

MECHANISMS AND
MODELS OF CHARGE
COMPENSATION
IN THE COURSE
OF HETEROVALENT
REPLACEMENTS
IN CRYSTALS

V. M. VINOKUROV

As a result of the replacement of the crystal atoms by some other ones, deficient so or excessive charges may be observed. However natural crystals essentially remain electrically neutral which is achieved owing to various charge compensation mechanisms. The article discusses some of these mechanisms and models analyzed by magnetic radiospectroscopic methods.

В результате замещения атомов кристаллов на какие-либо другие атомы можно ожидать дефицита или избытка зарядов. Однако кристаллы в природе практически электронейтральны. Последнее достигается разнообразными механизмами компенсации зарядов. В статье обсуждены некоторые из этих механизмов и моделей, изученные методами магнитной радиоспектроскопии.

МЕХАНИЗМЫ И МОДЕЛИ ЗАРЯДОВОЙ КОМПЕНСАЦИИ ПРИ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЯХ В КРИСТАЛЛАХ

В. М. ВИНОКУРОВ

Казанский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Основная особенность кристаллов — наличие кристаллической решетки, представляющей собой строгую трехмерную периодичность атомов химических элементов, определяющих химический состав. В действительности правильность такой решетки всегда бывает нарушена разнообразными дефектами, возникающими из-за влияния внешних полей (гравитационного, теплового, электрического), особенностей среды и условий образования и роста кристаллов. В качестве дефектов служат различные посторонние атомы, вакансии, радиационные электронные и дырочные центры, дислокации. Наличие последних определяется понятием “реальная структура кристаллов”. Мы рассмотрим лишь такие дефекты кристаллов, которые вызваны разнообразными примесными атомами и которые, в свою очередь, определяют появление других дефектов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

В химическом составе естественных и искусственных кристаллов различными методами анализа практически всегда обнаруживаются посторонние, примесные атомы (ионы), которые не принадлежат к захваченным кристаллами в процессе их роста инородным фазам, а находятся в регулярных узлах кристаллической решетки, замещая основные ее элементы. Количество примесных атомов в разных кристаллах различно — от долей процента (например, Al^{3+} , Fe^{3+} в кварце — SiO_2 , Mn^{2+} в галите — NaCl , N^{4+} в алмазе — C) до единиц и десятков процентов (например, до 3% Cr^{3+} или Fe^{3+} в корунде — Al_2O_3 , до 30% серебра в золоте). Причины количественного и качественного разнообразия примесных атомов много, они различны и объясняются явлением изоморфизма, заключающегося в замещении в структуре кристалла ее основного химического элемента другими, примесными элементами [1, 2]. Отметим, что замещения могут происходить между ионами одной и той же валентности (изовалентный изоморфизм) или разной валентности (гетероваalentный изоморфизм). В первом случае замещения не меняют электростатику кристаллов. В случае замещения основных ионов на примесные ионы большей или меньшей валентности можно ожидать

или избытка, или дефицита зарядов. Но природа регулирует эти процессы замещения в кристаллах различными механизмами, которые в итоге приводят к образованию электронейтральных кристаллов. Статья посвящена рассмотрению разнообразных механизмов зарядовой компенсации и моделей, характеризующих состояние и расположение примесных атомов в структуре кристаллов, установленных радиоспектроскопическими методами: электронным парамагнитным резонансом (ЭПР) и ядерным магнитным резонансом (ЯМР) [3, 4].

Если изоморфные замещения происходят в концентрациях более одного процента, механизмы и модели компенсации обычно устанавливаются различными дифракционными методами: рентгенографическим, нейтронографическим и др. При низких концентрациях примесных атомов ($0, n-0,0000n\%$ — микроизоморфизм) дифракционные методы оказываются бессильными, и решение проблемы может быть обеспечено методами радиоспектроскопии.

Преимущество ЭПР и ЯМР по сравнению с дифракционными и другими методами заключается не только в более высокой чувствительности, но и в том, что анализ спектров ЭПР (ЯМР) позволяет определять природу и концентрацию примесных атомов, их место в структуре кристаллов, природу компенсаторов и их расположение относительно примесных атомов. Эти данные позволяют устанавливать модели образующихся вокруг примесей координационных многогранников — локальных центров и в итоге иметь информацию о реальной структуре кристаллов. ЭПР используется в тех случаях, когда изоморфизм осуществляется парамагнитными ионами (то есть ионами, обладающими нескомпенсированными электронами, например ионами группы железа, редких земель), а ЯМР — в случаях, когда ионы имеют ядерный магнитный момент, не равный нулю (практически все нечетные атомы).

Каждый парамагнитный ион (ядро) характеризуется собственной системой уровней энергии. Под влиянием электрического поля окружения парамагнитного иона (ядра) в структуре кристалла уровни энергии расщепляются на подуровни. При наложении на кристалл, содержащий парамагнитные ионы (ядра), внешнего магнитного поля H_0 (например, электромагнита) происходит дальнейшее расщепление энергетических уровней. ЭПР (ЯМР) представляет собой явление, связанное с квантовыми переходами, происходящими между соседними энергетическими уровнями $E_2 - E_1 = h\nu$ парамагнитного иона (ядра) под влиянием переменного радиочастотного магнитного поля H_1 резонансной частоты ν . Особенность явления ЭПР (ЯМР) заключается в том, что эти переходы сопровождаются поглощением (или излучением) электромагнитной энергии частоты ν в диапазоне радиоволн. Последнее позволяет использовать в ЭПР (ЯМР)-экспериментах высокочувствительную радиотехническую аппаратуру [3, 4].

Изучение спектров ЭПР при разных ориентациях кристалла в магнитном поле спектрометра (угловая зависимость спектров ЭПР) показывает совпадение или несовпадение симметрии поведения линий спектра с симметрией окружения примесного парамагнитного иона в структуре. Случаи совпадения при гетеровалентных замещениях свидетельствуют о нелокальном, находящемся в удалении от примесных атомов расположении компенсаторов, что и обеспечивает сохранение симметрии окружения примеси в структуре. Баланс зарядов в этих случаях обеспечивается статистическим распределением компенсаторов по всему объему кристалла. Примерами нелокальной (иногда ее называют объемной) компенсации являются микроизоморфные замещения $Mn^{2+} \rightarrow M^{1+}$ в кристаллах NaCl, KCl, AgCl и др. или замещения $Gd^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ во флюоритах CaF_2 , редкоземельных ионов Ti^{3+} (Er^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} и др.) вместо Zr^{4+} в цирконах $Zr[SiO_4]$ [3, 4].

Несовпадение симметрии поведения спектра с симметрией лигандного поля окружения примесного иона свидетельствует о том, что компенсатор располагается в непосредственной близости к примесному иону (локальная компенсация). В качестве компенсаторов могут служить добавочные ионы, располагающиеся в узлах или междоузлиях структуры, вакансии и др. К настоящему времени накопилось много фактического экспериментального материала, иллюстрирующего разнообразные механизмы и модели зарядовой компенсации, сопровождающие гетеровалентный изоморфизм. Рассмотрим наиболее распространенные и хорошо изученные примеры таких моделей в ионных кристаллах.

ПРИМЕРЫ НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМОВ И МОДЕЛЕЙ ЗАРЯДОВОЙ КОМПЕНСАЦИИ

Методом ЭПР в естественных кристаллах флюорита часто наблюдается спектр примесных ионов Gd^{3+} . Изучение угловой зависимости спектров ЭПР ионов Gd^{3+} в разных монокристаллах флюорита обнаруживает в них так называемые кубические, тетрагональные, а в искусственных фторидах кальция, легированных гадолинием, — тригональные и ромбические ионы Gd^{3+} . Лабораторные термины “кубический”, “ромбический” и др. Gd^{3+} подчеркивают симметрию позиции локализации (лигандного поля) этих примесных ионов в кристаллической решетке флюорита.

Кристаллическая структура флюорита устроена так, что ионы Ca^{2+} находятся в центре правильных кубов, вершины которых, содержащие ионы F^- , образуют координационные многогранники CaF_8 . Последние заполняют пространство в шахматном порядке, в итоге любой Ca-многогранник оказывается окруженным со всех сторон шестью вакантными фторовыми кубами. Ионы фтора находятся внутри правильных Ca-тетраэдров, также расположенных в шахматном порядке. Примесные ионы Gd^{3+} в процессе роста кристаллов флюорита входят в по-

зиции ионов Ca^{2+} . В тех случаях, когда ЭПР показывает “кубический” спектр от ионов Gd^{3+} , то есть позиция примесных ионов гадолиния в структуре полностью наследует кубическую симметрию ионов Ca^{2+} , то, как было указано выше, имеет место нелокальная зарядовая компенсация. “Тетрагональный” Gd^{3+} обязан локальной зарядовой компенсации и реализуется по схеме $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{F}^-$, образуя координационный комплекс GdF_9 . Компенсация лишних положительных зарядов, вносимых ионами гадолиния, обеспечивается внедрением дополнительных анионов фтора в интерстиции – в любой из ближайших к Gd^{3+} вакантный куб. Образующиеся таким образом координационные комплексы GdF_9 становятся тетрагональными с выделенным направлением $\text{Gd}^{3+}-\text{F}^-$ (F^- – интерстиционный), совпадающим с осью L_4 кристалла (рис. 1, а). “Тригональные” Gd^{3+} обязаны компенсировать ионам O^{2-} , замещающим один из вершинных ионов F^- (кристаллы синтезировались в воздушной среде). Этот механизм выделяет в образующихся координационных комплексах GdF_7O единичное направление $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$, совпадающее с L_3 комплекса и кристалла (рис. 1, б). Ромбическое искажение комплекса CaF_8 вызывается компенсацией, осуществляемой по схеме $2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Gd}^{3+} + \text{Na}^+$. Компенсирующий ион Na^+ в этом случае замещает Ca^{2+} в ближайшем к GdF_8 кубе в направлении L_2 кристалла (ячейки) флюорита (рис. 1, в).

В рассмотренных на примере кристаллов флюорита с примесными Tl^{3+} ионами баланс зарядов обеспечивается входением в процессе роста взамен ионов решетки (Ca^{2+} или F^-) дополнительных ионов, заселяющих или регулярные узлы ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^-$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$), или интерстиции (F^-) в вакантных

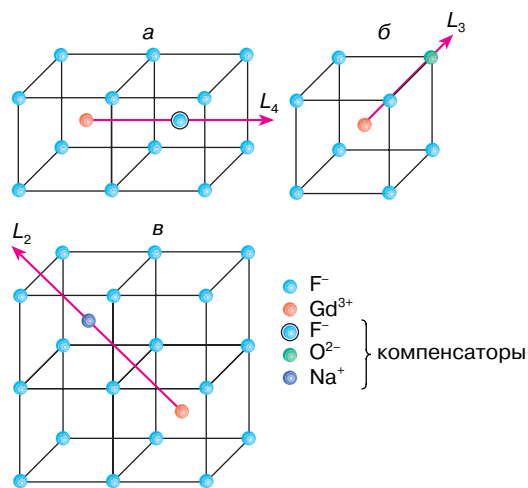


Рис. 1. Модели ближайшего окружения примесных ионов Gd^{3+} в решетке CaF_2 : а – “тетрагональный” центр, б – “тригональный” центр, в – “ромбический” центр

кубах. Подобные механизмы зарядовой компенсации известны и для других кристаллов, например $[\text{NH}_4]\text{Cl} : \text{Cu}^{2+}$, $\text{Be}[\text{SiO}_4] : \text{P}^{5+}$ и др.

Примерами другого механизма зарядовой компенсации при гетеровалентных замещениях вида Me^{3+} (примеси) $\rightarrow \text{Me}^{4+}$ кристалла являются замещения Al^{3+} в позиции Si^{4+} в кварце SiO_2 , иттрия Y^{3+} вместо циркония Zr^{4+} в кристаллах циркона $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, гидроксильных групп OH^- вместо ионов кислорода O^{2-} в цирконе и т.д. [4]

Выше было упомянуто, что при гетеровалентных замещениях вида $\text{Tl}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ в цирконе зарядовая компенсация может осуществляться нелокально с сохранением точечной тетрагональной симметрии позиции ионов Zr^{4+} . Тем не менее хорошо известно [5], что баланс зарядов осуществляется и локально, что приводит к понижению симметрии ближайшего окружения ионов Zr^{4+} . Рассмотрим подробнее механизм компенсации зарядов при вхождении ионов Y^{3+} вместо ионов Zr^{4+} в кристаллическую структуру циркона. Ионы Zr^{4+} в структуре находятся внутри кислородного многогранника ZrO_8 тетрагональной симметрии ($D_{2d} = 42m$). Химические анализы изучаемых цирконов свидетельствовали о возможном содержании в их составе групп OH^- . Специально проведенные исследования методами ЯМР- и ИК-спектроскопии подтвердили наличие в изучаемых цирконе групп OH^- . Благодаря этому первой рабочей версией зарядовой компенсации была схема $[\text{ZrO}_8] \rightarrow [\text{YO}_7\text{OH}]$. Изучение ЭПР кристаллов циркона, содержащих примесные катионы Y^{3+} (их присутствие было доказано спектральным анализом), показало спектр, отвечающий дырочному парамагнитному центру (дырочный центр – это дефицит электрона в ионе), локализованному на ионе кислорода из ближайшего окружения ионов Y^{3+} . Последнее не согласовывалось с предположением о модели компенсации $[\text{YO}_7\text{OH}]$, так как этот комплекс диамагнитен. Тогда было предположено, что гидроксильные группы замещают ионы O^{2-} второй координационной сферы вокруг Y^{3+} , образованной тетраэдрами SiO_4 , а компенсатор расположен в ближайшем окружении примесного иона Y^{3+} . Из спектра ЭПР следует, что дырочный центр, локализованный на кислороде из окружения Y^{3+} , представляет собой ион O^- . Согласно полученным экспериментальным данным, схема компенсации имеет вид $[\text{ZrO}_8 = \text{SiO}_3]^{14-} \rightarrow [\text{YO}_7 = \text{O} = \text{SiO}_2 = \text{OH}]^{13-} + t^{(e)} \rightarrow [\text{YO}_8 = \text{SiO}_2 = \text{OH}]^{14-}$. В этой схеме надо учитывать, что ион O^- неустойчив и при изменении условий, например температуры, он захватывает электрон и превращается в O^{2-} [5].

Другим минералом, являющимся весьма показательным объектом изучения микроизоморфизма и механизмов зарядовой компенсации, является кварц SiO_2 . В природе он образуется при разных термодинамических условиях, является важным породообразующим минералом, входит в состав многих разнообразных горных пород, в больших

количества встречается в природе в форме самостоятельных обособлений (в кварцевых гидротермальных жилах, большого размера монокристаллах в пегматитовых телах и т.д.). Разновидности кварца — горный хрусталь, аметист, раухтопаз, цитрин употребляются в ювелирном деле, используются в точной механике, служат сырьем в стекольной промышленности. Горный хрусталь широко используется в радиотехнике и оптике. В связи с важными областями применения кварца в промышленности уже давно освоен его синтез. Кварц, простое по химическому составу соединение, всегда достаточно чистое (общее содержание изоморфных примесей не более 1%), обладающее сравнительно простой кристаллической структурой. Последняя представляет собой трехмерный каркас, состоящий из кремнекислородных тетраэдров SiO_4 , связанных друг с другом общими, мостиковыми кислородами в шестичленные кольца, внутри которых имеются полые, сравнительно большие по размерам каналы, протягивающиеся вдоль главной оси L_3 кристалла. Методом ЭПР кварц изучается с начала 50-х годов. К настоящему времени в нем установлено присутствие около 109 членов Периодической таблицы с учетом разных валентностей и изотопов атомов различных химических элементов и более 50 различных дефектов, так или иначе связанных с микроизоморфизмом. В настоящей статье рассмотрим два примера, показывающие особенности компенсационных механизмов, вызываемые замещением кремния разными примесными ионами в тетраэдрах SiO_4 кварца [4]. В зависимости от условий роста кристаллов кварца может реализовываться много различных вариантов компенсации. Наиболее обычными для природных кварцев являются дырочные и электронные центры.

Чаще всего наблюдаемым в естественных кристаллах кварца является дырочный центр $\text{Al}^{3+}-\text{O}^--\text{Si}^{4+}$ (рис. 2, а). Компенсация недостающего положительного заряда, образующегося при замещении Si^{4+} на Al^{3+} , обеспечивается потерей одного отрицательного заряда — электрона на мостиковом кислороде $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^-$ окружения. В кварце дырка, локализованная на ближайшем к Al^{3+} из четырех анионов кислорода, взаимодействует с примесным Al^{3+} .

Электронные центры в кристаллах кварца образуются при замещении ионов Si^{4+} на Ge^{4+} , Ti^{4+} и др. Различия в ядерном заряде и его экранировке электронной оболочкой между примесными и основными ионами решетки обеспечивают возможность примесным ионам захватывать электроны. Сейчас установлено, что при вхождении ионов Ge^{4+} (Ti^{4+}) вместо Si^{4+} образуются электронные центры. Захват электронов и локализация их на примесях преобразуют тем самым диамагнитные ионы в парамагнитные: $\text{Ge}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ge}^{3+}$ ($\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) (рис. 2, б). Германиевые (титановые) центры устойчивы при наличии компенсаторов — одновалентных щелочных катионов Na^+ , Li^+ , K^+ , располагающихся в кан-

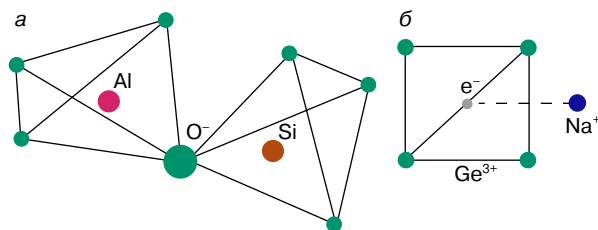


Рис. 2. Модели дырочного (а) $\text{Al}^{3+}-\text{O}^--\text{Si}^{4+}$ и электронного (б) центров во фрагменте кристаллической решетки кварца

налах структуры кварца в непосредственной близости к дефектным тетраэдрам (Me^{3+}O_4).

Выше на основе ЭПР были рассмотрены механизмы и модели зарядовой компенсации диамагнитных кристаллов, изоморфизм в которых осуществлялся с участием парамагнитных ионов (Mn^{2+} , Gd^{3+}) или парамагнитных электронных и дырочных центров. Однако в природе существуют и гетеровалентные замещения в диамагнитных кристаллах, осуществляемые диамагнитными атомами или ионами. В этих случаях решение интересующей нас проблемы может быть обеспечено методами ЯМР, в частности одной из его разновидностей — импульсным двойным ядерным магнитным резонансом — ДЯМР [6].

Вхождение атомов примесей в структуру кубического кристалла часто вызывает образование точечных дефектов с понижением симметрии кристаллического поля как в месте нахождения примесного иона, так и в позициях, окружающих примесь. В результате этого обладающие магнитным моментом ядра примеси или основной матрицы будут являться зондом, характеризующим кристаллохимию образующихся дефектов. Важно, что ДЯМР позволяет получать информацию о состоянии диамагнитной примеси в диамагнитных кристаллах. Изучение моделей зарядовой компенсации при гетеровалентном изоморфизме проводилось на искусственных диамагнитных кристаллах, легированных диамагнитными примесями. Рассмотрим некоторые модели на примере кристаллов $\text{CaF}_2 : \text{Na}^+(\beta\text{PbF}_2 : \text{Na}^+)$, $\text{CaF}_2 : \text{La}^{3+} + \text{Na}^+$ и $\text{NaF} : \text{Ca}^{2+}$ [7–9].

При вхождении ионов Na^+ в решетку CaF_2 (или βPbF_2) вместо ионов Ca^{2+} (или Pb^{2+}) с симметрией $m\bar{3}m = O_h$ возникает дефицит положительных зарядов. Из эксперимента следует, что зарядовая компенсация обеспечивается вакансией ближайшего к примеси иона F^- . В этом случае симметрия позиции ядер ^{23}Na понижается до тригональной ($3m = C_{3v}$) с выделенным направлением вдоль одной из осей L_3 кристалла (рис. 3).

Весьма интересной оказалась компенсация зарядов в кристаллах флюорита, синтезированных с добавками фторидов La^{3+} и Na^+ : $\text{CaF}_2 : \text{La}^{3+} + \text{Na}^+$ [8]. Из эксперимента ДЯМР были обнаружены два типа центров ядер ^{23}Na , обязанных двум различно

искаженным позициям. Один тип центров оказался обязанным ядрам ^{23}Na , аналогичным позициям Na^+ в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Na}^+$ (тригональная симметрия за счет вакансии ближайшего F^-) (рис. 3). Другая часть ядер ^{23}Na оказалась в ромбическом окружении, которое объясняется изоморфным замещением двух ионов Ca^{2+} в соседних узлах решетки (по направлению оси L_2 координационных кубов) на пару $\text{La}^{3+}-\text{Na}^+$, которые и осуществляют взаимную зарядовую компенсацию (аналогично на рис. 1, в).

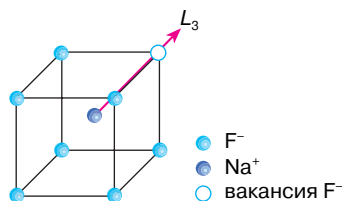


Рис. 3. Модель ближайшего окружения примесных ионов Na^+ в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{Na}^+$ ($\beta\text{PbF}_2 : \text{Na}^+$)

Рассмотрение зарядовой компенсации в диамагнитных кристаллах диамагнитными примесями закончим на примере внедрения двухвалентных Me^{2+} в структуру NaF . В кристалле ионы Na^+ и F^- расположены в пространстве в шахматном порядке так, что каждый ион Na^+ (и соответственно F^-) находится внутри правильного фторового октаэдра (и, наоборот, каждый F^- окружен шестью ионами Na^+). В работе [9] был исследован кристалл NaF с добавкой ионов Ca^{2+} , синтезированный в воздушной среде. Исследования спектров ДЯМР показали локальную компенсацию избыточных зарядов, вносимых ионами Ca^{2+} при замещении ими ионов Na^+ . Компенсация осуществляется за счет вхождения ионов O^{2-} вместо F^- с образованием диполей $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$ (рис. 4).

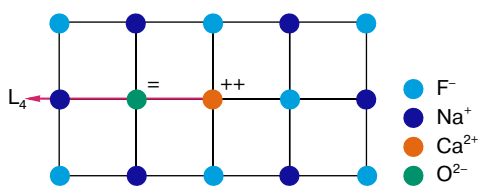


Рис. 4. Модель локальной компенсации замещения $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ в кристалле NaF

Такой характер компенсации понижает симметрию ближайших ионов Na^+ до тетрагональной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интенсивному изучению разнообразных дефектов в кристаллах в значительной степени способствовало использование радиоспектроскопических методов. В настоящее время в химии твердого тела существует особое направление — химия дефектов, — которое является своеобразным мостиком между

химией и физикой. Одной из важнейших проблем физики и химии твердого тела является поиск и разработка технологий получения новых синтетических химических соединений с заданными свойствами. Этот проверенный практикой путь успешно дополняется возможностью оптимизации требуемых свойств за счет искусственного образования тех или иных дефектов в структуре известных технических кристаллов, поскольку ряд физических свойств кристаллов (электропроводность, фотопроводимость, люминесценция, окраска, процессы роста, пластическая деформация и др.) являются структурно-чувствительными, то есть зависящими от нарушения структуры. В то же время разнообразные дефекты кристаллов имеют важное значение в минералогии и геохимии, где они используются как своеобразные маркеры. С их помощью устанавливаются особенности геохимических условий образования минералов, определяется их относительный возраст, они используются при расчленении массивов горных пород, при геологопоисковых работах и т.д. Все перечисленное выше свидетельствует о важности и полезности изучения дефектов структуры кристаллических тел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булах А.Г. Минералогия с основами кристаллографии. М.: Недра, 1989.
2. Миловский А.В., Кононов О.В. Минералогия. М: МГУ, 1982.
3. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972.
4. Марфушин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра, 1975.
5. Винокуров В.М., Гайнуллина Н.М., Евграфова Л.А. и др. Изоморфизм $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ и особенности сопровождающей его зарядовой компенсации в кристаллах циркона // Кристаллография. 1971. Т. 16, вып. 2. С. 318–323.
6. Shchepkin V.D., Vainshtein D.I., Dautov R.A., Vinokurov V.M. Double Nuclear Magnetic Resonance and Crystal Chemistry at the Lattice Positions of Diamagnetic Atoms, Both Structural, and Foreign // Phys. Chem. Minerals. 1980. Vol. 6. P. 269–281.
7. Щепкин В.Д., Вайнштейн Д.И., Даутов Р.А., Винокуров В.М. Импульсный ДЯМР в $\text{CaF}_2 : \text{Na}$ // ФТТ. 1977. Т. 19, вып. 7. С. 2104–2106.
8. Вайнштейн Д.И., Щепкин В.Д., Сафин В.А., Винокуров В.М. Импульсный ДЯМР в кристалле $\text{CaF}_2 : \text{La}^{3+} : \text{Na}^+$ // ФТТ. 1982. Т. 24, вып. 11. С. 3480–3483.
9. Вайнштейн Д.И., Щепкин В.Д., Сафин В.А. и др. Точечные дефекты и ДЯМР ^{23}Na в примесных кристаллах NaF // ФТТ. 1983. Т. 25, вып. 4. С. 1046–1053.

* * *

Владимир Михайлович Винокуров, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры минералогии Казанского государственного университета, заслуженный деятель науки республики Татарстан, автор 200 научных работ и двух монографий.