

УДК 541.68

**БАРИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ЦИРКОН—МОНАЦИТ В  $Y_{1-x}La_xPO_4$ :  
РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ****И.Р. Шеин, Е.В. Шалаева***Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

E-mail: shein@ihim.uran.ru

*Статья поступила 7 декабря 2015 г.*

Методом теории функционала электронной плотности исследованы барические фазовые переходы циркон—монацит в допированном ортофосфате иттрия  $Y_{1-x}La_xPO_4$  для  $x = 0, 0,0625$  и  $0,125$ . Найдены давления фазового перехода циркон—монацит, рассчитаны модули упругости, универсальный коэффициент анизотропии упругости. Показано, что с увеличением концентрации лантана в  $Y_{1-x}La_xPO_4$  давление фазового перехода циркон → монацит растет, что, в соответствии с уравнением состояния, при снижении модуля упругости связывается с уменьшением критического объема. Повышение стабильности допированной фазы циркона рассматривается как результат более значительного по сравнению с  $YPO_4$  роста анизотропии и искажений полиэдров  $REO_8$  и цепочек  $RE—O—P$ , обнаруженных для оптимизированных структур при критических объемах.

DOI: 10.15372/JSC20160804

**Ключевые слова:** ортофосфаты  $LaPO_4—YPO_4$ , *ab initio* расчеты, барические превращения, фазовая стабильность.

**ВВЕДЕНИЕ**

Для ортофосфатов редкоземельных металлов (РЗМ) со структурой монацита ( $P2_1/n$ ) и циркона ( $I4_1/amd$ ) особую актуальность сохраняют вопросы превращений и допирования этих фаз, в том числе при высоких давлениях [ 1, 2 ], благодаря их интересным оптическим и люминесцентным свойствам [ 3, 4 ], а также широкому распространению в природных минералах [ 1 ].

Известно, что при нормальных условиях в ряду ортофосфатов  $REPO_4$  (RE — редкоземельный металл), для которого последовательно уменьшается радиус иона РЗМ, фазы от  $LaPO_4$  до  $GdPO_4$  имеют решетку монацита, а фазы от  $TbPO_4$  до  $LuPO_4$  (включая  $YPO_4$ ) — решетку циркона [ 5, 6 ]. Переход от цирконовой к монацитовой структуре сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки, усилением анизотропии и искажений в полиэдрах  $REO_8$  и  $PO_4$ . При высоких давлениях, согласно недавним экспериментальным работам, стабильность фаз в этом ряду ортофосфатов существенно меняется, ортофосфаты от  $TbPO_4$  до  $ErPO_4$ , а также  $YPO_4$ , который по кристаллохимическим характеристикам близок к  $ErPO_4$ , испытывают превращение циркон—монацит [ 7—10 ]. В результате до давлений порядка 26 ГПа в ряду ортофосфатов РЗМ наиболее стабильной является монацитовая структура, за исключением  $YbPO_4$  и  $LuPO_4$ , для которых идет превращение циркон—шеелит [ 11 ]. Учитывая, что при высоких давлениях поведение этих фаз определяется в основном более легко сжимаемыми полиэдрами  $REO_8$  [ 9 ], встает вопрос о влиянии взаимного допирования ортофосфатов этого ряда на фазовую стабильность решетки монацита, в том числе для  $YPO_4$ .

Для ряда допантов-лантаноидов с катионными радиусами  $R_{PЗМ}/R_Y > 1$  влияние допирования на барический фазовый переход циркон—монацит в  $YPO_4$  можно спрогнозировать для элементов (тербий, гадолиний), чьи ортофосфаты располагаются вблизи границы фазовой стабильности соединений со структурой циркона. Как следует из работ [7—10, 12], допирование тербием и гадолинием ( $R_{Tb}/R_Y \approx 1,02$ ,  $R_{Gd}/R_Y \approx 1,05$ ) должно снижать давление этого фазового превращения: так, для  $TbPO_4$  это значение составляет 9 ГПа [8, 10], тогда как для  $YPO_4$  — 15,8 ГПа [7, 9]. В свою очередь, трудно предсказать результат допирования элементами начала ряда, лантаном и церием, для которых соотношение катионных радиусов  $R_{La}/R_Y$  достигает значений 1,19, и решетка монацита является стабильной до 26 ГПа [8]. Экспериментальных результатов на синтетических образцах нет, данные для допированного  $YPO_4$  в природных метаморфических породах относятся к давлениям ниже 1 ГПа [6, 3]. К настоящему времени только для структуры типа шеелита предложена эмпирическая формула, связывающая давление фазового перехода и кристаллохимические параметры структур [14]. Вместе с тем фазовая стабильность при высоких давлениях ортофосфатов РЗМ, как продемонстрировано недавно, хорошо описывается теоретически с использованием *ab initio* методов [7—11]. Кроме того, данные оптимизированных параметров ячеек, полученные первопринципными расчетами, позволяют промоделировать поведение кристаллохимических характеристик структур при высоких давлениях [15].

В настоящей работе первопринципными методами выполнено исследование стабильности монацитовой и циркониевой структурной модификации при высоких давлениях для допированного  $Y_{1-x}La_xPO_4$  ( $x = 0,0625$  и  $0,125$ ) и недопированного ортофосфата иттрия. С использованием уравнения состояния Берча—Мурнагана определены объемные модули, зависимости энергия системы—давление, давление—объем для обеих структур, оценены давление и критический объем ( $V_{кр}$ ) фазового перехода циркон → монацит. Показано, что с увеличением концентрации лантана в  $Y_{1-x}La_xPO_4$  давление фазового перехода циркон → монацит растет, что, в соответствии с уравнением состояния, при снижении модуля упругости связывается с уменьшением критического объема. Результаты обсуждаются с использованием оценок анизотропии сжимаемости решетки циркония, анизотропии полиэдров  $REO_8$  и цепочек  $RE—O—P$ , разброса межатомных расстояний, определенных для модельных оптимизированных структур циркона при критических объемах.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА И СТРУКТУРНЫЕ МОДЕЛИ

Расчеты полной энергии и оптимизация структуры были проведены методом *ab initio* псевдопотенциалов — проекционных присоединенных волн VASP-PAW (пакет VASP, Vienna Ab-initio Simulation Package) [16, 17] с использованием градиентной аппроксимации для обменно-корреляционного функционала [18]. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводили по  $4 \times 4 \times 4$   $k$ -точкам, кинетическая энергия обрезания (cutoff) была выбрана равной 500 эВ. Для расчета атомных и структурных релаксаций использовали градиентный метод с условием сходимости по силам  $\sim 0,001$  эВ/Å. Расчеты проводили при фиксированных объемах и симметрии элементарной ячейки монацита и циркона с оптимизацией параметров кристаллических решеток и позиций атомов в них. Интерполяцию зависимостей полной энергии решетки от объема и определение давления проводили в рамках уравнений состояния Берча—Мурнагана третьего порядка:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \times \left[ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right], \quad (1)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (2)$$

где  $B_0$ ,  $B'_0$ ,  $V_0$  — это объемный модуль упругости, производная модуля упругости ( $dB_0/dP$ )

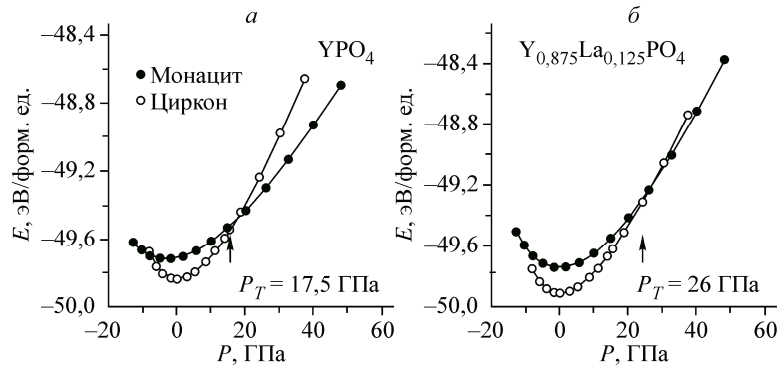


Рис. 1. Зависимости полной энергии монацитово- и цирконово- фазы  $\text{YPO}_4$  (а) и  $\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$  (б) от давления

и объем решетки в основном состоянии [19, 20]. Методика позволяет исследовать стабильность фаз при высоких давлениях и определить наличие барических фазовых переходов в кристаллических соединениях. Допированные ортофосфаты иттрия моделировались тетрагональными и моноклинными суперъячейками, содержащими 8 и 16 формульных единиц  $\text{MPO}_4$ , отвечающими составам  $\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$  и  $\text{Y}_{0,9375}\text{La}_{0,0625}\text{PO}_4$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования стабильности решеток циркона и монацита в недопированном ( $\text{Y}_3\text{PO}_4$ ) и допированном ( $\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$ ) ортофосфате иттрия в зависимости от давления представлены на рис. 1, интерполяцию выполняли с использованием уравнения Берча—Мурнагана (уравнения 1 и 2). В табл. 1 приведены рассчитанные значения  $B_0$ ,  $B'_0$ ,  $V_0$  и оптимизированные параметры модельных элементарных ячеек. Для недопированного ортофосфата иттрия рассчитанное значение давления фазового перехода циркон  $\rightarrow$  монацит составляет 17,5 ГПа и близко к экспериментальным величинам (14,6 ГПа и 19,7 ГПа), приведенным в работах [7, 9]. В свою очередь, зависимости полной энергии от объема и давления для монацитово- и цирконово- фазы  $\text{YPO}_4$  демонстрируют хорошее согласие с данными, полученными методом VASP с обменно-корреляционным функционалом PW91 [9]. Расчеты, выполненные для допированного ортофосфата иттрия (см. рис. 1, б), показывают, что с ростом концентрации лантана в решетке  $\text{YPO}_4$  до 12,5 ат. % фаза циркона остается стабильной до более высоких давлений по сравнению с недопированным ортофосфатом. Значения критического давления, при котором происходит фазовое превращение циркон  $\rightarrow$  монацит, последовательно растут от 24,3 ГПа для  $x = 0,0625$  до 26 ГПа для  $x = 0,125$ .

Рассмотрим поведение основных факторов ( $B_0$  и  $V_0/V_{\text{кр}}$ ,  $B'_0$ ), определяющих в соответствии с уравнением Берча—Мурнагана изменение давления фазового перехода. Из зависимостей  $V$ — $P$  (рис. 2) видно, что в допированном состоянии с ростом объема элементарной ячейки  $V_0$  (см. табл. 1) критический объем фазы циркона, испытывающей превращение, снижается, а соотношение  $V_0/V_{\text{кр}}$  растет:  $V_0/V_{\text{кр}} = 1,10$  ( $\text{YPO}_4$ ) и  $V_0/V_{\text{кр}} = 1,15$  ( $\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$ ).

Т а б л и ц а 1

Параметры оптимизированных ячеек и модули упругости  $B_0$  с производными  $B'_0$ , оцененные из аппроксимации зависимости ( $E$ — $V$ ) уравнением состояния Берча—Мурнагана

Фаза	$V_0, \text{Å}^3$	$B_0, \text{ГПа}$	$B'_0$	$a_0, \text{Å}$	$c_0, \text{Å}$	$a_0/c_0$
$\text{YPO}_4$	285,58	129	5,43	6,8786	6,0358	0,878
$\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$	289,09	120	5,80	6,8636	6,1365	0,894

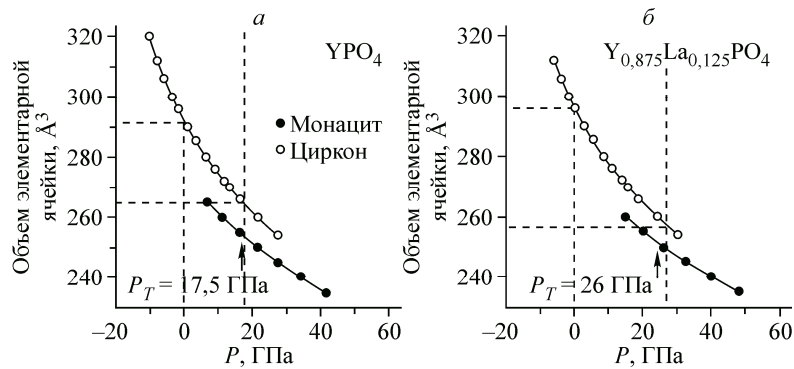


Рис. 2. Зависимости объема элементарной ячейки монацитово- и цирконово-иитриевой фазы от давления для  $\text{YPO}_4$  (а) и  $\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$  (б)

Допирование сопровождается снижением объемного модуля упругости  $B_0$  и ростом его производной по давлению  $B'_0$ . Снижение модуля упругости при введении атома-допанта с большим ионным радиусом и, следовательно, большими межатомными расстояниями RE—O полностью согласуется с эмпирической формулой, используемой и для силикатов [ 21 ] и в некоторых случаях для ортофосфатов [ 9 ]:

$$B_0 \sim \frac{Z_M}{d_{M-O}^3}, \quad (3)$$

где  $Z_M$  — заряд катиона металла;  $d_{M-O}$  — среднее межатомное расстояние металл—кислород. Это снижение также согласуется с тенденцией в изменении экспериментальных и рассчитанных модулей упругости в ряду ортофосфатов с циркониевой решеткой и с возрастающим радиусом катиона РЗМ ( $R_{\text{Sc}^{3+}} < R_{\text{Y}^{3+}} < R_{\text{Tb}^{3+}}$ ), а именно, их последовательным снижением: ( $B_0(\text{ScPO}_4) = 183$  ГПа,  $B_0(\text{YPO}_4) = 165,5$  ГПа,  $B_0(\text{TbPO}_4) = 128$  ГПа) [ 8, 9 ]. Важно, что для указанных ортофосфатов снижение модуля упругости сопровождается и последовательным снижением соотношения  $V_0/V_{\text{кр}}$  при росте  $V_0$  и  $V_{\text{кр}}$ . По данным первопринципных расчетов [ 8, 9 ],  $V_0/V_{\text{кр}}(\text{ScPO}_4) = 1,13$ ,  $V_0/V_{\text{кр}}(\text{YPO}_4) = 1,09$  и  $V_0/V_{\text{кр}}(\text{TbPO}_4) = 1,06$ . Таким образом, в соответствии с уравнением Берча—Мурнагана оба фактора, и модуль упругости ( $B_0$ ), и соотношение  $V_0/V_{\text{кр}}$ , приводят к наблюдаемому снижению давления фазового перехода циркониевой фазы в ряду ортофосфатов с возрастающим радиусом катиона РЗМ ( $R_{\text{Sc}^{3+}} < R_{\text{Y}^{3+}} < R_{\text{Tb}^{3+}}$ ). В отличие от указанного ряда стабильных ортофосфатов с решеткой циркона при допировании лантаном ортофосфата иттрия ( $R_{\text{Y}^{3+}} < R_{\text{La}^{3+}}$ ) изменение этих факторов разнонаправленно, и заметный рост соотношения  $V_0/V_{\text{кр}}$  является определяющим для повышения давления фазового перехода циркон  $\rightarrow$  монацит.

В поведении соотношения  $V_0/V_{\text{кр}}$  при допировании лантаном ортофосфата иттрия, когда возрастает среднее межатомное расстояние и  $V_0$ , снижение критического объема, как отмечено выше, является нехарактерным для стабильных ортофосфатов. Проведем сравнение характеристик сжимаемости и как изменяются кристаллохимические параметры с ростом давления для недопированного ( $\text{YPO}_4$ ) и допированного ( $\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$ ) состояния. Первое, согласно данным для модельных оптимизированных структур, сжимаемость решетки циркона в значительной степени обеспечивается сжимаемостью вдоль осей тетрагональной решетки  $a$ , которая заметно выше, чем сжимаемость в направлении оси  $c$ . Вблизи фазового перехода для цирконово-иитриевой решетки относительное изменение параметров составляет  $\frac{\Delta a}{a} = -0,0219$ ,  $\frac{\Delta c}{c} = -0,0117$

( $\Delta V/V_0 = -0,055$ ) в недопированном и  $\frac{\Delta a}{a} = -0,032$ ,  $\frac{\Delta c}{c} = -0,0214$  ( $\Delta V/V_0 = -0,083$ ) в допированном состоянии. Наши оценки модулей упругости  $C_{ij}$  и универсального индекса упругой анизотропии  $A^U$  кристаллической структуры, выполненные в соответствии с формулой:

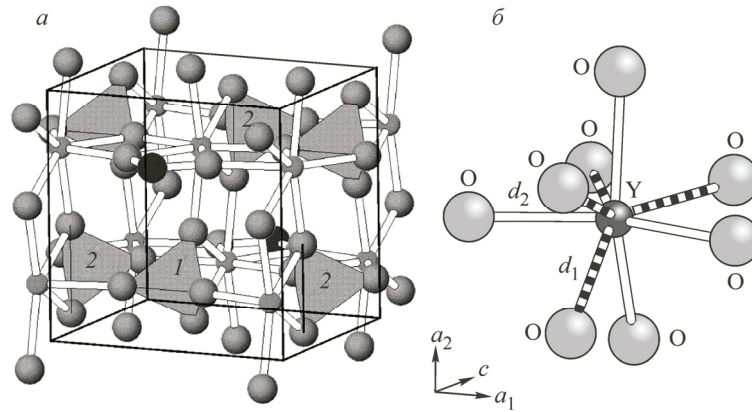


Рис. 3. Схема структуры циркония с  $\text{PO}_4$ -тетраэдрами первой (1) и второй (2) координационной сферы атома Y (а). Полиэдр  $\text{YO}_8$ ; отмечены связи Y—O с максимальным ( $d_1$ ) и минимальным ( $d_2$ ) вкладом по оси  $c$  (б)

$$A^U = 5 \frac{G^V}{C^R} + \frac{K^V}{K^R} - 6 \geq 0, \quad (4)$$

где  $G^V$ ,  $G^R$  — модули сдвига в аппроксимации Фойгта и Реусса;  $K^V$ ,  $K^R$  — объемные модули в аппроксимации Фойгта и Реусса [22], дает значение  $A^U$  для решетки циркония  $\text{YPO}_4$  1,12, что характеризует ее как высокоанизотропную с точки зрения упругих свойств. Полученные данные полностью соответствуют изменению этих параметров, наблюдаемому для  $\text{YPO}_4$  экспериментально [7]. Второе, для обоих состояний отмеченный эффект в модельных оптимизированных структурах сопровождается анизотропией сжимаемости полиэдров  $\text{REO}_8$  в направлении связей с межатомными расстояниями с большим ( $d_1(\text{RE—O})$ ) и меньшим ( $d_2(\text{RE—O})$ ) вкладом по оси  $c$ . Кроме того, наблюдается анизотропия сжимаемости в направлении связей  $\text{RE—P}$  с различным вкладом по оси  $c$  (рис. 3, табл. 2). Для межатомных связей Y—Y в первой и второй координационных сферах анизотропия сжимаемости близка к нулевой (см. табл. 2). В результате, для циркониевой фазы  $\text{YPO}_4$  при приближении к критическому давлению растут значения отношения  $d_1(\text{Y—O})/d_2(\text{Y—O})$  (от 1,038 для нормального давления до 1,058 для давления фазового перехода) и усиливается анизотропия полиэдров Y—O и цепочек связей Y—O—P

Т а б л и ц а 2

Относительные изменения межатомных расстояний для структур циркония  $\text{YPO}_4$  и  $\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$  при критическом объеме  $V_{\text{кр}}$

Фаза	$\frac{\Delta d_1(\text{RE—O})}{d_1(\text{RE—O})}$	$\frac{\Delta d_2(\text{RE—O})}{d_2(\text{RE—O})}$	$\frac{\Delta d(\text{P—O})}{d(\text{P—O})}$	$\frac{\Delta d(\text{RE—RE})}{d(\text{RE—RE})}$	$\frac{\Delta d(\text{RE—P})}{d(\text{RE—P})}$	$\frac{\Delta d(\text{RE—RE})}{d(\text{RE—RE})}$	$\frac{\Delta d(\text{RE—P})}{d(\text{RE—P})}$
	1 коорд. сфера				2 коорд. сфера		
$\text{YPO}_4$	-0,0102 $\left(\frac{-0,024}{2,383}\right)$	-0,029 $\left(\frac{-0,067}{2,296}\right)$	-0,0089 $\left(\frac{-0,0137}{1,547}\right)$	-0,0202 $\left(\frac{-0,076}{3,756}\right)$	-0,0118 $\left(\frac{-0,035}{3,018}\right)$	-0,0191 $\left(\frac{-0,109}{5,724}\right)$	-0,0202 $\left(\frac{-0,076}{3,756}\right)$
$\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4^*$	-0,0093 $\left(\frac{-0,023}{2,497}\right)$	-0,032 $\left(\frac{-0,075}{2,308}\right)$	-0,015 $\left(\frac{-0,024}{1,524}\right)$	-0,0247 $\left(\frac{-0,093}{3,765}\right)$	-0,0127 $\left(\frac{-0,0127}{3,068}\right)$	-0,0215 $\left(\frac{-0,124}{5,749}\right)$	-0,0202 $\left(\frac{-0,088}{3,778}\right)$

\* Для модельной структуры  $\text{Y}_{0,875}\text{La}_{0,125}\text{PO}_4$  приведены усредненные межатомные расстояния.

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния в координационных полиэдрах  $YO_8$  и  $PO_4$  для модельных структур циркона  $YPO_4$ ,  $Y_{0,875}La_{0,125}PO_4$  при критическом объеме  $V_{кр}$

Фаза	$d_1(Y-O)$ , Å (число связей)	$d_2(Y-O)$ , Å (число связей)	$d_1(P-O)$ , Å (число связей)	$d_2(P-O)$ , Å (число связей)
$YPO_4$	2,358(4)	2,229(4)	1,533(4)	—
$Y_{0,875}La_{0,125}PO_4$	2,425(2)	2,216(2)	1,532(2)	1,469(2)
	2,438(2)	2,211(2)		

с  $d_1(Y-O)$  и  $d_2(Y-O)$ . Значения  $\Delta[d_1(Y-O)/d(P-O)]$  составляют  $(-0,002)$ , тогда как  $\Delta[d_2(Y-O)/d(P-O)] = -0,026$ . Обнаруженный теоретически эффект на модельных структурах отражает тенденцию в изменении межатомных расстояний  $RE-O$  и  $P-O$  при переходе из циркона в монацит. Для монацитовой структуры характерны и больший разброс значений и большее число межатомных расстояний  $RE-O$  и  $P-O$  по сравнению с решеткой циркона [5]. Для критического объема с  $\Delta V/V_0 = -0,055$  степень анизотропии полиэдров  $REO_8$  и связей  $RE-O-P$  достигает максимально возможных значений для стабильной фазы циркона. В сравнении с недопированным цирконом  $YPO_4$ , для допированной фазы  $Y_{0,875}La_{0,125}PO_4$ , обладающей меньшим критическим объемом, все усредненные характеристики сжимаемости ( $\Delta d/d$ ) и анизотропия сжимаемости полиэдров  $REO_8$  и цепочек  $RE-O-P$  выше. Анализ атомных позиций модельных оптимизированных решеток показывает, что в случае  $Y_{0,875}La_{0,125}PO_4$  меньший критический объем и более высокая анизотропия сжимаемости полиэдров  $REO_8$  и цепочек  $RE-O-P$  имеет место на фоне искажений в полиэдрах  $YO_8$ , ближайших к лантану, а также в полиэдрах  $PO_4$ . Искажения связаны с дополнительным разбросом значений межатомных расстояний (табл. 3). Подобные искажения присущи монацитовой фазе высокого давления, для которой они более значительны. Наличие подобных искажений может рассматриваться как причина меньшего критического объема структуры и ее устойчивости до больших критических давлений по сравнению с недопированной решеткой  $YPO_4$ .

### ВЫВОДЫ

В работе *ab initio* методом исследована фазовая стабильность при высоких давлениях цирконовой и монацитовой структуры недопированного и допированного ортофосфата  $Y_{1-x}La_xPO_4$  для  $x = 0,0625$  и  $0,0125$ . Определены давления фазового перехода циркон—монацит, зависимости энергия—давление, давление—объем, рассчитаны модули упругости, универсальный коэффициент анизотропии упругости, для модельных оптимизированных структур циркона оценены анизотропия сжимаемости решетки и анизотропия полиэдров  $REO_8$ ,  $PO_4$  при критическом объеме  $V_{кр}$ .

Установлено, что допирование лантаном решетки циркона приводит к повышению объема элементарной ячейки  $V_0$ , снижению модуля упругости  $B_0$  по сравнению с недопированным ортофосфатом  $YPO_4$ , что характерно для введения катиона с большим радиусом. Давление фазового перехода циркон—монацит растет для допированных фаз. В рамках уравнения Берча—Мурнагана повышение давления перехода связывается с ростом соотношения  $V_0/V_{кр}$  и снижением расчетного критического объема элементарной ячейки  $V_{кр}$  модельной фазы циркона.

Анализ кристаллохимических характеристик оптимизированных решеток циркона при критическом объеме показал, что для недопированного и допированного ортофосфатов сжимаемость структуры обеспечивается в значительной степени вдоль осей  $a$ , что сопровождается ростом анизотропии полиэдров  $REO_8$ , а также цепочек  $RE-O-P$ . Обнаруженный эффект отражает тенденцию в изменении межатомных расстояний  $RE-O$ ,  $P-O$  при фазовом переходе циркон—монацит. Для допированного  $Y_{0,875}La_{0,125}PO_4$  рост анизотропии сопровождается дополнительным искажением полиэдров  $REO_8$  и  $PO_4$  с большим разбросом межатомных расстояний, что рассматривается в качестве основной причины снижения критического объема  $V_{кр}$  цирконовой фазы и повышения ее стабильности до более высоких значений давления.

Работа поддержана Междисциплинарным проектом УрО РАН № 12-М-235-2063.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clavier N., Podor R., Dacheux N. // J. Europ. Ceramic Soc. – 2011. – **31**, N 6. – P. 941.
2. Finch R.J., Hanchar J.M. // Rev. Mineral. Geochem. – 2003. – **51**. – P. 1 – 25.
3. Kolitsch U., Holtstam D. // Europ. J. Mineral. – 2004. – **16**, N 1. – P. 117.
4. Kaminskii A., Bettinelli M., Speghini A. et al. // Laser Phys. Lett. – 2008. – **5**, N 5. – P. 367.
5. Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N. // Am. Mineral. – 1995. – **80**, N 1-2. – P. 21.
6. Gratz R., Heinrich W. // Am. Mineral. – 1997. – **82**, N 7-8. – P. 772.
7. Lacomba-Perales R., Errandonea D., Meng Y. et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – **81**, N 6. – P. 064113.
8. Lopez-Solano J., Rodriguez-Hernandez P., Munoz A. et al. // Phys. Rev. B. – 2010. – **81**, N 14. – P. 144126.
9. Zhang F.X., Wang J.W., Lang M. et al. // Phys. Rev. B. – 2009. – **80**, N 18. – P. 184114.
10. Tatsi A., Stavrou E., Boulmetis Y.C. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – **20**, N 42. – P. 425216.
11. Zhang F.X., Lang M., Ewing R.C. et al. // J. Solid State Chem. – 2008. – **181**, N 10. – P. 2633.
12. Ushakov S.V., Helean K.B., Navrotsky A. et al. // J. Mater. Res. – 2001. – **16**, N 9. – P. 2623.
13. Forster H.-J. // Am. Mineral. – 1998. – **83**. – P. 1302 – 1315.
14. Errandonea D., Manjon F.J. // Prog. Mater. Sci. – 2008. – **53**, N 11-12. – P. 711 – 773.
15. Li L., Yu W., Jin C. // Phys. Rev. B. – 2006. – **73**, N 11. – P. 174115.
16. Kresse G., Joubert D. // Phys. Rev. B. – 1999. – **59**, N 3. – P. 1758.
17. Kresse G., Furthmuller J. // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**, N 16. – P. 11169.
18. Perdew J.P., Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – **78**, N 7. – P. 3865.
19. Murnaghan F.D. // Proceed. National Academy of Scie. – 1944. – **30**, N 2. – P. 244 – 247.
20. Birch F. // Phys. Rev. B. – 1947. – **71**, N 6. – P. 809.
21. Errandonea D., Pellicer-Porres J., Manjon F.J. et al. // Phys. Rev. B. – 2005. – **72**, N 17. – P. 174106.
22. Ranganathan S.I., Ostojca-Starzewski M. // Phys. Rev. Lett. – 2008. – **101**, N 5. – P. 055504.