствует большое количество Na и редкоземельных элементов. Таким образом, данные образцы представляют собой твердый раствор таусонита и лопарита ($\sim 85\% \text{SrTiO}_3$). Также в кристаллах наблюдаются включения силикатных минералов (2.5-5% SiO_2). Было обнаружено, что минерал обладает тем же параметром решетки, что и синтетический SrTiO_3 ($a=3.905 \text{ \AA}$). По аналогии с синтетическим образцом принято, что таусонит относится к пространственной группе $Pm-3m$ (Mitchell *et al.*, 2000). Таусонит был также найден в Японии в метаморфических породах.

Минерал македонит был найден в Южной Македонии, недалеко от Прилепа в 1971 г. Он представлен в виде призматических кристаллов ($\sim 0.2 \text{ мм}$) в амазонитовых жилах, в амфиболитовых сланцах в 1971 г. Впоследствии он был также найден в виде мелких (примерно 50 мк) включений в гематите в марганцевых скарнах Вормланда в Швеции. Кристаллическая структура македонита не была расшифрована, однако было принято, что он изоструктурен синтетическому PbTiO_3 с симметрией $P4mm$ (Glazer, Mabud, 1978). Различия в параметрах ячейки синтетических и природных кристаллов связаны с наличием Bi и Fe в природных образцах.

В 1963 году была описана Nb-разновидность перовскита $(Ca,Na)(Nb,Ti,Fe)O_3$, найденная в карбонатитовом комплексе Ока в Квебеке. Он сначала назывался ниобиевым перовскитом, однако впоследствии он был назван латтрапитом, так как был найден неподалеку от монастыря Ла Траппе. Этот минерал имеет структуру типа $GdFeO_3$, несколько отличающуюся от кристаллической структуры $CaTiO_3$, т.к. замещение Ti^{4+} на Nb^{5+} и Fe^{3+} приводит к более сильному искажению элементарной ячейки. Несмотря на то, что латтрапит представляет собой отдельный минерал, по составу он представляет собой твердый раствор, крайние члены которого $CaTiO_3$ - $Ca_2Nb_2O_7$ - Ca_2NbFeO_6 - $NaNbO_3$ (Mitchell et al., 1998).

Изолуешит $(Na,La,Ce)(Nb,Ti)O_3$ открыт в гидротермально измененной пегматитовой жиле в апатитовом комплексе Кукисвумчорр в Хибинах. Название он получил за то, что для него, как и для латтрапита, характерны изометричность кристаллов и оптический изотропизм. Состав его характеризуется признаком $La > Ce$, в отличие от всех остальных перовскитов, где $La < Ce$. В работе показано, что изолуешит кристаллизуется в пространственной группе $Rm-3m$ и, в отличие от других кубических перовскитов, характеризуется разупорядоченным расположением ионов кислорода в позиции $12h$. Также выяснено, что в позиции А наблюдается дефицит катионов, который разрешается образованием ОН-центров. Синтетический аналог изолуешита $(Na_{0.75}La_{0.25}Ce)(Nb_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ обладает симметрией $Cmcm$. Такое различие синтетических и природных кристаллов объясняется высокотемпературной закалкой природного образца, что привело к полиморфному переходу (Krivovichev, Chakhmoundian, 2000).

В 2007 г. был зарегистрирован новый минерал со структурой перовскита – лакаргиит, найденный на горе Верхний Чегем на Северном Кавказе (Galuskin et al., 2008). В этом массиве вулканических пород он является аксессуарным минералом высокотемпературных скарнов, встречается в виде ксенолитов в игнимбритах. Лакаргиит образует псевдокубические кристаллы размером до 30-35 нм и агрегаты – до 200 нм. Он находится в ассоциации со спурритом, ларнитом, кальцио-оливином, кальцитом, куспидином, рейнхардбраунситом, вадалитом, перовскитом и минералами эллестадиновой группы. Данный минерал представляет собой тройной твердый раствор $CaZrO_3$ - $CaTiO_3$ - $CaSnO_3$ с максимальной мольной долей $x(CaZrO_3)=0.93$, и максимальными долями $x(CaZrO_3)=0.22$, $x(CaSnO_3)=0.20$. Кроме того, в структуре кристалла присутствует большое количество примесей Sc^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Hf^{4+} , Nb^{5+} , U^{4+} , и Th^{4+} . Кристаллизация лакаргиита происходит при условиях санидинитовой фации метаморфизма, характеризующейся высокими температурами и низкими

давлениями. Аномально высокая температура образования лакаргиита ($800-1000^{\circ}\text{C}$), вероятно, связана с перегревом кислой лавы в вулканическом жерле, стенки которого содержат материал, являющийся источником ксенолитов. В лабораторных условиях кристаллизация CaZrO_3 в системе $\text{ZrO}_2\text{-CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ при нормальном давлении и наличии водной фазы начинается при 700°C . При отсутствии водной фазы синтез CaZrO_3 происходит только выше 1100°C . Такие высокие температуры его образования объясняют, почему лакаргиит является редким минералом по сравнению с перовскитом CaTiO_3 . Другая причина его редкости может заключаться в том, что высокие содержания в минерале CaO требуют низкой фугитивности CO_2 в сосуществующем флюиде. Сочетание высокой температуры, низкого давления и высоких концентраций ZrO_2 и CaO может произойти только при контакте кислых вулканических и карбонатных пород. Наличие твердого раствора с CaTiO_3 и даже следовых количеств Cl , F , и S снижает температуру кристаллизации CaZrO_3 . Данные летучие элементы также являются агентами флюидного транспорта Zr . Наличие в лакаргиите реликтов бадделеита и циркония говорит о ранней кристаллизации минералов циркония. Также низкая концентрация SiO_2 предотвращает образование циркона в карбонатных ксенолитах. Авторы предполагают, что высокая концентрация U и Th в лакаргиите при возрасте пород менее $2.5\text{--}2.8$ Ма и отсутствие каких-либо следов метамиктизации свидетельствует о возможности его использования при экспериментальном моделировании материалов, используемых для иммобилизации радиоактивных отходов.

В природе также существуют минералы, родственные структурному типу перовскита, отличающиеся дефицитом анионов – браунмиллерит и серебродольскит.

Минерал браунмиллерит $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ был открыт как составляющая Портландского цемента, еще перед тем, как он был найден в качестве минерала, и был назван в честь Лорина Томаса Браунмиллера, химика, работавшего в компании Альфа Портланд Цемент. Он имеет ромбическую кристаллическую решётку с пространственной группой $Pcmm$ (Redhammer et al., 2004). В его структуре вакансии располагаются в параллельными рядами вдоль направления $[101]$ в классической кубической перовскитовой ячейке. За счет такого расположения вакансий образуются слои VO_4 -тетраэдров, соединенных вершинами, располагающиеся между слоями VO_6 -октаэдров. Природный браунмиллерит встречается очень редко и найден в термально метаморфизованных известняках в Германии (вулкан Этрингер Беллерберг, провинция Майен) и в Израиле (формаия Гатрурим). Выдвинуто предположение, что браунмиллерит образуется в течение длительного термального метаморфизма при

реакции кальцита с глинистыми минералами и железистыми оксидами. Кристаллическая структура природного браунмиллерита в обоих случаях не была найдена, хотя порошковые дифрактограммы идентичны дифрактограммам их синтетического аналога.

Сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ назван в честь украинского минералога Бориса Ивановича Сребродольского, найден лишь в шахтах г. Копейска (Челябинский угольный бассейн, Урал). Этот минерал образовался при отжиге окаменелого дерева анкеритового состава при сгорании угля в шахте. В его состав входят Mg и Mn, замещающие железо, алюминий при этом не был зарегистрирован. Кристаллическая структура минерала не была расшифрована, но его параметры решетки (табл. 4-1) очень близки к параметрам синтетической ромбической фазы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, кристаллизующейся в ромбической сингонии и пространственной группе *Pnma*. По аналогии с данной фазой считается, что сребродольскит относится к той же пространственной группе (*Berggren*, 1971).

Согласно геофизическим исследованиям, сейсмические волны, проходящие через мантию Земли, испытывают преломление на глубине 400 и 660 км. На этих глубинах происходят фазовые переходы в минералах, составляющих перидотит (наиболее распространенная порода мантии), что и приводит к преломлению волн. По этим границам мантия делится на верхнюю, зону трансмиссии, и внутреннюю. Согласно исследованиям, на глубине 400 км происходит фазовый переход минерала форстерита $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_4$ в вадслеит $\beta\text{-(Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_4$. Вадслеит в свою очередь переходит в перовскитовую модификацию $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ в парагенезисе с фазой феррипериклаз-магнезиовюстит $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ на глубине 660 км. В переходных зонах материк-океан состав перидотита мантии более сложный, что связано с присутствием в нем мейджоритовых гранатов и разновидности роговой обманки - рингвудита. На глубине 580 км происходит их фазовый переход, и данные минералы переходят в перовскитовые фазы $(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})\text{O}_3$ и CaTiO_3 . Если данный переход действительно существует, то данные фазы являются наиболее распространенными в структурном типе перовскита (*Wang et. al.*, 1996; *Horiuchi et al.*, 1987).

Табл. 2-1. Структурные свойства минералов, относящихся к структурному типу перовскита, и родственных им.

Название	Формула	Пр. группа	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>Z</i>	Ссылка
Перовскит	CaTiO ₃	<i>Pnma</i>	5.388	5.447	7.654	4	(Buttner, Maslen, 1992)
Лопарит	(Na, REE, Ca)Ti ₂ O ₆ , (Na, La, Th)TiO ₃	<i>Pbnm, I 4/mcm</i>	5.4652	5.4652	7.7476	4	(Mitchell, Chakhmouradian, 1999)
Таусонит	SrTiO ₃	<i>P m3m</i>	3.9052	3.9052	3.9052	1	(Mitchell et al., 2000)
Луешит	NaNbO ₃	<i>P c2(1)b</i>	5.4940	15.4610	5.5510	8	(Muhll et al., 1984)
Изолуешит	(Na, REE) (Nb, Ti)O ₃	<i>P m3m</i>	3.9090	3.9090	3.9090	1	(Krivovichev, Chakhmouradian, 2000)
Латраппит	(Ca, Na) (Nb, Fe, Ti)O ₃	<i>P bnm</i>	5.4479	5.5259	7.7579	4	(Mitchell et al., 1998)
Македонит	PbTiO ₃	<i>P 4mm</i>	3.9050	3.9050	4.1560	1	(Glazer, Mabud, 1978)
Браунмиллерит	Ca ₂ (Al, Fe ³⁺) ₂ O ₅	<i>P nma</i>	5.4027	14.6779	5.5923	4	(Redhammer et al., 2004)
Сребродольскит	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	<i>P nma</i>	5.4253	14.7687	5.5980	4	(Berggren, 1971)
Лакаргиит	CaZrO ₃	<i>Pbnm</i>	5.556(1)	5.715(1)	7.960(1)	4	(Galuskin et al., 2008)
-	CaSiO ₃	<i>Pm 3m</i>	3.599	3.599	3.599	1	(Wang et al., 1996)
-	MgSiO ₃	<i>Pbnm</i>	4.7787	4.9313	6.9083	4	(Horiuchi et al., 1987)
Нейборит	NaMgF ₃	<i>P bnm</i>	5.3603	5.4884	7.6660	4	(Zhao et al., 1994)
Эльпасолит	K ₂ NaAlF ₆	<i>P a3</i>	8.1100	8.1100	8.1100	4	(Wyckoff, 1963)
Криолит	Na ₂ NaAlF ₆	<i>P 2(1)/n</i>	5.4139	5.6012	7.7769	2	(Yang et al., 1993);

Симмонсит	$\text{Na}_2\text{LiAlF}_6$	$P 2(1)/n$	5.2842	5.3698	7.5063	2	(Ross, Mitchell, 2003)
Диаболеит	$\text{CuPb}_2\text{C}_{12}(\text{OH})_4$	$P 4mm$	5.8700	5.8700	5.4940	1	(Rouse, 1971)
Зёнгейт	$\text{Ga}(\text{OH})_3$	$P mn2(1)$	7.4865	7.4379	7.4963	8	(Scott, 1971)
Джалиндит	$\text{In}(\text{OH})_3$	$I m\bar{3}$	7.7943	7.7943	7.7943	8	(Mullica et al., 1979);
Берналит	$\text{In}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{0.25}$	$I mmm$	7.5440	7.5600	7.5580	8	(Brich, 1993);
Шенфлисит	$\text{MgSn}(\text{OH})_6$	$P n\bar{3}$	7.7449	7.7449	7.7449	4	(Basciano et al., 1998);
Буртит	$\text{CaSn}(\text{OH})_6$	$P n\bar{3}$	8.1221	8.1221	8.1221	4	(Basciano et al., 1998);
Мушистонит	$(\text{Cu,Zn,Fe})\text{Sn}(\text{OH})_6$	P $4(2)/nnm$	7.5860	7.5860	8.1030	4	(Morgenstern-Badarau I.J, 1976);
Натанит	$\text{FeSn}(\text{OH})_6$	$P n\bar{3}m$	7.6900	7.6900	7.6900	4	(Moore, Smith, 1967);
Висмирновит	$\text{ZnSn}(\text{OH})_6$	$P n\bar{3}m$	7.8000	7.8000	7.8000	4	(Cohen-Addad, 1967);
Викманит	$\text{MnSn}(\text{OH})_6$	$P n\bar{3}$	7.8744	7.8744	7.8744	4	(Basciano et al., 1998)
Стоттит	$\text{FeGe}(\text{OH})_6$	$P 4(2)/n$	7.5940	7.5940	7.4880	4	(Ross et al., 1988);
Мопунгит	$\text{NaSb}(\text{OH})_6$	$P 4(2)/n$	8.0100	8.0100	7.8800	4	(Schrewelius, 1938)
Джинбандиит	$(\text{Fe,Mn})\text{Sn}(\text{OH})_6$	$P n\bar{3}$	7.7570	7.7570	7.7570	4	(Morgenstern-Badarau, Michel, 1976);

ГЛАВА 3. АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ПЕРОВСКИТА В ЧАСТИЧНО-КОВАЛЕНТНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

3.1. Литературный обзор

Объектом данного теоретического изучения является минерал лакаргиит со структурой перовскита (*Galuskin et al.*, 2008). По составу лакаргиит представляет собой тройной твердый раствор $\text{CaZrO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-CaSnO}_3$ с максимальным $x(\text{CaZrO}_3) = 0.93$, максимальным значением $x(\text{CaTiO}_3) = 0.22$ и максимальным $x(\text{CaTiO}_3) = 0.20$. Кроме этих основных компонентов, в кристаллах минерала присутствуют в значительном количестве Sc, Cr, Fe, Ce, La, Hf, Nb, U, and Th. Основной компонент твердого раствора CaZrO_3 имеет большой спектр применений, от протонных проводников до керамик, импользуюзихся для иммобилизации радионуклидов с большим периодом полураспада. Кристаллы CaSnO_3 интересны для использования в качестве компонентов конденсаторов. Твердые растворы данных трех компонентов потенциально интересны для применения в электротехнике. Структура твердого раствора $\text{CaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ изучена ранее (*Krayzman et al.*, 2006; *Levin et al.*, 2006), системы $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ и $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ненастолько хорошо изучены. Для компьютерного моделирования структурных и термодинамических ствойств, расчета энергии образования собственных точечных дефектов в CaZrO_3 , CaTiO_3 , CaSnO_3 использован метод атомистических парных потенциалов в частично-ковалентном отношении.

Все кристаллы, рассматриваемые в данной главе - CaTiO_3 , CaSnO_3 и CaZrO_3 – имеют искаженную перовскитовую структуру с пространственную группу *Pnma*. Структура перовскита CaTiO_3 является наименее искаженной ($\tau = 0.97$), нежели CaSnO_3 ($\tau=0.93$) и CaZrO_3 ($\tau=0.92$) (*Woodward*, 1997). Данная закономерность согласуется с последовательностью ионных радиусов Ti^{4+} , Sn^{4+} и Zr^{4+} (0.61, 0.69 и 0.72 Å, соответственно).

Метод атомистических парных потенциалов использован для расчета параметров элементарной ячейки, упругих и диэлектрических свойств кальциевых CaTiO_3 , CaZrO_3 (*Bassoli et al.*, 2008; *Mather, Islam, Figuriendo*, 2007; *Davies, Islam, Gale*, 1999; *Davies et al.*, 2000) перовскитов. Расчеты производились в *чисто ионном приближении*. Рассчитанные структурные параметры имеют хорошее согласие с экспериментальными

данными, в то время как вычисленный модуль упругости для CaTiO_3 (*Bassoli et. al.*, 2008) несколько завышен по сравнению с экспериментом.

В работах (*Corgne, Allan, Wood*, 2003; *Alfreddson et. al.*, 2005) для моделирования силикатных перовскитов MgSiO_3 и CaSiO_3 кроме потенциала Букингема и оболочечной модели использован трехчастичный потенциал для воспроизведения связи O-Si-O. В (*Corgne, Allan, Wood*, 2003) сходимость параметров элементарной ячейки ниже, чем в (*Alfreddson et. al.*, 2005), где для моделирования MgSiO_3 проведена оптимизация зарядов ионов под структурные и упругие свойства кристалла.

В (*Hu, Xie, Ma*, 2010) для моделирования кубической и тетрагональной модификаций перовскитовых кристаллов BaTiO_3 и PbTiO_3 , широко используемых в качестве ферроэлектрических материалов, проведен анализ чувствительности структурных и упругих свойств на параметры потенциалов, и выбраны наиболее чувствительные параметры для оптимизации модели. Использован усовершенствованный вариант оболочечной модели с двумя параметрами жесткости. Получено хорошее согласие структурных и с известными экспериментальными данными. Тем не менее, вычисленный модуль упругости BaTiO_3 сильно завышен по сравнению с экспериментальным значением (табл. 3-1).

В работах (*Khan, Islam, Bates*, 1998; *De Souza et. al.*, 1999; *Islam*, 2000; *Islam, Davies*, 2004; *Jones, Islam*, 2008) атомистическое моделирование в ионном приближении использовано для оптимизации структур La-перовскитов LaCoO_3 , LaFeO_3 , LaGaO_3 , LaMnO_3 , LaScO_3 , LaYO_3 . Результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 3-1).

Табл. 3-1. Сравнение параметров ячейки a , b , и c , модулей упругости K и диэлектрических постоянных $\langle \epsilon_s \rangle$ и $\langle \epsilon_o \rangle$ перовскитов, вычисленных в ходе атомистического моделирования других авторов с экспериментальными данными, указанными в данных работах.

соединение	Ссылка	сингония	a , Å		b , Å		c , Å		U , эВ	K		$\langle \epsilon_s \rangle$		$\langle \epsilon_o \rangle$	
			теор	эксп	теор	эксп	теор	эксп		теор	эксп	теор	эксп	теор	эксп
BaCeO ₃	(<i>Wu et al.</i> , 2004)	куб	4.427	4.44467					136.68						
BaCeO ₃	(<i>Kruth et al.</i> , 2007)	ромб	6.2422	6.2347	6.2304	6.2153	8.8179	8.7763							
BaPrO ₃	(<i>Stokes, Islam</i> , 2010)	ромб	6.213	6.181	6.221	6.214	8.789	8.722							
BaThO ₃	(<i>Stokes</i> , 2010)	ромб	6.213	6.181	6.221	6.214	8.789	8.722							
BaTiO ₃	(<i>Hu, Xie, Ma</i> , 2010)	куб	4.012		4.005					215	134	191	144		
BaTiO ₃	(<i>Hu, Xie, Ma</i> , 2010)	тетр	4.001	3.991			4.035	4.035							
BaZrO ₃	(<i>Stokes, Islam</i> , 2010)	куб	4.188	4.199											
BiFeO ₃	(<i>Stokes</i> , 2010)	ромб	5.564	5.588	5.564	5.588	13.904	13.867							
CaSiO ₃	(<i>Corgne, Allan, Wood</i> , 2003)	куб	3.599	3.572											
CaSiO ₃	(<i>Watson, Wall, Parker</i> , 2000)	куб	3.662	3.566						289.5	281				
CaTiO ₃	(<i>Bassoli et al.</i> , 2008)	ромб	5.411	5.3812	5.439	5.4405	7.689	7.6436	149.4	197.89	171	77.7		5.12	
CaTiO ₃	(<i>Mather, Islam, Figuriendo</i> , 2007)	ромб	5.3796	5.3907	5.4446	5.4423	7.6401	7.6802							
CaZrO ₃	(<i>Davies, Islam, Gale</i> , 1999)	куб	4.011	4.02					146.41			55.18		2.55	
CaZrO ₃	(<i>Davies et al.</i> , 2000)	ромб	5.608	5.591	7.985	8.017	5.665	5.762	146.64			16.39		2.54	
LaCoO ₃	(<i>Islam</i> , 2000)	куб	3.82	3.823											
LaFeO ₃	(<i>Jones, Islam</i> , 2008)	ромб	5.6	5.565	7.862	7.855	5.557	5.556							

LaGaO ₃	(Islam, 2000)	куб	3.875	3.875											
LaGaO ₃	(Khan, Islam, Bates, 1998)	ромб	5.485	5.527	5.481	5.496	7.752	7.781	143.25			16.79	25	2.02	
LaMnO ₃	(Souza et. al, 1999)	куб	3.904	3.904					139.69			52.71		2.16	
LaMnO ₃	(Souza et. al, 1999)	триг	5.541	5.522			13.511	13.332	139.84			33.54		2.18	
LaMnO ₃	(Souza et. al, 1999)	ромб	5.528	5.582	5.553	5.583	7.818	7.89	139.87			18.69		2.19	
LaScO ₃	(Islam, 2000)	куб	3.82	3.823											
LaYO ₃	(Islam, 2000)	ромб	6.052	6.086	5.936	5.89	8.512	8.511							
MgSiO ₃	(Corgne, Allan, Wood, 2003)	ромб	4.8244	4.7787	4.8454	4.9313	6.8416	6.9083							
MgSiO ₃	(Alfredsson et. al, 2005)	ромб	4.784	4.775	4.903	4.932	6.901	6.899	301	281.97					
NdCoO ₃	(Tealdi et.al, 2006)	куб	3.770	3.770											
NdCoO ₃	(Tealdi et.al, 2006)	ромб	5.3501	5.3312	7.5473	7.5482	5.3347	5.3461							
PbTiO ₃	(Hu, Xie, Ma, 2010)	куб	3.985	3.97											
PbTiO ₃	(Hu, Xie, Ma, 2010)	тетр	3.861	3.904			4.156	4.152							
SrCeO ₃	(Mather, Islam, 2005)	ромб	6.0744	6.1312	8.5421	8.6504	5.9834	5.9944	139.82						
SrTiO ₃	(Beale et al., 2009)	тетр	5.533	5.453			13.496	13.137							
SrZrO ₃	(Islam, 2000)	куб	4.095	4.101					144.31			15.71		2.65	

В (*Mather et al.*, 2007) метод атомистических парных потенциалов был использован для нахождения энергий образования изолированных собственных дефектов, по которым вычислены энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки (табл. 3-2). Для этого были использованы энергии решеток кристаллов CaTiO_3 , TiO_2 , CaO . Согласно расчетам, энергии образования вакансии кислорода V_{O} в позициях O_1 и O_2 равны. Предполагается, что образование дефекта Шоттки энергетически невыгодно, что подкрепляет гипотезу о том, что электропроводность в чистом CaTiO_3 стимулируется большим наличием в кристалле акцепторных примесей. Хотя пара вакансий V_{Ca} и V_{O} имеют наиболее низкую энергию образования, амплитуда значения говорит о том, что такой тип дефектов будет присутствовать в крайне небольших концентрациях. Кроме того, согласно расчетам, образование анионных и катионных дефектов Френкеля крайне невыгодно (>3.6 эВ), что вполне предсказуемо для плотноупакованных структур. Также произведен расчет энергий образования собственных дефектов при наличии в кристалле примесных дефектных кластеров Fe^{4+} . Вакансии V_{O} , примыкающие к таким кластерам, имеют более низкую энергию образования, нежели изолированные. При этом изолированные вакансии имеют одинаковую энергию образования для обеих позиций O_1 и O_2 , а если вакансия примыкает к дефектному кластеру, то более энергетически выгодной оказывается позиция O_2 . Данный факт согласуется с тем, что в ромбической фазе (Pnma) при высокой концентрации примесей и вакансий кислорода происходит образование дефектов типа браунмиллерита в плоскостях $(0k0)$ в позиции O_2 .

В (*Calleja et al.*, 2003) исследовано взаимодействие вакансий кислорода V_{O} с двойниковыми плоскостями $[001]90^\circ$. При температуре $T=10$ К толщина плоскости двойникового плоскости составляет 2.3 нм, эта зона является наиболее предпочтительным местом нахождения вакансий кислорода, особенно в случае соседства с ионами Ti в плоскостях (001) . Энергия связи кислородной вакансии в двойниковой плоскости (по отношению к нахождению ее в решетке) – менее 1.2 эВ.

В работе (*Davies et al.*, 2000) рассчитаны энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки для кубических фаз CaZrO_3 и SrZrO_3 . Как и для CaTiO_3 (*Mather, Islam, Figuriendo*, 2007), образование дефектов Френкеля сопряжено с большими энергетическими эффектами. Как для CaZrO_3 , так и для SrZrO_3 наиболее энергетически выгодным оказывается дефект А-дефект Шоттки. Это показывает возможную потерю компоненты АО при высоких температурах. Авторы отмечают связь данного факта с тем, что в ромбической разновидности SrZrO_3 наблюдается избыток ZrO_2 вследствие потери SrO_2 , и данная фаза образуется при более высоких температурах, нежели псевдокубический

SrTiO_3 . Также, согласно вычислениям, нестехиометрия в позиции А стимулирует вхождение протонов в эти кристаллы.

В диссертации Леоненко Е.В. (*Атомистическое моделирование свойств, локальной структуры и энергетики собственных дефектов и примесей в кристаллах со структурными типами галита и перовскита.*) можно найти подробный обзор работ остальных авторов, данные из которых приведены в таблицах 3-1 и 3-2.

3.2 Оптимизация модели потенциалов

В табл. 3-3(а) приведены параметры потенциалов, оптимизированные под структурные, упругие и термодинамические свойства CaTiO_3 , CaSnO_3 and CaZrO_3 . В свою очередь, для сравнения в табл. 3-3(б) приведены параметры потенциалов, использованные Леоненко Е.В.

Структурные свойства (параметров элементарной ячейки a , b , c и объем элементарной ячейки V) CaTiO_3 , CaSnO_3 и CaZrO_3 были оптимизированы при условии постоянного давления. Средние расхождения между рассчитанными параметрами элементарной ячейки и экспериментальными данными (*Buttner, Maslen, 1992; Koopmans et al., 1983; Vegas et al., 1986*) составляют около $\pm 0.2\%$ (табл. 3-4, а,б,в).

Рассчитанные модули упругости K данных кристаллов расходятся со значениями экспериментальных данных (*Ross et al., 2002*), среднее расхождение составляет около 5%, у Леоненко Е.В. расхождение около 19%.

Значения энтропии S_T исследуемых перовскитов были получены на основе фононных спектров с помощью программы GULP в диапазоне температур 300 – 1500 К. Среднее расхождение между рассчитанными значениями и имеющимися экспериментальными данными составляет около 0.2% при 300 К (табл. 3-4, а,б,в). Стоит отметить, что недавно (*Yashima, Ali, 2009*) с помощью высокотемпературной нейтронной дифракции было обнаружено, что при температурах 1512 ± 13 К ромбическая фаза $Pnma$ перовскита CaTiO_3 переходит в тетрагональную фазу $I4/mcm$, а при температуре 1635 ± 2 К - в кубическую $Pm\bar{3}m$.

Табл. 3-3 (а). Параметры короткодействующих потенциалов Букингема для CaZrO_3 , CaTiO_3 и CaSnO_3 , использованные в ходе моделирования в частично ковалентном приближении.

Взаимодействие	λ , эВ	ρ , Å	C , эВ·Å ⁶
$\text{Ca}^{2+}\text{-O}^{1.73(3)-}$	1340.18	0.321	0.0
$\text{Zr}^{3.2+}\text{-O}^{1.73(3)-}$	770.02	0.3698	0.0
$\text{Ti}^{3.2+}\text{-O}^{1.73(3)-}$	790.2	0.38096	0.0
$\text{Sn}^{3.2+}\text{-O}^{1.73(3)-}$	766.2	0.364078	0.0
$\text{O}^{1.73(3)-}\text{-O}^{1.73(3)-}$	22764.0	0.1490	43.0

Табл. 3-3 (б). Параметры короткодействующих потенциалов Букингема для CaZrO_3 , CaTiO_3 и CaSnO_3 , использованные Леоненко Е.В. в ходе моделирования в ионном приближении.

Взаимодействие	λ , эВ	ρ , Å	C , эВ·Å ⁶
$\text{Ca}^{2+}\text{-O}^{2-}$	1340.18	0.321	0.0
$\text{Zr}^{4+}\text{-O}^{2-}$	1150.869	0.3750	0.0
$\text{Ti}^{4+}\text{-O}^{2-}$	840.2	0.3810	0.0
$\text{Sn}^{4+}\text{-O}^{2-}$	1285.2	0.3611	0.0
$\text{O}^{2-}\text{-O}^{2-}$	22764.0	0.1490	43.0

Табл. 3-4 (а). Объем элементарной ячейки V и параметры a , b , c , модуль упругости K , энергия решетки E и стандартная энтропия S_{300} для CaTiO_3 , вычисленные в ходе моделирования в сравнении с экспериментальными и теоретическими данными.

CaTiO_3	Экспериментальные данные (<i>Buttner, Maslen, 1992; Ross et al., 2002</i>)	Расчет (<i>Леоненко Е.В., 2012</i>)	Расчет (<i>Mather et al., 2007</i>)	Расчет
$V, \text{Å}^3$	223.682	224.754	226.3	222.037
$a, \text{Å}$	5.388	5.385	5.411	5.384439
$b, \text{Å}$	5.447	5.440	5.439	5.403729
$c, \text{Å}$	7.654	7.672	7.689	7.631177
$K, \text{ГПа}$	171(1)	215	-	170.122
E , КДж/моль	-	-14586.22	-	-10672.40
S_{300} , Дж/моль·К	93.64	94.34	-	93.49

Табл. 3-4 (б). Объем элементарной ячейки V и параметры a , b , c , модуль упругости K , энергия решетки E и стандартная энтропия S_{300} для CaSnO_3 , вычисленные в ходе моделирования в сранении с экспериментальными данными.

CaSnO_3	Экспериментальные данные (<i>Vegas et al.</i> , 1986; <i>Ross et al.</i> , 2002)	Расчет (<i>Леоненко Е.В.</i> , 2012)	Расчет
$V, \text{Å}^3$	248.4642	248.6584	248.383967
$a, \text{Å}$	5.5320	5.5398	5.544557
$b, \text{Å}$	5.6810	5.6406	5.636276
$c, \text{Å}$	7.9060	7.9575	7.948121
$K, \text{ГПа}$	163(1)	198	157.70204
$E, \text{КДж/моль}$	-	-14240.69	-10384.40
$S_{300}, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$	-	95.02	98.89

Табл. 3-4 (в). Объем элементарной ячейки V и параметры a , b , c , модуль упругости K , энергия решетки E и стандартная энтропия S_{300} для CaZrO_3 , вычисленные в ходе моделирования в сравнении с экспериментальными и теоретическими данными.

CaZrO_3	Экспериментальные данные (<i>Koortmans et al.</i> , 1983; <i>Ross et al.</i> , 2002)	Расчет (<i>Леоненко Е.В.</i> , 2012)	Расчет (<i>Davies et al.</i> , 2000)	Расчет
$V, \text{Å}^3$	258.265	258.269	253.678	258.242
$a, \text{Å}$	5.5912	5.6011	5.608	5.411296
$b, \text{Å}$	5.7616	5.7085	5.665	5.441571
$c, \text{Å}$	8.0171	8.0775	7.985	7.677132
$K, \text{ГПа}$	154(1)	184	-	149.2348
E , КДж/моль	-	-13981.11	-	-10217.65
S_{300} , Дж/моль·К	96.4	96.3	-	97.81

По результатам расчетов сделаны следующие выводы:

Ионная модель, использованная для моделирования перовскитов, хорошо воспроизводит структурные свойства (параметры a , b и c и объем V элементарной ячейки) CaTiO_3 , CaSnO_3 и CaZrO_3 . Рассчитанные модули упругости K этих кристаллов незначительно расходятся относительно экспериментальных данных. По сравнению с расчётами Леоненко Е.В., модули упругости K ближе к экспериментальным данным. Значения энтропии также близки к экспериментальным. Данная модель вполне может быть использована для моделирования твердых растворов данных перовскитов.

Рассчитанные свойства чистых кристаллов практически аналогичны результатам, полученным ранее в других работах для CaTiO_3 (*Mather et al.*, 2007; *Bassoli et al.*, 2008; *Леоненко Е.В.*, 2012) и CaZrO_3 (*Davies et al.*, 2000; *Леоненко Е.В.*, 2012). Сходимость рассчитанных объемов элементарной ячейки V CaTiO_3 and CaZrO_3 с экспериментальными данными лучше, чем в предыдущих исследованиях (*Davies et al.*, 2000; *Bassoli et al.*, 2008; *Леоненко Е.В.*, 2012). Это позволяет использовать разработанную модель для моделирования энергетики точечных дефектов в данных соединениях, что было сделано в следующем параграфе.

3.3 Моделирование собственных точечных дефектов в перовскитах типа ABO_3 ($A=Ca$; $B=Zr, Ti, Sn$)

Энергии изолированных точечных дефектов (вакансий и интерстиций) были рассчитаны с помощью модели Мотта-Литлттона с помощью параметров парных потенциалов, приведенных в табл. 3-3. Энергии образования изолированных дефектов были затем использованы для расчета энергий образования дефектов Френкеля и Шоттки (табл. 3-5, б). Энергии решетки, использованные при расчете дефектов Шоттки, были получены при атомистическом моделировании оксидов TiO_2 , SnO_2 (Леоненко, 2008) и ZrO_2 (Khan et al., 1998) в частично-ковалентном приближении, и из цикла Борна – Габера для CaO (Lide, 1994).

Табл. 3-5 показывает, что образование дефектов Френкеля связано с достаточно большими энергетическими затратами, подтверждая, что достаточно плотной перовскитовой структуре невыгодно образовывать ионные интерстиции. Согласно данным расчетам, для исследованных перовскитов дефекты Шоттки являются более вероятными, и для всех трех перовскитовых структур наиболее энергетически выгодным является Ca-O дефект Шоттки. Рассчитанные значения находятся в хорошем согласии с данными по моделированию кубической модификации $CaZrO_3$ (Davies et al., 1999).

Табл 3-5 (а). Энергии образования точечных дефектов (эВ, в расчете на один дефект), вычисленные в ходе моделирования.

Тип дефекта		$CaSnO_3$	$CaTiO_3$	$CaZrO_3$
вакансия Ca	V_A''	21.94	21.42	21.96
вакансия B	V_B''''	56.51	58.27	55.21
вакансия O1	V_{O1}''	15.02	14.25	14.88
вакансия O2	V_{O2}''	15.10	14.32	14.83
интерстиция Ca	Ca_i''	-12.18	-9.88	-11.30
интерстиция B	B_i''''	-40.01	-43.05	-42.51
интерстиция O	O_i''	-7.71	-6.87	-7.43

Табл. 3-5 (б). Энергии образования дефектов Френкеля и Шоттки (эВ, в расчете на один дефект), вычисленные в ходе моделирования.

Тип дефекта		CaSnO ₃	CaTiO ₃	CaZrO ₃	Расчет (<i>Davies et al.</i> , 1999)
Дефект Френкеля А	$\text{Ca}_A^\times \rightarrow \text{V}_A^{\prime\prime} + \text{Ca}_i^{\bullet\bullet}$	4.88	5.77	5.33	4.21
Дефект Френкеля В	$\text{B}_B^\times \rightarrow \text{V}_B^{\prime\prime\prime} + \text{B}_i^{\bullet\bullet\bullet}$	8.25	7.61	6.35	9.10
Дефект Френкеля О	$\text{O}_O^\times \rightarrow \text{V}_O^{\bullet\bullet} + \text{O}_i^{\prime\prime}$	3.65	3.69	3.725	2.63
Полный дефект Шоттки	$\text{Ca}_A^\times + \text{B}_B^\times + 3\text{O}_O^\times \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{V}_A^{\prime\prime} + \text{V}_B^{\prime\prime\prime} + 3\text{V}_O^{\bullet\bullet} + \text{CaBO}_3$	3.19	2.38	3.11	2.22

Анализ рассчитанных энергии собственных точечных дефектов показывает, что в данном типе кристаллов дефекты Шоттки намного более выгодны, нежели дефекты Френкеля. Данный результат согласуется с данными предыдущих теоретических исследований. Выполненное предсказание энтальпий смешения твердых растворов CaZr_{1-x}Ti_xO₃, CaZr_{1-x}Sn_xO₃ and CaSn_{1-x}Ti_xO₃ находится в согласии с расхождением размеров замещающих друг друга ионов.

В табл. 3-2 приведены сводные данные энергии образования собственных дефектов в кристаллах со структурой перовскита, вычисленные в ходе атомистического моделирования других авторов и автором данной работы.

Табл. 3-2. Энергии образования собственных дефектов в кристаллах со структурой перовскита, вычисленные в ходе атомистического моделирования других авторов.

Соединение	Ссылка	V_A''	V_X''''	V_{O1}''	V_{O2}''	A_i''	X_i''''	O_i''	Дефект Френкеля А	Дефект Френкеля Х	Дефект Френкеля О	Полный дефект Шоттки	Дефект Шоттки А-О	Дефект Шоттки В-О
CaTiO ₃	(Mather et al., 2007)	22.15	82.27	19.64	19.63	-	-	-	-	-	-	2.49	2.92	3.03
CaZrO ₃	(Davies et. al., 2000)	-	-	-	-	-	-	-	4.21	9.10	2.63	2.22	1.26	3.09
SrZrO ₃	(Davies et. al., 2000)	-	-	-	-	-	-	-	6.00	11.38	4.76	3.51	2.68	4.45
LaFeO ₃	(Jones, Islam, 2008)	-	-	-	-	-	-	-	9.79	8.57	4.25	3.6	3.03	3.7
LaMnO ₃	(Souza et. al, 1999)	-	-	-	-	-	-	-	10.08	8.79	4.02	3.48	3.2	3.72
LaMnO ₃	(Souza et. al, 1999)	-	-	-	-	-	-	-	9.25	9.19	4	3.73	3.5	3.94
NdCoO ₃	(Tealdi et.al, 2006)	-	-	-	-	-	-	-	11.19	11.17	3.5	2.94	-	-
NdCoO ₃	(Tealdi et.al, 2006)	-	-	-	-	-	-	-	11.29	9.54	4.53	3.74	-	-
SrCeO ₃	(Mather, Islam, 2005)	21.23	81.58	19.99	19.98	-10.52	-57.95	-11.02	5.36	11.81	4.48	4.57	3.9	5.45
SrTiO ₃	(Thomas et al., 2005)	18.3	41.7	11.4		-1.8	-23.5	-1.3	16.5	18.2	10.1	-	-	-
SrTiO ₃	(Beale et. al., 2009)	20.92	81.16	18.89	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
YAlO ₃	(Kuklja, 2000)	48.70	52.09	20.90	-	-33.48	-37.40	-12.31	7.35	7.61	4.30	4.26	3.70	3.21
CaTiO ₃	(Леоненко Е.В., 2012)	22.60	85.56	20.26	20.39	-	-	-	4.98	13.02	4.34	3.55	3.42	3.98
CaSnO ₃	(Леоненко Е.В., 2012)	23.31	84.14	20.94	20.98	-	-	-	4.84	11.31	4.31	4.53	4.11	5.17
CaZrO ₃	(Леоненко Е.В., 2012)	22.94	81.82	20.07	20.47	-	-	-	4.04	12.35	4.15	4.02	3.50	4.52
CaTiO ₃	<u>Настоящая работа</u>	21.42	58.27	14.25	14.32	-	-	-	5.77	7.61	3.69	2.38	-	-
CaSnO ₃	<u>Настоящая работа</u>	21.94	56.51	15.02	15.10	-	-	-	4.88	8.25	3.65	3.19	-	-
CaZrO ₃	<u>Настоящая работа</u>	21.96	55.21	14.88	14.83	-	-	-	5.33	6.35	3.725	3.11	-	-

Выводы

- Освоены теоретические основы метода атомистических парных потенциалов, методика выбора парных потенциалов и моделирования в ионном и ионно-ковалентном приближениях, расчета дефектов. Рассказано об основных возможностях компьютерной программы GULP.

- Сделан литературный обзор по встречаемости в природе, применению, экспериментальному и теоретическому изучению свойств перовскита.

- Проведено моделирование энергии образования всех типов точечных дефектов в перовскитах типа ABO_3 ($A=Ca$; $B=Zr, Ti, Sn$). Расчет по ионно-ковалентной модели показывает наилучшее согласие с экспериментальными данными.

- Результаты данной курсовой работы планируется использовать в дальнейших теоретических исследованиях изучаемой системы.

Список литературы

1. Александров К. С. // Кристаллография, Т. 21, 1976. с. 249-255.
2. Леоненко Е.В. Атомистическое моделирование свойств, локальной структуры и энергетики собственных дефектов и примесей в кристаллах со структурными типами галита и перовскита: Диссертационная работа на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук // МГУ, Геолгический факультет. Москва. 2012. 23 стр.
3. Леоненко Е.В. Компьютерное моделирование структуры, свойств и точечных дефектов рутила и касситерита, локальной структуры и свойств смешения их твердых растворов: Магистерский диплом // МГУ, Геолгический факультет. Москва. 2008. 73 стр.
4. Проблемы кристаллологии. Под редакцией Урусова В. С. М.: Геос. 1999. 394 с. Еремин Н. Н. Урусов В. С. Компьютерное моделирование структуры и свойств кристаллов – современные достижения и возможности. стр. 228-266.
5. Суперкомпьютер «СКИФ-МГУ» (<http://parallel.ru/cluster>).
6. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука. 1975. 335 с.
7. Урусов В. С., Дубровинский Л. С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. М.: Изд-во Московского университета. 1989.
8. Урусов В. С., Еремин Н. Н. Кристаллохимия (краткий курс). М.: Изд-во Московского университета. Часть 1. 2004.
9. Урусов В. С., Еремин Н. Н. Компьютерное моделирование структур и свойств минералов с использованием атомистических потенциалов межатомного взаимодействия. Вестник Московского Университета. 2004. Сер. 4. Геология. N. 5. стр. 37-44.
10. Alfredsson M., Cora F., Brodholt J. P., Parker S. C., Price G. D. Crystal morphology and surface structures of orthorhombic $MgSiO_3$ in the presence of divalent impurity ions // Phys. Chem. Miner. 2005. V. 32. P. 379–387.
11. Basciano J.C., Peterson P.C., Roeder P.L. // Canad. Mineral. 1998. V. 36. P. 1203-1210.

12. *Bassoli M., Buscaglia M.T., Bottino C., Buscaglia V., Molinari M., Maglia F., Parravicini G., Dapiaggi M.* Defect chemistry and dielectric properties of Yb³⁺: CaTiO₃ perovskite // *J. App. Phys.* 2008. V. 103. 014104. P. 1-10.
13. *Beale A. M., Paul M., Sankar G., Oldman R. J., Catlow C. R. A. French S., Fowles M.* Combined experimental and computational modelling studies of the solubility of nickel in strontium titanate // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 4391–4400.
14. *Berggren J.* // *Acta Chem. Scand.* 1971. V. 25. P. 3616-3624.
15. *Brich W.D., Pring A., Reller A., Schmalle H.W.* // *Amer. Mineral.* 1993. V. 78. P. 827-834.
16. *Buttner R.H., Maslen E.N.* // *Acta Cryst. C.* 1992. V. 48 P. 644.
17. *Cohen-Addad C.* // *Bull. Mineral.* 1967. V. 90. P. 32-35.
18. *Corgne A., Allan N. L., Wood B. J.* Atomistic simulations of trace element incorporation into the large site of MgSiO₃ and CaSiO₃ perovskites // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2003. V. 139 P. 113–127.
19. *Davies R.A., Islam M.S., Gale J.D.* Dopant and Proton Incorporation in Perovskite-Type Zirconates // *Sol. St. Ionics.* 1999. V. 126. No 4. P. 323–335.
20. *Davies R.A., Islam M.S., Chadwick A.V., Rush G.E.* Cation Dopant Sites in the CaZrO₃ Proton Conductor: A Combined EXAFS and Computer Simulation Study // *Sol. St. Ionics* – 2000. V. 130. No 2. P. 115–122.
21. *De Souza R. A., M. Saiful Islam, Ivers-Tiffe E.* Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide LaMnO₃ // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. P. 1621–1627.
22. *Gale J.D., Rohl A.L.* The General Utility Lattice Program // *Mol. Simul.*, 2003. V. 29. №5. P. 291-341.
23. *Galuskin E.V., Gazeev V.M., Armbruster Th., Zadov A.E., Galuskina I.O., Pertsev N.N., Dzierżanowski P., Kadiyski M., Gurbanov A.G., Wrzalik R., Winiarski A.* Lakargiite CaZrO₃ - a new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // *Amer. Mineral.* 2008. V. 93, No 12. P. 1903–1910.
24. *Glazer A. M.* // *Acta Cryst. A.* 1972. V. 31, P. 756-762.
25. *Glazer A.M., Mabud S.A.* // *Acta Cryst. B.* 1978. V. 34. P. 1065-1070.
26. *Horiuchi H., Ito E., Weidner D.* Perovskite type MgSiO₃: single crystal X-ray diffraction study // *Am. Mineral.* 1987. V. 72. P. 357–360.
27. *Howard C. J., Stokes H.T.* // *Acta Cryst. B*54, 1998, P. 782-789.

28. *Hu X.Q., Xie G.F., Ma Y.* A new optimization method for shell model interatomic potential parameters of perovskite ferroelectrics // *Physica B*. 2010. V. 405. P. 2577-2580.
29. *Islam M. S.* Ionic transport in ABO₃ perovskite oxides: a computer modelling tour // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 1027-1038.
30. *Islam M. S., Davies R. A.* Atomistic study of dopant site-selectivity and defect association in the lanthanum gallate perovskite // *J. Mater. Chem.* 2004. V.14. P. 86 – 93.
31. Jones A., Islam M. S. Atomic-Scale Insight into LaFeO₃ Perovskite: Defect Nanoclusters and Ion Migration // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 4455-4462
32. *Khan M.S., Islam M.S., Bates D.R.* Cation Doping and Oxygen Diffusion in Zirconia: A Combined Atomistic Simulation and Molecular Dynamics Study // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. No 10. P. 2299–2307.
33. Koopmans H.J.A., van de Velde G.M.H., Gellings P.J. Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO₃ and CaZrO₃ // *Acta Crystallogr. C*. 1983. V. 39. No 10. P. 1323–1325.
34. *Krayzman V., Levin I., Woicik J.C., Yoder D., Fischer D.A.* Effects of local atomic order on the pre-edge structure in the Ti K x-ray absorption spectra of perovskite CaTi_{1-x}Zr_xO₃ // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. No 22. P. 224104–224131.
35. *Krivovichev S.V., Chakhmoundian A.R.* // *Eur. J. Mineral.* 2000. V. 12. P. 597-607.
36. *Kuklja M. M.* Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: atomistic study // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2000. V. 12. P. 2953–2967.
37. *Levin I., Cockayne E., Lufaso M.W., Woicik J.C., Maslar J.E.* Local Structures and Raman Spectra in the Ca(Zr,Ti)O₃ Perovskite Solid Solutions // *Chem. Mater.* 2006. **18**. No 3. P. 854–860.
38. *Lufazo M.W., Woodward P.M.* // *Acta Cryst. B*. 2001. V. 57, P. 725.
39. *Marshall B.J., Pederson D.O., Dorris G.G.* // *J. Phys. Chem. Sol.* 1967. V.28. № 6.
40. *Mather G. C., Islam M. S.* Defect and Dopant Properties of the SrCeO₃-Based Proton Conductor // *Chem. Mater.* 2005. V. 17, P. 1736-1744.
41. *Mather G. C., Islam M. S., Figueiredo F. M.* Atomistic Study of a CaTiO₃-Based Mixed Conductor: Defects, Nanoscale Clusters, and Oxide-Ion Migration // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17, P. 905–912.

42. *Miller G.*, NEW5. Extended Hiickel Band Structure Calculation Program // Iowa State University, 1990.
43. *Mitchell R.H.* Perovskites: Modern and Ancient // Almaz Press Inc, Thunder Bay, 2002. 249 p.
44. *Mitchell R.H., Choi J.B., Hawthorne F.C., McCommon C.A., Burns P.C.* // *Canad. Mineral.* 1998. V. 36. P. 107-116.
45. *Mitchell R.H., Chakhmouradian A.R.* // *Phys. Chem. Miner.* 1999. V. 26. P. 396-405.
46. *Mitchell R.H., Chakhmouradian A.R., Woodward P.M.* // *Phys. Chem. Miner.* 2000. V. 27. P. 583-589.
47. *Moore P.B., Smith J.V.* // *Ark. Mineral. Geol.* 1967. V. 4. P. 395-399.
48. *Morgenstern-Badarau I. J.* // *Solid State Chem.* 1976. V. 17. P. 399-406.
49. *Morgenstern-Badarau I., Michel A. J.* // *Inorg. Nuclear Chem.*, 1976. V. 38. P. 1400-1402.
50. *Muhll R., Sadel A., Hagenmuller P.* // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 51, P. 176-182.
51. *Pena M. A., Fierro J. L. G.* Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chem. Rev.*, 2001, V. 101.
52. *Redhammer G. J., Tippelt G., Roth G., Amthauer G.* // *Amer. Mineral.* 2004. V. 89. P. 405-420.
53. *Ross N.L., Angel R.J., Kung J., Chaplin T.D.* Elastic Properties of Ca-perovskites. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2002. V. 718. P. 115–119.
54. *Ross K.C., Mitchell R.H.* // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 172. P. 95-101.
55. *Rouse R.C.* // *Z. Kristallogr.* 1971. V. 134. P. 69-80.
56. *Schrewelius N.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1938. V. 238. P. 241-254.
57. *Scott J.D.* // *Amer. Mineral.* 1971. V. 56. P. 355.
58. *Stokes S. J.* Atomistic Modelling Studies of Fluorite-and Perovskite-Based Oxide Materials // PhD Thesis. 2010. University of Bath, Department of Chemistry.
59. *Stokes S. J., Islam M. S.* Defect chemistry and proton-dopant association in BaZrO₃ and BaPrO₃. *J. Mater. Chem.*, 2010. V. 20. N. 30 P. 6258-6264.
60. *Tealdi C., Malavasi L., Fisher C. A. J., M. S. Islam* Disproportionation, Dopant Incorporation, and Defect Clustering in Perovskite-Structured NdCoO₃ // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. P. 5395-5402.

61. *Thomas B.S., Marks N.A., Begg B.D.* Developing pair potentials for simulating radiation damage in complex oxides, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* 2005. V. 228, P. 288-292.
62. *Vegas A., Vallet-Reg M., Gonzales-Calbet J.M., Alario-Franco M.A.* The ASnO_3 (A=Ca,Sr) perovskites // *Acta Crystallogr. B.* 1986. V. 42, No 2. P. 167–172.
63. *Wang Y., Weidner D.J., Guyot F.* Thermal equation of state of CaSiO_3 perovskite. // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101. P. 661–672.
64. *Watson G W , Wall A., Parker S. C.* Atomistic simulation of the effect of temperature and pressure on point defect formation in MgSiO_3 perovskite and the stability of CaSiO_3 perovskite // *J. Phys.: Cond. Matt.* 2000. V. 12. P. 8427–8438.
65. *Woodward P.M.* Octahedral Tilting in Perovskites II. Structure Stabilizing Forces // *Acta Cryst. B.* 1997. V. 53, P. 44-66.
66. *Wu J., Davies R. A., M. S. Islam, Haile S. M.* Atomistic Study of Doped BaCeO_3 : Dopant Site-Selectivity and Cation Nonstoichiometry // *Chem. Mater.*, 2004. Vol. 17, No. 4, 846-851.
67. *Wyckoff R.W.G.* // *Crystal Structures.* 1963. V. 3. 374 p.
68. *Yang H., Ghose S., Hatch D.M.* // *Phys. Chem. Miner.* 1993. V. 13. P. 528-544.
69. *Yashima M., Ali R.* Structural Phase Transition and Octahedral Tilting in the Calcium Titanate Perovskite CaTiO_3 // *Sol. St. Ionics*, 2009. V. 180. P. 120-126.
70. *Zhao Y., Parise J.B., Wang Y., Kusava K., Vaughan M., Weidner D.J., Kikegawa T., Chen J., Shimomura O.* // *Amer. Mineral.*, 1994. V. 79. P. 615-621.