

08

Моделирование структуры дырочных центров кислорода в кристаллах форстерита Mg_2SiO_4 и $Mg_2SiO_4:Cr$ методом межатомных потенциалов

© В.Б. Дудникова¹, Е.В. Жариков², В.С. Урусов¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 27 декабря 2011 г.)

Методом межатомных потенциалов выполнено моделирование дырочных центров кислорода в кристаллах форстерита. Оценены энергии одиночных дырочных центров кислорода, а также их кластеров с собственными и примесными дефектами кристалла при различной структурной локализации точечных дефектов.

Показано, что наиболее энергетически выгодной позицией для одиночных дырочных центров кислорода является позиция O3, которая дает преимущество в энергии образования 0.17 eV по сравнению с позицией O2 и 1.66 eV по сравнению с позицией O1. Наибольший энергетический выигрыш за счет энергии ассоциации может быть получен, если дырочные центры кислорода локализованы в вершинах тетраэдра с вакансией кремния. Присутствие хрома может повышать вероятность образования кремниевых вакансий. Обсуждается связь полученных результатов с экспериментальными исследованиями центров окраски, возникающих в кристаллах Mg_2SiO_4 и $Mg_2SiO_4:Cr$ под действием ионизирующего излучения.

1. Введение

Форстерит нашел широкое практическое применение, как в лазерной технике, так и в технике огнеупоров. Форстерит представляет собой конечный Mg-член оливиновой серии $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$. Обогащенные магнием оливины являются важнейшими порообразующими минералами верхней мантии Земли.

Форстерит кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pbnm$. Для структуры форстерита характерна близкая к гексагональной плотнейшая упаковка, которая образована подрешетками трех структурно неэквивалентных атомов кислорода O1, O2, O3. Атомы O1 и O2 локализованы в позиции с зеркальной симметрией (C_s), атомы O3 — в общей позиции без элементов симметрии (C_1). Каждый атом кислорода связан с одним атомом кремния и тремя атомами магния. Расстояния атомов O1, O2, O3 от атома кремния составляют 1.6135, 1.6552, 1.6370 Å [1]. Магний занимает 1/2 октаэдрических позиций двух неэквивалентных типов M1 и M2 с инверсионной (C_i) и зеркальной (C_s) симметрией соответственно. Кремний занимает 1/8 катионных тетраэдрических позиций.

Дырочные центры кислорода, для которых в литературе используются разные обозначения: O^- , SiO_4^{3-} , O^\bullet или O^\bullet_0 , присутствуют в природных кристаллах оливина. В двух последних символах, как и далее по тексту, используются обозначения Крегера [2], согласно которым нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний — заряд, избыточный положительный (\bullet), избыточный отрицательный ($'$) по отношению к заряду ненарушенной матрицы (\times). В работе [3] была

обнаружена внутрицентровая люминесценция дырочных центров кислорода в природных оливинах и показано, что дырки могут локализоваться на каждом из трех структурно различных кислородов, чем объясняется триплетная структура полос поглощения и люминесценции. Наиболее интенсивные компоненты в поглощении и люминесценции отвечают дырочным центрам кислорода, локализованным в позиции O3.

Образование дырочных центров кислорода в природных оливинах в работе [4] связывается с процессом растворения воды. Центры O^\bullet могут играть важную роль в изменении транспортных свойств кристаллов, в частности электропроводности [5,6].

С дырочными центрами кислорода, локализованными вблизи катионных вакансий, связывают центры окраски (ЦО), возникающие в оксидных и силикатных системах под действием ионизирующего излучения [7]. Образование центров окраски в форстерите под действием облучения электронами высоких энергий и γ -облучения наблюдалось в работах [8–11]. В работе [11] установлено, что для кристаллов, выращенных при низких парциальных давлениях кислорода ($P_{O_2} \sim 0.01–0.05$ kPa) характерны низкие концентрации ионов Cr^{4+} и ЦО. При переходе к $P_{O_2} \sim 0.85$ kPa концентрации центров Cr^{4+} и ЦО значительно увеличиваются. При этом увеличение концентрации ЦО в хромсодержащих кристаллах больше, чем в чистых кристаллах форстерита. Дальнейшее возрастание P_{O_2} вплоть до 12 kPa практически не меняет концентрации ионов Cr^{4+} и ЦО. Легирование кристаллов форстерита хромом приводит к резкому возрастанию концентрации ЦО в области микроконцентраций хрома (содержание хрома в кристалле менее

$8 \cdot 10^{-3}$ wt.%) с постепенным уменьшением при более высоких его содержаниях [11].

В работе [11] была предложена модель, согласно которой собственные дефекты кристалла, образующиеся в условиях относительного избытка кислорода, приводят к процессу самоокисления хрома, а также появлению в кристаллах форстерита ЦО при воздействии облучения. Согласно этой модели, ЦО представляют собой дырочные центры кислорода, локализованные вблизи кремниевых вакансий.

Настоящая работа является продолжением работы авторов [11] и посвящена моделированию структуры дырочных центров кислорода в кристаллах форстерита с целью оценки наиболее энергетически выгодных способов их локализации.

2. Методика моделирования

Моделирование было проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP (General Utility Lattice Program) [12,13], в основу которой положена процедура минимизации энергии кристаллической структуры. Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных межатомных потенциалов, которые описывают взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j является алгебраической суммой нескольких составляющих

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - c_{ij} / R_{ij}^6.$$

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрытии электронных оболочек соседних атомов, а последний учитывает ван-дер-ваальсово взаимодействие, R_{ij} — межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , c_{ij} — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов, область действия которых в настоящей работе составляла 12 Å.

Известно, что химические связи в Mg_2SiO_4 не могут быть адекватно описаны с помощью чисто ионной модели. Один из эффективных способов включения ковалентной составляющей состоит в учете поляризуемости отдельных атомов, чаще всего анионов. Поляризуемость кислородного иона учитывалась с помощью так называемой „оболочечной модели“ [14]. В этом подходе ионы описываются как точечные положительно заряженные остовы, содержащие всю массу и окруженные отрицательно заряженной оболочкой, с помощью которой моделируется валентное электронное облако. Остов и оболочка связаны гармонической упругой константой χ_i

$$U_i^s = (1/2)\chi_i l_i^2,$$

где l_i — расстояние между центрами остова и смещенной оболочки. Заряд остова кислородных ионов в наших расчетах составлял 0.86902, а оболочки — 2.86902 e_0 .

Таблица 1. Параметры потенциалов межатомных взаимодействий, использованные в работе (O_C — остов, O_S — валентная оболочка иона кислорода)

Взаимодействие	A, eV	$\rho, \text{Å}$	$c, eV \cdot \text{Å}^6$
Mg— O_S	1428.5	0.2945	
Si— O_S	1283.9073	0.3205	10.6616
O_S — O_S	22764.3	0.149	27.88
Cr— O_S	1255.2	0.349	
O_S — O_C	$\chi = 74.9204 eV/\text{Å}^2$ $\alpha = 2.09724 eV \text{ rad}^{-2}$		
O_S —Si— O_S			

Трехчастичное взаимодействие было учтено для направленной частично ковалентной связи O—Si—O (ijk) ионов в тетраэдре с помощью потенциала изгиба связи

$$U_{ijk} = (1/2)a_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2,$$

где a_{ijk} — эмпирическая константа, θ_{ijk} — равновесный угол между связями, θ_0 — угол в правильном тетраэдре (109.47°).

Параметры потенциалов межатомных взаимодействий, использованные в настоящей работе, представлены в табл. 1. Для форстерита они взяты из работ [15,16] и представляют собой значения, принятые для моделирования форстерита и ряда других силикатов в сочетании с формальными зарядами атомов (см., например, [17–23]). Для хрома параметры потенциалов взяты из работы [24].

Для оценки энергии дефектов в форстерите рассчитывалась энергия оптимизированной структурной модели кристалла. Энергия дефекта зависит от его взаимодействия с окружающей матрицей и определяется в результате минимизации статической энергии кристалла, содержащего дефект, при изменении положения атомов и дипольных моментов вокруг точечного дефекта. Она представляет собой разницу между энергией кристалла, нарушенного (искаженного) дефектом, и энергией бездефектного кристалла.

Расчеты проводились по методике Мотта—Литтлтона [25], где вокруг дефекта выделяются две сферические области с радиусами R_1 и R_2 , $R_1 < R_2$. В области R_1 , непосредственно примыкающей к дефекту, энергия взаимодействия рассчитывается точно, путем решения уравнений для сил, действующих на каждый атом, так, чтобы сумма их была равна нулю. В промежуточной области между R_1 и R_2 энергия рассчитывается как функция смещений атомов в гармоническом приближении (приращение энергии деформированной решетки пропорционально квадрату отклонения атомов от положения равновесия). В остальной части кристалла оценивается поляризующее действие, обусловленное зарядом, расположенным в центре дефекта. В наших расчетах центральная область с радиусом $R_1 = 10 \text{ Å}$ включала более 600 атомов, следующая за ней сфера имела радиус $R_2 = 18 \text{ Å}$ (более 3000 атомов).

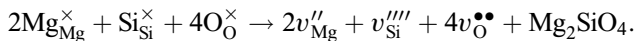
3. Результаты моделирования и их обсуждение

3.1. Моделирование собственных дефектов форстерита. Для анализа взаимодействия дырочных центров кислорода с собственными дефектами кристалла форстерита была проведена оценка энергии (энтальпии) образования последних. В табл. 2 даны необходимые для этого результаты расчета энергии решетки кристаллов форстерита, периклаза MgO и кварца SiO_2 , а также энергии разных дефектов, определяемые разницей энергий кристалла с дефектом и без него.

Сравнение величин энергий одного и того же дефекта в разных позициях позволяет судить о наиболее выгодном его расположении. Так, наиболее выгодно образование магниевых вакансий в позиции M1, кислородных — в позиции O3. Вместе с тем, для сравнения вероятности образования разных дефектов необходима оценка энергии их образования. Для этого процессы образования дефектов записываются с помощью квазихимических реакций. Образование дефекта Френкеля для ионов магния может быть выражено следующей реакцией: $Mg_{Mg}^{\times} \rightarrow v''_{Mg} + Mg_I^{\bullet\bullet}$, а для кремния $Si_{Si}^{\times} \rightarrow v''''_{Si} + Si_I^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$, где значки v и I использованы для обозначения вакансии и интерстиции соответственно.

Энергия образования дефекта Френкеля (E_F) представляет собой сумму энергий вакансии и интерстиции. Например, для ионов магния $E_F(Mg) = E(v''_{Mg}) + E(Mg_I^{\bullet\bullet})$. Полученные оценки энергии образования магниевых и кремниевых дефектов Френкеля приведены в табл. 2. Для сравнения в скобках указаны также величины энергии, приходящиеся на один дефект.

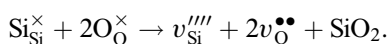
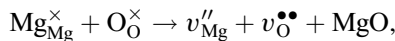
Процесс образования полного дефекта Шоттки в форстерите может быть представлен как



Энергия образования полного дефекта Шоттки складывается из следующих составляющих:

$$E_{Sch} = 2E(v''_{Mg}) + E(v''''_{Si}) + 4E(v_O^{\bullet\bullet}) + E_{str}(Mg_2SiO_4).$$

Частичные дефекты Шоттки для ионов магния и кремния могут быть получены в результате следующих реакций:



Соответствующие значения энергии образования дефектов Шоттки также представлены в табл. 2. Следует отметить, что образование частичных дефектов Шоттки сопряжено с нарушением катионной стехиометрии кристалла.

Сопоставление значений энергий образования различных собственных дефектов свидетельствует о том, что преобладающими дефектами в форстерите являются

Таблица 2. Расчетные значения энергии решетки (E_{str}) форстерита и составляющих его оксидов, энергии дефектов и энергии образования собственных дефектов в форстерите

Энергии решетки	
Кристалл	E_{str}, eV
MgO	-41.30
SiO ₂	-128.70
Mg ₂ SiO ₄	-212.50
Энергии одиночных дефектов	
Дефект	E, eV
v''_{Mg1}	24.48
v''_{Mg2}	26.40
$Mg_I^{\bullet\bullet}$	-17.80
v''''_{Si}	102.19
$Si_I^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	-76.30
$v_{O1}^{\bullet\bullet}$	27.96
$v_{O2}^{\bullet\bullet}$	25.21
$v_{O3}^{\bullet\bullet}$	24.40
Энергии образования собственных дефектов	
Вид дефекта	E, eV
$v''_{Mg}, Mg_I^{\bullet\bullet}$ Mg-дефект Френкеля	6.68 (3.34)
$v''''_{Si}, Si_I^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$ Si-дефект Френкеля	25.89 (12.94)
$2v''_{Mg}, v''''_{Si}, 4v_O^{\bullet\bullet}$ Полный дефект Шоттки	36.25 (5.18)
$v''_{Mg}, v_O^{\bullet\bullet}$ Mg-дефект Шоттки	7.58 (3.79)
$v''''_{Si}, 2v_O^{\bullet\bullet}$ Si-дефект Шоттки	22.29 (7.43)

магниевые дефекты Френкеля. Дефекты, в состав которых входят вакансии кремния, имеют более высокие энергии образования. Поскольку дефекты, возникающие при термодинамическом равновесии, увеличивают энтропию кристалла, нельзя исключить их существование даже при сравнительно высоких энергиях (энтальпиях) образования. Вместе с тем, по-видимому, концентрация их в стехиометрических кристаллах форстерита мала. В легированных хромом кристаллах взаимодействие v''''_{Si} с центрами Cr_{Mg}^{\bullet} снижает энергию дефектов (см. табл. 3) за счет существующей между ними энергии ассоциации (см. табл. 4). Так, в чистом кристалле форстерита энергия v_{Si} составляет 102.19 eV. В хромосодержащем кристалле энергия кластеров, включающих кремниевую вакансию, меньше. Так для кластера $(v_{Si}2Cr_{Mg1}Cr_{Mg2})'$ эта энергия составляет 49.53 eV, т.е. она в два раза меньше. Снижение энергии кремниевых вакансий в составе хромосодержащих кластеров создает предпосылки для увеличения их концентрации.

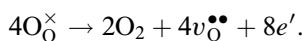
Таблица 3. Энергии некоторых изолированных дефектов и кластеров в кристалле форстерита

Дефект	E, eV	Дефект	E, eV	Дефект	E, eV
O_{O1}^{\bullet}	20.89	$(v_{Si}O_{O1}O_{O3}^{\bullet})''$	130.33	$(v_{Mg1}2O_{O1}^{\bullet})^{\times}$	62.98
O_{O2}^{\bullet}	19.40	$(v_{Si}O_{O2}O_{O3}^{\bullet})''$	130.49	$(v_{Mg1}2O_{O2}^{\bullet})^{\times}$	60.02
O_{O3}^{\bullet}	19.23	$(v_{Si}O_{O2}2O_{O3}^{\bullet})'$	144.27	$(v_{Mg1}2O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	59.95
Cr_{Mg1}^{\bullet}	-15.42	$(v_{Si}O_{O1}O_{O2}O_{O3}^{\bullet})'$	145.30	$(v_{Mg1}O_{O1}O_{O2}^{\bullet})^{\times}$	61.55
Cr_{Mg2}^{\bullet}	-16.66	$(v_{Si}O_{O1}2O_{O3}^{\bullet})'$	143.53	$(v_{Mg1}O_{O1}O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	61.58
$(v_{Si}Cr_{Mg1})'''$	83.20	$(v_{Si}O_{O1}O_{O2}2O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	159.31	$(v_{Mg1}O_{O2}O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	60.06
$(v_{Si}Cr_{Mg2})'''$	84.18	$(v_{Si}Cr_{Mg1}O_{O3}^{\bullet})''$	96.60	$(v_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})'$	44.01
$(v_{Si}2Cr_{Mg1})''$	65.11	$(v_{Si}Cr_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})''$	96.90	$(v_{Mg2}O_{O2}^{\bullet})'$	44.18
$(v_{Si}Cr_{Mg1}Cr_{Mg2})''$	64.19	$(v_{Si}Cr_{Mg1}Cr_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})'$	79.47	$(v_{Mg2}O_{O1}^{\bullet})'$	45.90
$(v_{Si}2Cr_{Mg1}Cr_{Mg2})'$	49.63	$(v_{Si}2Cr_{Mg1}Cr_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	60.87	$(v_{Mg2}2O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	61.81
$(v_{Si}O_{O1}^{\bullet})'''$	117.68	$(Cr_{Mg1}O_{O3}^{\bullet})^{\bullet\bullet}$	4.38	$(v_{Mg2}O_{O1}O_{O2}^{\bullet})^{\times}$	63.92
$(v_{Si}O_{O2}^{\bullet})'''$	114.90	$(Cr_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})^{\bullet\bullet}$	3.20	$(v_{Mg2}O_{O1}O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	63.74
$(v_{Si}O_{O3}^{\bullet})'''$	117.31	$(v_{Mg1}O_{O3}^{\bullet})'$	42.09	$(v_{Mg2}O_{O2}O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	62.03
$(v_{Si}2O_{O3}^{\bullet})''$	128.75	$(v_{Mg1}O_{O2}^{\bullet})'$	42.13		
$(v_{Si}O_{O1}O_{O2}^{\bullet})''$	131.94	$(v_{Mg1}O_{O1}^{\bullet})'$	43.59		

Таблица 4. Энергии ассоциации дырочных центров кислорода с вакансией кремния и трехвалентным хромом в кристаллах форстерита (eV)

Реакция ассоциации	ΔE	ΔE_{tot} (ΔE_{av})
$v_{Si}'''' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O3}^{\bullet})'''$	-4.11	-21.63
$(v_{Si}O_{O3}^{\bullet})''' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}2O_{O3}^{\bullet})''$	-7.79	
$(v_{Si}2O_{O3}^{\bullet})'' + O_{O2}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O2}2O_{O3}^{\bullet})'$	-3.88	(-5.41)
$(v_{Si}O_{O2}2O_{O3}^{\bullet})' + O_{O1}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O1}O_{O2}2O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	-5.85	
$v_{Si}'''' + O_{O2}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O2}^{\bullet})'''$	-6.69	-21.63
$(v_{Si}O_{O2}^{\bullet})''' + O_{O1}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O1}O_{O2}^{\bullet})''$	-3.85	
$(v_{Si}O_{O1}O_{O2}^{\bullet})'' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O1}O_{O2}O_{O3}^{\bullet})'$	-5.87	(-5.41)
$(v_{Si}O_{O1}O_{O2}O_{O3}^{\bullet})' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O1}O_{O2}2O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	-5.22	
$v_{Si}'''' + O_{O1}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O1}^{\bullet})'''$	-5.40	-21.63
$(v_{Si}O_{O1}^{\bullet})''' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O1}O_{O3}^{\bullet})''$	-6.58	
$(v_{Si}O_{O1}O_{O3}^{\bullet})'' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O1}2O_{O3}^{\bullet})'$	-6.03	(-5.41)
$(v_{Si}O_{O1}2O_{O3}^{\bullet})' + O_{O2}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}O_{O1}O_{O2}2O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	-3.62	
$v_{Si}'''' + Cr_{Mg1}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}Cr_{Mg1}^{\bullet})'''$	-3.57	
$v_{Si}'''' + Cr_{Mg2}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}Cr_{Mg2}^{\bullet})'''$	-1.35	
$(v_{Si}Cr_{Mg1}^{\bullet})''' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}Cr_{Mg1}O_{O3}^{\bullet})''$	-5.83	
$(v_{Si}Cr_{Mg2}^{\bullet})''' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}Cr_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})''$	-6.51	
$(v_{Si}Cr_{Mg1}Cr_{Mg2})'' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}Cr_{Mg1}Cr_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})'$	-3.95	
$(v_{Si}2Cr_{Mg1}Cr_{Mg2})' + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (v_{Si}2Cr_{Mg1}Cr_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})^{\times}$	-7.89	
$Cr_{Mg1}^{\bullet} + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (Cr_{Mg1}O_{O3}^{\bullet})^{\bullet\bullet}$	+0.57	
$Cr_{Mg2}^{\bullet} + O_{O3}^{\bullet} \rightarrow (Cr_{Mg2}O_{O3}^{\bullet})^{\bullet\bullet}$	+0.63	

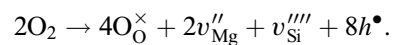
Концентрации собственных дефектов в форстерите зависят от парциального давления кислорода [26,27]. Если давление кислорода в окружающей атмосфере P_{O_2} ниже $P_{O_2}^0$, соответствующего точной катион-анионной стехиометрии, кислород будет покидать кристалл, образуя кислородные вакансии, что сопровождается появлением электронов в зоне проводимости



Таким образом, кристаллы, полученные при низких парциальных давлениях кислорода, характеризуются по-

вышенной концентрацией вакансий кислорода ($v_O^{\bullet\bullet}$) и электронов (e').

При $P_{O_2} > P_{O_2}^0$ относительный избыток кислорода может быть получен за счет создания катионных вакансий



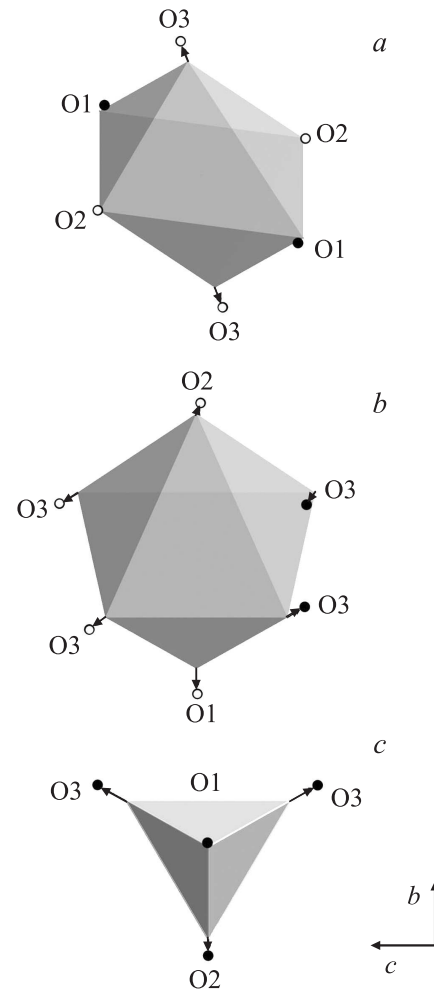
Из этого следует, что кристаллы, полученные в условиях относительного избытка кислорода, должны содержать более высокие концентрации таких дефектов, как катионные вакансии (v_{Mg}''), (v_{Si}'''') и дырки в валентной зоне (h^{\bullet}).

При повышении парциального давления кислорода в окружающей атмосфере вблизи $P_{O_2}^0$ наблюдается резкое (на несколько порядков величины) возрастание концентрации кремниевых вакансий [27], которое сменяется областью, где концентрация вакансий кремния менее чувствительна к изменению P_{O_2} .

3.2. Моделирование дырочных центров кислорода. Атомистическое моделирование позволяет исследовать большое количество возможных конфигураций дефектов, связанных с образованием дырочных центров кислорода. Оно дает возможность определить наиболее выгодную локализацию дырочных центров кислорода в структуре форстерита. Рассчитанные значения энергии дефектов показаны в табл. 3. Были рассмотрены как одиночные точечные дефекты в различных структурных позициях, так и их кластеры. Находящиеся рядом разноименно заряженные точечные дефекты взаимодействуют, образуя кластеры. Энергии кластеров заметно меньше, чем сумма энергий составляющих их компонентов в изолированном состоянии. Например, энергия кластера $(v_{Si}O_{O_2}^{\bullet})''''$ составляет 114.90 eV, в то время как сумма энергий изолированных дефектов v_{Si}'''' и $O_{O_2}^{\bullet}$ равна 121.59 eV, т.е. на 6.69 eV больше (табл. 4).

Из рис. 1, *a, b, c* видно, что в пределах кластера одного и того же состава возможно различное взаимное положение составляющих его дефектов, поэтому были проведены оценки и сравнение энергий для всех возможных конфигураций. С учетом этого анализа в табл. 3 приведены минимальные значения энергий, характеризующие наиболее выгодную конфигурацию. Так, например, энергии кластера $(v_{Mg}2O_{O_3}^{\bullet})^{\times}$ меняются от 64.45 eV (при образовании дырочных центров кислорода в позициях O3, разделенных позицией O1 и характеризующихся наибольшей длиной связи Mg—O) до 61.81 eV (в случае расположения центров окраски в соседних позициях O3, рис. 1, *b*). Последнее значение является минимальным и приведено в табл. 3. Вариант энергетически выгодной конфигурации показан на рис. 1, *b*, другой паре соседних позиций O3 в этом октаэдре соответствуют те же значения энергий.

Из табл. 3 видно, что наиболее энергетически выгодной позицией для одиночных дырочных центров кислорода является позиция O3, которая дает преимущество в 0.17 eV по сравнению с позицией O2 и 1.66 eV по сравнению с позицией O1. Однако среди кластеров одного дырочного центра кислорода с кремниевой вакансией меньшей энергией обладают те, в которых кислород находится в позиции O2 с наибольшей длиной связи Si—O. При образовании кластеров, включающих вакансии кремния и два дырочных центра кислорода, меньшей энергией снова характеризуются кластеры с локализацией ионов кислорода в позиции O3. Более энергетически выгодны и кластеры дырочных центров кислорода с магниевыми вакансиями, когда ион O_{O}^{\bullet} находится в позиции O3. Кластеры ионов O_{O}^{\bullet} с магниевой вакансией имеют более низкие энергии при локализации v_{Mg} в позиции M1. Вместе с тем образование



фрагменты структуры форстерита с наиболее энергетически выгодным расположением дырочных центров кислорода рядом с вакансиями магния в позициях M1 (*a*), M2 (*b*) и кремния (*c*). Темными точками обозначено положение дырочных центров кислорода O_{O}^{\bullet} , светлыми — положение ионов кислорода O_{O}^{\times} . Вершины полиэдров соответствуют положению ионов кислорода в кристалле без дефектов с указанием типа позиций, стрелками показано смещение ионов при образовании кластеров.

кластеров ионов O_{O}^{\bullet} с вакансиями магния и особенно кремния требует значительно больших энергетических затрат, чем создание одиночных центров O_{O}^{\bullet} , поскольку включает затраты на создание этих вакансий.

Иначе будет обстоять дело, если центры O_{O}^{\bullet} будут образовываться вблизи существующих тепловых собственных дефектов кристалла.

3.3. Анализ взаимодействия дырочных центров кислорода с собственными и примесными дефектами. Энергии связи дефектов в кластере или энергии ассоциации (ΔE) оценены как разница энергии кластера и энергий пространственно несвязанных изолированных дефектов (по данным табл. 2 и 3) и приведены в табл. 4 и 5. Чтобы оценить влияние энергии ассоциации на образование единичного

Таблица 5. Энергии ассоциации дырочных центров кислорода с магниевыми вакансиями (eV)

Реакция ассоциации	ΔE	ΔE_{tot} (ΔE_{av})
$v''_{\text{Mg1}} + \text{O}_{\text{O1}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})'$	-1.78	-3.28
$(v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O1}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}2\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})^{\times}$	-1.50	(-1.64)
$v''_{\text{Mg1}} + \text{O}_{\text{O2}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})'$	-1.75	-3.26
$(v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O2}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}2\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})^{\times}$	-1.51	(-1.63)
$v''_{\text{Mg1}} + \text{O}_{\text{O3}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})'$	-1.62	-2.99
$(v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O3}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}2\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})^{\times}$	-1.37	(-1.50)
$v''_{\text{Mg1}} + \text{O}_{\text{O2}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})'$	-1.75	-3.05
$(v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O3}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})^{\times}$	-1.30	(-1.52)
$v''_{\text{Mg1}} + \text{O}_{\text{O1}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})'$	-1.78	-3.22*
$(v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O2}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})^{\times}$	-1.44	(-1.61)
$v''_{\text{Mg1}} + \text{O}_{\text{O1}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})'$	-1.78	-3.02
$(v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O3}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})^{\times}$	-1.24	(-1.51)
$v''_{\text{Mg1}} + \text{O}_{\text{O2}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})'$	-1.75	-3.22*
$(v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O1}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg1}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})^{\times}$	-1.47	(-1.61)
$v''_{\text{Mg2}} + \text{O}_{\text{O3}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})'$	-1.62	-3.05
$(v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O3}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg2}}2\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})^{\times}$	-1.43	(-1.53)
$v''_{\text{Mg2}} + \text{O}_{\text{O2}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})'$	-1.62	-3.00
$(v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O3}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})^{\times}$	-1.38	(-1.50)
$v''_{\text{Mg2}} + \text{O}_{\text{O1}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})'$	-1.39	-2.77
$(v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O2}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet})^{\times}$	-1.38	(-1.38)
$v''_{\text{Mg2}} + \text{O}_{\text{O1}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})'$	-1.39	-2.78
$(v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet})' + \text{O}_{\text{O3}}^{\bullet} \rightarrow (v_{\text{Mg2}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})^{\times}$	-1.39	(-1.39)

центра $\text{O}_{\text{O}}^{\bullet}$, мы представили процесс образования кластеров в виде цепочки последовательных присоединений ионов $\text{O}_{\text{O}}^{\bullet}$ (табл. 4, 5). Здесь даны также общие изменения энергии кристалла при образовании нейтральных кластеров с собственными дефектами кристалла (ΔE_{tot}) и средние значения (ΔE_{av}), приходящиеся на один дырочный центр кислорода в сложных кластерах с участием ионов кислорода, локализованных в разных структурно неэквивалентных позициях.

Из табл. 4 и 5 видно, что энергии ассоциации между одним или несколькими изолированными центрами $\text{O}_{\text{O}}^{\bullet}$ и вакансией кремния или магния отрицательны. Это свидетельствует о выигрыше в энергии при ассоциации изолированных центров $\text{O}_{\text{O}}^{\bullet}$ с отрицательно заряженными дефектами. Наиболее энергетически выгодный и поэтому наиболее устойчивый вариант структуры дефекта соответствует минимуму энергии кристалла, включающего дефект. Сопоставление данных об энергии ассоциации позволяет определить порядок, в котором собственные дефекты будут образовывать кластеры с дырочными центрами кислорода. Наибольший выигрыш за счет энергии ассоциации может быть получен при образовании дырочных центров кислорода, локализованных рядом с вакансиями кремния. Из рассмотрен-

ных сложных кластеров дырочных центров кислорода с кремниевой вакансией наиболее выгодно присоединение иона $\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet}$ к центру $(v_{\text{Si}}\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})'''$ ($\Delta E = -7.79$ eV).

Энергия нейтрального кластера $(v_{\text{Si}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet}2\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})^{\times}$, состоящего из четырех ионов $\text{O}_{\text{O}}^{\bullet}$, локализованных в вершинах тетраэдра с вакансией кремния (E_{tot}), на 21.63 eV ниже суммарной энергии точечных дефектов. Этот факт свидетельствует в пользу предпочтительного образования таких кластеров. В среднем на один дырочный центр кислорода выигрыш за счет энергии ассоциации (ΔE_{av}) в таких кластерах составляет -5.41 eV. Как видно из табл. 4, величины E_{tot} и ΔE_{av} не зависят от последовательности стадий формирования кластера. Кластер $(v_{\text{Si}}\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet}\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet}2\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet})^{\times}$ представлен на рис. 1, с. Дырочные центры кислорода $\text{O}_{\text{O1}}^{\bullet}$, $\text{O}_{\text{O2}}^{\bullet}$ и $\text{O}_{\text{O3}}^{\bullet}$ при образовании кластера смещаются относительно равновесного положения ионов кислорода в позициях O1, O2 и O3 на 0.06, 0.33 и 0.65 Å соответственно. Координационный полиэдр искажается, его объем увеличивается. Вместе с тем присутствие дырочных центров кислорода уменьшает расширение полиэдра по сравнению со случаем образования одиночной кремниевой вакансии, когда максимальные смещения ближайших к v_{Si}''' кислородных атомов $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ могут достигать 0.78 Å.

Образование кластеров кислородных дырочных центров с вакансией магния дает меньший энергетический выигрыш по сравнению с кластерами, содержащими вакансию кремния (табл. 5). Энергия ассоциации с магниевой вакансией, приходящаяся на один дырочный центр кислорода в кластерах, не превосходит -1.80 eV, в то время как для кластеров с вакансией кремния, как уже говорилось, она составляла в среднем -5.41 eV (табл. 4). Для нейтральных кластеров, включающих два центра O_{\bullet}^{\bullet} , располагающихся рядом с магниевой вакансией, ΔE_{av} не зависит от последовательности процессов, приводящих к образованию кластера (два альтернативных варианта отмечены в табл. 5 звездочками), но зависит от структурной локализации дефектов. Наибольший энергетический выигрыш может быть получен при образовании нейтрального кластера, когда дырочные центры кислорода занимают позиции O1 рядом с вакансией магния в позиции M1 ($v_{Mg1}2O_{\bullet}^{\bullet}O_1$)^x, он составляет -3.28 eV (табл. 5, рис. 1, a), что заметно меньше, чем при ассоциации дырочных центров кислорода с вакансией кремния. Дырочные центры $O_{\bullet}^{\bullet}O_1$ смещены относительно равновесного положения ионов кислорода в структуре форстерита на 0.23 Å. Происходит также смещение кислородных ионов $O_{\bullet}^{\bullet}O_2$ и $O_{\bullet}^{\bullet}O_3$ на 0.30 и 0.43 Å соответственно, объем координационного полиэдра увеличивается по сравнению с кристаллом без дефектов. Обращает на себя внимание тот факт, что для M1 магниевого октаэдра нет совпадения между наиболее энергетически выгодным видом кластера при его образовании, это был ($v_{Mg1}2O_{\bullet}^{\bullet}O_3$)^x (см. табл. 3), и наиболее выгодным вариантом размещения центров $O_{\bullet}^{\bullet}O$ вблизи существующей вакансии магния в позиции M1: ($v_{Mg1}2O_{\bullet}^{\bullet}O_1$)^x.

Размещение дырочных центров кислорода рядом с вакансией магния в позиции M2 (рис. 1, b) дает еще меньший выигрыш в энергии кристалла, -3.05 eV (табл. 5). При этом смещение ионов $O_{\bullet}^{\bullet}O_3$ из равновесных кислородных позиций составляет 0.24 и 0.29 Å.

Таким образом, расчеты показывают, что кластеры одного или нескольких центров $O_{\bullet}^{\bullet}O$ с кремниевыми вакансиями являются наиболее вероятными дефектами в форстерите. Центры $O_{\bullet}^{\bullet}O$ могут образовываться вблизи кремниевых вакансий, если таковые имеются, вплоть до образования нейтральных дефектов ($v_{Si}O_{\bullet}^{\bullet}O_1O_22O_{\bullet}^{\bullet}O_3$)^x. В случае заряженных центров окраски нелокальная компенсация избыточного отрицательного заряда кластеров, включающих дырочные центры кислорода, может осуществляться, например, ионами хрома Cr_{Mg}^{\bullet} или изолированными центрами $O_{\bullet}^{\bullet}O$.

3.4. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными. Сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными относительно поведения центров окраски или дырочных центров кислорода, возникающих под действием ионизирующего облучения в кристаллах форстерита, свидетельствует об их хорошем соответ-

ствии. Так, расчеты показали, что позиция O3 является энергетически выгодной для образования дырочных центров кислорода, кроме того, в наиболее вероятном кластере, образуемом ими с кремниевой вакансией, количество кислородных позиций O3 в два раза больше, чем O1 и O2. Это объясняет наблюдаемую экспериментально наибольшую интенсивность связанных с центрами $O_{\bullet}^{\bullet}O_3$ полос поглощения и люминесценции [3].

Из результатов моделирования следует, что наибольшее уменьшение энергии дырочных центров кислорода наблюдается, если они образуются вблизи вакансий кремния. В работе [11] была предложена модель ЦО как дырочных центров кислорода, локализованных вблизи кремниевых вакансий. Проведенное моделирование дает энергетическое обоснование этой модели. Кроме того, оно объясняет наблюдающееся экспериментально резкое увеличение концентрации ЦО, если парциальное давление кислорода в атмосфере роста кристалла превышает $P_{O_2}^0$, соответствующее точной катион-анионной стехиометрии [11]. Это связано с тем, что при $P_{O_2} > P_{O_2}^0$ в кристалле форстерита возникают условия, благоприятные для образования кремниевых вакансий.

Результаты моделирования позволяют объяснить экспериментально наблюдаемое влияние легирования хромом кристаллов Mg_2SiO_4 на концентрацию дырочных центров кислорода, возникающих в кристаллах форстерита под действием ионизирующего излучения [11]. При низких P_{O_2} концентрация ЦО, обусловленных дырочными центрами кислорода, невелика как в случае чистых, так и в случае легированных кристаллов. Увеличение P_{O_2} до 0.85 kPa приводит к росту концентрации ЦО в обоих случаях, но в хромсодержащих кристаллах рост более значительный. Это может быть связано с тем, что образование кремниевых вакансий в составе хромсодержащих кластеров энергетически более выгодно, что создает предпосылки для увеличения их концентрации. Кроме того, хром уменьшает и энергию дырочных центров кислорода при образовании кластеров типа ($v_{Si}Cr_{Mg}O_{\bullet}^{\bullet}O$) (табл. 3, 4). Эти факторы действуют в области микроконцентраций хрома, сопоставимых с концентрацией кремниевых вакансий, способствуя увеличению концентрации ЦО. При более высоких концентрациях хрома, когда все кремниевые вакансии исчерпаны, взаимодействие хрома с центрами окраски, напротив, затрудняет их образование. Как видно из табл. 4, при расположении рядом центров Cr_{Mg}^{\bullet} и $O_{\bullet}^{\bullet}O$ требуются дополнительные энергетические затраты. Поэтому экспериментально наблюдавшееся ранее [11] увеличение концентрации ЦО в области микроконцентраций хрома сменяется их уменьшением при более высоких содержаниях хрома. Изменение характера влияния хрома на концентрацию ЦО наблюдается в кристаллах, выращенных из расплава с содержанием хрома 0.046 wt.% при содержании в кристаллах $8 \cdot 10^{-3}$ wt.% или в атомных долях $3 \cdot 10^{-5}$.

В целом ряде систем экспериментально наблюдалось увеличение коэффициентов распределения приме-

сей между кристаллом и расплавом в области микроконцентраций примесей. В работах [28,29] проведено теоретическое описание этих данных в рамках модели взаимодействия примеси с тепловыми дефектами кристалла, названное „эффектом улавливания микропримеси“. В случае заряженных примесей такое взаимодействие обусловлено их участием в процессе зарядовой компенсации и образовании ассоциатов.

В работе [30] было показано, что характер концентрационных зависимостей коэффициента распределения хрома в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$, $Mg_2SiO_4:Cr:Sc$, $Mg_2SiO_4:Cr:Li$ меняется при переходе от области следовых содержаний примесей хрома, скандия или лития к их более высоким концентрациям. При этом аналогичные изменения претерпевают и концентрационные зависимости интенсивностей полос поглощения, люминесценции и ЭПР-спектров хромовых центров. Наблюдаемое явление также объяснено взаимодействием примесей с собственными дефектами кристалла; концентрация доминирующих собственных дефектов (магниевого дефекта Френкеля) в кристаллах форстерита, выращенных из расплава, оценена как $(7.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$ [30].

Концентрационная зависимость ЦО от содержания хрома меняется при более низких его содержаниях в расплаве, 0.046 wt.%, чем те, при которых происходит изменение концентрационных зависимостей коэффициента распределения и спектроскопических свойств (0.11–0.22 wt.%) [30]. При этом концентрация хрома в образцах составляет $3 \cdot 10^{-5}$ в первом случае и $(0.8–1.8) \cdot 10^{-4}$ — во втором. Вместе с тем точка, соответствующая излому концентрационной зависимости центров окраски от общего содержания хрома, не может быть использована для оценки концентрации кремниевых дефектов. Можно предположить, что значительную часть примеси хрома в кристаллах, выращенных в окислительных условиях, составляет трехвалентный хром, так как содержание четырехвалентного хрома в форстерите невелико. Однако известно, что основными формами существования трехвалентного хрома в кристаллах форстерита являются изолированные ионы и ассоциаты с магниевой вакансией [31], поэтому хром в составе ассоциатов с кремниевой вакансией может составлять лишь незначительную часть его общей концентрации.

4. Заключение

Моделирование дырочных центров кислорода в кристаллах форстерита методом межзатомных потенциалов показало, что наиболее энергетически выгодной позицией для центров O_{\bullet} является позиция O3. Существенный энергетический выигрыш получается при образовании дырочных центров кислорода вблизи катионных вакансий, особенно вакансий кремния. Поэтому кластеры центров O_{\bullet} с кремниевыми вакансиями являются наиболее вероятной структурой дырочных центров кислорода в форстерите.

Список литературы

- [1] A. Kirfel, T. Lippman, P. Blaha, K. Schwarz, D.F. Cox, K.M. Rosso, G.V. Gibbs. *Phys. Chem. Minerals* **32**, 301 (2005).
- [2] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. (1969). 654 с.
- [3] А.И. Бахтин, И.Г. Денисов, О.Н. Лопатин. *Опт. и спектр.* **79**, 773 (1995).
- [4] F. Freund. *Contrib. Mineral. Petrol.* **76**, 474 (1981).
- [5] A. Duba. *J. Geophys. Res.* **77**, 2483 (1972).
- [6] L. Cemič, G. Will, E. Hinze. *Phys. Chem. Minerals* **6**, 95 (1980).
- [7] А.Н. Таращан. *Люминесценция минералов*. Наук. думка, Киев (1978). 296 с.
- [8] В.Ф. Лебедев, С.Ю. Теняков, Е.А. Ванина, И.В. Гопиенко, С.В. Симаков, Е.В. Жариков. *Перспективные материалы* **3**, 36 (2005).
- [9] S.M. Kaczmarek, W. Chen, G. Boulon. *Cryst. Res. Technol.* **41**, 41 (2006).
- [10] V.F. Lebedev, S.Yu. Tenyakov, E.A. Vanina, I.V. Gopienko, S.V. Simakov, K.A. Subbotin, E.V. Zharikov. *Proc. SPIE* **6054**, 605406-1 (2006).
- [11] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, В.С. Урусов. *ФТТ* **52**, 1738 (2010).
- [12] J.D. Gale. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 629 (1997).
- [13] J.D. Gale, A.L. Rohl. *Mol. Simul.* **29**, 291 (2003).
- [14] B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [15] C.R.A. Catlow. *Proc. R. Soc. London A* **353**, 533 (1977).
- [16] M.J. Sanders, M.J. Leslie, C.R.A. Catlow. *J. Chem. Soc. Chem. Com.* **18**, 1271 (1984).
- [17] O. Jaoul, Y. Bertran-Alvarez, R.C. Liebermann, G.D. Price. *Phys. Earth Planet. Interiors.* **89**, 199 (1995).
- [18] J.A. Purton, N.L. Allan, J.D. Blundy. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**, 3927 (1997).
- [19] N.H. de Leeuw, S.C. Parker, C.R.A. Catlow, G.D. Price. *Phys. Chem. Minerals* **27**, 332 (2000).
- [20] S.C. Parker, D.J. Cooke, S. Kerisit, A.S. Marmier, S.L. Taylor, M.B. Taylor. *J. Phys.: Cond. Matter.* **16**, S2735-S2749 (2004).
- [21] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов. *Неорган. матер.* **41**, 720 (2005).
- [22] F. Bějina, M. Blanchard, K. Wright, G.D. Price. *Phys. Earth Planet. Inter.* **172**, 13 (2009).
- [23] В.С. Урусов, В.Б. Дудникова. *Геохимия* **49**, 1097 (2011).
- [24] C.M. Freeman, C.R.A. Catlow. *J. Solid State Chem.* **85**, 65 (1990).
- [25] N.F. Mott, M.J. Littleton. *Trans. Faraday Soc.* **34**, 485 (1938).
- [26] D.M. Smyth, R.L. Stocker. *Phys. Earth Planet. Interiors* **10**, 183 (1975).
- [27] R.L. Stocker. *Phys. Earth Planet. Interiors* **17**, 118 (1978).
- [28] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов. *Геохимия* **4**, 483 (1992).
- [29] V.S. Urusov, V.B. Dudnikova. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1233 (1998).
- [30] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, В.С. Урусов. *ФТТ* **53**, 2118 (2011).
- [31] А.А. Коновалов, В.Ф. Тарасов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *ФТТ* **51**, 1533 (2009).