зывается, кроме того, что действие части оператора возмущения, включающей скорость, на исходное решение не затрагивает угловой зависимости последнего. Поэтому при интегрировании по φ поправка первого порядка (3) обращается в нуль для возмущенного течения вида (7), а для течения (8) ненулевой вклад связан только с поправкой к V_φ, пропорциональной $\varepsilon^2\cos^2\varphi=(\varepsilon^2/2)(1+\cos 2\varphi)$. Таким образом, изгиб диска в Галактике приводит к поправке $\Delta\Gamma$ порядка $(\varepsilon^2/2)R_\odot\sim 0{,}03$, которая мала по сравнению с Г. В других галактиках, где величина отклонения диска порядка его полутолщины, этот эффект может быть сравним с Г. Однако в любом случае он приводит в основном к возмущению дифференциального вращения. Это значит, в частности, что изгиб диска не может изменить симметрии преобладающих полей [4]. Другие поправки, связанные с изгибом, пропорциональны λ и всегда малы.

Итак, рассмотренные эффекты слабо влияют на магнитные поля в M51, M81, а также в Галактике и с учетом известных на сегодня наблюдений не могут, по-видимому, кардинально изменить структуру поля в каких-либо других спиральных галактиках.

Авторы благодарны Ю. С. Крашенинниковой, Д. Д. Соколову и А. М. Шукурову за большую помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Sofue Y., Fujimoto M., Wielebinski R.//Ann. Rev. Astron. Astrophys. 1986. **24**. P. 459. [2] Interstellar magnetic fields. Observation and theory/Eds. R. Beck, R. Gräve. Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. [3] Краузе Ф., Рэдлер К.-Х. Магнитная гидродинамика средних полей и теория динамо. М., 1984. [4] Рузмайкин А. А., Соколов Д. Д., Шукуров А. М. Магнитные поля галактик. М., 1988. [5] Lacey C. G., Fall S. M. Rreprint Princeton Univ., 1989. [6] Сахибов Ф. Х., Смирнов М. А.//Астрон. журн. 1989. **66**. С. 921. [7] Krasheninnikova Y., Ruzmaikin A., Sokoloff D., Shukurov A.//Astron. Astrophys. 1989. **213**. P. 19. [8] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., 1989. [9] Klemens D. P., Sanders D. B., Sanders D. B., Scoville N. Z.//Astrophys. J. 1988. **327**. P. 139.

Поступила в редакцию
20.04.90

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1991. Т. 32, № 2

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 621.372.325

СТРУКТУРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ФТОРИДОВ ЛАЗЕРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Н. Б. Брандт, Л. И. Девяткова, Е. В. Ралко

(кафедра физики низких температур)

Показано, что механизмы структурообразования во фторидных матрицах BaY_2F_8 и $LiYF_4$ различны при введении активирующих ионов Yb^{3+} и Er^{3+}, принадлежащих правой подгруппе ряда лантаноидов. Существенным для оптического применения данных кристаллов является установление двух типов микродвойниковых структур, соответствующих двум типам полиморфного перехода, а также обнаружение активных центров в кристаллах с примесью Er^{3+}, определяющих формирование структуры, принципиально отличной от структуры матрицы, активированной Yb^{3+}.

В последнее десятилетие интенсифицировались исследования в области ультрафиолетового (УФ) и вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) диапазонов частот [1—7]. Проведенные исследования выполнены на

активированных ионами редкоземельных элементов (РЗИ) монокристаллах фторидов, оптические свойства которых были изучены ранее в инфракрасном диапазоне частот [8]. Общий обзор работ показал, что корректная интерпретация спектральных характеристик монокристаллов, перспективных в коротковолновом диапазоне применения, принципиально связана с необходимостью изучения их кристаллической структуры [9].

В настоящей работе исследовались монокристаллы твердых растворов фторидов BaY_2F_8 и $LiYF_4$, активированные элементами подгруппы ряда лантаноидов: иттербием и эрбием, имеющими совершенный изоморфизм с иттрием в обеих матрицах.

Для изучения структуры исследуемых материалов использовался метод растровой электронной микроскопии (РЭМ), позволяющий в результате взаимодействия с образцом тонко-сфокусированного электронного пучка (диаметр электронного зонда порядка 100 Å) выявить структурные неоднородности с разрешением 200 Å. Исследования проводились в отечественном микроскопе РЭМ-100У (диапазон увеличения от 20 до 200 000) при непосредственном наблюдении полированных поверхностей.

Непосредственное изучение структуры полупроводниковых и диэлектрических материалов в РЭМ технически затруднено в связи с накоплением в образце поверхностного заряда. Методически это преодолевается при условии использования высокопроводящих паст и антистатических покрытий, а также путем выбора условий сканирования. При этом важным условием исследования поверхностей диэлектриков является возможность изменения величины ускоряющего напряжения (от 0,7 до 30 кВ) и угла наклона линз (в пределах от 10 до 60°). Возможность наблюдения структуры в режиме *Y*-модуляции РЭМ (с использованием вторичных электронов) позволяет выявить тонкие особенности рельефа поверхности, что обусловливает особую информативность метода в сравнении с другими оптическими методами.

Образцы для исследования были выращены в Институте кристаллографии АН СССР методом Бриджмена—Стокбаргера [8] и соответствовали характеристике «оптически совершенные». Структурные исследования проводились на полированных образцах диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, вырезанных перпендикулярно плоскости роста из срединной части образца. При полировке поверхности образцов использовалась паста с диаметром зерна 0,01 мкм, последующая дополировка велась на шелке. При отработке методики проводилось сравнительное исследование поверхности образцов, протравленных в азотной кислоте и термическим способом. Было установлено, что выявляемые при исследовании в РЭМ картины кристаллизации наблюдаются как на протравленных, так и на естественных поверхностях, однако наиболее тонкий рельеф обнаруживается при соответствующем подборе режимов сканирования при травлении поверхности образцов электронным лучом.

Как известно, прозрачность исследуемых монокристаллов в УФ и ВУФ областях определяется наличием широкой запрещенной зоны, обеспечивающей попадание соответствующих состояний в окно прозрачности, и характеризуется положением коротковолновой границы (125 нм), обусловленной в совершенных монокристаллах областью собственного экситонного состояния. Однако при введении в кристалл активирующих примесей (РЗИ) происходят изменения в структуре монокристаллов, связанные с механизмами внедрения и замещения РЗИ, а также с распределением примесных неоднородностей в процессе тепло- и массопереноса. Для ВУФ-спектроскопии существен при этом харак-

тер структурных неоднородностей: геометрические размеры, природа примесных флуктуаций, наличие областей дислокационной подвижности, электрически активных образований, изменение симметрии и др.

В настоящей работе изучались структурные дефекты, характерные для исследуемых монокристаллов, и механизмы их образования. Результаты исследования концентрационных серий образцов (от 0,01 ат.% иттербия до полного замещения ионов иттрия) представлены на рис. 1—3.

Существенным для исследуемых монокристаллов является обнаружение регулярных полосчатых структур, наблюдаемых под небольшим (<10°) углом к плоскости (001). Данные структуры мы идентифицируем как образования по типу микродвойников, предполагая направление микродвойникования [001], что согласуется с данными работы [10]. Такие микродвойниковые структуры наблюдаются при введении в матрицы и ионов Yb^{3+} и Er^{3+}.

Рис. 1, *а* иллюстрирует структуру микродвойника, кристаллизующегося в монокристаллах BaY_2F_8, активированных Yb^{3+}. Как видно из рис. 1, *а*, границы микродвойников образованы макроступенями с общим пьедесталом шириной от нескольких сот ангстрем до 1 мкм; расстояние между макроступенями порядка 2 мкм. Сложная структура границы микродвойника может быть объяснена в рамках дислокационной модели [11], в соответствии с которой наблюдаемые регулярные структуры в случае монокристаллов $BaY_2F_8:Yb^{3+}$ могут быть представлены как Yb-дислокации, формирующиеся в плоскостях спайности {010}. Исследование образцов $BaY_2F_8:Yb^{3+}$ показывает, что с увеличением концентрации примеси от 1—10 ат.% вплоть до полного замещения ионов Yb^{3+} на Y^{3+} происходит частичное оттеснение кристаллической решеткой матрицы BaY_2F_8 ионов введенной примеси Yb с выделением примеси по дислокациям, которые как бы декорируются ею, что проявляет структуру дислокации. В результате оттеснения кристаллической решеткой примеси Yb возникающее поле упругих напряжений релаксирует путем образования в плоскостях скольжения Yb-дислокаций [12]. Обнаружение и расшифровка наблюдаемых структур дает возможность утверждать, что несмотря на совершенный механизм замещения $Yb^{3+} \leftrightarrow Y^{3+}$ происходит неполное растворение ионов Yb^{3+} в BaY_2F_8.

Наблюдается прямая зависимость интенсивности дислокационных макроступеней и появления эшелонов Yb-дислокаций от концентрации введенной примеси Yb. В процессе отжига кристаллов происходит размытие структуры Yb-дислокации [13] и перемещение ее к внешним границам образца вплоть до исчезновения.

На рис. 1, *б* показана структура приповерхностного слоя в неактивированном монокристалле BaY_2F_8, кристаллизующемся в непосредственной близости с образцом, содержащим примесь Yb в количестве 10 ат.%. Показанные на рис. 1, *б* мозаичные образования типа «роса» с размером ячейки в 1—2 мкм наблюдаются в приповерхностном слое порядка 10—20 мкм. Существование данного эффекта наряду с выделением Yb в плоскостях скольжения также свидетельствует об ограниченности вхождения иттербия в реальную структуру монокристалла. В целом поверхность кристаллизации в образцах $BaY_2F_8:Yb^{3+}$ представляет собой почти идеальную волнистую поверхность с холмиками роста от 100 до 500 Å.

Из рис. 2—4 хорошо видны принципиальные отличия в формировании структуры монокристаллов фторидов, активированных Er^{3+} в сравнении с образцами, активированными Yb^{3+}. На рис. 2, *а* представлена специфическая картина перераспределения вещества при кристал-

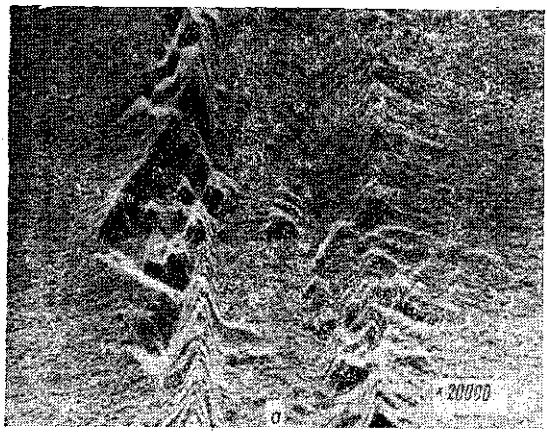

Рис. 1. Структура микродвойника, характерная для монокристаллов $BaY_2F_8 : Yb^{3+}$, увеличение ×20 000 (*а*); мозаичная структура приповерхностного слоя, увеличение ×10 000 (*б*)

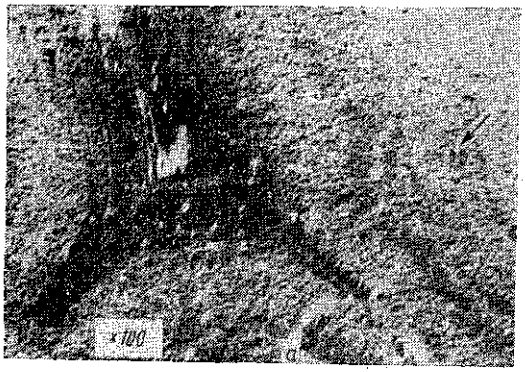

Рис. 2а

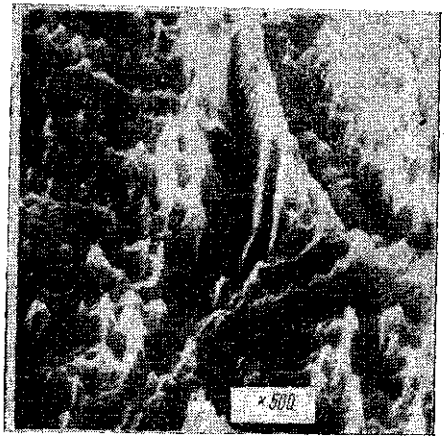

Рис. 3

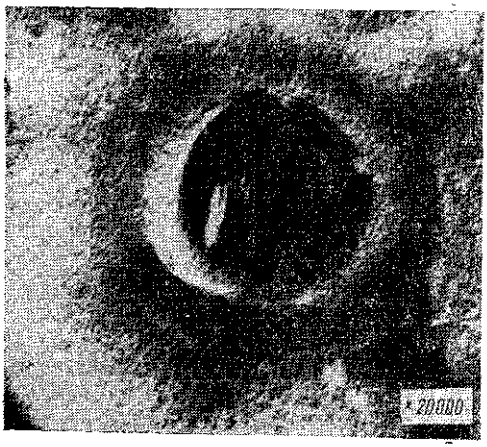

Рис. 2б

Рис. 2. Картина перераспределения вещества в $LiYF_4 : Er^{3+}$, увеличение ×100 (*а*), стрелкой отмечен центр кристаллизации, показанный с увеличением ×20 000 (*б*)

Рис. 3. Участок встречи фронтов кристаллизации, наблюдаемый в монокристаллах $LiYF_4 : Er^{3+}$, увеличение×500

лизации в присутствии Er, характерная как для матрицы BaY_2F_8, так и для $LiYF_4$. В отличие от монокристаллов $BaY_2F_8:Yb^{3+}$ в данных образцах наблюдаются центры кристаллизации, которые при увеличении $\times 20\,000$ представляют собой небольшие (~ 200 Å) образования (рис. 2, *б*), асимметричные относительно возникающей вокруг них дислокационной петли с диаметром порядка 2 мкм. Можно предположить, что природа таких центров имеет электрический характер, что основывается на теоретических представлениях [14], подтвержденных экспериментально рядом авторов.

Дефект, проявляющий такой центр на поверхности, может быть дислокацией, причиной активности которой является избыточный электростатический заряд, возникающий в ионных кристаллах типа NaCl и LiF [15]. Исследуемая [15] фторидная матрица $LiYF_4$ является твердым раствором замещения $LiF \cdot YF_4$, и, таким образом, электрическая природа наблюдаемых центров кристаллизации, по-видимому, определяется сильными ионными связями LiF. Линия дислокации при этом может заряжаться, если она действует как источник или как сток вакансий. При введении примеси дислокация может приобретать отрицательный заряд, чтобы частично скомпенсировать избыточный положительный заряд катионной примеси.

Как видно из рис. 2, *б*, образование электрических центров сопровождается возникновением значительных напряжений, релаксирующих по мере удаления от центра с образованием концентрических кристаллизационных волн. В результате встречи фронтов кристаллизации происходит образование «запертых» структур (рис. 3), не исчезающих при отжиге. Как видно из рис. 3, наблюдаемые микродвойниковые структуры формируются со значительными сдвиговыми деформациями, при этом высота и интенсивность дислокационных макроступеней пропорциональны концентрации примеси эрбия. Образование Er-дислокаций в плоскостях скольжения не наблюдалось. Не наблюдались также и мозаичные образования при кристаллизации чистых матриц в присутствии образцов, содержащих Er.

В монокристаллах $LiYF_4:Er^{3+}$ наряду с аналогичными структурами (рис. 3) в области встречи фронтов кристаллизации часто происходят релаксационные процессы с возникновением равновесных плоских структур в виде окружностей диаметром до 50 мкм. Поверхность монокристаллов $LiYF_4:Er^{3+}$ более шероховата, чем поверхность образцов $BaY_2F_8:Er^{3+}$, что может быть связано с повышенной скоростью кристаллизации. Интересно отметить, что для образцов BaY_2F_8, активированных одновременно ионами Yb^{3+} и Er^{3+}, характерны структурные проявления, связанные с введением как ионов Yb^{3+} (микродвойники и эшелоны дислокаций в плоскостях скольжения), так и ионов Er^{3+} (центры кристаллизации, концентрические волны, образование «запертых» микродвойниковых структур, формирующихся со значительными сдвиговыми напряжениями). Общий анализ структуры образцов $BaY_2F_8:Er^{3+}$ и $LiYF_4:Er^{3+}$ дает основание полагать, что процессы замещения в обеих матрицах происходят по классической схеме $Er^{3+} \leftrightarrow Y^{3+}$ с совершенным изоморфизмом, а процесс кристаллизации протекает аналогично кристаллизации чистых матриц с образованием винтовых дислокаций.

Рентгеноструктурные характеристики исследуемых матриц приводятся в работах [8, 16]. Для наших исследований особенно существенны результаты работы [16], в которой показано, что в соединениях типа $Ba(Y, Ln)_2F_8$ существует полиморфный переход, происходящий по типу переходов в трифторидах лантаноидов $(Y, Ln)F_3$ с близкими тем-

пературами полиморфного превращения и плавления. Обнаруживается также и существенное отличие превращений низкотемпературной моноклинной модификации β в высокотемпературную α-модификацию в случае трифторидов лантаноидов и $Ba(Y, Ln)_2F_8$. В первом случае изменяется координационное число Ln^{3+} и переход сопровождается большим тепловым эффектом; во втором случае переход осуществляется путем небольших относительных смещений Ln-полиэдров.

Известно несколько характерных особенностей структурного перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ фаз. Энтропия высокотемпературной формы α всегда больше энтропии низкотемпературных форм. Разница значений внутренней энергии всегда положительна, и увеличение энергии кристаллической решетки и энтропии α-фазы происходит параллельно. Высокотемпературная α-фаза всегда обладает более высокой симметрией. Важно подчеркнуть, что переход в более плотную низкотемпературную β-фазу провоцирует образование кристаллических двойников.

Наблюдаемые нами два типа микродвойниковых структур (см. рис. 1, *а* и рис. 2) хорошо согласуются с двумя типами $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода в данных структурах, исследованного в работе [16], подтверждая имеющиеся в настоящее время представления о том, что возникновение двойников провоцируется переходами в более плотную низкотемпературную β-фазу.

Показанные на рис. 1, *а* и 2 микродвойники мы относим к микродвойникам ростового происхождения. Тип I структуры, наблюдаемый в матрицах, активированных Yb^{3+}, формируется с возникновением трансляционных микродвойников отражения, образующихся в жесткой структуре матрицы в плоскостях плотнейшей упаковки ионов (плоскостях спайности). Как было показано, образование таких структур (рис. 1, *а*) свидетельствует о том, что наряду с замещением $Yb^{3+} \leftrightarrow Y^{3+}$ в монокристаллах $BaY_2F_8:Yb^{3+}$ происходит оттеснение иттербия кристаллической решеткой матрицы. Данный процесс связан с возникновением в результате полиморфного перехода менее плотной ромбической фазы, и, таким образом, выделение иттербия, сопровождающееся образованием микродвойников и Yb-дислокаций в плоскостях спайности, становится энергетически выгодным. Энергия, локализованная в таком двойнике, пропорциональна площади поверхности двойника (т. е. определяется его поверхностной энергией), и образование микродвойников происходит без существенной деформации сдвига. То есть можно предположить, что образование микродвойников I типа отражает изменения в структуре со смещением Ln-полиэдров и появлением двух позиций атомов Ba^{+2} в каналах ромбической фазы [8].

Определяющим для структуры II типа, характерной для матриц, активированных Er^{3+} (см. рис. 2), является образование центров локального нарушения плотности кристалла с дальнейшим перераспределением поля деформации, приводящим к возникновению кристаллизационных волн. Формирующиеся при этом участки встречи фронтов кристаллизации в отличие от рассмотренных выше структур приводят к большим сдвиговым деформациям, что иллюстрируют приведенные микрофотографии. Соотнося полученные данные с результатами работ [8, 16], мы полагаем, что обнаруживаемые структуры (см. рис. 2) могут быть приписаны полиморфному переходу с изменением координационного числа Ln^{3+} и Y^{3+}.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Девяткова Л. И., Лозовский П. М., Михайлин В. В. и др.//УФН. 1978. **126**. С. 696. [2] Waynant R. W.//Appl. Phys. 1982. **B28**. P. 205. [3] Власенко А. А., Девяткова Л. И., Иванова О. Н. и др.//ДАН СССР. 1985. **282**, № 3.

С. 565. [4] Девяткова Л. И., Иванова О. Н., Михайлин В. В. и др.//ДАН СССР. 1985. 283, № 6. С. 1339. [5] Абдулсабиров Р. Ю., Дубинский М. А. и др.// //Кристаллография. 1987. 32. С. 951. [6] Девяткова К. М., Иванова О. Н., Сейранян К. Б. и др.//ДАН СССР. 1990. 310, № 1. С. 72. [7] Девяткова К. М., Оганесян С. А., Иванова О. Н. и др.//ДАН СССР. 1990. 310, № 3. С. 577. [8] Каминский А. А., Соболев Б. П., Саркисов С. Э. и др.//Неорганические материалы. 1982. 18, № 2. С. 482. [9] Девяткова К. М., Иванова О. Н., Михайлин В. В. и др.//ДАН СССР. 1989. 306, № 2. С. 334. [10] Lox E.//Phys. Rev. 1966. 156, N 3. P. 169. [11] Леймлен Г. Г. Морфология и генезис кристаллов. М., 1973. [12] Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. Т. 2. М., 1980. [13] Вайнштейн Б. К., Чернов А. А., Шувалов Л. А. Современная кристаллография. Т. 3. М., 1980. [14] Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М., 1974. [15] Дистлер Г. И.//Проблемы современной кристаллографии. М., 1975. С. 197. [16] Изотова А. Н., Александров В. Б.//ДАН СССР. 1970. 192, № 5. С. 1037.

Поступила в редакцию
22.05.90

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1991. Т. 32, № 2

УДК 669.3.24.775.871 : 538.24

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Cu_xMn_{1-x}Cr_2S_4$

Л. И. Королева, А. И. Абрамович, С. Д. Баторова, М. Г. Михеев, Я. А. Кеслер

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Изучены магнитные и электрические свойства системы твердых растворов $Cu_xMn_{1-x}Cr_2S_4$ с x=0; 0,1; 0,2. Показано, что магнитный момент указанных соединений при температуре 4,2 К возрастает с увеличением x и соответствует валентному распределению $\overrightarrow{Cu}_x^{2+}\overrightarrow{Mn}_{1-x}^{2+}\overleftarrow{Cr}_2^{3+}S_4^{2-}$. Обнаружено, что введение меди в ферримагнитный полупроводник $MnCr_2S_4$ приводит к сильному увеличению температуры Кюри (~300 К) и сохранению полупроводниковой проводимости. Таким образом, нами найдены новые невырожденные полупроводники с температурами магнитного упорядочения выше комнатной, что является существенным в плане их практического применения. Предполагается, что такое увеличение T_c связано с существованием сильного s—d-обменного взаимодействия в составах с x=0,1 и 0,2. Оценена величина этого взаимодействия: AS≈0,4 эВ.

В данной работе была получена и исследована система твердых растворов $xCuCr_2S_4$—$(1-x)MnCr_2S_4$. Рентгенографические исследования показали, что однофазными являются составы с x=0; 0,1; 0,2.

Известно, что крайний состав этой системы $MnCr_2S_4$ при температурах T>5,5 К — ферримагнитный (ФИМ) полупроводник с температурой Кюри T_c=74—95 К и удельным электросопротивлением ρ= =4·10⁹ Ом·см при T=300 К [1—5]. Здесь ионы Mn^{2+} занимают тетраэдрические узлы A, а ионы Cr^{3+} — октаэдрические узлы B шпинельной структуры. Данные нейтронной дифракции [2, 3] показали, что при T< <5,5 К в отсутствие внешнего магнитного поля наблюдается угловая спиновая структура Яфета—Киттеля (структура 1). Известно, что треугольная спиновая структура Яфета—Киттеля возможна, например, в том случае, если взаимодействия B—B много сильнее A—B-взаимодействий. Оценка A—A-, B—B- и A—B-взаимодействий, проведенная на основе нейтронографических данных, измерений намагниченности в высоких магнитных полях при T>5,5 К, точки Кюри T_c и асимптотической точки Кюри Θ, показала, что данное условие выполняется, а именно эти