

Пространственно-модулированная магнитная структура AgFeO_2 : мессбаэровское исследование на ядрах ^{57}Fe

В. С. Русаков¹⁾, И. А. Пресняков, А. В. Соболев, А. М. Гапочка, М. Е. Мацнев, А. А. Белик⁺

МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

⁺National Institute for Material Science, 305-0047 Tsukuba, Japan

Поступила в редакцию 14 июня 2013 г.

После переработки 24 сентября 2013 г.

Представлены результаты мессбаэровского исследования феррита AgFeO_2 , проявляющего мультиферроидные свойства (при $T \leq T_{N2}$). Проведен анализ параметров сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe в широком диапазоне температур, включающем точки двух магнитных фазовых переходов ($T_{N2} \approx (7-9)\text{ K}$ и $T_{N1} \approx (15-16)\text{ K}$). Показано, что мессбаэровские спектры ядер ^{57}Fe чувствительны к изменениям характера магнитного упорядочения ионов Fe^{3+} в исследуемом феррите. Приводятся результаты модельной расшифровки серии спектров ($4.7\text{ K} \leq T \leq T_{N2}$) в предположении циклоидной магнитной структуры феррита AgFeO_2 . Анализ полученных результатов проводится в сравнении с литературными данными для других оксидных мультиферроиков.

DOI: 10.7868/S0370274X13210066

Введение. Магнитно-упорядоченные соединения переходных металлов, проявляющие конкурирующие (фрустрированные) магнитные взаимодействия, привлекают внимание исследователей большим разнообразием необычных функциональных характеристик. Мультиферроики служат ярким примером систем, в которых спонтанная электрическая поляризация является следствием необычных, как правило неколлинеарных, спиновых конфигураций в подрешетке переходных металлов. Фрустрация обменных взаимодействий в таких соединениях приводит к образованию близких по энергии спиновых конфигураций. При этом наблюдаемая для них магнитная структура является результатом “хрупкого” равновесия между различными составляющими полной энергии системы [1].

Среди мультиферроиков наибольшее внимание привлекают оксидные фазы $A\text{FeO}_2$ (где $A = \text{Cu}, \text{Ag}$), обладающие квазидвумерной структурой типа дельтафосфита [2]. Несмотря на изоструктурность этих ферритов, замена катионов Cu^+ на Ag^+ в позициях между слоями (Fe^{3+}O_6) приводит к кардинальному различию в их физических характеристиках. Наиболее подробно изучен феррит CuFeO_2 , проявляющий мультиферроидные свойства во внешних магнитных полях [3] или же при легировании подрешетки железа $\text{CuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (где $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Rh}$) [3–5]. Было установлено, что при низких темпера-

турах ($T \leq T_{N2} \leq 11\text{ K}$) CuFeO_2 имеет коллинеарную магнитную структуру, в которой магнитные моменты катионов Fe^{3+} выстраиваются вдоль гексагональной оси c_h , образуя четыре кристаллографически эквивалентные подрешетки $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$, чередующиеся вдоль направления [001] гексагональной ячейки [1]. Действие внешнего магнитного поля или легирование приводят к разрушению коллинеарности и образованию несоразмерных кристаллической решетке волн спиновой плотности (IC SDW) [1, 3]. Тем самым индуцируется спонтанная электрическая поляризация [1]. В отличие от медного аналога феррит AgFeO_2 переходит в магнитоупорядоченное состояние ($T \leq T_{N2} \leq (7-9)\text{ K}$) со спин-модулированной структурой циклоидного типа [6, 7], проявляя при этом мультиферроэлектрические свойства, в отсутствие внешнего магнитного поля и без легирования подрешетки железа [7]. Наряду с явными различиями ферриты меди и серебра имеют некоторые общие особенности. В частности, при повышении температуры до T_{N2} обе фазы претерпевают фазовый переход, который сопровождается сменой характера магнитного упорядочения катионов железа. При более высокой температуре $T_{N1} > T_{N2}$ обе фазы переходят в парамагнитное состояние. Следует, однако, признать что многие вопросы, в том числе и касающиеся характера магнитного упорядочения этих соединений в области $T_{N2} < T < T_{N1}$, а также природы и движущих сил наблюдаемых для них фазовых

¹⁾e-mail: rusakovvs@mail.ru

превращений, до сих пор остаются предметом многочисленных дискуссий.

В настоящей работе представлены результаты первого мессбауэровского исследования феррита AgFeO_2 . Измерения спектров ядер ^{57}Fe проводились в широком диапазоне температур, включающем точки обоих магнитных фазовых переходов (при T_{N1} и T_{N2}). Показано, что профиль и параметры магнитной структуры спектров ^{57}Fe претерпевают заметные изменения при смене типа и характера спинового упорядочения подрешетки железа. Приводятся результаты модельной расшифровки спектров в предположении циклоидной магнитной структуры AgFeO_2 при $T < T_{N2}$ [7]. Анализ полученных результатов проводится в сравнении с литературными данными мессбауэровских исследований оксидных мультиферроиков CuFeO_2 [1, 3–5] и BiFeO_3 [8–10].

Экспериментальная часть. Условия синтеза поликристаллических образцов феррита AgFeO_2 подробно изложены в нашей предыдущей работе [6]. Рентгенофазовый анализ подтвердил образование однофазного образца с параметрами тетрагональной ячейки (пространственная группа $R\bar{3}m$), практически полностью совпадающими с литературными данными [7, 11]. Магнитные измерения показали, что синтезированный образец переходит в магнитоупорядоченное состояние при $T_{N1} \approx 16$ К [6]. Это также хорошо согласуется с недавно полученными данными для стехиометрического состава AgFeO_2 [7].

Для обработки и анализа мессбауэровских спектров были использованы методы модельной расшифровки и восстановления распределений сверхтонких параметров парциальных спектров, реализованные в программе SpectrRelax [12]. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в исследуемых образцах приводятся относительно α -Fe при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Мессбауэровский спектр феррита AgFeO_2 , измеренный в парамагнитной области температур при $T = 300$ К, приведен на рис. 1. Он состоит из одиночного квадрупольного дублета с изомерным сдвигом $\delta = 0.368 \pm \pm 0.002$ мм/с, соответствующим высокоспиновым катионам Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении [13]. Присутствие в спектре одного дублета с узкими компонентами ($\Gamma = 0.253 \pm 0.002$ мм/с) свидетельствует о том, что при $T > T_{N1}$ все катионы Fe^{3+} занимают в структуре феррита кристаллографически эквивалентные позиции. Высокое квадрупольное расщепление дублета $\Delta = 0.658 \pm 0.002$ мм/с означает, что на ядра ^{57}Fe в этих позициях действуют сильные градиенты электрических полей (ГЭП).

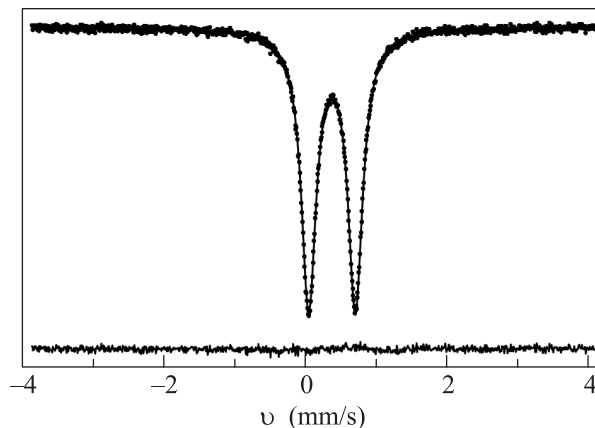


Рис. 1. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в феррите AgFeO_2 при $T = 300$ К

На первый взгляд данный результат кажется весьма неожиданным, поскольку в случае высокоспиновых ионов Fe^{3+} со сферически-симметричной электронной оболочкой d^5 основной вклад в ГЭП должен быть связан с искажением их кристаллического окружения (решеточный вклад). В то же время в соответствии с данными работы [11], октаэдрические полиэдры (FeO_6) в структуре феррита AgFeO_2 характеризуются практически нулевым значением параметра дисторсии Δd [11].

Проведенные нами расчеты наибольшей по абсолютной величине главной компоненты тензора ГЭП V_{zz} с использованием кристаллографических данных для AgFeO_2 [11] показали следующее. Помимо обычно преобладающего в случае оксидных фаз Fe(III) монополюсного вклада V_{zz}^{mon} , существенными являются дипольный вклад V_{zz}^{dip} , параметрически зависящий от поляризуемости ионов кислорода α_{O} , а также электронный вклад V_{zz}^{ov} , связанный с перекрытием орбиталей ($ns, np, 3d$)_{Fe} и ($2s, 2p$)_O [14] (см. таблицу): $V_{zz} = V_{zz}^{\text{mon}} + V_{zz}^{\text{dip}} + V_{zz}^{\text{ov}}$, где вклады V_{zz}^{mon} , V_{zz}^{dip} и V_{zz}^{ov} рассчитываются с учетом факторов антиэкранирования ($\gamma_{\infty} = -9.1$) и экранирования ($R = 0.32$) Штернхеймера [14]. Наилучшего согласия теоретического и экспериментального значений квадрупольного расщепления удается достичь при поляризуемости анионов кислорода $\alpha \approx 0.83 \text{ \AA}^3$ (при формальных зарядах $Z_{\text{O}} = -2, Z_{\text{Ag}} = +1, Z_{\text{Fe}} = +3$ и квадрупольном моменте ядра атома ^{57}Fe $Q = 0.15$ барн [15]). Полученное высокое значение α хорошо согласуется с данными для других оксидов со структурой типа делафоссита [16]. Согласно проведенным расчетам главная ось z тензора ГЭП, которой соответствует компонента V_{zz} , направлена вдоль гексагональной оси ячейки феррита AgFeO_2 .

Результаты расчета вкладов V_{zz}^{mon} , V_{zz}^{dip} и V_{zz}^{ov} в главную компоненту V_{zz} тензора ГЭП и константы квадрупольного взаимодействия eQV_{zz} ядер ^{57}Fe в ромбоэдрической фазе AgFeO_2 для двух значений поляризуемости α_{O} анионов O^{2-}

$\alpha_{\text{O}}, \text{\AA}^3$	$V_{zz}^{\text{mon}}, 10^{21} \text{ В/м}^2$	$V_{zz}^{\text{dip}}, 10^{21} \text{ В/м}^2$	$V_{zz}^{\text{ov}}, 10^{21} \text{ В/м}^2$	$V_{zz}, 10^{21} \text{ В/м}^2$	$eQV_{zz}, 10^{21} \text{ мм/с}$
0.8	-2.780	7.110	0.794	5.124	0.605
1	-2.780	9.091	0.794	7.105	0.801

Понижение температуры измерения спектров до $T \approx T_{\text{N1}}$ не выявило каких-либо особенностей в обычно наблюдаемой для ионов Fe^{3+} слабой монотонной температурной зависимости параметров сверхтонких взаимодействий. Однако при переходе в область $T < T_{\text{N1}}$ в мессбауэровских спектрах появляется сложная магнитная структура (рис. 2а), свидетельствующая об индуцировании на ядрах ^{57}Fe

сверхтонких магнитных полей H_{hf} . На первом этапе анализа данной серии спектров были восстановлены распределения $p(H_{\text{hf}})$ в предположении линейной корреляции изомерного сдвига δ и квадрупольного смещения ε с величиной H_{hf} [12] (рис. 2б). Анализ температурной зависимости среднего поля \bar{H}_{hf} (рис. 3а), отвечающего распределению $p(H_{\text{hf}})$, позволил определить значение температуры, ниже которой в спектрах ^{57}Fe наблюдается магнитная сверхтонкая структура. Полученное значение $18.5 \pm 1.0 \text{ К}$ несколько превышает температуру Нееля $T_{\text{N1}} = 16 \text{ К}$, определенную ранее из магнитных измерений образца AgFeO_2 [6]. Подобное расхождение может быть связано с сохранением в небольшой области температур ($\Delta T \sim 4 \text{ К}$) при $T \geq T_{\text{N1}}$ близких магнитных корреляций между ионами Fe^{3+} , характерных для слоистых систем с конкурирующими обменными взаимодействиями [17].

Температурная зависимость “приведенного” сверхтонкого магнитного поля $H_{\text{hf}}^{\text{max}}(T)/H_{\text{hf}}^{\text{max}}(0 \text{ К})$ (где $H_{\text{hf}}^{\text{max}}$ – значение поля, отвечающее максимуму в распределении $p(H_{\text{hf}})$) в области $8 \text{ К} \leq T \leq T_{\text{N1}}$ описывается степенной функцией $B(1 - T/T_{\text{N1}})^\beta$ с параметрами $B = 1.17 \pm 0.04$, $\beta = 0.28 \pm 0.04$ и $T_{\text{N1}} = 14.0 \pm 0.5 \text{ К}$. Полученное значение параметра B оказывается близким к теоретической величине $B^{\text{th}} = 1.22$ для идеального двумерного (2D) изинговского магнетика. В то же время значение критической экспоненты β существенно превышает теоретическую величину $\beta^{\text{th}} = 0.125$ [17]. Согласно работе [17] экспериментальное значение экспоненты β должно быть скорректировано с учетом выбранного интервала приведенных температур t : $\beta^* = \beta + t_{\text{max}} \cdot 0.22$, где $t_{\text{max}} \equiv 1 - T_{\text{min}}/T_{\text{N1}} \cong 0.43$. Полученная экспонента $\beta^* = 0.37 \pm 0.04$ оказывается очень близкой к теоретическим значениям для трехмерных гейзенберговского ($\gamma^{\text{th}} = 0.365$) или XY-планарного ($\beta^{\text{th}} = 0.346$) [17] магнетиков. Отметим, что полученный результат согласуется с данными магнитных измерений изоструктурного феррита серебра оксида CuFeO_2 [18]. На основании этих данных был сделан вывод о значительной роли в формировании магнитной структуры указанного квазидвумерного соединения не только внутри-

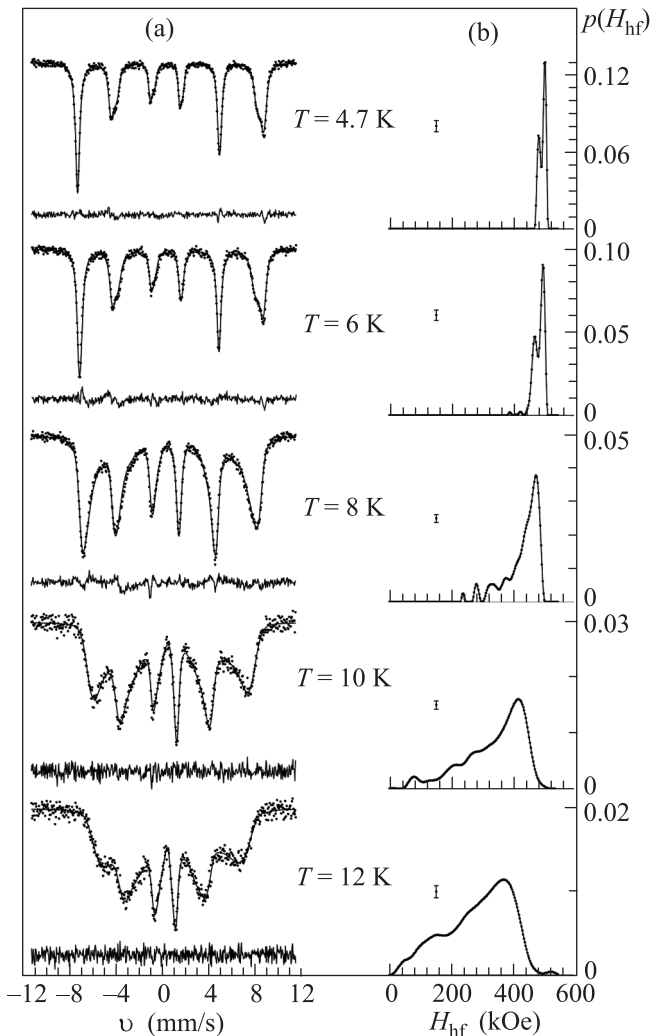


Рис. 2. (а) – Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в AgFeO_2 при $T < T_{\text{N1}}$ (сплошная линия – результат обработки спектров, см. текст). (б) – Распределения $p(H_{\text{hf}})$ сверхтонких магнитных полей H_{hf} на ядрах ^{57}Fe

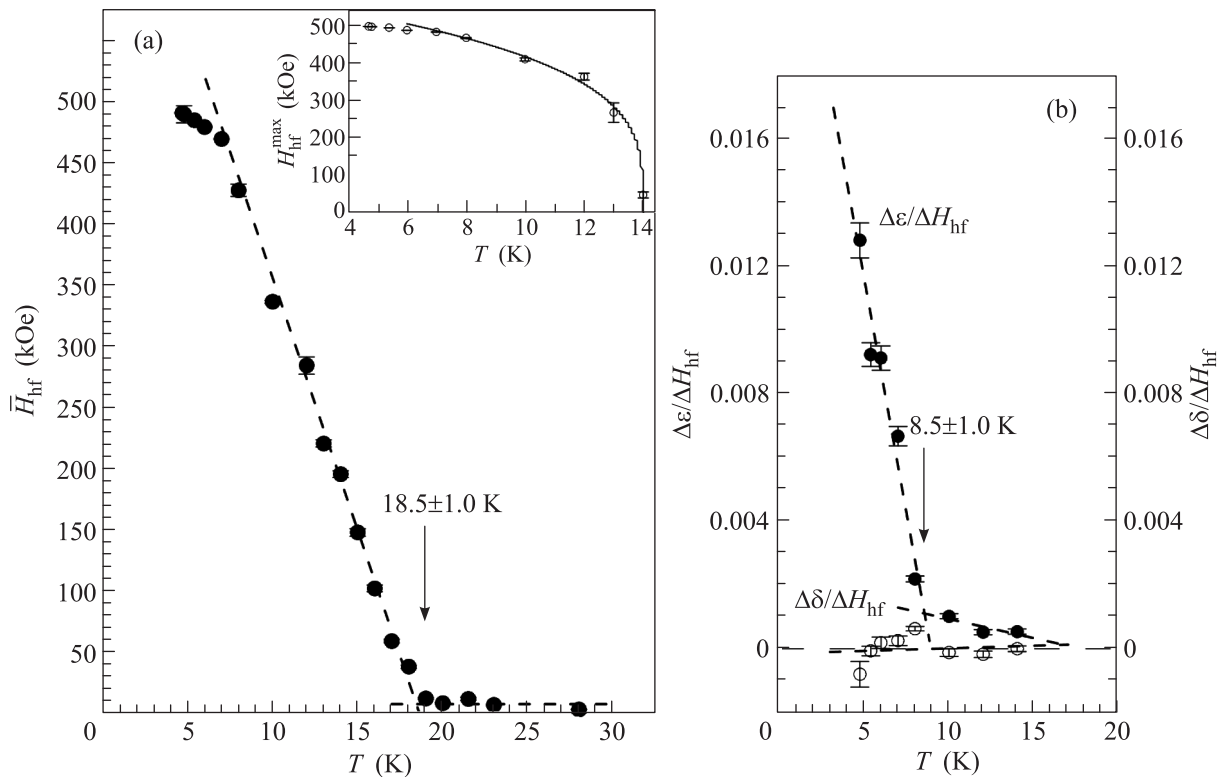


Рис. 3. (а) – Температурная зависимость среднего поля $H_{\text{hf}}(T)$. На вставке показан результат описания зависимости $H_{\text{hf}}^{\text{max}}$ степенным законом. (б) – Температурная зависимость коэффициентов корреляции $\Delta\delta/\Delta H_{\text{hf}}$ и $\Delta\epsilon/\Delta H_{\text{hf}}$

слоевых (J_{\perp}), но и межслоевых ($J_{\parallel} \approx 0.3J_{\perp}$ [18]) обменных взаимодействий. Можно предположить, что изменение в характере именно этих взаимодействий при замещении катионов Cu^+ на Ag^+ и является одной из причин столь существенного различия в магнитном поведении ферритов CuFeO_2 и AgFeO_2 .

Наблюдаемая нами при низких температурах (рис. 2) магнитная сверхтонкая структура спектров имеет две основные особенности. Это, во-первых, уширенные компоненты зеемановского секстета, которые свидетельствуют о неоднородном магнитном окружении катионов железа в AgFeO_2 . При этом каждой локальной конфигурации из данного окружения соответствует определенная парциальная зеемановская структура со своим набором сверхтонких параметров ($\delta, \epsilon, H_{\text{hf}}$). Во-вторых, это асимметричный профиль спектров (рис. 2), который может указывать на сильную корреляцию величины магнитного поля H_{hf} со значением изомерного сдвига δ и (или) квадрупольного смещения ϵ . На рис. 3б представлены температурные зависимости коэффициентов корреляции $\Delta\delta/\Delta H_{\text{hf}}$ и $\Delta\epsilon/\Delta H_{\text{hf}}$, полученные в результате восстановления распределений $p(H_{\text{hf}})$ (рис. 2б). Здесь $\Delta\delta$, $\Delta\epsilon$ и ΔH_{hf} – интервалы изменения сверх-

тонких параметров спектра [19], соответствующие восстановленным распределениям $p(H_{\text{hf}})$. Из приведенных зависимостей следует, что наибольшую корреляцию, причем положительную, испытывают магнитное сверхтонкое поле и квадрупольное смещение компонент зеемановских секстетов ($\Delta\epsilon/\Delta H_{\text{hf}} > 0$). Значение коэффициента корреляции $\Delta\epsilon/\Delta H_{\text{hf}}$ возрастает при понижении температуры. Сама температурная зависимость $\Delta\epsilon/\Delta H_{\text{hf}}(T)$ претерпевает излом в точке 8.5 ± 1.0 К (рис. 3б), практически полностью совпадающей со значением температуры $T_{\text{N}2} = (7-9)$ К [6, 7]. Согласно [7] при $T_{\text{N}2}$ происходит смена характера магнитного упорядочения феррита AgFeO_2 и переход его в состояние с отличной от нуля электрической поляризации. Предполагается также, что в области температур $4.7 \text{ К} < T < T_{\text{N}2}$ магнитные моменты ионов Fe^{3+} образуют эллиптическую циклоиду с периодом $\sim 500 \text{ \AA}$, распространяющуюся вдоль направления [010] гексагональной решетки феррита серебра.

Важно отметить, что сложная сверхтонкая магнитная структура спектра для феррита AgFeO_2 (при $T = 4.7$ К) существенно отличается от одиночного зеемановского секстета в случае изоструктурного ему оксида CuFeO_2 [20] при $T \leq T_{\text{N}2}$. По-

следний характеризуется коллинеарным магнитным упорядочением типа $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ [3–5], симметрия которого исключает возможность индуцирования спонтанной электрической поляризации [1]. Таким образом, индивидуальные особенности электронного строения и кристаллохимии двух формально изовалентных катионов $\text{Cu}^+(3d^{10}4s^0)$ и $\text{Ag}^+(4d^{10}5s^0)$ не только проявляются в существенном различии характера магнитного упорядочения оксидов CuFeO_2 и AgFeO_2 , но и сказываются на параметрах комбинированных сверхтонких взаимодействий ядер ^{57}Fe . В частности, сложная магнитная структура мессбауэровских спектров феррита AgFeO_2 отражает неколлинеарное пространственно-модулированное упорядочение спинов катионов железа, являющееся одним из наиболее характерных “атрибутов” оксидов с мультиферроидными свойствами [1].

Для модельной расшифровки мессбауэровских спектров в области $T < T_{N2}$ мы воспользовались процедурой, аналогичной применявшейся ранее для феррита BiFeO_3 , также имеющего неколлинеарную магнитную структуру циклоидного типа [8]. При этом учитывалась зависимость квадрупольного смещения и сверхтонкого магнитного поля от полярного угла ϑ между направлением H_{hf} (в первом приближении коллинеарным направлением спина катиона Fe^{3+}) и главной осью тензора ГЭП, совпадающей согласно нашим расчетам (см. выше) с гексагональной осью решетки AgFeO_2 :

$$4\varepsilon(\vartheta) = eQV_{zz}^{\text{par}}(3\cos^2\vartheta - 1)/2 + eQV_{zz}^{\text{mag}}, \quad (1a)$$

$$H_{\text{hf}}(\vartheta) = H_{\parallel}\cos^2\vartheta + H_{\perp}\sin^2\vartheta. \quad (1b)$$

Здесь V_{zz}^{par} и V_{zz}^{mag} – значения главных компонент тензоров ГЭП, обусловленных симметрией решетки и возможными локальными эффектами магнито-стрикции [21] при переходе в область $T < T_{N1}$ соответственно; H_{\parallel} и H_{\perp} – значения H_{hf} при ориентации спинов катионов Fe^{3+} вдоль и перпендикулярно направлению V_{zz}^{par} . Следует отметить, что согласно [6, 7] при низких температурах решетка феррита AgFeO_2 претерпевает незначительное моноклинное искажение ($R\bar{3}m \rightarrow C2/m$). Из-за отсутствия в литературе данных о параметрах моноклинной решетки мы не смогли рассчитать тензор ГЭП для области $T < T_N$. Однако проведенные нами аналогичные расчеты вкладов V_{zz}^{mon} , V_{zz}^{dip} , V_{zz}^{ov} для изо-структурной фазы CuFeO_2 , также испытывающей при низких температурах моноклинное искажение [22], показали, что ориентация главных осей тензора ГЭП относительно кристаллографических осей гек-

сагональной ячейки (при $T > T_{N1}$) остается практически неизменной. Таким образом, угловая зависимость параметров $\varepsilon(\vartheta)$ и $H_{\text{hf}}(\vartheta)$ в выражениях (1) отражает характер изменения пространственно-модулированной магнитной структуры по длине циклоиды относительно гексагональной системы координат. Для учета ангармоничности пространственного распределения магнитных моментов Fe^{3+} в циклоиде (вдоль оси x) использовалась эллиптическая функция Якоби [8, 9]:

$$\cos\vartheta(x) = \text{sn}[(\pm 4K(m)/\lambda)x, m], \quad (2)$$

где $K(m)$ – полный эллиптический интеграл первого рода, m – параметр ангармоничности, λ – период циклоиды.

Наиболее удовлетворительного описания в рамках представленной выше модели всей серии спектров, измеренных при $4.7\text{K} \leq T \leq 8\text{K}$ (рис. 4), удается достичь лишь при достаточно высоких зна-

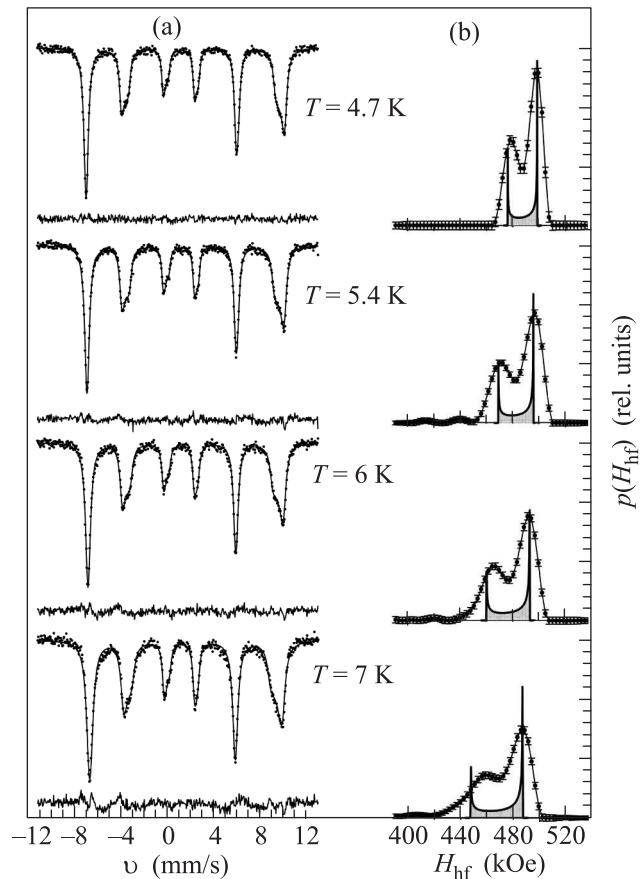


Рис. 4. Модельная расшифровка спектров при $4.7\text{K} \leq T \leq T_{N1}$ в предположении пространственно-модулированной магнитной структуры циклоидного типа

чениях параметра ангармоничности, который остается практически неизменным во всем исследуемом диапазоне температур ($m = 0.78 \pm 0.03$). Ангармоничность связана с константой одноосной анизотропии K_u [10, 23]: $K_u = 16mAK^2(m)/\lambda^2$. Здесь A – магнитная обменная жесткость. Ее значение можно оценить с помощью соотношения $A \approx 3/2(k_B T_{N1}/R_{Fe-Fe})$, где R_{Fe-Fe} – расстояние между атомами железа [23]. При подстановке в эти выражения соответствующих величин для $AgFeO_2$ ($\lambda = 500 \text{ \AA}$ [7], $T_{N1} = 14 \text{ K}$, $K(m = 0.78) = 2.21$, $R_{Fe-Fe} = 3.04 \text{ \AA}$ [11]), получаем $K_u = 2.33 \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$ ($\sim 0.017 \text{ мЭВ}$). Отметим, что оцененное таким образом значение константы анизотропии для $AgFeO_2$ оказывается меньше, чем полученные в разных работах [24–26] значения $K_u = (0.02–0.07) \text{ мЭВ}$ для феррита $CuFeO_2$. Этот результат может указывать на еще одну возможную причину различного характера магнитного упорядочения в изоструктурных фазах $CuFeO_2$ и $AgFeO_2$. Согласно данным теоретических расчетов [27] коллинеарное спиновое упорядочение $\uparrow\uparrow\downarrow$ в $CuFeO_2$ становится энергетически невыгодным уже при незначительном уменьшении константы K_u , “уступая место” более стабильным неколлинеарным спиновым конфигурациям, как это наблюдается, например, в случае твердых растворов $CuFe_{1-x}M_xO_2$ ($M = Al, Ga, Rh$) [1, 3–5].

По результатам модельной расшифровки спектров были получены профили распределений сверхтонких полей $p_{th}(H_{hf})$, которые качественно согласуются с результатами немодельного восстановления $p(H_{hf})$ (рис. 4). Согласно нашим расчетам $V_{zz} > 0$ (см. таблицу), т.е. максимальное значение квадрупольного смещения ε достигается при $\vartheta = 0^\circ$ (см. (1a)). Учитывая положительное значение коэффициента корреляции $\Delta\varepsilon/\Delta H_{hf} > 0$ (рис. 2), можно утверждать, что максимальное сверхтонкое поле H_{hf} будет достигаться для спинов ионов Fe^{3+} , направленных вдоль оси $V_{zz}(H_{hf})$, т.е. $H_{\parallel} > H_{\perp}$. Отметим, что аналогичный характер анизотропии сверхтонкого поля ($H_{\parallel} > H_{\perp}$) наблюдался в спектрах ЯМР для феррита $ViFeO_3$ [9], имеющего гексагональную кристаллическую ячейку ($V_{zz} \parallel c$).

Результаты обработки спектров свидетельствуют о сильной анизотропии сверхтонких магнитных взаимодействий (сверхтонкого магнитного поля H_{hf}): $H_{\parallel} = 498.6 \pm 0.2 \text{ кЭ}$ и $H_{\perp} = 476.1 \pm 0.3 \text{ кЭ}$ (при $T = 4.7 \text{ K}$). При этом разность $\Delta H_{hf} = H_{\parallel} - H_{\perp}$ практически линейно возрастает с температурой (от $22.5 \pm 0.5 \text{ кЭ}$ при 4.7 K до $39.4 \pm 1.3 \text{ кЭ}$ при 7 K). Заметим, что магнитное упорядочение в подрешетке железа не индуцирует дополнительного вклада в константу

квадрупольного взаимодействия eQV_{zz} ($eQV_{zz}^{mag} = 0.08 \pm 0.12 \text{ мм/с}$). В то же время вклад, обусловленный симметрией решетки ($eQV_{zz}^{par} = 1.24 \pm 0.02 \text{ мм/с}$), оказывается очень близким к значению $1.316 \pm 0.004 \text{ мм/с}$, полученному в парамагнитной области температур. Таким образом, переход в магнитоупорядоченную область $T < T_{N1}$ не вызывает каких-либо существенных искажений локального окружения катионов железа.

Обычно анизотропия сверхтонкого поля H_{hf} связывается с дипольным вкладом H_{dip} , максимальные и минимальные значения которого могут быть оценены с помощью выражений $H_{dip}^{max} = \mu_{Fe,z} D_{zz}$ и $H_{dip}^{min} = \mu_{Fe,x} D_{xx}$, где $\{D_{ii}\}$ – компоненты матрицы решеточных сумм ($i = x, z$), $\mu_{Fe,i}$ – проекции магнитного момента катионов Fe^{3+} на соответствующие главные оси тензора ГЭП. С использованием структурных данных для $AgFeO_2$ [11] ($D_{zz} = -0.223 \text{ \AA}^{-3}$ и $D_{xx} = 0.112 \text{ \AA}^{-3}$) было рассчитано максимальное значение $\Delta H_{dip} = (H_{dip}^{max} - H_{dip}^{min}) = 15 \text{ кЭ}$. Оно оказалось существенно меньше экспериментальной величины $\Delta H_{Fe} = (23–39) \text{ кЭ}$. Возможные причины столь сильной анизотропии магнитных сверхтонких взаимодействий в $AgFeO_2$, которая не может быть объяснена с привлечением только лишь дипольного вклада H_{dip} , будут обсуждаться в нашей следующей публикации.

Переход в область температур $9 \text{ K} \leq T \leq T_{N1}$ приводит к изменению профилей спектров $AgFeO_2$ (см. рис. 2a). Все компоненты зеемановской структуры становятся более уширенными, а сама структура спектров приобретает более симметричный характер. Кроме того, по мере повышения температуры ($T \rightarrow T_{N1}$) в спектрах появляется и постепенно растет по интенсивности дополнительное поглощение в области малых скоростей (рис. 2a), что свидетельствует о проявлении релаксационных явлений.

В литературе практически полностью отсутствует информация о характере магнитного упорядочения в $AgFeO_2$ при $T_{N2} \leq T \leq T_{N1}$. В работе [7] было выдвинуто предположение о формировании в данной области температур волн спиновой плотности, несоизмеренных периоду кристаллической решетки (IC SDW). Однако наши попытки описать экспериментальный спектр в рамках IC SDW, как это было сделано, например, в [28], не увенчались успехом. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты мессбауэровских измерений убедительно указывают на значительно более сложный характер магнитного упорядочения ионов Fe^{3+} в области температур $T_{N2} \leq T \leq T_{N1}$. Подробное обсуждение различных модельных представлений мессбауэровских

спектров феррита AgFeO_2 при $T_{N2} \leq T \leq T_{N1}$ в сравнении с месбауэровскими данными для изоструктурной фазы CuFeO_2 также будет предметом нашей следующей более детальной публикации.

Заключение. На основании проведенных месбауэровских исследований феррита AgFeO_2 можно сделать следующие основные выводы.

1. Катионы Fe^{3+} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) занимают в структуре феррита кристаллографически эквивалентные позиции. Величина и знак главной компоненты тензора ГЭП на ядрах ^{57}Fe ($V_{zz} > 0$) могут быть объяснены только при учете дипольного вклада ($V_{zz}^{\text{dip}} > 0$) от анионов O^{2-} с поляризуемостью $\alpha \approx 0.83 \text{ \AA}^{-3}$, а также электронного вклада ($V_{zz}^{\text{ov}} > 0$), обусловленного перекрытием валентных орбиталей ионов железа и кислорода.

2. При $T < T_{N1}$ в спектрах ^{57}Fe наблюдается неоднородная магнитная сверхтонкая структура, связанная с анизотропным характером коррелирующих друг с другом величин квадрупольного смещения (ϵ) и магнитного поля (H_{hf}). Температурная зависимость коэффициента корреляции $\Delta\epsilon/\Delta H_{\text{hf}}$ проявляет особенность в точке $T_{N2} = 8.5 \pm 1.0 \text{ K}$, что свидетельствует об изменении характера магнитного упорядочения катионов железа.

3. На основании полученной из распределений $p(H_{\text{hf}})$ зависимости $H_{\text{hf}}^{\text{max}}(T)$ определена температура Нееля ($T_{N1} = 14.0 \pm 0.5 \text{ K}$). Найдены значения критических параметров ($B = 1.17 \pm 0.04$ и $\beta = 0.28 \pm 0.04$) в области $T < T_{N1}$. Они указывают на значительный вклад межслоевых обменных взаимодействий.

4. Модельная расшифровка спектров в предположении циклоидной магнитной структуры феррита AgFeO_2 (при $T < T_{N1}$) показала высокую степень ангармоничности циклоиды ($m \approx 0.78$) с константой магнитокристаллической анизотропии $K_u = 2.33 \times 10^5 \text{ эрг/см}^3$.

5. Показано, что сверхтонкое поле H_{hf} включает в себя большой анизотропный вклад ($\Delta H_{\text{hf}} = H_{\parallel} - H_{\perp} \approx 30 \text{ кЭ}$), который не может быть связан только лишь с дипольным вкладом ($\Delta H_{\text{dip}} \approx 15 \text{ кЭ}$) от ближайших магнитных соседей.

зики им. Л.В.Киренского СО РАН, Красноярск, 2007.

3. T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Takahashi et al., Phys. Rev. B **79**, 214423 (2009).
4. E. Pachoud, C. Martin, B. Kundys et al., J. of Solid State Chem. **183**, 344 (2010).
5. N. Terada, T. Nakajima, S. Mitsuda et al., Phys. Rev. B **78**, 014101 (2008).
6. A. Vasiliev, O. Volkova, I. Presniakov et al., J. of Physics: Condensed Matter **22**, 016007 (2010).
7. N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 097203 (2012).
8. A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przenioslo et al., Sol. State Comm. **140**, 359 (2006).
9. А.В. Залесский, А.А. Фролов, А.К. Звездин и др., ЖЭТФ **122**(7), 116 (2002).
10. R. Przenioslo, A. Palewicz, M. Regulski et al., J. of Physics: Condensed Matter **23**, 279501 (2011).
11. J.-P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai et al., Journal of Physics and Chemistry of Solids **48**(1), 37 (1987).
12. М.Е. Матснев и В.С. Русаков, AIP Conference Proceedings **1489**, 178 (2012).
13. F. Menil, J. of Phys. Chem. of Solids **46**(7), 763 (1985).
14. R. R. Sharma, Phys. Rev. B **6**(11), 4310 (1972).
15. В.С. Русаков, Д.А. Храмов, Изв. РАН, сер. Физ. **56**(7), 201 (1992).
16. C. A. Taft, J. Phys. C: Solid State Physics **10**, L369 (1977).
17. H. Keller and I. M. Savic, Phys. Rev. B **28**(5), 2638 (1983).
18. O. A. Petrenko, M. R. Lees, G. Balakrishnan et al., J. Physics: Condensed Matter **17**, 2741 (2005).
19. В.С. Русаков, Изв. РАН, сер. физическая **63**(7), 1389 (1999).
20. A. H. Muir, Jr. and H. Wiedersich, J. Phys. Chem. of Solids **28**, 65 (1967).
21. U. Atzmony, M. P. Dariel, and G. Dublon, Phys. Rev. B **14**(9), 3713 (1976).
22. F. Ye, Y. Ren, and Q. Huang, Phys. Rev. B **73**, 220404 (2006).
23. А.В. Залесский, А.К. Звездин, А.А. Фролов, Письма в ЖЭТФ **71**(11), 682 (2000).
24. R. S. Fishman, F. Ye, J. A. Fernandez-Baca et al., Phys. Rev. B **78**, 140407 (2008).
25. F. Ye, J. A. Fernandez-Baca, R. S. Fishman et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 157201 (2007).
26. R. S. Fishman, J. Appl. Phys. **103**, 07B109 (2008).
27. R. S. Fishman, Phys. Rev. B **85**, 024411 (2012).
28. J. Cieslak and S. M. Dubiel, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **95**, 131 (1995).

1. K. F. Wang, J.-M. Liu, and Z. F. Ren, Adv. in Physics **58**, 321 (2009).
2. Б.В. Безносиков, К.С. Александров, Кристаллы семейства делафоссита (Кристаллохимия, прогноз новых соединений), Препринт # 843 Ф Института фи-