

УДК 538.22

©1994

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ ТРИГОНАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ НА СПЕКТР ФЕРРОМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА РТУТНОЙ ШПИНЕЛИ

*Н.И.Солн, Л.Д.Фальковская, А.А.Самозвалов*

Проведены экспериментальное и теоретическое исследования ферромагнитного резонанса в ртутной шпинели. На угловой зависимости ширины линии наблюдаются максимумы в направлениях [112], [111] и [110]. Обнаружено аномальное поведение температурных зависимостей резонансного поля и ширины линии вдоль трудных осей [112] и [110] в низкотемпературной области 4.2–30 К. Эти результаты могут быть объяснены присутствием в кристалле двух типов примесных центров — кубической и тригональной симметрии. Роль таких центров играют комплексы ионов хрома смешанной валентности, образованные переносом лишнего электрона или дырки вблизи вакансии или неизовалентной примеси замещения.

Исследования ферромагнитного резонанса (ФМР) позволили понять в основных чертах природу магнитной анизотропии и релаксации в хром-халькогенидных шпинелях (XXIII) [1–3]. Ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , образующие магнитную структуру в этих соединениях, в кубическом кристаллическом поле имеют замороженный орбитальный момент и дают малый вклад в анизотропию и ширину линии ФМР  $\Delta H$ . Значительная кристаллографическая анизотропия, наблюдаемая в них, объясняется присутствием орбитально вырожденных примесных центров, главным образом ионов  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ . При этом магнитная анизотропия и процессы релаксации при ФМР в  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  обладают рядом интересных особенностей [4,5]. Основные из этих особенностей следующие: а) большие значения  $\Delta H$  и параметра затухания спиновых волн (более 30 Ое), б) одновременное наличие максимумов угловой зависимости  $\Delta H$  вдоль двух кристаллографических направлений: [111] и [100], в) температурные зависимости  $\Delta H$  вдоль этих направлений имеют максимумы приблизительно при одинаковой температуре  $T = 13 \div 17$  К, г) немонотонное изменение кристаллографической анизотропии  $H_{\text{res}}$  с температурой и сохранение анизотропии вплоть до температуры Кюри  $T_c = 106$  К. Кроме того, сообщалось о наблюдениях анизотропии типа одноосной [6–8]. Природа этих особенностей неясна. Можно ожидать, что они связаны с несовершенством кристалла. Действительно, на более качественных кристаллах  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  с параметром затухания спиновых волн  $2\Delta H_k \simeq 1$  Ое наблюдались обычные для XXIII угловые и температурные зависимости анизотропии [9,10].

В настоящей работе сообщаются результаты исследований ФМР монокристалла  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$ , в котором температурные зависимости резонансного поля и ширины линии имеют перечисленные выше особенности. Однако максимумы на угловой зависимости ширины линии имеют место при трех кристаллографических направлениях намагниченности:  $[112]$ ,  $[111]$  и  $[110]$ . Полученные результаты обсуждаются с использованием эффективного гамилтониана примесного центра с учетом особенностей симметрии шпинельной структуры. Показано, что для объяснения основных особенностей магнитной анизотропии и затухания магнитных волн в исследованных образцах необходимо учитывать перенос заряда и случайные кристаллические поля. Расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментом.

## 1. Образцы и методика эксперимента

Исследования ФМР проведены на частоте 9.4 GHz в интервале температур 4.2–100 К. Хорошо полированные ориентированные в плоскости  $(110)$  относительно магнитного поля сферы помещались в пучность магнитного поля в центре прямоугольного проходного резонатора  $H_{102}$ . Ориентировка образцов проводилась рентгеновским методом. Было сконструировано приспособление, позволяющее перенести образец в резонатор при фиксированном с точностью до  $2-3^\circ$  направлении осей. Линии поглощения и значения напряженности магнитного поля (с точностью до 2 Oe) записывались на двухкоординатном самописце. Значения  $\Delta H$  определялись по методике  $[11]$ . Из центральной и вершинной частей монокристалла с формой тетраэдра, приготовленного по технологии  $[12]$ , изготавливались две сферы: № 1 с диаметром  $d = 1.36$  mm и № 2 с диаметром  $d = 0.46$  mm. Электропроводность образцов имела полупроводниковый характер с  $p$ -типом носителей в парамагнитной и  $n$ -типом носителей в ферромагнитной областях. Значения электропроводности  $\sigma$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  на частоте 9.4 GHz составляли  $\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  и  $\epsilon' = 15$  при  $T = 77$  К.

## 2. Результаты

Угловые зависимости  $\Delta H$  и  $H_{\text{res}}$  при 4.2 К представлены на рис. 1, 2, а температурные зависимости  $\Delta H$  и  $H_{\text{res}}$  — на рис. 3, 4. Для образца № 1 все кривые имеют характерный для XXIII вид: резкие пики на угловых зависимостях  $\Delta H$  и  $H_{\text{res}}$  вдоль  $[111]$  при температуре 4.2 К и монотонное уменьшение анизотропии  $\Delta H$  и  $H_{\text{res}}$  с ростом температуры. Для образца № 2 наблюдаются два дополнительных пика на угловой зависимости  $\Delta H$  — в направлениях  $[112]$  и  $[110]$ . Кроме того, у этого образца намного больше не зависящий от угла вклад в  $\Delta H$  («постамент»; рис. 1) и больше ширина пиков в угловой зависимости  $\Delta H$ . Видна также асимметрия угловых зависимостей  $\Delta H$  и  $H_{\text{res}}$  относительно оси  $[110]$ . Уменьшение кристаллографической анизотропии в образце № 2 по сравнению с образцом № 1 характеризуется главным образом снижением  $H_{\text{res}}$  вдоль оси  $[111]$ , в то время как разность резонансных полей в направлениях  $[001]$  и  $[110]$  заметно не изменилась. При этом для образца № 2 значения  $H_{\text{res}}$  значительно ниже, чем для образца № 1 во всем температурном интервале, особенно при низких

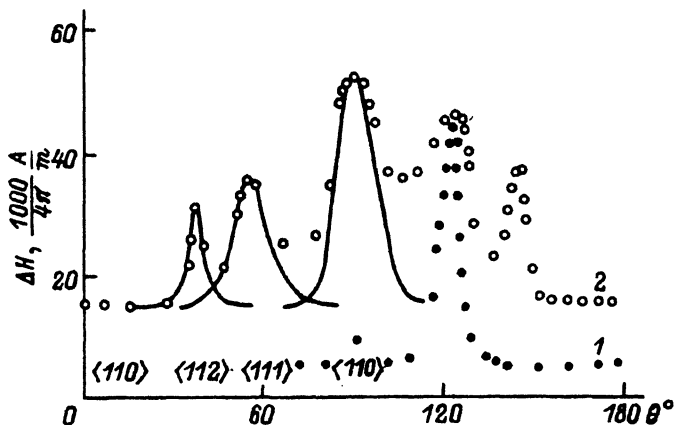


Рис. 1. Угловые зависимости ширины линии ФМР образцов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  № 1 и 2 при 4.2 К.

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет при  $\delta_c = 19$  К,  $n_c = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и  $\Delta_c = 1$  К для образца № 1 и  $\delta_c = 19$  К,  $\delta_t = 100$  К,  $n_c = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_t = 2.3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta_c = 5$  К,  $\Delta_t = 10$  К,  $\omega A^c = 50 \text{ K}^3$ ,  $\omega A^t = 1000 \text{ K}^3$  для образца № 2.

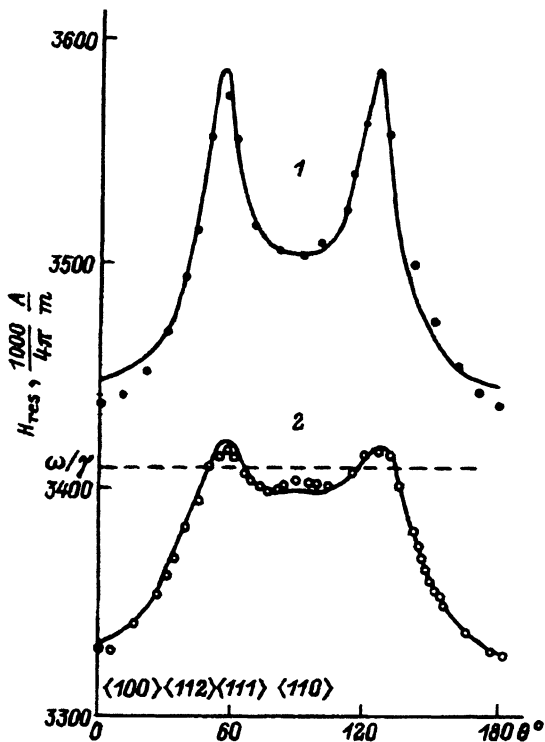


Рис. 2. Угловые зависимости резонансного поля образцов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  № 1 и 2 при 4.2 К.

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет.

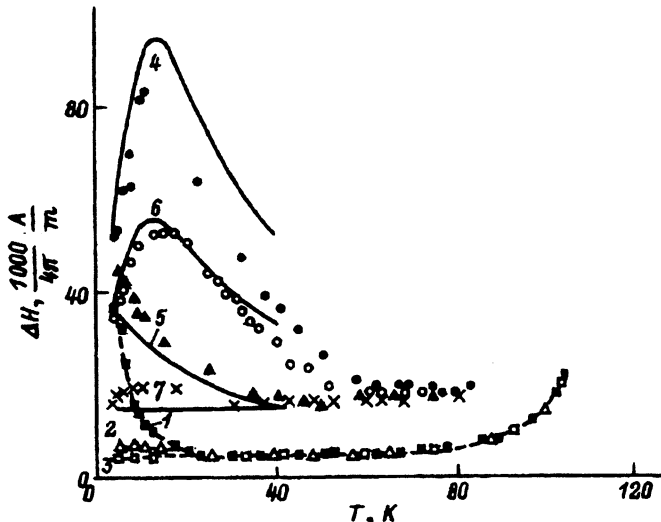


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ФМР образцов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  вдоль некоторых кристаллографических направлений.

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет. 1-3 — экспериментальные данные для образца № 1 вдоль направлений [111], [110] и [001] соответственно; 4-7 — для образца № 2 вдоль направлений [110], [111], [112] и [001] соответственно.

температурах (рис. 4), а анизотропия  $H_{\text{ges}}$  сохраняется до более высоких температур. Для образца № 2 характер температурной зависимости ширины линии ФМР вдоль оси [111] не изменился по сравнению с образцом № 1: значения  $\Delta H$  монотонно, но заметно медленнее убывают с ростом температуры (рис. 3).

Впервые анизотропия параметров ФМР такого типа с максимумами  $\Delta H$  вдоль осей [112], [111] и [110] наблюдалась в  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$  [3]. Результаты были объяснены вкладом случайных примесей  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрах и изолированных ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в октаэдрах. Рассмотрим возможную природу анизотропии ФМР  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  более подробно.

### 3. Модель примесного центра

Обычно особенности спектров ФМР в XXIII объясняются появлением в кристалле изолированных ионов неосновной валентности  $\text{Cr}^{2+}$  или  $\text{Cr}^{4+}$  вблизи вакансии или примеси замещения [1,2]. При интерпретации экспериментальных данных по угловым зависимостям резонансного поля и ширины линии предполагается, что минимальная величина  $H_{\text{ges}}$  в направлениях [001]-типа и максимальная величина  $\Delta H$  в направлениях [111]-типа обусловлены центрами  $\text{Cr}^{2+}$ , а минимальная величина  $H_{\text{ges}}$  вдоль осей [111] и максимальные значения  $\Delta H$  вдоль осей [100] и [110] связываются с центрами  $\text{Cr}^{4+}$ . Свойства изолированных центров  $\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  должны качественно отличаться от указанных прежде всего потому, что такие изолированные ионы не могут сохранить необходимую степень вырождения из-за наличия источника избыточного заряда в их ближайшем окружении. Кроме того, описанные выше особенности спектра ФМР можно было бы связать с изолированными

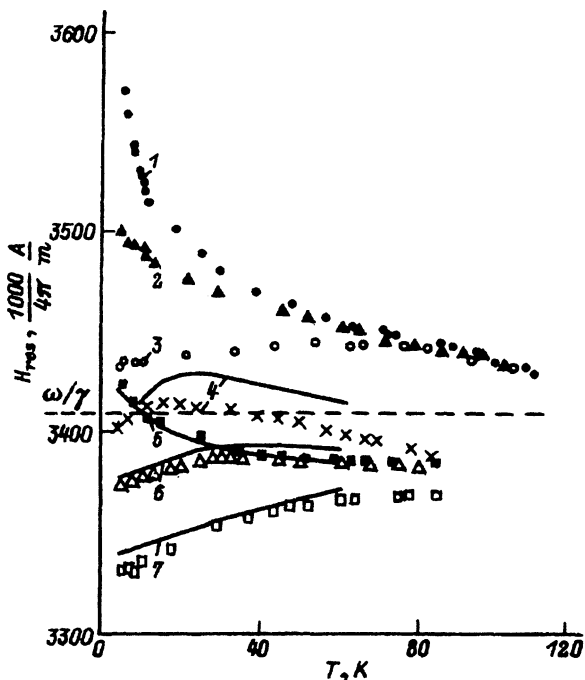


Рис. 4. Температурные зависимости резонансного поля образцов  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  вдоль некоторых кристаллографических направлений.

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет. 1-3 — для образца № 1 вдоль направлений [111], [110] и [001] соответственно; 4-7 — для образца № 2 вдоль направлений [110], [111], [112] и [001] соответственно.

ионами  $\text{Cr}^{2+}$ , если бы локальная симметрия окружения этих ионов была кубической. Однако известно [3], что симметрия окружения иона хрома в октапозиции шпинели содержит заметную тригональную компоненту. В работах [13,14] показано, что эти противоречия снимаются, если учесть возможность переноса избыточного заряда между ионами хрома.

Если при выращивании или отжиге кристалла возникает вакансия Se или Cr в одном из октаузлов шпинельной решетки (рис. 5), то примесный центр представляет собой комплекс из трех ближайших к вакансии ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (с номерами 1, 2 и 3), между которыми переносится избыточный электрон или дырка. Такой примесный центр обладает тригональной симметрией. Очевидно, что эти центры могут дать существенный вклад в  $H_{\text{res}}$  и  $\Delta H$ , если их основное состояние орбитально вырождено. Для кластеров тригональной симметрии это может быть только тригональный E-терм. Его расщепление в поле анизотропии при заданном направлении намагниченности можно описать модельным эффективным гамильтонианом [14]

$$H = \delta_t \sigma_y (-\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) + \delta_1 \left[ \sigma_z (3\alpha_z^2 - 1) + \sqrt{3} \sigma_x (\alpha_x^2 - \alpha_y^2) \right] + \delta_2 \left[ \sigma_z (2\alpha_x \alpha_y - \alpha_x \alpha_z + \alpha_z \alpha_y) + \sqrt{3} \sigma_x (\alpha_x \alpha_z + \alpha_z \alpha_y) \right]. \quad (1)$$

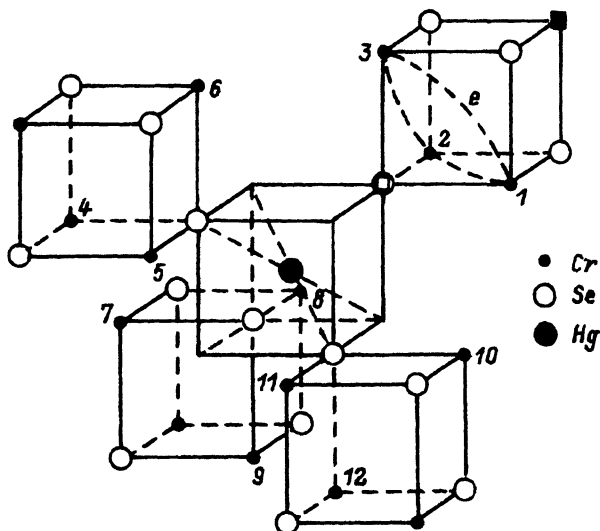


Рис. 5. Расположение ионов в решетке рутитной шпинели.

Здесь  $\alpha_i$  ( $i = x, y, z$ ) — направляющие косинусы намагниченности;  $\sigma_{x,y,z}$  — матрица Паули; вид коэффициентов  $\delta_t$ ,  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , выражающихся через параметр спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  и параметры кубического или тригонального кристаллического поля, определяется происхождением тригонального  $E$ -центра. Гамильтониан (1) записан для тригонального центра, связанного с осью  $[\bar{1}11]$  — одной из четырех тригональных осей кристалла.

Максимумы на угловой зависимости ширины линии наблюдаются при направлениях намагниченности, для которых энергия расщепления вырожденного уровня минимальна. При доминировании первого слагаемого в гамильтониане (1) расщепление дублетного уровня будет максимально при направлении намагниченности вдоль собственной тригональной оси комплекса  $[\bar{1}11]$ , а минимально — в плоскости, ей перпендикулярной (т. е., в частности, в направлениях  $[112]$  и  $[110]$ ). При доминировании двух других слагаемых расщепление минимально при намагниченности, направленной вдоль тригональной оси. Из экспериментальной угловой зависимости  $\Delta H$  следует, что в гамильтониане (1) доминирует первое слагаемое, приводящее к следующему выражению для энергии расщепления дублетного уровня:

$$\Delta E^{\text{trig}} = 2\delta_t(-\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z). \quad (2)$$

Другая возможность появления в кристалле ионов хрома неосновной валентности связана с примесью замещения иона ртути в тетрапозиции трехвалентным или одновалентным ионом. При этом ближайшими к замещенному иону оказываются 12 ионов хрома, образующие комплекс с симметрией группы  $T_d$  (рис. 5). В работах <sup>[13,14]</sup> показано, что при замещении катиона в тетрапозиции как одновалентным, так и трехвалентным ионом основное состояние такого примесного комплекса может оказаться двукратно вырожденным с энергией расщепления

в поле магнитной анизотропии следующего вида:

$$\Delta E^{\text{cub}} = 2\delta_c \left(1 - 3f(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)\right)^{1/2},$$

$$f(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z) = \alpha_x^2 \alpha_z^2 + \alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2. \quad (3)$$

В результате примесная анизотропия стабилизирует оси [001]-типа в качестве легких осей, а на угловой зависимости  $\Delta H$  должны наблюдаться максимумы в направлениях [111]. Спектры ФМР такого типа были получены в [2] на образцах  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ , легированных трехвалентными Gd или Ga. В той же работе показано, что при замещении  $\text{Cd}^{2+}$  одновалентным  $\text{Ag}^+$  магнитная анизотропия примесной подсистемы характеризуется легкими тригональными осями [111]-типа и максимумы  $\Delta H$  наблюдаются в направлениях [001] и [110]. Согласно [14], такие результаты могут быть объяснены в пределе слабого переноса, когда интеграл переноса заряда между магнитными катионами меньше параметра спин-орбитального взаимодействия.

В реальных системах всегда встречаются различные нарушения трансляционной инвариантности, связанные с дефектами кристаллической решетки, примесями, распределением катионов и т. д. Если дисперсия таких полей невелика по сравнению с характерными параметрами одноионной анизотропии примесного центра ( $\delta_c$  или  $\delta_t$ ), то их учет оказывается существенным главным образом для направлений намагниченности, при которых нижайшее состояние почти вырождено. Для центров кубической (тетраэдрической) симметрии усреднение величин  $\Delta H$  и  $H_{\text{res}}$  по случайным полям проводилось с использованием двумерной гауссовской функции распределения [5].

При анализе вклада в спектр ФМР центров тригональной симметрии учитывались для простоты лишь случайные поля следующего вида [16]:

$$H_{\text{random field}} = h\sigma_y. \quad (4)$$

Для случайных полей магнитоупругой природы  $h$  может быть записано следующим образом:

$$h = V \left( \alpha_x e_{E\theta} + \alpha_y e_{E\varepsilon} \right), \quad (5)$$

где  $V$  — параметр магнитоупругого взаимодействия; направляющие косинусы намагниченности отсчитываются в тригональном базисе;  $e_{E\theta}$ ,  $e_{E\varepsilon}$  — ян-теллеровски активные  $E_g$ -деформации для тригонального  $E$ -терма.

Соответствующие выражения для вкладов тригональных центров в  $H_{\text{res}}$  и  $\Delta H$  необходимо усреднить с использованием гауссовской функции распределения одномерных случайных полей

$$g^{\text{trig}}(h) = (\sqrt{\pi} \Delta_t)^{-1} \exp(-h^2/\Delta_t^2), \quad (6)$$

где  $\Delta_t$  — дисперсия случайных полей тригональной симметрии.

#### 4. Обсуждение результатов

Расчет параметров ФМР образца № 2 был проведен в предположении, что в нем имеются центры смешанной валентности как тригональной, так и кубической симметрии.

Вклады центров обоих типов в ширину линии ФМР вычислялись в приближении теории медленной (продольной) релаксации [17]. При этом считалось, что время релаксации двухуровневого центра определяется в основном однофононными процессами (см., например, [15])

$$\tau = A \operatorname{th}(\Delta E / (2k_B T)) / (\Delta E / 2)^3, \quad (7)$$

где  $A$  — параметр теории;  $\Delta E$  — энергия расщепления либо тригонального, либо кубического центра.

Расчет значений резонансного поля проводился с учетом статического  $H_{\text{res}}^{\text{stat}}$  и динамического  $H_{\text{res}}^{\text{dyn}}$  вкладов от центров обоих типов. Выражение для  $H_{\text{res}}^{\text{stat}}$  общеизвестно [18] и потому не приводится. Динамический вклад в  $H_{\text{res}}$ , как следует из теории медленной релаксации, отрицателен и связан с теоретическим значением  $\Delta H$  соотношением [17,19]

$$H_{\text{res}}^{\text{dyn}} = -\omega \tau \Delta H, \quad (8)$$

где  $\omega$  — угловая частота. Именно этот вклад позволил объяснить аномалии температурной зависимости  $H_{\text{res}}$  в ртутной шпинели в области низких температур [4,20].

Мы подобрали такие значения  $\delta_c = 19$  К для кубического и  $\delta_t = 100$  К,  $\delta_1 = \delta_2 = 0$  для тригональных центров, их концентраций  $n^c = 1.4 \cdot 10^{18}$  и  $n^t = 2.3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, дисперсий случайных полей  $\Delta_c = 5$  и  $\Delta_t = 10$  К и параметров  $\omega A^c = 50$  и  $\omega A^t = 1000$  К<sup>3</sup> в выражении (7), чтобы они удовлетворительно описывали экспериментальные результаты по угловой и температурной зависимостям  $\Delta H$  и  $H_{\text{res}}$  образца № 2. При этом учитывалось наличие в  $\Delta H$  изотропной слабо зависящей от температуры части  $\Delta H_0 \cong 15$  Ое, обусловленной несовершенством кристалла. Результаты расчетов представлены на рис. 1–4 сплошными кривыми.

Максимумы  $\Delta H$  вдоль направления [111] обусловлены вкладом центров кубической симметрии. В случае образца № 1 этот вклад в анизотропию является преобладающим. Для аналогичных образцов в [9] было показано, что угловая и температурная зависимости  $\Delta H$  и  $H_{\text{res}}$  могут быть объяснены присутствием примесных центров кубической симметрии. Экспериментальная угловая зависимость  $H_{\text{res}}$  образца № 1 удовлетворительно описывается при следующем наборе параметров:  $\delta_c = 19$  К,  $n_c = 1.4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и  $\Delta_c = 1$  К. Из сравнения этого набора с соответствующими параметрами центров кубической симметрии образца № 2 видно, что изменилась лишь дисперсия случайного поля. Следует отметить, что помимо перечисленных выше статического и динамического вкладов в  $H_{\text{res}}$  существует еще вклад, вызванный эффектом электромагнитного распространения, зависящий от размера образца [19]

$$H_{\text{res}}^{\text{em}} = 4\epsilon' \cdot 4\pi M(\omega d/c)^2/45, \quad (9)$$



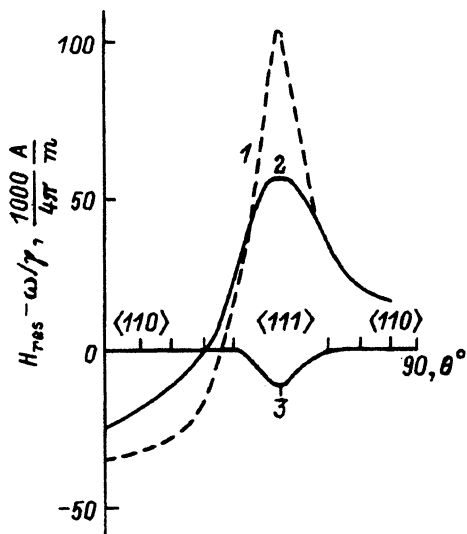


Рис. 6. Вклад центров кубической симметрии в анизотропию  $H_{\text{res}}$  ртутной шпинели при 4.2 К.

1 — статический вклад для образца № 1, 2 и 3 — статический и динамический вклады для образца № 2.

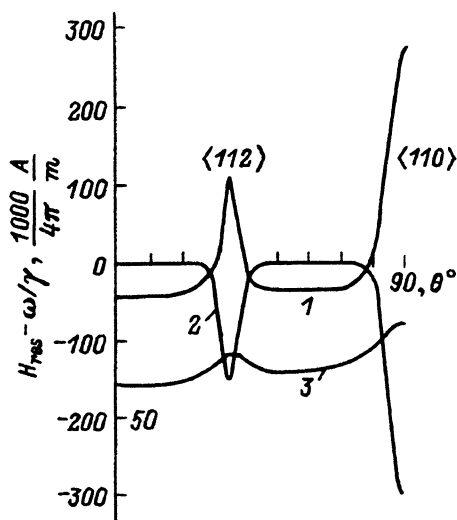


Рис. 7. Вклад центров тригональной симметрии в анизотропию  $H_{\text{res}}$   $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  при 4.2 К для образца № 2.

1 — статический вклад, 2 — динамический вклад, 3' — сумма статического и динамического вкладов (правая шкала).

где  $M$  — намагниченность насыщения,  $d$  — диаметр образца,  $c$  — скорость света. Температурная зависимость этого вклада для образца № 1 изображена кривой 5 на рис. 8 для  $\epsilon' = 15$ . Если теперь учесть постоянный положительный сдвиг  $H_{\text{res}}$  образца № 1 по сравнению с образцом № 2, то из рис. 2 видно, что увеличение дисперсии случайных полей приводит к уменьшению  $H_{\text{res}}$  в основном вдоль направления пересечения уровней [111]. В остальном характер зависимостей  $H_{\text{res}}$  и  $\Delta H$  с увеличением дисперсии не изменился: анизотропия  $H_{\text{res}}$  и  $\Delta H$  монотонно уменьшается в увеличением температуры.

Максимумы  $\Delta H$  вблизи направлений [112] и [110] связаны с центрами тригональной симметрии в кристалле. Согласно теории медленной релаксации, анизотропные части (за вычетом «постаменты»)  $\Delta H$  вдоль осей [112] и [110] должны отличаться в два раза при всех температурах, а температурные зависимости  $\Delta H$  для этих двух направлений должны иметь максимум при одинаковой температуре, как и наблюдается на эксперименте. Статический и динамический вклады в угловую зависимость резонансного поля при  $T = 4.2$  К от центров кубической и тригональной симметрии приведены на рис. 6, 7 соответственно. Видно, что динамический вклад в  $H_{\text{res}}$  от центров кубической симметрии мал, а от центров тригональной симметрии из-за большой величины параметра  $\delta_t = 100$  К настолько велик, что компенсирует соответствующий статический вклад. В результате оказывается, что центры тригональной симметрии дают слабо зависящий от угла сдвиг  $H_{\text{res}}$ , приводящий к увеличению эффективного  $g$ -фактора. Наблюдаемый на эксперименте небольшой подъем  $H_{\text{res}}$  вблизи направления [110] при 4.2 К (рис. 2) может объясняться вкладом в  $H_{\text{res}}$  именно от центров тригональной симметрии.

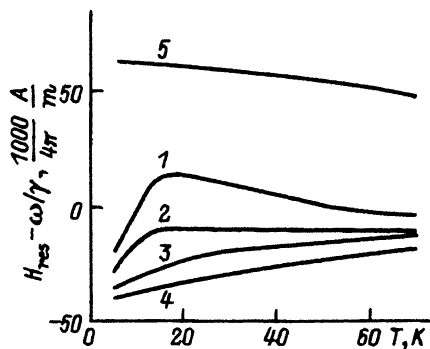


Рис. 8. Температурные зависимости суммарного вклада центров тригональной симметрии в  $H_{\text{res}}$  для образца № 2 вдоль направлений  $[110]$  (1),  $[112]$  (2),  $[111]$  (3) и  $[001]$  (4). Вклад эффекта электромагнитного распространения в  $H_{\text{res}}$  образца № 5 (5).

Температурные зависимости суммы статического и динамического вкладов центров тригональной симметрии в  $H_{\text{res}}$  для четырех кристаллографических направлений приведены на рис. 8. Статический вклад дает монотонное изменение  $H_{\text{res}}$  с температурой. Немонотонный характер температурных зависимостей  $H_{\text{res}}$  вдоль  $[112]$  и  $[110]$  связан с динамическим слагаемым и наблюдаемыми максимумами в температурной зависимости  $\Delta H$  для этих направлений. Вдоль осей  $[001]$  и  $[111]$   $H_{\text{res}}$  слабо зависит от температуры. Сохранение анизотропии до высоких температур объясняется, по-видимому, большой величиной параметра  $\delta_t = 100$  К, определяющего энергию расщепления для центров тригональной симметрии.

В заключение остановимся на природе рассматриваемых примесных центров. К образованию центров смешанной валентности тригональной симметрии могут приводить вакансии по хрому или селену либо примеси замещения в октаэдрах решетки. В работе [12] было показано, что ртутная шпинель имеет очень узкую область гомогенности  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_{4-x}$  вдали от стехиометрии с  $x \cong 0.1$ . По нашим измерениям [21], намагниченность насыщения  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  соответствует  $5.83 \mu_B$  на элементарную ячейку вместо  $6 \mu_B$  для иона  $\text{Cr}^{3+}$ , что может соответствовать концентрациям вакансий хрома  $\sim 0.06$ . Исследуемые кристаллы являются сильно дефектными с концентрацией вакансий  $\cong 10^{20} \div 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Из этих оценок ясно, что лишь незначительная часть вакансий (менее одной сотой) ответственна за наблюдаемую нами анизотропию. Это свидетельствует о более сложных механизмах возникновения центров тригональной симметрии, в том числе и при замещении  $\text{Se}^{2-}$  ионами  $\text{Cl}^-$ , как обсуждалось в [12].

Наличие в кристалле центров кубической симметрии может быть связано с присутствием в тетраэдрах шпинели случайной примеси ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [3]. Однако проведенный рентгеновский анализ не выявил наличия железа в исследованных образцах. Поэтому мы предполагаем, что образование таких центров может быть связано и с замещением иона  $\text{Hg}^{2+}$  каким-либо трехвалентным ионом. Таким ионом может быть  $\text{Al}^{3+}$ , так как монокристаллы готовились с использованием  $\text{AlCl}_3$  в качестве транспортного агента.

Авторы благодарны А.Я. Фишману за полезные обсуждения и И.Ю.Шумилову за помощь в работе, а также В.В. Федоренко за исследования на содержание примеси железа в образцах.

Работа поддержана Международным научным фондом (ISF) и Американским физическим обществом.

### Список литературы

- [1] Berger S.B., Pinch H.L. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1968. V. 29. N 12. P. 2091-2099.
- [2] Гуревич А.Г., Эмирян Л.М., Васильев Л.Н., Оскотский В.С., Никифоров К.Г., Радауцан С.И., Тэзлэван В.Е. // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1980. Т. 44. № 7. С. 1447-1450.
- [3] Hoekstra B., van Staple R.P. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1973. V. 55. N 2. P. 607-613.
- [4] Эмирян Л.М., Гуревич А.Г., Шукюров А.С., Бержанский В.Н. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 10. С. 2916-2922.
- [5] Никифоров К.Г., Гуревич А.Г., Эмирян Л.М. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 1. С. 229-230.
- [6] Виглин Н.А., Самохвалов А.А., Солин Н.И., Симонова М.И. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 4. С. 1230-1231.
- [7] Oldet H., Gibart P., Porte M., Merceron T., Villers G. // *Ferrites: Proceedings of the International Conference. Japan*, 1980. P. 909-913.
- [8] Ferreira J.M., Coutinho-Filho M.D. // *JMMM*. 1986. V. 54-57. P. 1280-1282.
- [9] Солин Н.И., Самохвалов А.А., Шумилов И.Ю., Наумов С.В., Чеботаев Н.М. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 7. С. 2188-2193.
- [10] Солин Н.И., Самохвалов А.А., Шумилов И.Ю. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 7. С. 2246-2248.
- [11] Яковлев Ю.М., Бурдин Ю.И., Шильников Ю.Р. // *Изв. вузов. Радиоэлектроника*. 1968. Т. 11. № 8. С. 834-836.
- [12] Чеботаев Н.М., Симонова М.И., Арбузова Т.И., Гижевский Б.А. // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1985. Т. 21. С. 1468-1470.
- [13] Митрофанов В.Я., Фишман А.Я. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 9. С. 2598-2605.
- [14] Иванов М.А., Митрофанов В.Я., Фальковская Л.Д., Фишман А.Я. // *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 7. С. 2025-2036.
- [15] Иванов М.А., Фальковская Л.Д., Фишман А.Я. // *Препринт ИМФ АН УССР*. 1989; *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 5. С. 211-219.
- [16] Ham F.S. // *Electron Paramagnetic Resonance* / Ed. S. Geshwind. Plenum Press, N.Y., London, 1972. P. 1-119.
- [17] Clogston A.M. // *Bell Syst. Tech. J.* 1955. V. 34. N 4. P. 739-76.
- [18] Скороцкий В.Г., Курбатов Л.В. // *Сб. «Ферромагнитный резонанс»*. М.: Физматгиз, 1961. 343 с.
- [19] Гуревич А.Г. *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*. Гл. 7. М.: Наука, 1973. 591 с.
- [20] Никифоров К.Г., Гуревич А.Г., Пасенко Л.Я., Радауцан С.И., Эмирян Л.М. // *Письма в ЖЭТФ*. 1987. Т. 46. № 2. С. 62-65.
- [21] Солин Н.И., Филиппов Б.Н., Шумилов И.Ю., Самохвалов А.А. // *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 6. С. 1613-1623.

Институт физики металлов  
УрО РАН  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
6 апреля 1994 г.