

04,08,09

Взаимодействие примесных и собственных дефектов в форстерите и его роль в формировании спектрально-люминесцентных свойств

© В.Б. Дудникова¹, Е.В. Жариков², В.С. Урусов¹¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 13 апреля 2011 г.)

Изучены коэффициенты распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита, спектры поглощения и люминесценции, а также ЭПР-спектры центров хрома в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr$, $Mg_2SiO_4:Cr:Sc$, $Mg_2SiO_4:Cr:Li$. Установлено, что концентрационные зависимости этих свойств меняются при переходе от области следовых содержаний примесей хрома, скандия или лития в расплаве к их более высоким концентрациям. Наблюдаемое явление объясняется взаимодействием примесей с собственными дефектами кристалла.

Проведена оценка концентрации доминирующих собственных дефектов (магниевого дефекта Френкеля), которая в кристаллах форстерита, выращенных из расплава, составляет в атомных долях $(7.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$. Энергия образования магниевого дефекта Френкеля может быть оценена как 4.2 ± 0.2 eV.

1. Введение

Кристаллы форстерита, легированные хромом, находят применение в качестве лазерного материала. На ионах четырехвалентного хрома реализованы перестраиваемая по длине волны импульсная генерация (в диапазоне 1173–1338 nm) и непрерывная генерация (1236–1300 nm) [1]. Создан новый лазерный материал — кристаллы форстерита с активными центрами, представляющими собой ассоциаты ионов трехвалентного хрома и лития, на которых получена перестраиваемая лазерная генерация в новом спектральном диапазоне $\sim 1 \mu m$ [2].

Хром является элементом переменной валентности. Ионы двух- и трехвалентного хрома могут находиться в двух структурно неэквивалентных октаэдрических позициях $M1$ и $M2$, замещая ионы магния. Для ионов трехвалентного хрома помимо изолированной формы экспериментально наблюдались ассоциаты с магниевой вакансией. Вопрос о структуре этих ассоциатов является дискуссионным [3,4]. Ионы четырехвалентного хрома замещают кремний в тетраэдрических позициях. В зависимости от условий выращивания соотношение различных форм хрома меняется. Однако обычно содержание ионов хрома в форстерите невелико, для четырехвалентного хрома оно составляет сотые доли массового процента, для трехвалентного не превышает десятых долей процента.

В процессе оптимизации условий выращивания кристаллов $Mg_2SiO_4:Cr$ с целью улучшения их спектральных и люминесцентных характеристик [2,5–16] наблюдалось резкое изменение целого ряда свойств кристаллов в области микроконцентраций примеси. Настоящая работа посвящена рассмотрению этих результатов с позиций химии дефектов.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Методика эксперимента. Монокристаллы форстерита выращивали из расплава методом Чохральского из шихты стехиометрического состава. Легирующие примеси добавлялись в форме оксидов Cr_2O_3 , Li_2CO_3 и Sc_2O_3 . Вытягивание кристалла проводили на затравку из монокристалла форстерита, ориентированную вдоль оси a (установка $Pbnm$). Содержание кислорода в ростовой атмосфере контролировалось анализатором кислорода АКПМ-01. Более подробно условия роста описаны в работе [6].

Содержание примеси хрома в кристаллах определяли методами рентгеноспектрального микроанализа и нейтронно-активационного анализа. Определение лития в кристаллах форстерита проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, скандия — рентгеноспектральным микроанализом.

Для проведения спектроскопических и ЭПР-исследований использовались образцы, ориентированные по кристаллографическим направлениям с точностью не хуже $1-2^\circ$.

2.2. Влияние уровня легирования расплава хромом на спектрально-люминесцентные свойства форстерита, концентрацию разновалентных составляющих хрома и его вхождение в кристалл. Для проведения этих исследований была выращена серия кристаллов с исходным содержанием хрома в расплаве $C_L(Cr)$, меняющимся в диапазоне от $1.5 \cdot 10^{-2}$ до 1.4 mass %. В дальнейшем эту серию кристаллов будем называть „хромовой“. Содержание кислорода в ростовой атмосфере при выращивании хромовой серии было примерно постоянным

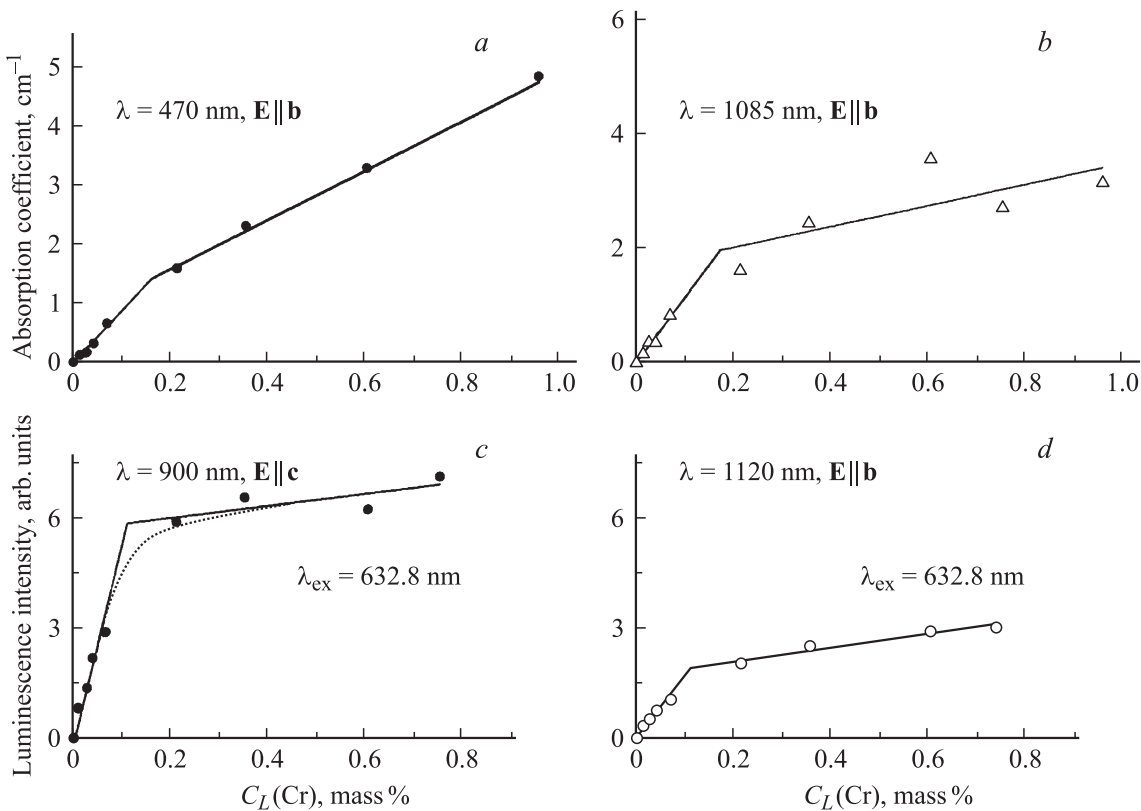


Рис. 1. Влияние содержания хрома в расплаве на поглощение (*a, b*) и люминесценцию (*c, d*) ионов трехвалентного (*a, c*) и четырехвалентного (*b, d*) хрома в кристаллах форстерита.

(табл. 1). На рис. 1 показано, как меняются спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ при изменении концентрации хрома в расплаве. Поглощение в полосе с максимумом 470 nm ($E \parallel \mathbf{b}$) обусловлено в основном ионами трехвалентного хрома, а поглощение в полосе с максимумом 1085 nm ($E \parallel \mathbf{b}$) определяется четырехвалентным хромом [7]. Люминесценция в полосе с максимумом 900 nm ($E \parallel \mathbf{c}$) связана с ионами трехвалентного хрома, ассоциированного с вакансией магния [2,8], а люминесценция в полосе с максимумом 1120 nm ($E \parallel \mathbf{b}$) определяется ионами четырехвалентного хрома [8]. Видно, что зависимости поглощения кристаллов и их люминесценции от содержания хрома в расплаве становятся более пологими при возрастании $C_L(\text{Cr})$ выше 0.1–0.2 mass%. Для того чтобы определить положение точки, отвечающей содержанию хрома, при котором меняется характер концентрационной зависимости, экспериментальные точки соединены не гладкой кривой (показана пунктиром на рис. 1, *c*), а ломаными линиями. Простая линейная аппроксимация неплохо описывает экспериментальные данные. Точка пересечения прямых $C_L^*(\text{Cr})$ фиксировала концентрацию, при которой происходит изменение характера зависимостей. Значения $C_L^*(\text{Cr})$ для этих и рассмотренных ниже зависимостей приведены в табл. 2 со ссылкой на соответствующий рисунок. Отвечающие этим точкам

содержания хрома в кристаллах форстерита оценены с учетом $K_{\text{Cr}} = 0.21$.

Изменение концентрации разновалентных составляющих хрома в зависимости от его общей концентрации в расплаве может быть оценено методом ЭПР [9]. На рис. 2 показано, как меняется с ростом общей концентрации хрома в расплаве интенсивность ЭПР-сигналов, связанных с изолированными ионами $\text{Cr}_{\text{M1}}^{\bullet}$ (*a*) и

Таблица 1. Характеристики кристаллов хромовой серии, выращенных при изменении уровня легирования расплава хромом

Номер образца	$C_L(\text{Cr})$, mass %	$C_S(\text{Cr})$, mass %	P_{O_2} , kPa	K_{Cr}
490	0	0	2.8	—
491	0.015	0.003	2.3	0.20
492	0.030	0.007	2.2	0.23
493	0.046	0.008	2.1	0.17
494	0.070	0.016	2.4	0.23
495	0.220	0.041	2.1	0.19
496	0.360	0.058	2.1	0.16
498	0.610	0.076	2.1	0.12
502	0.760	0.066	2.1	0.09
504	1.200	0.090	2.1	0.08
505	1.400	0.100	2.1	0.07

Таблица 2. Характеристические точки, в которых наблюдается изменение концентрационных зависимостей различных свойств кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ (хромовой серии), и сделанные на их основе оценки концентрации собственных дефектов и энергии их образования

Свойства	$C_L^*(\text{Cr}), \text{mass \%}$	$n_F/N \cdot 10^5$	$\Delta(n_F/N) \cdot 10^5$	E, eV	$\Delta E, \text{eV}$
Поглощение Cr_{M2}^\bullet , $\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ (рис. 1, <i>a</i>)	0.16	6.7	0.5	3.35	0.03
Поглощение Cr_{Si}^\times , $\lambda_{\text{max}} = 1085 \text{ nm}$ (рис. 1, <i>b</i>)	0.17	7	1	3.35	0.06
Люминесценция ассоциатов Cr_{M2}^\bullet с магниевой вакансией, $\lambda_{\text{max}} = 900 \text{ nm}$ (рис. 1, <i>c</i>)	0.14	5.7	0.7	3.41	0.05
Люминесценция Cr_{Si}^\times , $\lambda_{\text{max}} = 1120 \text{ nm}$ (рис. 1, <i>d</i>)	0.13	5	1	3.45	0.09
ЭПР Cr_{M1}^\bullet (рис. 2, <i>a</i>)	0.13	5	2	3.4	0.1
ЭПР Cr_{M2}^\bullet (рис. 2, <i>b</i>)	0.11	4	2	3.5	0.1
ЭПР ассоциатов Cr_{M2}^\bullet с магниевой вакансией (рис. 2, <i>c</i>)	0.15	6	2	3.4	0.1
ЭПР Cr_{Si}^\times (рис. 2, <i>d</i>)	0.16	6	5	3.4	0.5
K_{Cr} (рис. 3, <i>a</i>)	0.17	7	4	3.3	0.3
$C_S(\text{Cr})$ (рис. 3, <i>b</i>)	0.22	9	2	3.2	0.1
Среднее по серии					

$n_F/N = (6 \pm 2) \cdot 10^{-5}, E = 3.4 \pm 0.1 \text{ eV}$

Cr_{M2}^\bullet (*b*), ассоциатами ионов Cr_{M2}^\bullet с магниевой вакансией (*c*), а также ионов Cr_{Si}^\times (*d*). При описании дефектов будем придерживаться обозначений Крегера [17], где нижний индекс обозначает позицию в кристалле, верхний — заряд, избыточный положительный (\bullet), избыточный отрицательный ($'$) по отношению к заряду ненарушенной матрицы (\times), v — вакансия.

Трехвалентный хром присутствует в кристалле как в виде одиночных ионов, так и в виде ассоциатов с магниевой вакансией во всем диапазоне концентраций. Из сопоставления рис. 1 и 2 видны общие черты в характере концентрационных зависимостей количества различных центров хрома и определяемых ими спектрально-люминесцентных свойств, а именно их резкое изменение

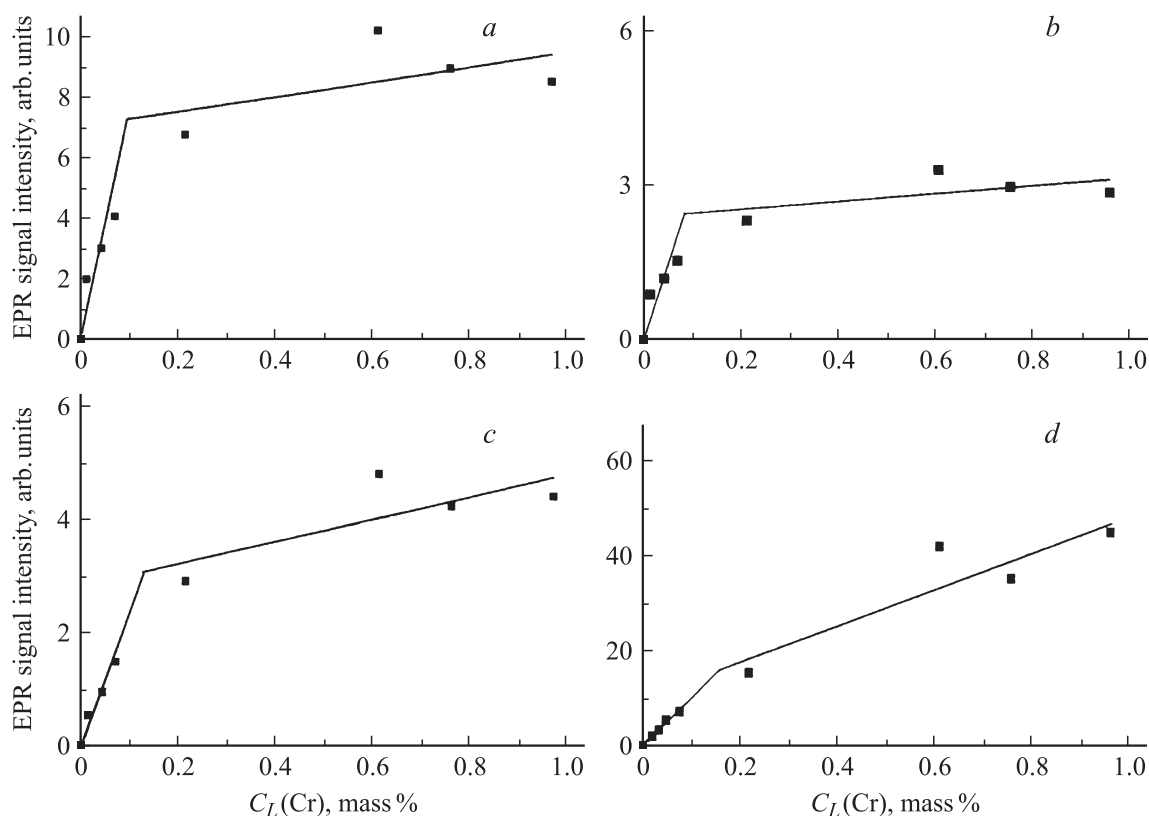


Рис. 2. Зависимости концентрации изолированных ионов Cr_{M1}^\bullet (*a*) и Cr_{M2}^\bullet (*b*), ассоциатов ионов трехвалентного хрома с магниевой вакансией (*c*), а также ионов Cr_{Si}^\times (*d*) от уровня легирования расплава по данным ЭПР.

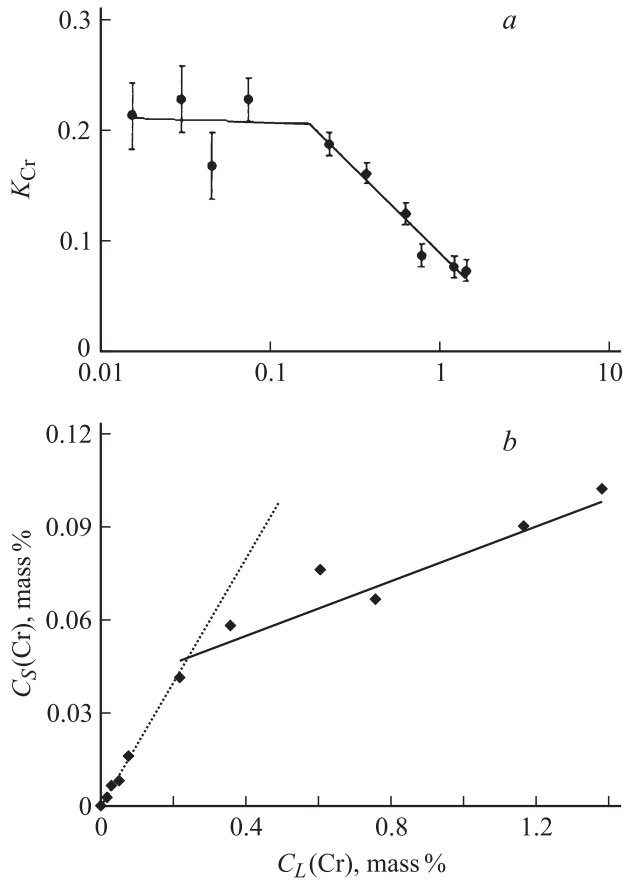


Рис. 3. Зависимости коэффициента распределения хрома между кристаллом и расплавом форстерита (a) и содержания хрома в кристалле (b) от концентрации хрома в расплаве.

при $C_L(Cr) \sim 0.1-0.2$ mass %. Центры Cr_{Mg}^\bullet и Cr_{Si}^\times , представляющие собой случаи гетеровалентного и изоэлектронного замещения, с изменением уровня легирования хромом ведут себя сходным образом.

Было исследовано влияние концентрации хрома на коэффициент его распределения между кристаллом и расплавом форстерита (рис. 3, a). Для лучшего представления поведения хрома в области малых концентраций содержание хрома в расплаве приведено в логарифмическом масштабе. Видно, что в области самых низких концентраций хрома наблюдается его наиболее эффективное вхождение в кристалл. При $C_L(Cr) > 0.17$ mass % начинается уменьшение K_{Cr} , оно сопровождается уменьшением темпов роста концентрации всех наблюдаемых центров и соответственно связанных с ними свойств (рис. 1, 2). На рис. 3, b показано, как меняется содержание хрома в кристалле $C_S(Cr)$ при изменении его концентрации в расплаве. Пунктирной линией дана зависимость между $C_S(Cr)$ и $C_L(Cr)$, которую следовало бы ожидать при постоянном коэффициенте распределения ($K_{Cr} = 0.21$). Видно, что изменения свойств и концентрации разновалентных составляющих хрома (рис. 1, 2) подобны зависимости концентрации примеси в кристалле от ее содержания в расплаве (рис. 3, b).

2.3. Взаимное влияние примесей. Исследовано влияние на растворимость хрома в форстерите добавления примесей, вносящих в матрицу относительно ионов магния избыточный положительный (на примере скандия) или избыточный отрицательный (на примере лития) заряд. Были выращены две серии кристаллов с изменяющимся содержанием скандия и лития — „скандиевая“ и „литиевая“.

В скандиевой серии исходное содержание хрома в расплаве составляло 0.25 mass %, содержание скандия менялось от 0.07 до 2.17 mass %. Кристаллизация проходила при парциальном давлении кислорода, благоприятном для ионов четырехвалентного хрома: ~ 2.3 kPa (табл. 3).

В литиевой серии исходное содержание хрома в расплаве составляло около 0.06 mass %, содержание лития менялось от 0.01 до 0.42 mass %. Поскольку предполагалось, что литий может увеличить концентрацию ионов трехвалентного хрома, кристаллы этой серии выращивали в условиях, благоприятных для трехвалентного хрома, при парциальном давлении кислорода 10 Pa (табл. 4).

На рис. 4 показано изменение коэффициента распределения хрома в случае совместного легирования скандием (a) или литием (b). Исходные значения K_{Cr} на графиках для кристаллов без дополнительных примесей различаются из-за зависимости K_{Cr} от P_{O_2} [6]. Кристаллы как $MgSiO_4:Cr:Sc$, так и $Mg_2SiO_4:Cr:Li$ демонстрируют резкие изменения K_{Cr} при добавлении малых количеств дополнительной примеси. При этом скандий уменьшает растворимость хрома, а литий повышает.

При концентрации скандия 0.14 mass % коэффициент распределения хрома уменьшается в 3 раза по сравнению с K_{Cr} в отсутствие скандия, а потом стабилизируется. При увеличении $C_L(Li)$ до 0.04 mass % K_{Cr} возрастает в 1.5 раза по сравнению с исходным значением. При дальнейшем возрастании $C_L(Li)$ свыше 0.04 mass % заметного изменения K_{Cr} не наблюдается. Значения концентрации дополнительных примесей скандия $C_L^*(Sc)$ и лития $C_L^*(Li)$, при которых наблюдается изменение характера концентрационной зависимости K_{Cr} , даны в табл. 5 и 6 соответственно. Обозначения в табл. 5 и 6 аналогичны использованным в табл. 2.

Таблица 3. Характеристики кристаллов скандиевой серии, выращенных при постоянном уровне легирования хромом и переменном содержании скандия в расплаве

Номер образца	P_{O_2} , kPa	Cr			Sc		
		C_L	C_S	K	C_L	C_S	K
		mass %			mass %		
567/1	2.33	0.25	0.03	0.12	0	0	—
567/2	2.34	0.25	0.02	0.08	0.07	< 0.01	—
567/3	2.35	0.25	0.01	0.04	0.22	0.01	0.05
567/4	2.26	0.25	0.01	0.04	0.65	0.03	0.05
567/5	2.34	0.25	0.01	0.04	2.17	0.09	0.04

Таблица 4. Характеристики кристаллов литиевой серии

Номер образца	$C_L(\text{Cr}), \text{mass \%}$	$C_S(\text{Cr}), \text{mass \%}$	$C_L(\text{Li}), \text{mass \%}$	$C_S(\text{Li}), \text{mass \%}$	$P_{\text{O}_2}, \text{Pa}$	K_{Cr}	K_{Li}
Среднее*	0.073–0.15	0.016–0.028	0.00	0.0	10	0.19	–
520	0.070	0.016	0.010		10	0.23	
522	0.074	0.017	0.020		10	0.23	
509	0.064	0.016	0.026		10	0.25	
521	0.074	0.021	0.049		10	0.28	
510	0.061	0.017	0.100	0.0019	10	0.28	0.019
512	0.058	0.016	0.190	0.0028	10	0.28	0.015
514	0.055	0.017	0.270	0.0030	10	0.31	0.011
515	0.052	0.015	0.320		10	0.29	
517	0.049	0.014	0.370		10	0.29	
519	0.045	0.012	0.420		10	0.27	
469	0.15		0.200	0.0036	10		0.018
466	0.00		0.200	0.0013	10		0.007

* Среднее значение по результатам исследования шести образцов.

Спектроскопия ЭПР позволяет экспериментально исследовать процессы, происходящие при совместном легировании кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ другими примесями.

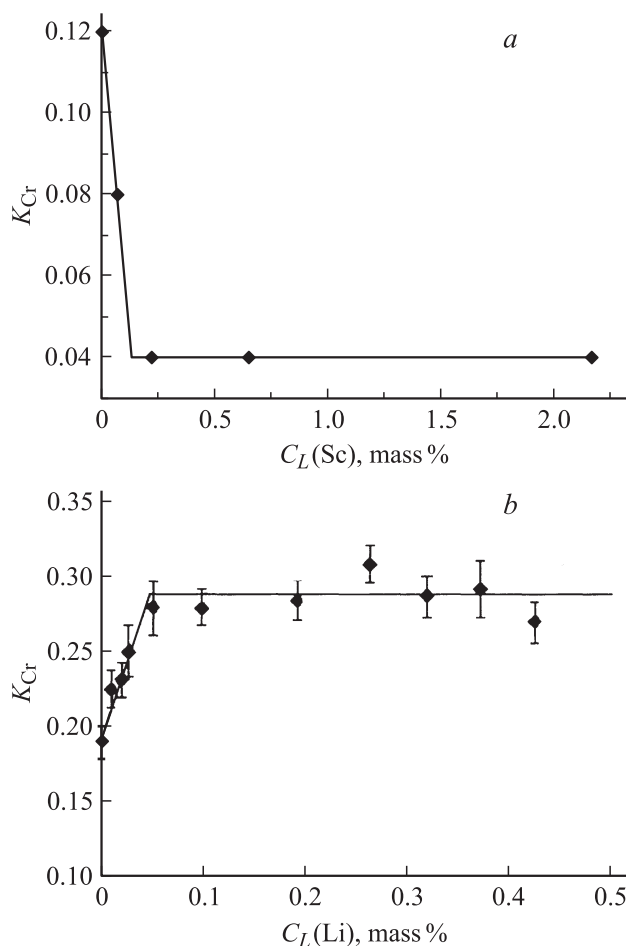


Рис. 4. Зависимости коэффициента распределения хрома от концентрации дополнительно вводимых в расплав примесей скандия (а) и лития (б).

ми. В случае дополнительного легирования скандием наблюдается резкое изменение концентрации разных хромовых центров в области низких $C_L(\text{Sc})$. По данным ЭПР [14] установлено уменьшение концентрации изолированных центров Cr_{M1}^{\bullet} и Cr_{M2}^{\bullet} , ассоциатов $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ с магниевой вакансией и центров $\text{Cr}_{\text{Si}}^{\times}$, сопровождающееся одновременным образованием смешанных ассоциатов хрома и скандия с магниевой вакансией типа $(\text{Cr}_{M1}^{\bullet} - v_{\text{Mg}}^{\prime\prime} - \text{Sc}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\times}$. Для концентрации большинства из этих центров зависимости от $C_L(\text{Sc})$ представлены на рис. 5, а, а оценки $C_L^*(\text{Sc})$ даны в табл. 5.

По данным оптической спектроскопии [15] в области низких $C_L(\text{Sc})$ резко меняется и поглощение в полосах с максимумами 1085 nm ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$) и 470 nm ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$), связанных с ионами $\text{Cr}_{\text{Si}}^{\times}$ и ионами Cr_{M2}^{\bullet} соответственно (рис. 5, б). Следует отметить, что резкое уменьшение в области низких концентраций скандия претерпевает содержание ионов как трехвалентного, так и четырехвалентного хрома.

Сравнительный анализ спектров ЭПР кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ [2,5,10–12] позволил выявить и проанализировать поведение в этих кристаллах различных центров хрома. На рис. 6 показано, как меняется общая концентрация хрома и концентрации различных центров по мере возрастания $C_L(\text{Li})$. Для центров хрома $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\times}$ и $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\bullet}$, замещающих магний в позициях M1 и M2 и имеющих сходный характер зависимости от $C_L(\text{Li})$, показано суммарное содержание хрома в обеих позициях. Чтобы не перегружать рисунок, на рис. 6 также не показана аппроксимация экспериментальных данных с помощью линейных зависимостей с разным углом наклона, как это было сделано на предыдущих рисунках. Результаты такой обработки для каждого вида центров в отдельности содержатся в табл. 6. Заметим, что данные, касающиеся кристалла, не содержащего лития, получены на одном образце из литиевой серии; усреднения по шести кристаллам, как при определении K_{Cr} , здесь не проводилось.

Таблица 5. Характеристические точки, в которых происходит изменение характера концентрационных зависимостей различных свойств кристаллов $Mg_2SiO_4:Cr:Sc$ (скандиевой серии), и сделанные на их основе оценки концентрации собственных дефектов и энергии их образования

Свойства	$C_L^*(Sc), \text{mass}\%$	$n_F/N \cdot 10^5$	$\Delta(n_F/N) \cdot 10^5$	E, eV	$\Delta E, \text{eV}$
K_{Cr} (рис. 4, a)	0.14	3	—	3.63	—
ЭПР Cr_{M1}^\bullet (рис. 5, a)	0.07	1.6	0.4	3.89	0.08
ЭПР Cr_{M2}^\bullet (рис. 5, a)	0.07	1.7	0.3	3.86	0.07
ЭПР $(Cr_{M1}^\bullet - v_{Mg}'' - Sc_{Mg}^\bullet)^\times$ (рис. 5, a)	(0.22)	5	4	3.5	0.2
ЭПР Cr_{Si}^\times (рис. 5, a)	0.07	1.6	0.1	3.89	0.04
Поглощение $Cr_{Si}^\times, \lambda_{\text{max}} = 1085 \text{ nm}$ (рис. 5, b)	0.09	2.1	0.3	3.78	0.05
Поглощение $Cr_{M2}^\bullet, \lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$ (рис. 5, b)	0.09	2.1	0.5	3.79	0.09
Среднее по серии		$n_F/N = (2.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}, E = 3.76 \pm 0.07 \text{ eV}$			
Среднее для изолированных центров		$n_F/N = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}, E = 3.84 \pm 0.06 \text{ eV}$			

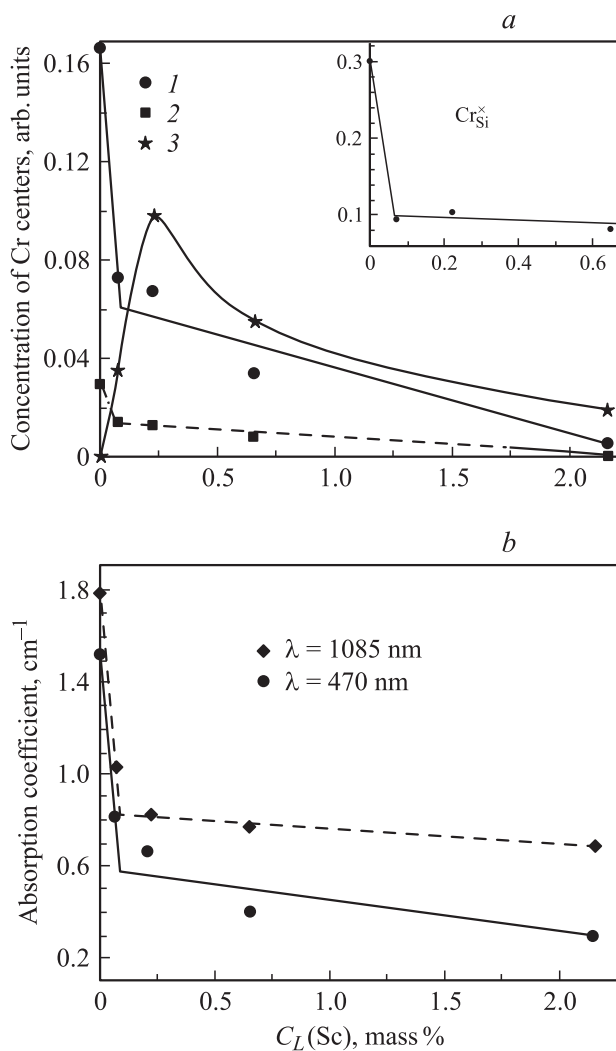


Рис. 5. Концентрации различных парамагнитных центров, образованных ионами хрома Cr_{M1}^\bullet (1), Cr_{M2}^\bullet (2), $(Cr_{M1}^\bullet - v_{Mg}'' - Sc_{Mg}^\bullet)^\times$ (3) и Cr_{Si}^\times (на вставке), в кристаллах $Mg_2SiO_4:Cr:Sc$ (a), а также поглощение в полосах 1085 и 470 nm (b) в зависимости от концентрации скандия в расплаве.

Важно отметить, что изменение характера концентрационной зависимости претерпевают лишь центры трехвалентного хрома — как одиночные, так и в составе ассоциатов. Концентрации центров Cr_{Mg}^\bullet и Cr_{Si}^\times , возникающих при изовалентном изоморфизме ионов двухвалентного хрома с ионами двухвалентного магния и ионов четырехвалентного хрома с ионами четырехвалентного кремния, по мере возрастания $C_L(Li)$ плавно уменьшаются.

На рис. 6, как и в ранее рассмотренных случаях, можно выделить две различные области содержания $C_L(Li)$. В области низких концентраций лития в расплаве ($C_L(Li) < (3-6) \cdot 10^{-2} \text{ mass}\%$) концентрация ассоциатов Cr_{Mg}^\bullet с магниевой вакансией резко уменьшается вплоть до исчезновения. В то же время круто возрастает концентрация одиночных ионов Cr_{Mg}^\bullet , ассоциатов $(Cr_{Mg}^\bullet - Li_{Mg}')^\times$, а также общее содержание примеси в кристалле. При $C_L(Li) > (3-6) \cdot 10^{-2} \text{ mass}\%$ наблюдается замедление темпов роста концентрации ионов трехвалентного хрома. Хотя концентрация ассоциатов $(Cr_{Mg}^\bullet - Li_{Mg}')^\times$ все еще показывает заметный рост, общее содержание хрома в кристалле практически не меняется из-за снижения концентрации центров двухвалентного и четырехвалентного хрома.

Оптически неактивная примесь лития оказывает существенное влияние на спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $Mg_2SiO_4:Cr$. Широкополосная люминесценция ионов трехвалентного хрома в кристаллах форстерита имеет максимум при $\lambda = 850-900 \text{ nm}$ в зависимости от поляризации [8]. При дополнительном легировании литием эта полоса быстро ослабевает и при достижении $C_L(Li) = (3-5) \cdot 10^{-2} \text{ mass}\%$ исчезает вовсе (рис. 7, a), что позволяет отождествить ее с хром-вакансионными ассоциатами [2]. Сменяя исчезающую люминесценцию с максимумом в области 850–900 nm, появляются обусловленные центром $(Cr_{M2}^\bullet - Li_{Mg}')^\times$ [2,13] полосы с максимумами при 750 nm ($E \parallel a$) и 950 nm ($E \parallel c$), интенсивность которых растет с ростом $C_L(Li)$. Зависимость интенсивности этих полос от $C_L(Li)$ представлена на рис. 7, b.

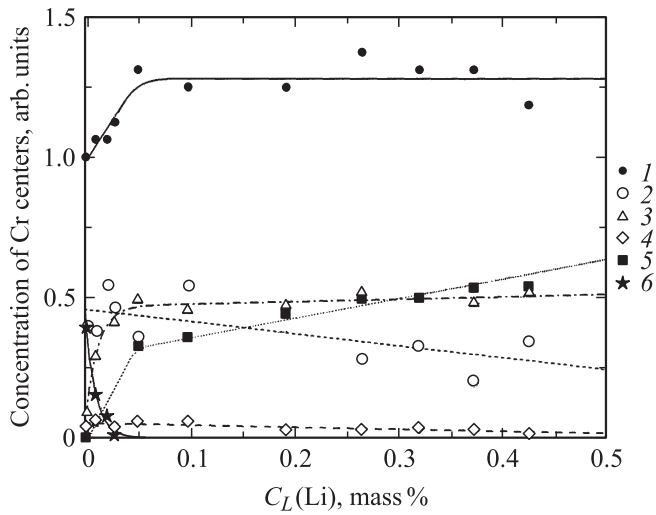


Рис. 6. Концентрации различных центров хрома по данным ЭПР в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ в зависимости от концентрации лития в расплаве. 1 — общая концентрация хрома в кристалле, 2 — ионы двухвалентного хрома, 3 — одиночные ионы трехвалентного хрома, 4 — ионы четырехвалентного хрома, 5 — ассоциаты трехвалентного хрома с литием, 6 — ассоциаты трехвалентного хрома с магниевой вакансией.

В спектрах люминесценции кристаллов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ узкую R -линию с максимумом $\lambda = 692.7$ nm, которую удается наблюдать только при низких температурах,

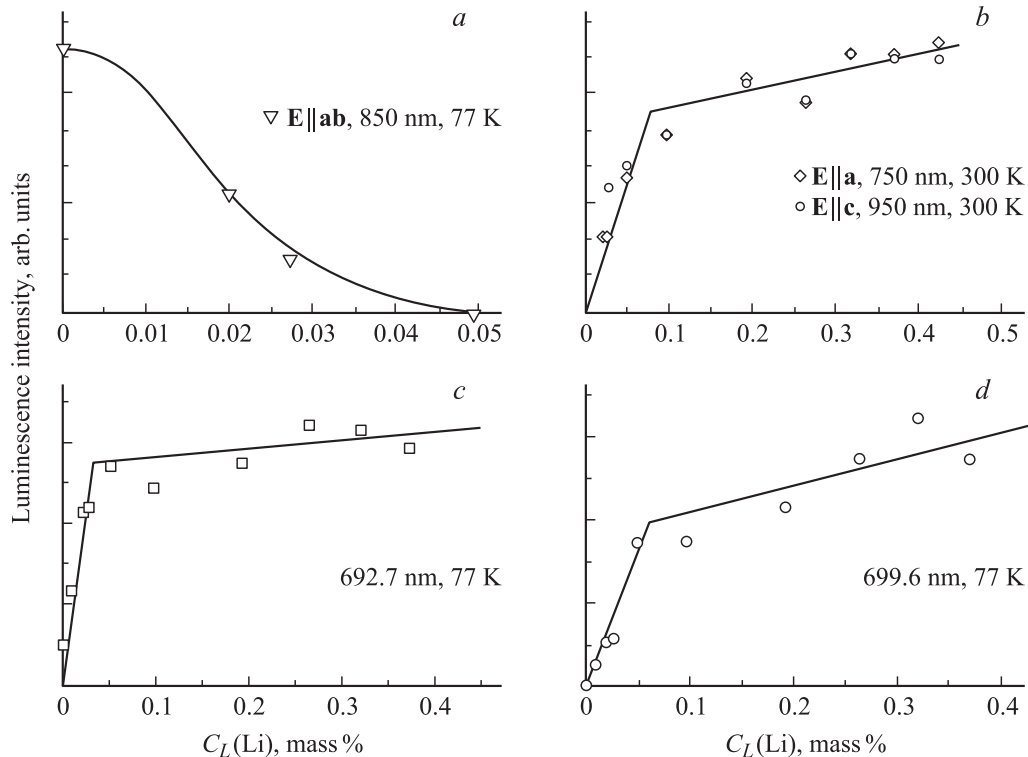


Рис. 7. Изменение интенсивности широкополосной люминесценции ионов трехвалентного хрома с $\lambda_{\text{max}} = 850$ nm (a), а также 750 и 950 nm (b) и R -линий с $\lambda_{\text{max}} = 692.7$ (c) и 699.6 nm (d) в кристаллах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}:\text{Li}$ в зависимости от содержания лития в расплаве.

отождествляют с центрами Cr_{M1}^{\bullet} . Дополнительное легирование литием приводит к увеличению интенсивности R -линии и появлению в спектрах новой, более интенсивной R' -линии с $\lambda_{\text{max}} = 699.6$ nm, которая связана с центрами $(\text{Cr}_{M1}^{\bullet} - \text{Li}'_{Mg})^{\times}$ [11,13]. На рис. 7, c и d показано изменение интенсивности люминесценции R - и R' -линий в зависимости от $C_L(\text{Li})$.

В табл. 6 даны оценки концентраций лития, при которых происходит изменение характера зависимости интенсивности различных видов люминесценции от содержания $C_L(\text{Li})$.

Следует отметить, что, хотя в скандиевой серии исходное содержание хрома в расплаве было существенно выше, чем в литиевой (0.25 и 0.06 mass % соответственно), изменение характера концентрационных зависимостей, характеризующих центры хрома, в обоих случаях наблюдается в области микроконцентраций дополнительно вводимой примеси, составляющих в атомных долях величины порядка 10^{-5} .

3. Обсуждение результатов

В целом ряде систем экспериментально наблюдалось увеличение коэффициентов распределения примесей между кристаллом и расплавом в области микроконцентраций примесей. В работах [18–22] проведено теоретическое описание этих данных в рамках модели взаимодействия примеси с тепловыми дефектами кри-

Таблица 6. Характеристические точки, в которых происходит изменение характера концентрационных зависимостей различных свойств кристаллов $Mg_2SiO_4:Cr:Li$ (литиевой серии), и сделанные на их основе оценки концентрации собственных дефектов и энергии их образования

Свойства	$C_L^*(Li), \text{mass \%}$	$n_F/N \cdot 10^5$	$\Delta(n_F/N) \cdot 10^5$	E, eV	$\Delta E, \text{eV}$
K_{Cr} (рис. 4, b)	0.04	1.0	0.3	4.0	0.1
ЭПР Cr_{M1}^\bullet (рис. 6)	0.03	0.8	0.4	4.2	0.3
ЭПР Cr_{M2}^\bullet (рис. 6)	0.03	0.8	0.4	4.2	0.3
ЭПР $(Cr_{M1}^\bullet - Li'_{Mg})^\times$ (рис. 6)	(0.06)	1.4	0.3	3.93	0.09
ЭПР $(Cr_{M2}^\bullet - Li'_{Mg})^\times$ (рис. 6)	(0.06)	1.4	0.4	3.9	0.1
ЭПР $(Cr_{M1}^\bullet - v''_{Mg})'$ (рис. 6)	0.04	1.0	0.2	4.1	0.1
ЭПР $(Cr_{M2}^\bullet - v''_{Mg})'$ (рис. 6)	0.04	1.0	0.2	4.1	0.1
Широкая люминесценция ассоциатов Cr_{M2}^\bullet с магниевой вакансией, $\lambda_{\text{max}} = 850 \text{ nm}$ (рис. 7, a)	0.04	1.0	0.2	4.1	0.1
Широкополосная люминесценция $(Cr_{M2}^\bullet - Li'_{Mg})^\times$, $\lambda_{\text{max}} = 750, 950 \text{ nm}$ (рис. 7, b)	(0.06)	1.5	0.4	3.9	0.1
Люминесценция R-линии ($\lambda_{\text{max}} = 692.7 \text{ nm}$), Cr_{M1}^\bullet (рис. 7, c)	0.03	0.7	0.2	4.2	0.1
Люминесценция R'-линии ($\lambda_{\text{max}} = 699.6 \text{ nm}$), $(Cr_{M1}^\bullet - Li'_{Mg})^\times$ (рис. 7, d)	(0.05)	1.3	0.4	4.0	0.1
Среднее по серии		$n_F/N = (1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}, E = 4.0 \pm 0.1 \text{ eV}$			
Среднее для изолированных центров		$n_F/N = (7.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}, E = 4.2 \pm 0.2 \text{ eV}$			

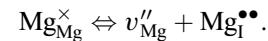
сталла. В случае заряженных примесей такое взаимодействие обусловлено их участием в процессе зарядовой компенсации и образовании ассоциатов. Однако увеличение K в области микроконцентраций наблюдалось и для целого ряда изовалентных замещений. Растворение примеси, отличающейся по размеру от замещаемого иона, сопряжено со значительной деформацией. Если деформация может быть частично уменьшена за счет того, что примесь встраивается в уже искаженные собственными дефектами области, это облегчает процесс ее растворения. Результатом такого взаимодействия может быть образование ассоциатов примеси с собственными дефектами кристалла. В образовании ассоциатов могут участвовать как заряженные (гетеровалентные), так и нейтральные (изовалентные) примеси. Уменьшение энергии системы при образовании ассоциатов может быть вызвано кулоновским взаимодействием, поляризационными эффектами, образованием химической связи, упругим взаимодействием, колебательными эффектами.

В случае $Mg_2SiO_4:Cr$ хром присутствует в кристалле в разных валентных состояниях; кроме того, часть ионов трехвалентного хрома ассоциирована, поэтому не удается получить аналитическое выражение для оценки концентрации собственных дефектов.

Анализ экспериментальных результатов, представленных тремя независимыми сериями (хромовой, скандиевой и литиевой), проводили отдельно, а потом сопоставили полученные оценки концентрации собственных дефектов для выбора наиболее достоверного результата.

Наблюдаемые процессы были рассмотрены с позиции химии дефектов с учетом основных положений, изложенных в работах [17–22]. Растворимость примесного

атома в заряженной форме резко изменяется в точке, где его концентрация становится больше концентрации преобладающих собственных дефектов. Преобладающими собственными дефектами в форстерите являются магниевые дефекты Френкеля: пара, состоящая из вакансии v''_{Mg} и интерстиции $Mg_I^{\bullet\bullet}$ магния,

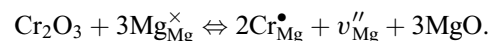


В отсутствие заряженных примесей $[Mg_I^{\bullet\bullet}] = [v''_{Mg}] = [n_F/N]$, где в квадратных скобках представлены концентрации соответствующих дефектов, n_F/N — отношение числа магниевых дефектов Френкеля к общему числу ионов в моле форстерита.

В области низких концентраций хрома избыточный заряд, вносимый ионами Cr_{Mg}^\bullet , компенсируется за счет перераспределения концентрации собственных дефектов в соответствии с уравнением электронейтральности

$$[Cr_{Mg}^\bullet] + 2[Mg_I^{\bullet\bullet}] = 2[v''_{Mg}].$$

Дело будет обстоять таким образом до тех пор, пока концентрация хрома $[Cr_{Mg}^\bullet]$ не станет вдвое больше концентрации отрицательных дефектов, в данном случае $[v''_{Mg}]$. Когда все тепловые дефекты использованы для зарядовой компенсации хрома: $(1/2)[Cr_{Mg}^\bullet] = [n_F/N]$, происходит изменение механизма его растворения. За этой характеристической точкой условие электронейтральности должно быть аппроксимировано выражением $[Cr_{Mg}^\bullet] = 2[v''_{Mg}]$, а дальнейшее увеличение содержания хрома сопровождается образованием дополнительных структурных вакансий магния в соответствии с уравнением



Из экспериментальных данных по концентрационной зависимости K_{Cr} следует, что изменение механизма растворения хрома наблюдается при $C_L^*(Cr) = 0.17 \text{ mass } \%$, что соответствует содержанию хрома, выраженному в атомных долях, $n_{Cr}/N = 1.4 \cdot 10^{-4}$.

К сожалению, нет информации о доле разновалентных составляющих в общем содержании хрома в кристаллах этой серии и о вкладе ионов, растворенных по изовалентному механизму, в концентрационную зависимость K_{Cr} . Это вносит некоторую неопределенность в оценки концентрации собственных дефектов для элементов переменной валентности. Если предположить, что основная часть хрома находится в трехвалентной форме, то для компенсации электронейтральности $1.4 \cdot 10^{-4}$ ионов хрома требуется в 2 раза меньшее количество магниевых вакансий. Тогда концентрация собственных дефектов при кристаллизации форстерита из расплава из данных по концентрационной зависимости K_{Cr} может быть оценена как $n_F/N = 7 \cdot 10^{-5}$.

Ошибки в определении положения характеристических точек оценивались с учетом стандартной ошибки обеих регрессий, которыми были аппроксимированы экспериментальные данные. Соответствующие им ошибки в определении концентрации собственных дефектов $\Delta(n_F/N)$ и энергии их образования ΔE для хромовой серии представлены в табл. 2.

Константа равновесия реакции образования магниевых дефектов Френкеля K_F может быть выражена следующим образом:

$$K_F = [v''_{Mg}][Mg_i^{••}]/[Mg_{Mg}^{\times}] = \exp(-E/kT),$$

где $[Mg_{Mg}^{\times}]$ — общая концентрация ионов магния в форстерите, E — энергия образования дефектов Френкеля, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Связь между концентрацией дефектов и энергией их образования в кристаллах форстерита может быть представлена в виде

$$n_F/N = (2/7)^{1/2} \exp(-E/2kT).$$

Концентрации дефектов при температуре кристаллизации форстерита 2163 К, равной $n_F/N = 7 \cdot 10^{-5}$, соответствует энергия их образования $E = 3.3 \text{ eV}$.

Изменение характера концентрационных зависимостей рассмотренных спектроскопических характеристик кристалла $Mg_2SiO_4:Cr$ происходит примерно при тех же значениях $C_L^*(Cr)$, что и K_{Cr} , и, по-видимому, обусловлено теми же причинами, т.е. взаимодействием хрома с собственными дефектами кристалла и изменением механизма его растворения. Как видно из рис. 1 и 2, характеристическую точку на концентрационных зависимостях имеют как заряженная форма хрома, представленная ионами Cr_{Mg}^{\bullet} , так и незаряженная — ионы Cr_{Si}^{\times} .

Пока K_{Cr} имеет постоянное и максимальное значение (за счет взаимодействия с собственными дефектами кристалла), интенсивности полос поглощения и люминесценции нарастают быстрыми темпами с ростом

$C_L(Cr)$ за счет возрастания количества центров хрома в кристалле. Уменьшение K_{Cr} приводит к ослаблению темпов их роста. Наблюдаемая корреляция значительно расширяет возможности оценки концентрации собственных дефектов, так как позволяет проводить ее по концентрационным зависимостям не только коэффициента распределения, но и спектроскопических свойств. Это дает новую оценку концентрации собственных дефектов по всей хромовой серии $n_F/N = (6 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ и энергии их образования $E = 3.4 \pm 0.1 \text{ eV}$ (табл. 2). В хромовой серии, как и в других сериях, стандартная ошибка среднего арифметического существенно ниже средней ошибки отдельных определений, поэтому последняя используется для характеристики результата.

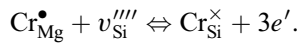
Вероятно, что для элементов переменной валентности более точно концентрацию собственных дефектов можно определить, используя дополнительное легирование кристаллов гетеровалентными примесями, не меняющими своего валентного состояния.

Переходя к вопросу влияния дополнительного легирования кристаллов $Mg_2SiO_4:Cr$, следует отметить, что если атомы примесей находятся в заряженной форме, то их концентрации входят в условие электронейтральности, поэтому они могут оказывать влияние на растворимость друг друга. Влияние примесей осуществляется в том диапазоне концентраций, где они вносят доминирующий вклад в условие электронейтральности [17]. Примесные дефекты противоположного знака должны увеличивать растворимость друг друга. Дефекты с зарядами одинакового знака уменьшают растворимость друг друга. Помимо связи через условие электронейтральности взаимодействие примесей осуществляется за счет образования ассоциатов между атомами разного типа или атомами примесей и собственными дефектами кристалла.

Скандий имеет тот же механизм зарядовой компенсации, что и хром. По мере увеличения концентрации скандия уменьшается концентрация свободных тепловых вакансий магния, с которыми могут взаимодействовать ионы хрома, и, наконец, при концентрации, соответствующей характеристической точке, они исчерпываются. Это приводит к уменьшению общей растворимости хрома и концентрации его разновалентных составляющих при легировании скандием. Ассоциаты ионов Cr_{Mg}^{\bullet} с магниевой вакансией сменяются ассоциатами $(Cr_{Mg}^{\bullet} - v''_{Mg} - Sc_{Mg}^{\bullet})^{\times}$.

Наличие характеристических точек для ионов Cr_{Si}^{\times} может быть следствием взаимодействия с собственными дефектами кристалла форстерита, хотя нет экспериментальных данных, подтверждающих существование их ассоциатов. Уменьшение концентрации ионов Cr_{Si}^{\times} при легировании скандием можно объяснить, если следовать модели образования ионов четырехвалентного хрома в процессе самоокисления ионов Cr_{Mg}^{\bullet} [16]. Согласно этой модели, часть ионов трехвалентного хрома, находящегося в октаэдрических позициях, переходит в тетраэдриче-

ские позиции, повышая свой заряд до четырех,



Примесь $\text{Sc}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ наряду с уменьшением концентрации центров $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ увеличивает концентрацию электронов, что в результате снижает вероятность образования четырехвалентного хрома в соответствии с реакцией самоокисления (см. уравнение, представленное выше).

Ионы скандия и хрома имеют одинаковый механизм компенсации избыточного заряда (осуществляется вакансиями магния). Поэтому при оценке концентрации собственных дефектов должны быть учтены концентрации как скандия, так и хрома. При условии равенства их концентраций в характеристической точке получим $n_F/N = (2.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$, $E = 3.76 \pm 0.07$ eV.

Литий увеличивает концентрацию центров трехвалентного хрома. Отсутствие резких изменений концентрационных зависимостей изовалентных примесей ионов $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\times}$ и $\text{Cr}_{\text{Si}}^{\times}$ в области микроконцентраций лития может быть связано с тем, что литий не ассоциирует с этими примесями и с собственными дефектами кристалла.

Возрастание содержания хрома в кристалле (и коэффициента его распределения) с ростом степени легирования литием связано с изменением механизма зарядовой компенсации. В кристаллах, не содержащих литий, компенсация избыточного заряда, вносимого трехвалентным хромом, происходит за счет магниевых вакансий. В отсутствие лития концентрация одиночных центров $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ невелика (рис. 6), большая часть ионов трехвалентного хрома находится в виде ассоциатов с вакансиями магния. При появлении лития концентрация хром-вакансионных ассоциатов уменьшается, и при $C_L(\text{Li}) > 0.03$ mass % они исчезают. Компенсация заряда $\text{Cr}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ теперь осуществляется ионами лития — как в изолированной, так и в ассоциированной с хромом форме (рис. 6). При этом максимальный эффект увеличения растворимости хрома наблюдается, когда вклад лития становится доминирующим в условиях электронейтральности, т. е. когда концентрация лития превосходит концентрацию преобладающих собственных дефектов. Из табл. 6 видно, что изменение механизма растворения хрома в литиевой серии происходит в среднем при $C_L^*(\text{Li}) = 0.04$ mass %. Оценка концентрации собственных дефектов по всей литиевой серии дает значение $n_F/N = (1.1-0.3) \cdot 10^{-5}$, энергии их образования $E = 4.0 \pm 0.1$ eV.

Механизм сопряженного изоморфизма хрома и лития реализуется полностью не сразу, а лишь когда концентрация лития начинает превышать концентрации собственных дефектов. Аналогично влияние конкурирующей примеси скандия достигает наибольшего эффекта, когда ее концентрация больше концентрации собственных дефектов.

Обращает на себя внимание некоторое различие чувствительности свойств к изменению механизма растворения хрома. Как в литиевой, так и в скандиевой

серии (табл. 5 и 6, рис. 5, а и б) ассоциаты хрома с дополнительно вводимой примесью характеризуются несколько более высокими C_L^* (в табл. 5 и 6 эти значения даны в скобках). Это может быть обусловлено влиянием соотношения входящих в ассоциат примесей. Оценки для скандиевой серии, сделанные по концентрационным зависимостям изолированных центров, составляют $n_F/N = (1.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$, $E = 3.84 \pm 0.06$ eV, для литиевой $n_F/N = (7.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$, $E = 4.2 \pm 0.2$ eV.

Независимо от того, концентрация какой примеси варьируется в расплаве (хрома, скандия или лития), содержание и спектрально-люминесцентные свойства активных ионов хрома резко меняются в области микроконцентраций. Оценки концентрации собственных дефектов, сделанные по результатам независимых серий, различаются менее чем на порядок величины, а энергии их образования — на 0.8 eV (ср. табл. 2, 5 и 6). Оценки, сделанные по результатам этих серий, можно было бы усреднить. Однако, учитывая, что при анализе хромовой и скандиевой серий были использованы некоторые допущения, мы полагаем, что эти результаты менее достоверны. Литий имеет иной механизм зарядовой компенсации, чем хром, и в отличие от двух предыдущих серий в литиевой серии хром как элемент переменной валентности не вносит погрешностей в оценку концентрации собственных дефектов. Поэтому мы полагаем, что наиболее достоверные оценки n_F/N и E могут быть получены именно по результатам литиевой серии. Если при этом использовать лишь свойства одиночных центров хрома как наиболее чувствительных к изменению механизма растворения, то получим $n_F/N = (7.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$, $E = 4.2 \pm 0.2$ eV. Эти оценки мы и предлагаем как окончательные.

Форстерит не является чисто ионным соединением. Интерпретация транспортных свойств этого кристалла достаточно сложна и неоднозначна. При исследовании электропроводности кристаллов форстерита [23] области собственной проводимости, дающей информацию об энергии образования собственных дефектов, не было обнаружено вплоть до температур 1800 К.

Ранее энергия образования собственных дефектов в форстерите была нами оценена как 3.4–3.7 eV [18]. Эти оценки сделаны по концентрационным зависимостям коэффициента распределения самария в форстерите, представленным в работе [24]. Полученные в настоящей работе значения E неплохо согласуются с ними с учетом различия состава расплава и условий синтеза. Вместе с тем данные о концентрации собственных дефектов различаются более чем на порядок величины: $(1-5) \cdot 10^{-7}$ и $7.5 \cdot 10^{-6}$ по данным [24] и настоящей работы соответственно. Это отличие связано с тем, что в первом случае оценки относятся к температурам, характерным для верхней мантии (1298–1348 К), а во втором — к температуре плавления форстерита: 2163 К.

Следует отметить, что в целом ряде работ проводились теоретические оценки энергии образования собственных дефектов в форстерите полуэмпирическим

методом атомистических потенциалов или квантово-механически (см., например, работы [25–29]). Согласно этим расчетам, энергия образования магниевого дефекта Френкеля в форстерите составляет 6.50–7.04 eV, что значительно превосходит сделанные нами экспериментальные оценки.

4. Заключение

Установлено, что растворимость хрома в форстерите в области микроконцентраций существенно облегчается, что может быть обусловлено его взаимодействием с собственными дефектами кристалла. Это является причиной изменения концентрационного поведения разновалентных форм и ассоциатов хрома и находит отражение в изменении спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов Mg_2SiO_4 :Cr.

Показано, что для оценки концентрации собственных дефектов и энергии их образования могут быть использованы как зависимости коэффициента распределения от содержания примеси в расплаве, так и аналогичные зависимости спектроскопических свойств. Дополнительно вводимые примеси могут быть зондом для определения концентрации собственных дефектов в системах, легированных элементами переменной валентности.

Сделаны оценки концентрации собственных дефектов в форстерите, кристаллизующемся из расплава, и энергии их образования, которые составляют $(7.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$ и 4.2 ± 0.2 eV соответственно.

Список литературы

- [1] S. Kueck. *Appl. Phys. B* **72**, 515 (2001).
- [2] В.Ф. Лебедев, И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, А.С. Подставкин, Е.В. Жариков, А.В. Шестаков. *ФТТ* **47**, 1447 (2005).
- [3] G.S. Shakurov, V.F. Tarasov. *Appl. Magn. Res.* **21**, 3–4, 597 (2001).
- [4] I.D. Ryabov. *Phys. Chem. Minerals* / DOI 10. 1007/s00269-010-0393-0 (2010).
- [5] А.А. Коновалов, В.Ф. Тарасов, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. *ФТТ* **51**, 1533 (2009).
- [6] В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, В.Г. Сенин, В.С. Урусов. *Геохимия* **5**, 519 (2005).
- [7] В.Ф. Лебедев, А.В. Гайстер, С.Ю. Теняков, А.Е. Левченко, Е.М. Дианов, Е.В. Жариков. *Квантовая электрон.* **33**, 3, 192 (2003).
- [8] В.Ф. Лебедев, А.В. Гайстер, С.Ю. Теняков, А.Е. Левченко, Е.М. Дианов, Е.В. Жариков. *Квантовая электрон.* **33**, 3, 197 (2003).
- [9] I.D. Ryabov, A.V. Gaister, E.V. Zharikov. In: *Modern development of magnetic resonance. Abstracts of the Int. Conf.* / Ed. K.M. Salikhnov. Kazan (2004). P. 157.
- [10] I.D. Ryabov, A.V. Gaister, O.N. Zaytseva, E.V. Zharikov. In: *Modern development of magnetic resonance. Abstracts of the Int. Conf.* / Ed. K.M. Salikhnov. Kazan (2007). P. 229.
- [11] Е.В. Жариков, В.Ф. Лебедев, В.Б. Дудникова, А.В. Гайстер, И.Д. Рябов. В сб.: *Мир минералов, кристаллов и наноструктур* / Под ред. Н.П. Юшкина, В.И. Ракина. Геопринт, Сыктывкар (2008). С. 157.
- [12] И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков. *ФТТ* **45**, 51 (2003).
- [13] В.Ф. Лебедев, С.Ю. Теняков, И.Д. Рябов, А.В. Гайстер, Е.В. Жариков. Тез. докл. XI Национ. конф. по росту кристаллов. М. (2004). С. 253.
- [14] И.Д. Рябов, О.Н. Зайцева, В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков. Тез. докл. XIII Национ. конф. по росту кристаллов. М. (2008). С. 249.
- [15] V.B. Dudnikova, E.V. Zharikov, O.N. Zaytseva, V.F. Lebedev, V.G. Senin. *Вестн. Отд-ния наук о Земле РАН. Электрон. науч.-информ. журн.* **1(25)** (2007).
- [16] В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, В.С. Урусов. *ФТТ* **52**, 1738 (2010).
- [17] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. (1969). 654 с.
- [18] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов. *Геохимия* **4**, 483 (1992).
- [19] В.С. Урусов, В.Б. Дудникова. *Геохимия* **4**, 499 (1993).
- [20] В.Б. Дудникова, В.С. Русаков, Г.С. Хованский, В.С. Урусов. *Высококачественные вещества* **6**, 39 (1993).
- [21] V.S. Urusov, V.B. Dudnikova. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1233 (1998).
- [22] В.С. Урусов, В.Л. Таусон, В.В. Акимов. *Геохимия твердого тела. ГЕОС*, М. (1997). 500 с.
- [23] F.J. Morin, J.R. Oliver, R.M. Housley. *Phys. Rev. B* **16**, 4434 (1977).
- [24] В.О. Mysen. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 871 (1978).
- [25] O. Jaoul, Y. Bertran-Alvarez, R.C. Liebermann, G.D. Price. *Phys. Earth Planet. Interiors.* **89**, 199 (1995).
- [26] A.M. Walker, S.M. Woodley, B. Slater, K. Wright. *Phys. Earth Planet. Inter.* **172**, 20 (2009).
- [27] J. Brodholt. *Am. Mineralog.* **82**, 1049 (1997).
- [28] F. Béjina, M. Blanchard, K. Wright, G.D. Price. *Phys. Earth Planet. Inter.* **172**, 13 (2009).
- [29] A.K. Verma, B. Karki. *Earth Planet. Sci. Lett.* **285**, 140 (2009).