

# МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОДУЛИРОВАННОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ $\text{FeVO}_4$

А. В. Соболев\*, И. А. Пресняков, В. С. Русаков, А. М. Гапочка,  
Я. С. Глазкова, М. Е. Мацнев, Д. А. Панкратов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 декабря 2016 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования мультиферроика  $\text{FeVO}_4$ , проявляющего два магнитных фазовых перехода при  $T_{N1} \approx 22$  К и  $T_{N2} \approx 15$  К, первый из которых ( $T_{N1}$ ) связан с переходом из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние волны спиновой плотности, а второй (при  $T_{N2}$ ) — со сменой типа пространственной модуляции магнитной структуры ванадата. На основании расчетов тензора ГЭП на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  проведена кристаллохимическая идентификация парциальных мессбауэровских спектров, отвечающих различным кристаллографическим позициям катионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Спектры, измеренные в интервале  $T_{N2} < T < T_{N1}$ , анализируются в предположении об амплитудной модуляции магнитных моментов атомов железа  $\mu_{\text{Fe}}$ . Результаты модельной расшифровки спектров при  $T < T_{N2}$  свидетельствуют о высокой ангармоничности геликоидальной магнитной структуры ванадата, а также об эллиптической поляризации  $\mu_{\text{Fe}}$ , тем самым демонстрируя характерные особенности мультиферроиков второго рода. Полученные в настоящей работе температурные зависимости параметров сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  анализируются в рамках модели молекулярного поля Вейсса и в предположении об орбитальном вкладе в магнитные моменты катионов железа.

DOI: 10.7868/S0044451017060128

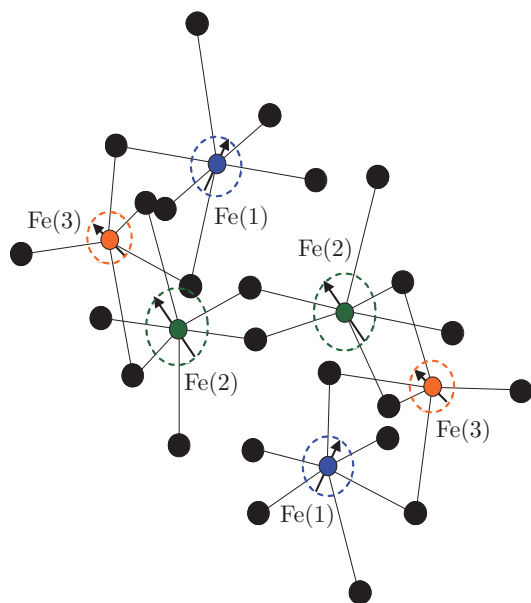
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ванадат  $\text{FeVO}_4$  является мультиферроиком второго рода, для которого спонтанная электрическая поляризация возникает вследствие необычного магнитного упорядочения подрешетки железа (при  $T < T_{N2}$ ), с образованием несоразмерной геликоидальной магнитной структуры [1]. Данный оксид имеет триклинную кристаллическую решетку (пространственная группа  $P\bar{1}$ ), в которой магнитоактивные катионы  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ,  $S_{\text{Fe}} = 5/2$ ) занимают три разные кристаллографические позиции:  $\text{Fe}(1)$  и  $\text{Fe}(3)$  — в октаэдрическом кислородном окружении с различной степенью искажения,  $\text{Fe}(2)$  — в кислородном окружении, которое представляет собой искаженную тригональную бипирамиду [2]. Катионы  $\text{Fe}(i)$  образуют трехъядерные кластеры  $\text{Fe}(1)\text{--Fe}(2)\text{--Fe}(3)$ , в которых катионы связаны друг с другом через общие ребра соответствующих кисло-

родных полиэдров (рис. 1). Таким образом, в магнитоупорядоченной области  $T < T_{N1}$  катионы железа образуют «прямые»  $\text{Fe}\text{--Fe}$  и 90-градусные «косвенные» обменные связи  $\text{Fe}\text{--O}\text{--Fe}$  внутри каждого кластера, а также «суперкосвенные» связи  $\text{Fe}\text{--O}\text{--O}\text{--Fe}$  между соседними кластерами (рис. 1). Как было показано в работе [3], все эти обменные взаимодействия соизмеримы друг с другом по силе и, следовательно, должны учитываться при анализе магнитных свойств  $\text{FeVO}_4$ .

Обычно сильные магнитоэлектрические взаимодействия в мультиферроиках второго рода с модулированной магнитной структурой связывают с антисимметричным обменом Дзялошинского–Мория (ДМ) [4], который предсказывает взаимно перпендикулярное расположение вектора электрической поляризации  $\mathbf{P}$  и волнового вектора  $\mathbf{k}$ , задающего направление магнитной модуляции. Однако к настоящему времени уже известно достаточно много оксидных мультиферроиков, в том числе и  $\text{FeVO}_4$ , для которых векторы  $\mathbf{P}$  и  $\mathbf{k}$  имеют одинаковые направления [5]. Для подобных систем был предложен механизм, в основе которого лежит предположение о

\* E-mail: alex@radio.chem.msu.ru, salex12@rambler.ru



**Рис. 1.** Схематичное изображение кристаллического локального окружения катионов  $\text{Fe}(i)^{3+}$  в  $i$ -й подрешетке структуры ванадата  $\text{FeVO}_4$  (стрелками изображены направления магнитных моментов  $\mu_{\text{Fe}(i)}$ , образующих геликоиду (штриховые эллипсы))

зависимости степени зарядового переноса в цепочках  $\text{M-O-M}$  от направления спинов соседних магнитных атомов  $\text{M}$  [5]. Следует отметить, что рассмотренные механизмы предполагают наличие у катионов  $\text{M}$  хотя бы небольшого среднего орбитального момента  $\langle L \rangle \neq 0$ . В то же время, высокоспиновые катионы  $\text{Fe}^{3+}$  при любой симметрии кислородного окружения имеют практически полностью «замороженный» орбитальный момент (терм  ${}^6A_1$  основного электронного состояния), что, казалось бы, должно приводить к слабым магнитоэлектрическим взаимодействиям. Таким образом, остается открытым вопрос об истинном электронном состоянии катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в этих системах и о том, как оно связано с локальным кристаллическим окружением и обменными взаимодействиями между этими катионами в магнитоупорядоченной области температур.

Исследования ванадата  $\text{FeVO}_4$  такими макроскопическими методами, как нейтронная дифракция [5], магнитные и термодинамические измерения [6], показали наличие двух магнитных фазовых переходов, первый из которых (при  $T_{N1} \approx 22$  К) связан с переходом из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние волны спиновой плотности (SDW) с волновым вектором  $\mathbf{k} = (0.222 - 0.089 0.012)$  [5], несоизмеренной периоду кристаллической решетки. Второй фазовый переход ( $T_{N2} \approx 15$  К) [7] связан с образованием геликоидальной магнитной структу-

ры с периодом, который также несоизмерен периоду кристаллической решетки  $\text{FeVO}_4$ . Этот фазовый переход индуцирует спонтанную электрическую поляризацию  $\mathbf{P} \neq 0$  [1]. Важно отметить, что обе магнитные структуры не имеют центра инверсии, поэтому его отсутствие не может быть основной причиной электрической поляризации при  $T < T_{N2}$ . Как было отмечено в работе [3], важную роль в индуцировании  $\mathbf{P} \neq 0$  могут играть конкурирующие друг с другом (фрустрированные) обменные взаимодействия между и внутри кластеров  $\text{Fe}(1)\text{-Fe}(2)\text{-Fe}(3)$ , в результате чего происходит образование геликоидальной магнитной структуры [3]. Для исследования этих взаимодействий особенно актуальным становится применение резонансных методов, обладающих, в отличие от дифракционных методов, относительно высокими характеристическими временами измерения [8], что позволяет эффективно использовать их для исследования динамики электронных релаксационных процессов, связанных с фрустрацией обменных взаимодействий.

Недавно для исследования монокристалла ванадата  $\text{FeVO}_4$  был применен метод ЯМР на ядрах  ${}^{51}\text{V}$  [9]. Показано, что ЯМР-спектры претерпевают значительные изменения в точках обоих магнитных переходов  $T_{N2} \approx 13$  К и  $T_{N1} \approx 19$  К, которые оказались несколько ниже, чем для поликристаллических образцов [6]. В области  $T < T_{N2}$  наблюдалась «размытая» зеemanовская структура, свидетельствующая о распределении магнитных сверхтонких полей, индуцируемых на ядрах  ${}^{51}\text{V}$  окружающими их катионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Проведенный полуколичественный анализ показал, что наблюдаемые профили спектров согласуются с модулированной несоизмеренной магнитной структурой ванадата. Кроме того, авторы работы [9] отмечали появление двуимодального профиля спектров в области  $T \leq T^* \approx 65$  К, что интерпретировалось ими как начало проявления ближних магнитных корреляций с временем релаксации спинов, соизмеримым с характеристическим временем ( $\tau_M$ ) метода ЯМР [8]. Следует, однако, отметить, что подобная структура спектров также может быть связана с незначительным изменением симметрии кристаллической решетки  $\text{FeVO}_4$ , которое, по-видимому, трудно зафиксировать дифракционными методами. К сожалению, из-за малого квадрупольного момента ядра  ${}^{51}\text{V}$  метод ЯМР не позволяет получить более детальную информацию о характере изменения структуры локального окружения ионов  $\text{V}^{5+}$  в различных температурных интервалах.

Приведенные выше данные макроскопических методов и ЯМР было бы полезно дополнить результатами исследования сверхтонких взаимодействий на ядрах атомов  $^{57}\text{Fe}$ , являющихся основными магнитоактивными компонентами ванадата  $\text{FeVO}_4$ . Известно лишь несколько работ, в которых для исследования локальной структуры ванадата  $\text{FeVO}_4$  применялась мессбауэровская спектроскопия [10–12]. Среди них особо следует отметить недавнее мессбауэровское исследование [12], авторы которого впервые при анализе магнитной сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров предприняли попытку учета особенностей магнитного упорядочения катионов железа. Однако до сих пор остается ряд вопросов, которые требуют проведения дополнительных исследований. В частности, в цитируемой работе [12] авторы не учитывали возможность проявления в экспериментальных спектрах ангармоничности геликоидальной магнитной структуры в области  $T < T_{N2}$ , связанной с магнитокристаллической анизотропией [13]. В то же время, как было показано ранее на примере различных классов оксидных мультиферроиков, в частности, ферритов  $\text{ViFeO}_3$  [14] и  $\text{AgFeO}_2$  [15], эффекты ангармоничности могут в существенной степени повлиять на профиль экспериментальных мессбауэровских спектров. Кроме того, в работе [12] не проводилась кристаллохимическая идентификация парциальных спектров, отвечающих неэквивалентным кристаллографическим позициям катионов  $\text{Fe}^{3+}$  структуры  $\text{FeVO}_4$ . Наконец, авторы работы [12] не анализируют полученные ими температурные зависимости сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, таких, например, как сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

В настоящей работе представлены результаты мессбауэровских исследований сверхтонких взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$ , проведенных в широком интервале температур, включая температуры фазовых переходов при  $T_{N1}$ ,  $T_{N2}$  и  $T^*$ . Экспериментальные значения параметров квадрупольных взаимодействий ядер  $^{57}\text{Fe}$  анализируются в сравнении с расчетами градиентов электрических полей на ядрах катионов железа. Анализ спектров, измеренных в обеих магнитоупорядоченных областях температур  $T < T_{N2}$  и  $T_{N2} < T < T_{N1}$ , проводился с учетом особенностей пространственной модуляции магнитных структур ванадата  $\text{FeVO}_4$ , в частности, возможного проявления эффектов магнитокристаллической анизотропии. Анализ температурных зависимостей сверхтонких параметров спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  проводится в рамках теории молекулярного поля Вейсса.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов  $\text{FeVO}_4$  проводился путем отжига при  $T = 975^\circ\text{C}$  стехиометрических количеств  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  (данный оксид был получен в результате термического разложения  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) в токе кислорода в течение 12 ч. После первого отжига смесь прекурсоров тщательно перетиралась и вновь отжигалась в тех же условиях. После последнего отжига образец закаливался на воздухе. Рентгенофазовый анализ полученного продукта показал наличие единственной фазы  $\text{FeVO}_4$  с параметрами триклинной элементарной ячейки (пространственная группа  $P\bar{1}$ )  $a = 6.712(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.055(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.305(3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 96.43(2)^\circ$ ,  $\beta = 106.82(2)^\circ$  и  $\gamma = 101.50(1)^\circ$ , хорошо согласующимися с литературными данными [2].

Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  измерялись на спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянных ускорений. Обработка мессбауэровских спектров была реализована с помощью программы SpectrRelax [16]. Все сдвиги мессбауэровских спектров приведены относительно  $\alpha\text{-Fe}$  при комнатной температуре.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

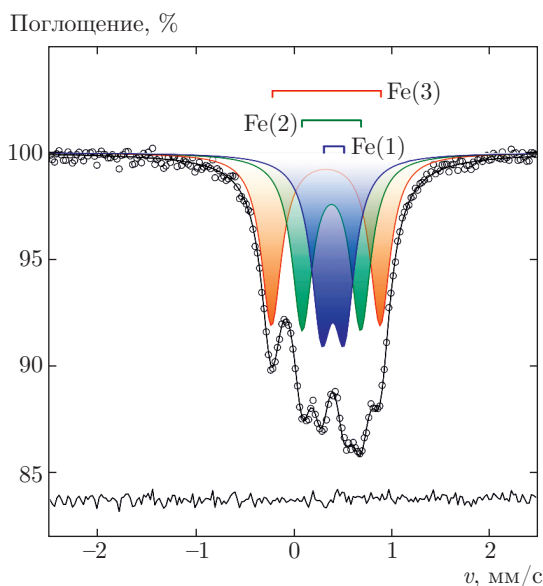
### 3.1. Парамагнитная область температур $T > T_{N1}$

Мессбауэровские спектры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в ванадате  $\text{FeVO}_4$ , измеренные в парамагнитной области температур ( $T > T_{N1}$ ), могут быть представлены в виде суперпозиции трех квадрупольных дублетов  $\text{Fe}(1)$ ,  $\text{Fe}(2)$  и  $\text{Fe}(3)$  (рис. 2) с одинаковыми значениями ширин ( $\Gamma$ ), близкими значениями интенсивностей ( $I$ ) и изомерных сдвигов ( $\delta$ ), но существенно различающимися квадрупольными расщеплениями ( $\Delta$ ) (таблица). Полученные значения сверхтонких параметров согласуются с соответствующими данными ранее проведенных мессбауэровских исследований  $\text{FeVO}_4$  [10–12]. Для кристаллохимической идентификации трех парциальных спектров  $\text{Fe}(i)$  нами были рассчитаны компоненты ( $V_{ij}$ ) тензоров градиента электрического поля ( $\Gamma\text{ЭП}$ ) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , локализованных в трех кристаллографических позициях структуры ванадата [2]. Расчеты проводились с учетом так называемого «решеточного» вклада, включающего монополярную ( $V_{ij}^{mon}$ ) и дипольную ( $V_{ij}^{dip}$ ) составляющие, которые содержат в себе информацию о локальной симметрии кристаллической решетки, а также «электронного» вклада ( $V_{ij}^{ov}$ ), связанного с эффектами перекрытия электронных

**Таблица.** Параметры мессбауэровского спектра ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{FeVO}_4$ , измеренного при  $T = 300\text{ K}$ , а также рассчитанные значения квадрупольных расщеплений для разных позиций атомов Fe

Парциальный спектр	$\delta$ , мм/с	$ \Delta^{exp} $ , мм/с	$\Gamma_{1/2}$ , мм/с	$I$ , %	$\Delta^{calc}$ , мм/с
Fe(1)	0.397(1)	0.234(2)	0.252(3)	31.5(4)	-0.320
Fe(2)	0.324(1)	1.109(2)		34.3(3)	1.165
Fe(3)	0.382(1)	0.598(2)		34.3(4)	0.441

*Примечание.* Экспериментально может быть определен лишь модуль величины  $|eQV_{zz}| \approx 2|\Delta^{exp}|$ .



**Рис. 2.** Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{FeVO}_4$ , измеренный при  $T = 300\text{ K} > T_{N1}$ . Представлены результаты модельной расшифровки спектра в предположении трех кристаллографических позиций Fe(1), Fe(2) и Fe(3)

орбиталей ионов железа ( $ns, np, 3d$ )<sub>Fe</sub> и кислорода ( $2s, 2p$ )<sub>O</sub> в полиэдрах (Fe(*i*)O<sub>*n*</sub>) (см., например, [17]):

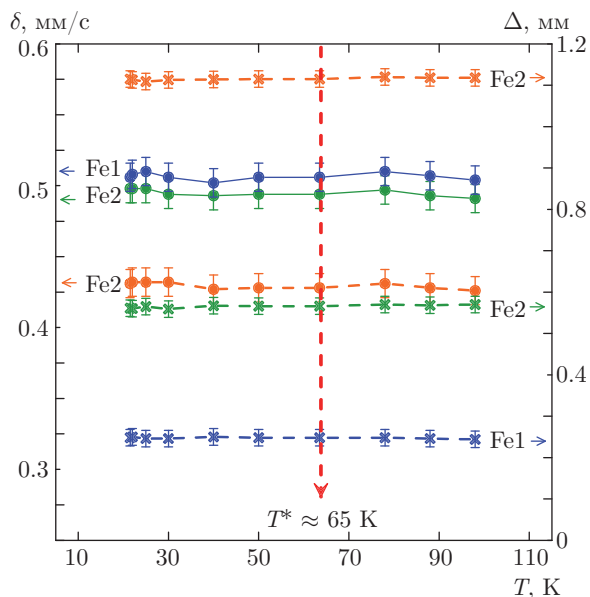
$$V_{ij} = (1 - \gamma_\infty) \{ V_{ij}^{mon} + V_{ij}^{dip} \} + (1 - R)V_{ij}^{ov}, \quad (1)$$

где  $\gamma_\infty = -9.14$  и  $R = 0.32$  — факторы антиэкранирования и экранирования Штернхеймера [18]. Для каждой из позиций атомов Fe были определены ориентация главных осей  $xyz$  тензора ГЭП, а также его главные компоненты  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ . Далее эти компоненты были использованы для расчета значений квадрупольных расщеплений парциальных спектров  $\Delta^{theor} = (1/2)eQV_{zz}(1 + \eta^2/3)^{1/2}$ , где  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  — параметр асимметрии;  $eQ = 0.21$  бн [18] — квадрупольный момент ядра  $^{57}\text{Fe}$ .

Наблюдаемое расхождение экспериментальных ( $\Delta^{exp}$ ) и расчетных ( $\Delta^{calc}$ ) значений квадрупольных

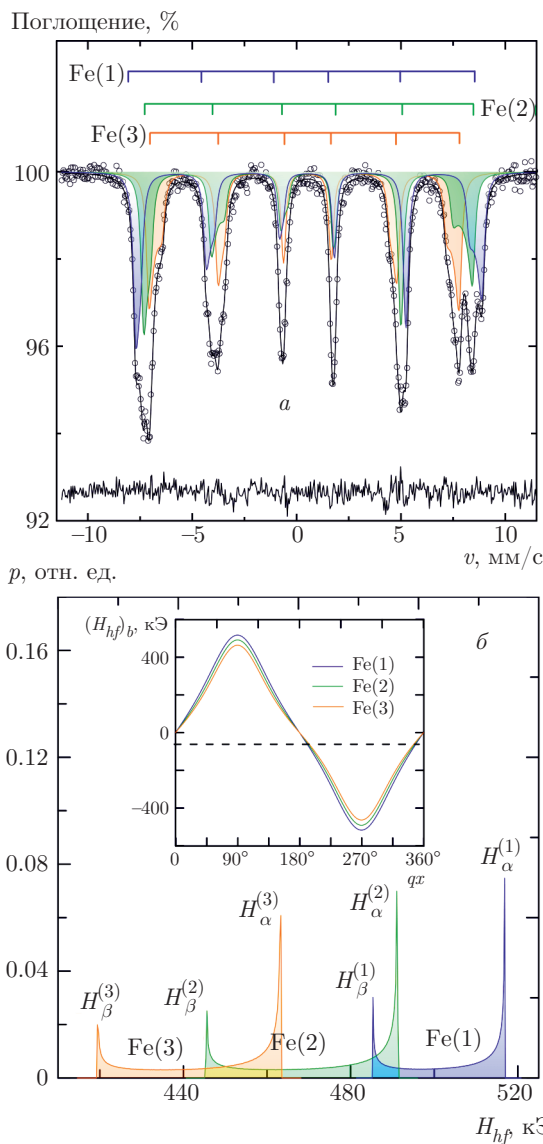
расщеплений (см. таблицу), по-видимому, связано с неопределенностью в выборе значений эффективных зарядов  $Z_{\text{Fe}}, Z_{\text{V}}$  и  $Z_{\text{O}}$  атомов Fe, V и O (в наших расчетах приняты равными формальным степеням окисления), а также поляризуемостей ионов  $\text{O}^{2-}$ , от которых в существенной степени зависят значения компонент ( $V_{ij}^{mon}$ ) и ( $V_{ij}^{dip}$ ) тензора ГЭП. Тем не менее, проведенные расчеты позволяют отнести дублеты Fe(1) и Fe(3) с наименьшим и средним значениями квадрупольных расщеплений (таблица) к катионам  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях, а дублет Fe(2) с наибольшим расщеплением — к катионам  $\text{Fe}^{3+}$  в бипирамидальном кислородном окружении. Предложенная интерпретация спектров качественно согласуется с общими закономерностями изменения изомерных сдвигов ( $\delta$ ) катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в оксидных фазах [19], согласно которым уменьшение среднего расстояния (Fe–O) и координационного числа ( $n$ ) в полиэдрах (FeO<sub>*n*</sub>) вызывает уменьшение сдвига. В случае ванадата  $\text{FeVO}_4$ :  $\delta_{\text{Fe}(1)}, \delta_{\text{Fe}(3)} > \delta_{\text{Fe}(2)}$  (таблица), что согласуется с его структурными данными [2].

Измерения во всей парамагнитной области температур вплоть до точки  $T_{N1}$  первого магнитного фазового перехода не выявили каких-либо резких изменений в зависимостях сверхтонких параметров  $\delta_i(T)$  и  $\Delta_i(T)$  (рис. 3), свидетельствуя тем самым об отсутствии фазовых переходов, связанных с изменениями электронного состояния или локального структурного окружения катионов железа при  $T > T_{N1}$ . Этот вывод не согласуется с результатами недавно проведенных исследований  $\text{FeVO}_4$  методом ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  [9], согласно которым в спектрах ниже  $T^* \approx 65\text{ K}$  наблюдаются существенные изменения, свидетельствующие о наличии ближних магнитных корреляций. Подобное несоответствие данных ЯМР и мессбауэровской спектроскопии, по-видимому, связано с существенно разными диапазонами характеристических времен измерения этих методов [20, 21]. ЯМР характеризует



**Рис. 3.** Изменение с температурой параметров сверхтонких взаимодействий ( $\delta_i$ ,  $\Delta_i$ ) ядер  $^{57}\text{Fe}$  для трех катионных позиций  $\text{Fe}(i)$  в структуре  $\text{FeVO}_4$  (вертикальной штриховой линией обозначена температура ожидаемого магнитного фазового перехода при  $T^* \approx 65$  K)

ся более высоким, чем мессбауэровская спектроскопия, относительным разрешением по энергии (большие характеристические времена измерений —  $\tau_M$ ), что связано с большими временами жизни соответствующих возбужденных состояний. В мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , участвующих в магнитных сверхтонких взаимодействиях со своим окружением, характеристическим временем является период ларморовской прецессии ядерного спина железа вокруг сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}$ :  $\tau_L \approx 10^{-9} - 10^{-8}$  с [18]. Ближние магнитные корреляции электронных спинов переходных металлов (при  $T > T_N$ ), как правило, носят динамический характер с определенным временем  $\tau_R$  релаксаций отдельных магнитных моментов или намагниченностей микрокластеров [21]. Возможно, что для ванадата  $\text{FeVO}_4$  при  $T \geq T_N$  время релаксации электронных спинов  $\tau_R$  соизмеримо с характеристическими временами  $\tau_L$  и  $\tau_M$ , однако из-за относительно большой ширины линий в мессбауэровских спектрах ближние магнитные корреляции зафиксировать не представляется возможным. В то же время в спектрах ЯМР магнитная сверхтонкая структура может проявляться в виде уширения или асимметрии линий, которые резко эволюционируют с изменением температуры.



**Рис. 4.** а) Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{FeVO}_4$  при  $T = 4.8$  K ( $T \ll T_{N2}$ ). Представлены результаты модельной расшифровки, основанной на предположении о геликоидальном магнитном упорядочении подрешеток  $\text{Fe}(i)$  ( $i = 1, 2, 3$ ); б) распределения  $p_i(H_{hf})$  сверхтонких полей  $H_{hf}^{(i)}$ . На вставке изображены профили периодического изменения проекций  $H_{hf}^{(i)}(\vartheta)$  на направление распространения геликоида  $\mu_{\text{Fe}(i)}(\vartheta)$  при  $T = 4.8$  K

### 3.2. Низкотемпературная магнитоупорядоченная область $T < T_{N2}$

В области низких температур,  $T < T_{N2}$ , в спектрах наблюдается сложная сверхтонкая магнитная структура (рис. 4а), представляющая собой суперпозицию трех зеемановских секстетов, каждый из которых имеет характерные особенности магнит-

ных спектров  $^{57}\text{Fe}$  мультиферроиков  $\text{ViFeO}_3$  [14] и  $\text{AgFeO}_2$  [15], обладающих неколлинеарной спин-модулированной магнитной структурой. Ранее нами была подробно описана процедура расшифровки и анализа сложных спектров подобных систем, учитывающая зависимость квадрупольного смещения  $\varepsilon_Q(\vartheta)$  и сверхтонкого магнитного поля  $H_{hf}(\vartheta)$  от угла поворота спина  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  в плоскости геликоида. Предполагая, что для высокоспиновых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  анизотропная часть сверхтонкого магнитного поля составляет лишь небольшую долю от общей величины  $\mathbf{H}_{hf}$ , а также допуская аксиальную симметрию тензоров сверхтонкого магнитного взаимодействия ( $\tilde{\mathbf{A}}$ ) и ГЭП (см. Приложение), для зависимостей  $H_{hf}(\vartheta)$  и  $\varepsilon_Q(\vartheta)$  можно выписать следующие выражения:

$$H_{hf}(\vartheta) \approx h(\vartheta) = H_\alpha \cos^2 \vartheta + H_\beta \sin^2 \vartheta, \quad (1a)$$

$$\varepsilon(\vartheta) = A_\Theta [3 \cos^2 \vartheta - 1] + B_\Theta, \quad (1b)$$

где  $A_\Theta \equiv \{(1/8)eQV_{zz} \sin^2 \Theta\}$  и  $B_\Theta \equiv \{(1/8)eQV_{zz} \times (\sin^2 \Theta - 1)\}$  — подгоночные параметры,  $\Theta$  — угол между направлениями главной компоненты  $V_{zz}$  и нормали ( $\mathbf{n} \parallel z'$ ) к плоскости геликоида (см. ниже рис. 13), при этом  $\sin^2 \Theta = \{B_\Theta / (A_\Theta - B_\Theta)\}$ . Для учета несоизмерности модулированной магнитной структуры  $\text{FeVO}_4$  экспериментальные спектры аппроксимировались в виде суперпозиции большого количества ( $N$ ) зеемановских секстетов, каждый из которых характеризуется своим набором параметров  $\varepsilon_Q(\vartheta_i)$  и  $H_{hf}(\vartheta_i)$ . В случае «гармонического приближения», т. е. предположения о линейной зависимости  $\vartheta \sim \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$  (где  $\mathbf{k}$  — волновой вектор спиновой модуляции), значения угла  $\vartheta_i = n_i(\pi/2N)$  (где  $n_i = 0, 1, \dots, N$ ) равномерно заполняют интервал  $0 \leq \vartheta \leq \pi/2$ . Для учета же возможной ангармоничности  $\vartheta(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  мы использовали эллиптические функции Якоби:

$$\cos \vartheta(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \text{sn} [\pm 2 K / \pi(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), m], \quad (2)$$

где  $K$  — полный эллиптический интеграл первого рода,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор геликоида;  $m$  — параметр ангармоничности [13].

В рамках описанной выше модели были проанализированы все спектры, измеренные в температурном интервале  $4.6 \text{ K} \leq T < T_{N2}$  (рис. 5). Предполагалось равенство друг другу относительных вкладов ( $I_i$ ) зеемановских компонент  $\text{Fe}(i)$ , а также равенство для всех трех парциальных спектров  $\text{Fe}(i)$  параметров ангармоничности ( $m_i$ ). Таким образом, в качестве варьируемых параметров для каждого из парциальных спектров  $\text{Fe}(i)$  выступали параметры сверхтонкого взаимодействия ядер  $^{57}\text{Fe}$  ( $\delta_i, H_\alpha^{(i)}$ ,

$H_\beta^{(i)}, eQV_{zz}^{(i)}$ ) и параметры ( $\Theta_i, m$ ), характеризующие пространственное распределение магнитных моментов атомов  $\text{Fe}(i)$  в исследуемом ванадате.

Полученные в результате обработки спектров данные свидетельствуют о высокой степени ангармоничности  $m_{4.8 \text{ K}} = 0.88(2)$  геликоидальной магнитной структуры  $\text{FeVO}_4$  и существенной анизотропии сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}^{(i)}(\vartheta)$  в плоскостях геликоид ( $ab$ ):  $\Delta H_{hf, 4.8 \text{ K}} = H_\alpha - H_\beta \approx 30\text{--}40(1)$  кЭ. Графически данный результат продемонстрирован на рис. 4б, где для каждого из трех парциальных спектров  $\text{Fe}(i)$  показаны распределения  $p_i(H_{hf})$  сверхтонких полей  $H_{hf}^{(i)}$  и периодическое изменение их проекций  $(H_{hf}^{(i)})_b$  на кристаллографическую ось  $b$ , совпадающую с одной из полуосей геликоида (см. ниже рис. 13). На рис. 4б видно, что каждое распределение  $p_i(H_{hf})$  имеет по два максимума при  $H_\alpha^{(i)} > H_\beta^{(i)}$  с различающимися относительными интенсивностями  $p_i(H_\beta^{(i)}) < p_i(H_\alpha^{(i)})$ . Физически данный результат означает неравномерный разворот магнитных моментов железа в плоскостях  $ab$  с их предпочтительным выстраиванием вдоль оси  $a$ , являющейся в данном случае осью легкого намагничивания. Основная причина ангармоничности спиральных магнитных структур связана с магнитокристаллической анизотропией (МКА), включающей в себя несколько вкладов, среди которых одним из наиболее значимых является так называемая «одноионная» анизотропия, обусловленная эффектами спин-орбитального взаимодействия переходных металлов [22]. Для высокоспиновых катионов  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5, {}^6S_0$ ) с «замороженным» орбитальным моментом ( $\langle L \rangle = 0$ ) проявление данного типа анизотропии возможно лишь при «подмешивании» к волновой функции, отвечающей синглетному электронному терму  $A_{1g}$ , возбужденных состояний с термами  $T_1, T_2 \dots$ , характеризующихся  $\langle L \rangle \neq 0$  [22]. В работе [23] было установлено, что одним из факторов, благоприятствующих частичному «размораживанию» орбитального момента, является незначительное смещение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  из своих centrosymmetric позиций в полиэдрах ( $\text{FeO}_n$ ).

Как уже было отмечено, характерной особенностью представленных на рис. 4б распределений  $p_i(H_{hf})$  является существенное различие наибольшего ( $H_\alpha$ ) и наименьшего ( $H_\beta$ ) значений сверхтонких полей, соответствующих ориентации магнитных моментов  $\mu_{\text{Fe}i}$  вдоль главных осей эллипсов магнитной поляризуемости (рис. 1б). Установленная таким образом анизотропия  $H_{hf}(\vartheta)$  согласуется с данными нейтронографического исследования  $\text{FeVO}_4$  [3],

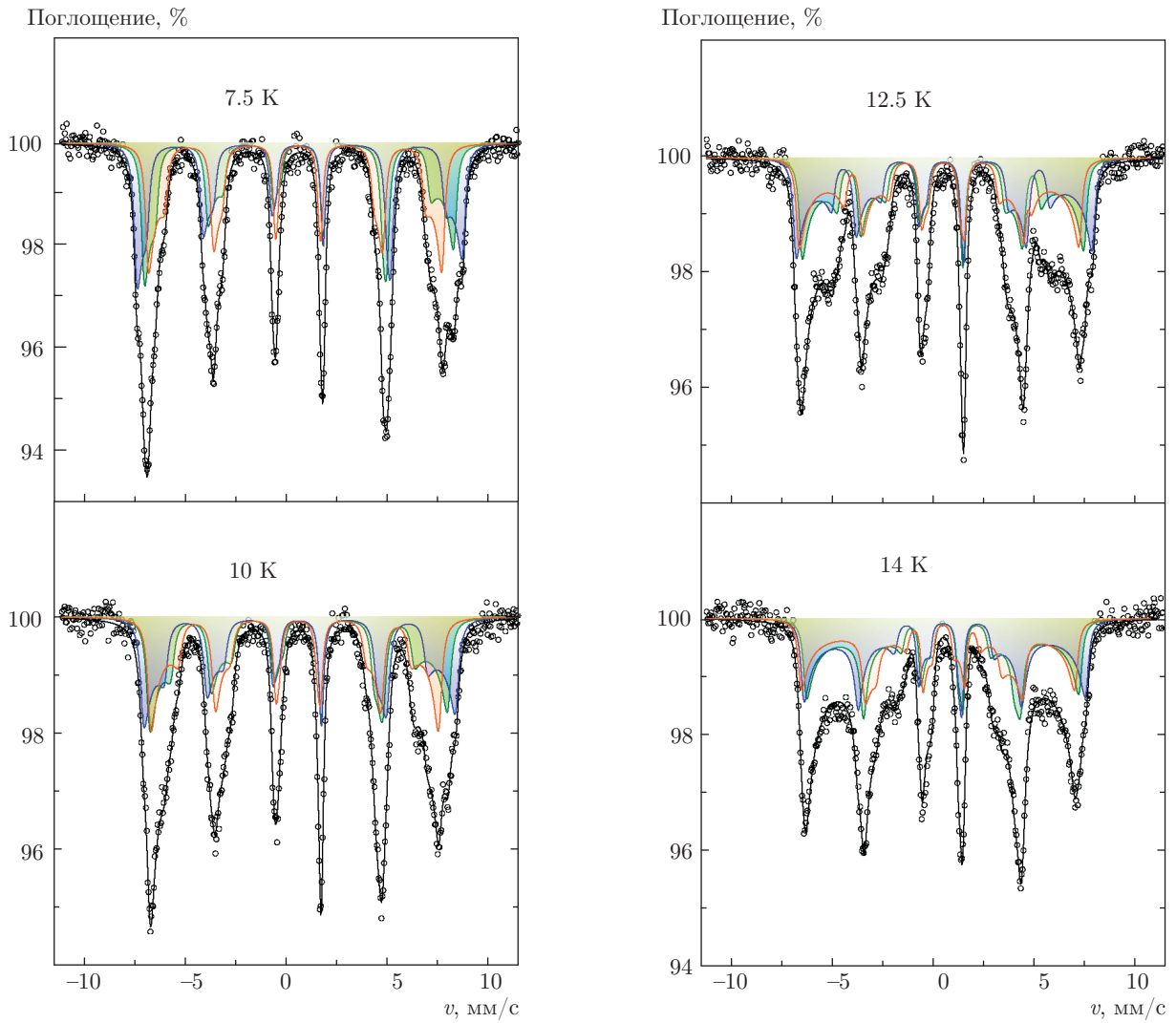


Рис. 5. Мессбауэровские спектры и их модельное представление (см. текст) для FeVO<sub>4</sub>, измеренные при указанных на рисунке температурах в области  $T < T_{N2}$

согласно которым магнитные моменты  $\mu_{\text{Fe}(i)}(\vartheta_i) = \mathbf{n}_\alpha \mu_\alpha^{(i)} \cos \vartheta_i + \mathbf{n}_\beta \mu_\beta^{(i)} \sin \vartheta_i$  (где  $\mathbf{n}_\alpha$  и  $\mathbf{n}_\beta$  — единичные векторы, направленные вдоль полуосей эллипса) также имеют явно выраженный анизотропный характер. Однако полученные при этом отношения  $\mu_{b(1)}/\mu_{a(1)} \approx 0.81$ ,  $\mu_{b(2)}/\mu_{a(2)} \approx 0.76$ ,  $\mu_{b(3)}/\mu_{a(3)} \approx 0.79$  оказываются заметно меньше, чем отношения соответствующих им значений отношений сверхтонких магнитных полей

$$\frac{H_\beta^{(1)}}{H_\alpha^{(1)}} = 0.94(1), \quad \frac{H_\beta^{(2)}}{H_\alpha^{(2)}} = 0.94(1), \quad \frac{H_\beta^{(3)}}{H_\alpha^{(3)}} = 0.91(1).$$

Подобное расхождение данных мессбауэровских и нейтронографических исследований наблюдалось ранее для другого мультиферроика — феррита

AgFeO<sub>2</sub>, в котором магнитные моменты катионов Fe<sup>3+</sup> (один тип позиций), так же как и для FeVO<sub>4</sub>, проявляют заметную анизотропию:  $\mu_b/\mu_a \approx 0.83$  [24], не согласующуюся с полученным из мессбауэровских спектров отношением полей  $H_\perp/H_\parallel = 0.95(1)$  ( $T = 4.6$  K), где  $H_\parallel$  и  $H_\perp$  — значения сверхтонкого поля  $H_{hf}$  при ориентации магнитного момента железа  $\mu_{\text{Fe}}$  соответственно вдоль и перпендикулярно направлению главной компоненты  $V_{zz}$  [15].

По-видимому, отмеченные выше расхождения указывают на необходимость учета анизотропии не только магнитного момента  $\mu_{\text{Fe}}$ , но и константы сверхтонкого магнитного взаимодействия ( $\tilde{\mathbf{A}}$ ), которая, являясь, в общем случае, тензорной величи-

ной, связана со спецификой механизмов индуцирования на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}$  [18]. Анизотропная составляющая ( $\tilde{\mathbf{A}}_{an}$ ) тензора  $\tilde{\mathbf{A}}$  представляет собой суперпозицию двух основных вкладов:  $\tilde{\mathbf{A}}_{an} = \tilde{\mathbf{A}}_{dip} + \tilde{\mathbf{A}}_L$ , где  $\tilde{\mathbf{A}}_{dip}$  — дипольный вклад, зависящий от симметрии магнитного окружения ядер  $^{57}\text{Fe}$ ;  $\tilde{\mathbf{A}}_L$  — анизотропная составляющая, связанная со спин-орбитальным взаимодействием, которое становится возможным только для катионов железа с «не замороженным» кристаллическим полем орбитальным угловым моментом  $\langle \mathbf{L} \rangle \neq 0$  [18]. Одним из проявлений анизотропии орбитального момента  $\langle L_x \rangle \neq \langle L_y \rangle \neq \langle L_z \rangle$  служит угловая зависимость параметра ковалентного смешивания ( $\gamma_\pi$ ) между орбиталями  $3d_{\pm 1}(\text{Fe})$  и  $2p_{\pm 1}(\text{O})$  (подстрочные индексы  $\pm 1$  относятся к проекциям  $m_l = \pm 1$  углового момента):

$$\gamma_\pi(\omega) \propto t_{dp}/(\Delta_{dp} \pm \lambda_{eff} S_{\text{Fe}} \cos 2\omega),$$

где  $\omega$  — угол между направлениями спина  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  и химической связи Fe–O;  $\lambda_{eff} = (\lambda_{3d} - \lambda_{2p})$  — разница значений констант спин-орбитального взаимодействия ионов  $\text{Fe}^{3+}(\lambda_{3d})$  и  $\text{O}^{2-}(\lambda_{2p})$ , а  $\Delta_{dp}$  — разница в энергиях их  $3d(\text{Fe})$ - и  $2p(\text{O})$ -орбиталей;  $t_{dp}$  — интеграл зарядового переноса. Поскольку с параметром ковалентности  $\gamma_\pi$  непосредственно связаны основные вклады в сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  от анионов кислорода ( $\Delta H_{red}$ ) и соседних магнитных катионов ( $\Delta H_{sthf}$ ) [25], анизотропия величины  $\gamma_\pi(\omega)$  будет приводить к заметной анизотропии суммарного поля  $H_{hf}(\vartheta)$ . Важно отметить, что предположение о необходимости учета угловой зависимости  $\gamma_\pi(\omega)$  легло в основу механизма магнитоэлектрического взаимодействия [5] в оксидах, в частности,  $\text{ACrO}_2$  ( $A = \text{Cu}, \text{Ag}$ ) [26, 27],  $\text{CuFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) [28] и  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  [29], являющихся мультиферроиками второго рода [4], для которых вектор электрической поляризации ( $\mathbf{P}$ ) совпадает по направлению с вектором ( $\mathbf{k}$ ) магнитной модуляции (геликоиды, циклоиды).

На рис. 6 представлены температурные зависимости сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}^{(i)}(T)$  для каждой из магнитных подрешеток  $\text{Fe}(i)$ :

$$\langle H_{hf}(T) \rangle = H_\alpha(T) + \frac{2}{\pi} \{H_\alpha(T) - H_\beta(T)\} \times \int_0^{\pi/2} \text{sn}^2 \vartheta d\vartheta. \quad (3)$$

В низкотемпературной области  $T < T_{N2}$  каждая из этих зависимостей может быть описана с помощью функций Бриллюэна:

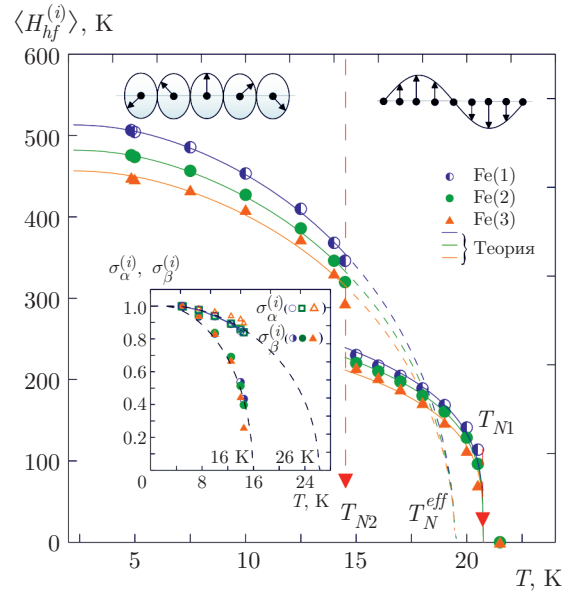
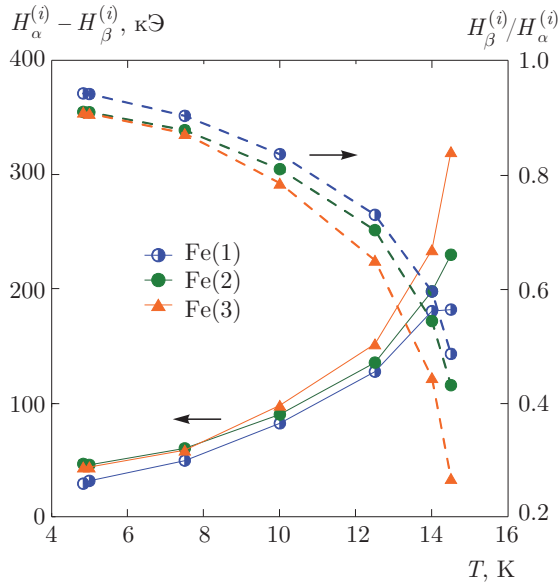


Рис. 6. Температурные зависимости сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}^{(i)}(T)$  на ядрах катионов  $\text{Fe}(i)^{3+}$  в структуре  $\text{FeVO}_4$  (на вставке изображены зависимости от температуры приведенного максимального  $\sigma_\alpha^{(i)}$  и минимального  $\sigma_\beta^{(i)}$  сверхтонких полей, отвечающих направлению магнитных моментов катионов  $\text{Fe}(i)^{3+}$  вдоль главных осей эллипсоида поляризации  $\mu_{\text{Fe}(i)}(\vartheta)$ ). Сплошными линиями показан результат теоретического описания зависимостей  $H_{hf}^{(i)}(T)$  функциями Бриллюэна ( $T < T_{N2}$ ) и степенными зависимостями ( $T_{N2} < T < T_{N1}$ )

$$H_{hf}^{(i)}(T) = H_i(0) B_S \left[ \frac{\sigma(\tau) S}{\tau(S+1)} \right],$$

где  $S = 5/2$  — спин катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\sigma = H_{hf}(T)/H(0)$  и  $\tau = T/T_N$  — «приведенные» значения поля и температуры;  $H_i(0)$  — сверхтонкое магнитное поле «насыщения» ( $T = 0$ ) для  $i$ -й подрешетки железа. В результате экстраполяции трех теоретических зависимостей  $H_{hf}^{(i)}(T \rightarrow 0)$  были получены значения полей «насыщения»:  $H_1(0) = 509(2)$  кЭ,  $H_2(0) = 474(2)$  кЭ и  $H_3(0) = 448(3)$  кЭ, а из условия  $H_{hf}^{(i)}(T_N^{eff}) = 0$  были оценены эффективные температуры  $T_N^{eff} \approx 17$  К, практически полностью совпавшие друг с другом для зависимостей  $H_{hf}^{(i)}(T)$  и находящиеся в интервале между полученными из магнитных измерений значениями  $T_{N2}$  и  $T_{N1}$  (рис. 6). Интересно, что экстраполяция функций Бриллюэна, описывающих экспериментальные зависимости нормированных значений  $\sigma_\alpha^{(i)}(T) \equiv H_\alpha^{(i)}(T)/H_\alpha^{(i)}(0)$  и  $\sigma_\beta^{(i)}(T) \equiv H_\beta^{(i)}(T)/H_\beta^{(i)}(0)$ , приводит к эффективным температурам  $T_\alpha^{eff} \approx 26$  К и  $T_\beta^{eff} \approx 16$  К, которые оказываются близкими к значениям точек двух





**Рис. 7.** Температурные зависимости разностей максимального  $H_\alpha^{(i)}$  и минимального  $H_\beta^{(i)}$  сверхтонких полей, а также их отношений  $H_\beta^{(i)}/H_\alpha^{(i)}$ , отвечающих направлению магнитных моментов железа вдоль главных осей эллипсоида поляризации  $\mu_{Fe(i)}(\vartheta)$

фазовых переходов соответственно при  $T_{N1} \approx 22$  К и  $T_{N2} \approx 15$  К (см. вставку на рис. 6). Аналогичное поведение наблюдалось ранее для температурных зависимостей максимального и минимального значений магнитных моментов  $\mu_a(T)$  и  $\mu_b(T)$  катионов  $Fe^{3+}$  в мультиферроике  $FeTe_2O_5Br$  [30], который так же, как и ванадат  $FeVO_4$ , при понижении температуры претерпевает два магнитных фазовых перехода, а при очень низких температурах обладает модулированной магнитной структурой циклоидного типа.

На рис. 7 видно, что увеличение температуры приводит к увеличению разности значений  $H_\alpha^{(i)} - H_\beta^{(i)}$ , характеризующих степень анизотропии сверхтонких полей  $H_{hf}^{(i)}(\vartheta)$  и, как следствие, степень анизотропии величин магнитных моментов  $\mu_{Fe(i)}$ . К сожалению, в литературе отсутствуют данные о температурной зависимости  $\mu_a^{(i)}$  и  $\mu_b^{(i)}$ . Тем не менее, можно предположить, что наблюдаемое в наших экспериментах увеличение с температурой разницы  $H_\alpha^{(i)} - H_\beta^{(i)}$  или уменьшение отношения  $H_\beta^{(i)}/H_\alpha^{(i)}$  непосредственно связано с уменьшением при  $T \rightarrow T_{N2}$  отношения  $\mu_b^{(i)}/\mu_a^{(i)}$ . Данный вывод представляется вполне логичным, поскольку при переходе в область температур  $T_{N2} < T < T_{N1}$  магнитные моменты всех катионов железа для каж-

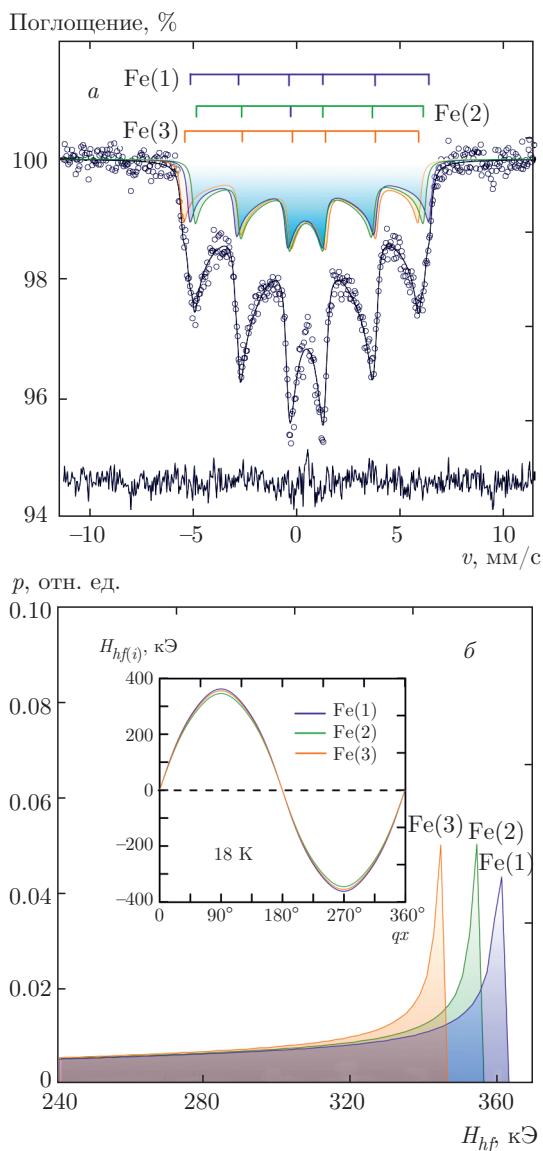
дой подрешетки  $Fe(i)$  становятся коллинеарными друг другу, образуя амплитудно-модулированные волны спиновой плотности (IC-SDW) с «изинговской» анизотропной структурой. Согласно нейтронографическим исследованиям, направления намагниченностей всех подрешеток  $Fe(i)$  совпадают с осью  $a$  триклинной ячейки  $FeVO_4$  [3]. Фактически, подобную одноосную анизотропию можно рассматривать как предельный случай, когда  $\mu_b^{(i)}/\mu_a^{(i)} \rightarrow 0$  (при  $T \rightarrow T_{N2}$ ).

### 3.3. «Промежуточная» область температур $T_{N2} < T < T_{N1}$

При переходе в область температур  $T_{N2} < T < T_{N1}$  происходит заметное изменение профиля экспериментальных спектров (рис. 8a). Наблюдаемые изменения вызваны сменой типа магнитного упорядочения  $FeVO_4$  [3], которое в соответствии с недавними данными дифракции нейтронов представляет собой волну (IC-SDW) с коллинеарными друг другу магнитными моментами железа  $\mu_{Fe(i)}$ . Величина сверхтонкого поля  $H_{hf(i)}$ , индуцируемого магнитными моментами  $i$ -й подрешетки с пространственно-модулированной амплитудой  $\mu_{Fe(i)}(\mathbf{r})$ , может быть представлена в виде фурье-разложения [31, 32]:

$$\mu_{Fe(i)}(r) \propto H_{hf(i)}(r) = \sum_{l=0} h_{2l+1}^{(i)} \cos[(2l+1)kr + \varphi_i], \quad (4)$$

где  $h_{2l+1}^{(i)}$  — амплитуды соответствующих гармоник разложения;  $\varphi_i$  — фаза  $i$ -й подрешетки железа. Каждый из трех парциальных спектров  $Fe(i)$  представлялся в виде суперпозиции большого числа ( $N \sim 100$ ) зеемановских секстетов со значениями сверхтонких полей  $H_{hf(i)}$ , получаемых из выражения (2) при подстановке в него  $kr = m(\pi/2N)$  (где  $0 \leq m \leq N$ ) из интервала  $0 \leq kr \leq \pi/2$ . Поскольку модуляция  $\mu_{Fe(i)}(r)$  несоизмерна, локальное поле  $H_{hf(i)}(r)$  принимает все значения между минимальной и максимальной величинами ( $0 \leq H_{hf(i)} \leq H_i^{max}$ ), когда  $r$  пробегает по всем позициям катионов  $Fe^{3+}$  вдоль направления распространения спиновой волны. При этом распределение сверхтонких магнитных полей  $p_i(H_{hf})$  имеет характерный профиль — максимума, постепенно убывающего при движении в область низких полей ( $H_{hf} \rightarrow 0$ ) (рис. 8б). Из-за отсутствия в литературе соответствующей информации мы приняли, что для всех  $i$ -х парциальных спектров начальные фазы равны ну-



**Рис. 8.** а) Мессбауэровский спектр ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{FeVO}_4$  при  $T = 18 \text{ K}$  ( $T_{N2} < T < T_{N1}$ ). Сплошными линиями показаны результаты расшифровки спектра в рамках модели волн спиновой плотности (IC-SDW); б) распределения  $p_i(H_{hf})$  сверхтонких полей  $H_{hf}^{(i)}$ . На вставке изображены профили периодического изменения величин сверхтонких полей  $H_{hf}^{(i)}$  при движении вдоль распространения SDW при  $T = 18 \text{ K}$

лю ( $\varphi_i = 0$ ), а в качестве варьируемых параметров, кроме  $\delta_i, \varepsilon_i, (W_i = W_j)_{i \neq j}$  и  $(I_i = I_j)_{i \neq j}$ , выступали гармоники  $h_{2l+1}^{(i)}$ . Относительные веса гармоник  $R_{2l+1} = h_{2l+1}^{(i)}/h_1^{(i)}$  принимались равными друг другу. Характерные спектры, описанные в рамках данной модели, показаны на рис. 9.

Важно отметить, что удовлетворительное согласие между экспериментальными и расчетными спектрами может быть достигнуто только при включении в выражение (4), как минимум, двух гармоник  $h_1^{(i)}$  ( $l = 0$ ) и  $h_3^{(i)}$  ( $l = 1$ ), абсолютные значения и относительный вес ( $R_3$ ) которых заметно меняются с температурой (рис. 10). Включение в выражение (4) еще большего числа гармоник  $h_{2l+1}^{(i)}$  ( $l > 1$ ) приводит к улучшению описания спектров, особенно их центральной части (рис. 9), однако наблюдаемое при этом уменьшение нормированной величины функционала «хи-квадрат»  $\chi_n^2$  попадает в его доверительный интервал  $\pm \Delta \chi_n^2$  (рис. 10), т. е. не выходит за рамки статистических ошибок. На рис. 10 видно, что наибольшее число гармоник ( $n > 6$ ) требуется для качественного описания спектра при  $T = 15 \text{ K}$ . Возможно, это связано с тем, что данная температура находится вблизи точки перехода ( $T_{N2} \approx 14 \text{ K}$ ) одной магнитной фазы в другую, где возможно сосуществование обеих магнитных фаз, характерное для большинства фазовых переходов первого рода. Нельзя также исключить возможность проявления релаксационных процессов, связанных со спецификой динамики фазового превращения. Хорошее описание экспериментальных спектров, измеренных при других температурах, становится возможным при включении в разложение (4) только первых двух гармоник  $h_1^{(i)}$  и  $h_3^{(i)}$  (рис. 10).

Общее число и относительный вес гармоник  $h_{2l+1}^{(i)}$  в разложении (4) непосредственно связаны с особенностями амплитудной модуляции спиновой волны  $\mu_{\text{Fe}(i)}(kr)$ , зависящей от многих факторов, наиболее значимыми из которых являются магнитокристаллическая анизотропия и антисимметричные обменные взаимодействия ДМ [33, 34]. Изменение с температурой  $\mu_{\text{Fe}(j)}(T)$  количественно можно описать в рамках теории молекулярного поля Вейсса  $(\mathbf{H}_{mol})_i \propto \sum_{(j)} J_{ij} \langle \mu_{\text{Fe}j} \rangle$  [35], которое для амплитудно-модулированной коллинеарной магнитной структуры так же, как магнитный момент  $j$ -й подрешетки  $\mu_{\text{Fe}(j)}(r) = \sum \mu_{nk} e^{-inkr}$ , можно представить в виде фурье-разложения [35]:

$$H_{mol}(r) = \sum J_{nk} \mu_{nk} e^{-inkr},$$

где  $\mu_{nk}, J_{nk}$  — амплитуды соответствующих фурье-гармоник. Важно отметить, что при определенных значениях амплитуд  $J_{nk}$  периодические функции  $H_{mol}(r)$  и  $\mu_{\text{Fe}}(r)$  могут в существенной степени отличаться друг от друга [35]. Обе эти зависимости объединены выражением для функции Бриллюэна,

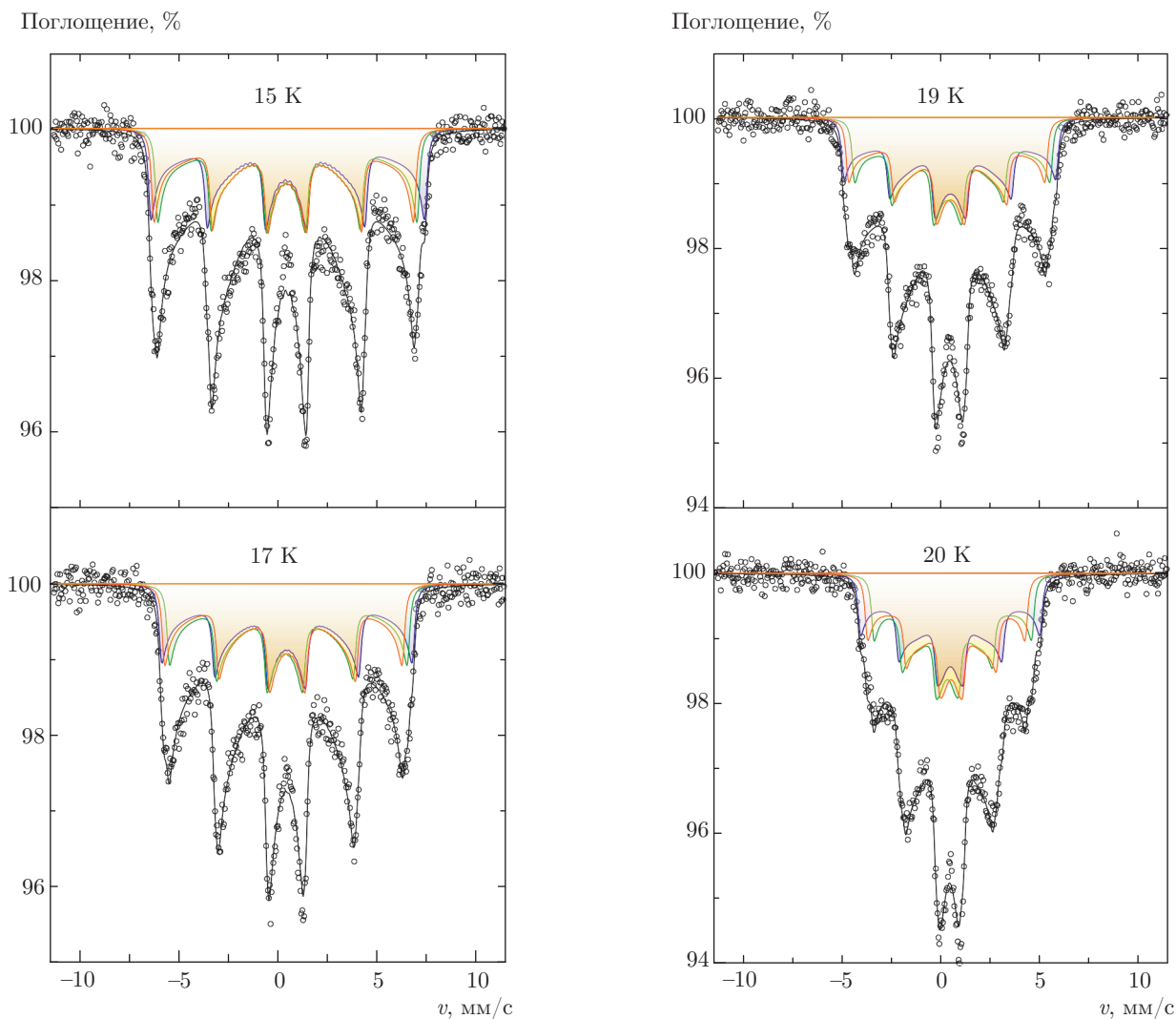


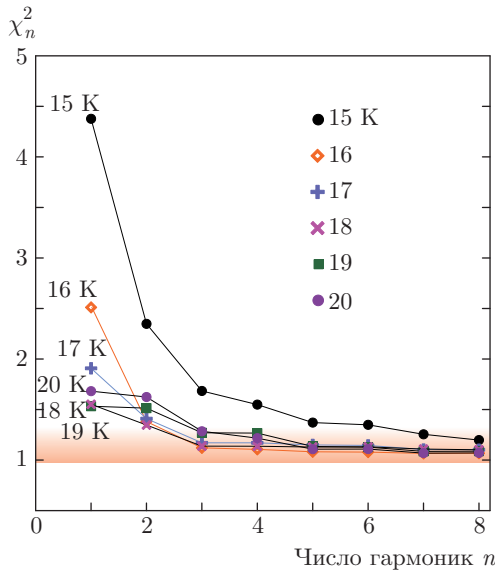
Рис. 9. Мессбауэровские спектры и их модельное представление для FeVO<sub>4</sub>, измеренные при указанных на рисунке температурах в области T<sub>N2</sub> < T < T<sub>N1</sub>

которая при T → T<sub>N</sub> представляется в виде ряда по степеням (H<sub>mol</sub>/T)<sup>n</sup> [35, 36]:

$$\mu_{\text{Fe}(j)}(T) \propto B_S(g\beta_e S H_{\text{mol}}/k_B T) = \sum_n C^{(n)}(H_{\text{mol}}/T)^n, \quad (5)$$

где C<sup>(n)</sup> — константы Кюри n-го порядка. Подстановка в выражение (3) вместо H<sub>mol</sub> и μ<sub>Fe(j)</sub> их фурье-представлений позволяет получить зависимости, в которых каждая из гармоник μ<sub>nk</sub>(t) является функцией от «приведенной температуры» t ≡ (1 - T/T<sub>N</sub>)<sup>1/2</sup> и параметрически зависит от отношения амплитуд двух первых фурье-гармоник J<sub>3k</sub>/J<sub>k</sub> [35]. Допуская, что μ<sub>nk</sub>(T) ∝ h<sub>2l+1</sub><sup>(i)</sup>(T) (где n = 2l + 1), мы воспользовались выражениями для

μ<sub>nk</sub>(T), подробное описание которых можно найти в работах [35, 36], для анализа представленных на рис. 11 экспериментальных зависимостей h<sub>1</sub><sup>(i)</sup>(T) (l = 0) и h<sub>3</sub><sup>(i)</sup>(T) (l = 1). На рисунке видно, что амплитуды основных гармоник (h<sub>1</sub>) практически не зависят от отношения J<sub>3k</sub>/J<sub>k</sub>, в то время как амплитуды для вторых гармоник (h<sub>3</sub>) заметно увеличиваются при росте J<sub>3k</sub>/J<sub>k</sub> (рис. 11). Наилучшего описания зависимостей h<sub>1</sub><sup>(i)</sup>(T) и h<sub>3</sub><sup>(i)</sup>(T) для каждого из трех парциальных спектров Fe(i) удастся при J<sub>3k</sub>/J<sub>k</sub> = 0, что фактически означает сохранение при всех температурах синусоидального профиля функции H<sub>mol</sub>(k). Отметим, что, согласно результатам теоретического рассмотрения [35], значение отношения J<sub>3k</sub>/J<sub>k</sub> в существенной степе-



**Рис. 10.** Изменение нормированной величины  $\chi_n^2$  при последовательном включении в фурье-разложение сверхтонких полей  $H_{hf}^{(i)}(kr)$  дополнительных гармоник  $h_{2l+1}$

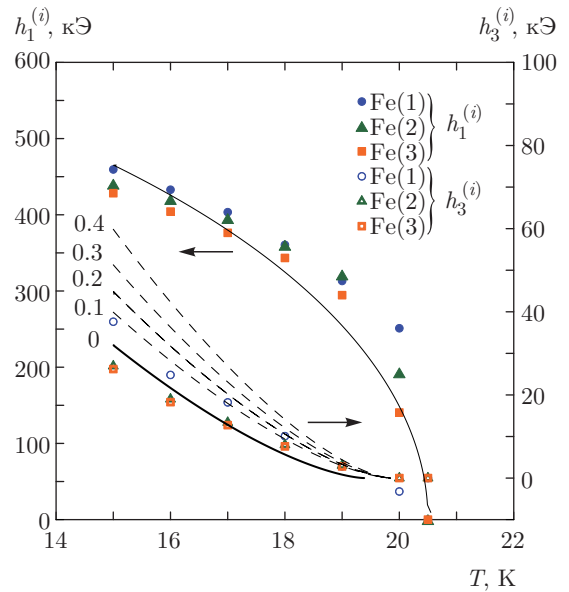
ни влияет на характер температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  вблизи точки магнитного перехода ( $T \approx T_N$ ). Этот вопрос требует отдельного рассмотрения.

Воспользовавшись полученными из разложения (4) амплитудами  $h_{2l+1}^{(i)}$ , мы рассчитали средние значения сверхтонких полей в интервале температур  $T_{N2} < T < T_{N1}$  [32]:

$$\langle H_{hf}^{(i)}(T) \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{\sum_{l=0} (h_{2l+1}^{(i)})^2}. \quad (6)$$

Полученная таким образом температурная зависимость  $\langle H_{hf}^{(i)}(T) \rangle$  хорошо описывается степенной функцией  $(1 - T/T_{N1})^\beta$  с подгоночными параметрами  $\beta = 0.32(4)$  и  $T_{N1} = 25(3)$  К (рис. 6). Значение критической экспоненты ( $\beta$ ) оказывается близким к теоретическому  $\beta^{th} = 0.365$  для идеального трехмерного магнетика [37].

В качестве альтернативного подхода к описанию пространственной модуляции спиновой волны  $\mu_{Fe(i)}(r)$  можно воспользоваться ее аппроксимацией в виде эллиптической функции (2), в которой отклонения от косинусоидальной зависимости учитываются с помощью параметра ангармоничности  $0 \leq m \leq 1$  [13]. Соотношение между параметрами, получаемыми при использовании двух, по сути эквивалентных подходов, может быть установлено

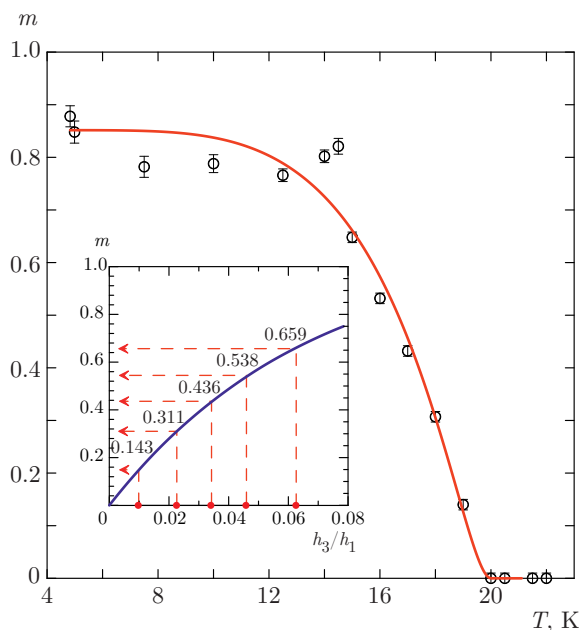


**Рис. 11.** Температурные зависимости первых двух гармоник  $h_1^{(i)}(T)$  и  $h_3^{(i)}(T)$  в фурье-разложении сверхтонких магнитных полей  $H_{hf}^{(i)}(kr)$  на ядрах  $Fe(i)^{3+}$  в температурном интервале  $T_{N2} < T < T_{N1}$ . Сплошными линиями показан результат теоретического описания этих зависимостей в рамках модели молекулярного поля

в результате разложения эллиптической функции в ряд Фурье [38]:

$$\begin{aligned} \mu_{Fe(i)}(r) &\propto \text{sn} \left[ \frac{2K}{\pi(kr)}, m \right] = \\ &= \frac{2\sqrt{2\pi} \mu_0}{K\sqrt{1+k^2}} \sum_{n=0} \frac{q^{n+1/2}}{1-q^{2n+1}} \sin \left[ \frac{(2n+1)\pi}{2K(kr)} \right], \quad (7) \end{aligned}$$

где  $q \equiv \exp(-K'/K)$ ,  $K$  и  $K'$  — первый и второй эллиптические интегралы [38]. Соотношение двух первых коэффициентов в этом разложении  $R_3 = 1/(1+q+1/q)$  равно соотношению соответствующих амплитуд  $h_3$  и  $h_1$  в выражении (4) для  $H_{hf}$ . Таким образом, с каждым из экспериментальных значений  $R_3 = h_3^{(i)}/h_1^{(i)}$  можно соотнести параметр ангармоничности  $m$ , который в данном случае характеризует степень изменения амплитуды спиновой волны  $\mu_{Fe(i)}(r)$ . Подобная процедура была проделана нами для каждого спектра из интервала  $T_{N2} \leq T \leq T_{N1}$  (вставка на рис. 12). Полученные значения  $m$  были нанесены вместе с параметрами ангармоничности из области температур, где  $FeVO_4$  имеет геликоидальную магнитную структуру. Интересно, что изменение параметра ангармоничности во всем исследованном интервале температур (рис. 12) хорошо описывается зависимостью  $m(T) \propto B_S^2(\dots)$ , ко-



**Рис. 12.** Температурная зависимость параметра ангармоничности  $m$  во всем исследуемом диапазоне температур. Сплошная линия соответствует теоретическому описанию, точки — эксперимент. На вставке к рисунку сплошная линия соответствует теоретической зависимости  $m(h_3/h_1)$ ; штриховыми линиями показано соотношение экспериментальных значений  $h_3/h_1$  с параметром ангармоничности в интервале температур  $T_{N2} < T < T_{N1}$

торая соответствует температурной зависимости дипольного вклада в магнитокристаллическую анизотропию (МКА) [22]. Основываясь на этих косвенных данных, можно предположить, что именно довольно резкая температурная зависимость константы МКА может служить одной из причин смены типа магнитного упорядочения ( $T \approx T_{N2}$ ) ванадата  $\text{FeVO}_4$  в столь узком диапазоне температур.

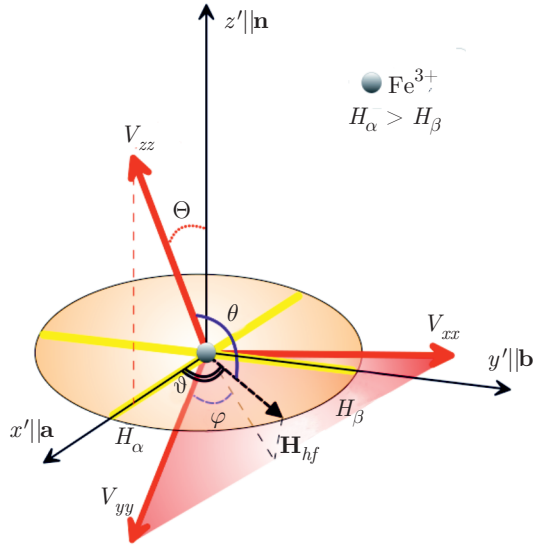
#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена кристаллохимическая идентификация трех парциальных составляющих ( $\text{Fe}(1)$ ,  $\text{Fe}(2)$ ,  $\text{Fe}(3)$ ) мессбауэровских спектров ядер  $^{57}\text{Fe}$  в ванадате  $\text{FeVO}_4$ , которая качественно согласуется с результатами расчета компонент тензора ГЭП на ядрах катионов  $\text{Fe}^{3+}$  в полиэдрах ( $\text{Fe}(1)\text{O}_6$ ), ( $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ ) и ( $\text{Fe}(3)\text{O}_5$ ), образующих три магнитные подрешетки. Во всей области температур  $T > T_{N1}$  параметры мессбауэровских спектров не претерпевают каких-либо аномальных изменений, что не подтверждает ранее сделанное предположение о проявлении при  $T > T_{N1}$  локальных магнитных

корреляций. В магнитной области  $T < T_{N2}$  экспериментальные спектры отражают особенности геликоидального магнитного упорядочения в подрешетках  $\text{Fe}(i)$ . В частности, для каждой из подрешеток  $\text{Fe}(i)$  установлена высокая степень ангармоничности геликоид, а также пространственная анизотропия соответствующих им сверхтонких магнитных полей ( $H_{hf}^{(i)}$ ) на ядрах  $^{57}\text{Fe}(i)$ . Предполагается, что подобная анизотропия  $H_{hf}(\vartheta)$  связана с эллиптической поляризацией магнитных моментов  $\mu_{\text{Fe}(i)}(\vartheta)$  и анизотропной частью тензора магнитных сверхтонких взаимодействий, обусловленной частичным «размораживанием» орбитального момента ( $\langle L \rangle \neq 0$ ) катионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В области температур  $T_{N2} < T < T_{N1}$  МС-спектры характеризуют несоразмерную волну спиновой плотности (IC-SDW), связанную с амплитудной модуляцией магнитных моментов  $\mu_{\text{Fe}(i)}$ . Анализ характера температурной зависимости гармоник фурье-разложения  $H_{hf}^{(i)}(kr)$  указывает на проявление фрустрации магнитных обменных взаимодействий как возможной причины модулированной магнитной структуры исследуемого ванадата.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Для более детального обсуждения используемых в настоящей работе уравнений (2), описывающих анизотропию комбинированных сверхтонких взаимодействий, рассмотрим фрагмент идеализированной геликоидальной магнитной структуры в виде цепочки атомов железа, векторы спинов которых ( $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$ ) находятся в плоскостях, перпендикулярных цепочке. При движении вдоль цепочки происходит поворот спинов соседних  $i$ -го и  $j$ -го атомов на угол  $\vartheta_{ij}$  (далее будем предполагать отсутствие внутриплоскостной анизотропии, в результате чего вдоль всей цепочки углы между спинами соседних атомов железа будут иметь одинаковые значения  $\vartheta$ ). Если условно собрать все атомы железа в одной точке, то спины этих атомов окажутся в одной плоскости, повернутыми друг относительно друга на угол  $\vartheta$  (рис. 13). Введем теперь локальную систему координат  $x'y'z'$ , начало которой совмещено с одним из атомов железа цепочки, а оси  $x'$  и  $y'$  лежат в плоскости вращения спинов  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  (см. рис. 13б). В этом случае спины всех атомов железа будут иметь только две компоненты  $S_{x'} = S_{\text{Fe}} \cos \vartheta$  и  $S_{y'} = S_{\text{Fe}} \sin \vartheta$ . Данная локальная система координат может быть связана, например, с помощью трех углов Эйлера (см. ниже) с системой координат  $xyz$ , в которой тен-



**Рис. 13.** Относительное расположение главных осей  $x, y, z$  тензора ГЭП и осей  $x', y', z'$ , лежащих вдоль направлений максимального  $H_\alpha$  и минимального  $H_\beta$  сверхтонких полей  $H_{hf}$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}(i)^{3+}$  и вдоль нормали к плоскости геликоиды  $n \parallel z'$  (угловые параметры  $\Theta, \Phi$  определяют относительное расположение двух систем координат). Полярные углы  $\theta$  и  $\varphi$  задают ориентацию  $H_{hf}$  в системе главных осей  $x, y, z$

зоры сверхтонкого магнитного взаимодействия ( $\tilde{\mathbf{A}}$ ) и ГЭП ( $\tilde{\mathbf{V}}$ ) приводятся к диагональному виду.

#### А. Магнитные сверхтонкие взаимодействия

В системе координат главных осей тензора ГЭП векторная величина сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  может быть представлена в следующем виде:

$$\mathbf{H}_{hf} = \mathbf{i}A_{xx}S_x + \mathbf{j}A_{yy}S_y + \mathbf{k}A_{zz}S_z, \quad (\text{A.1})$$

где  $\{\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}\}$  — единичные векторы, направленные вдоль главных осей тензора ГЭП;  $S_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) — проекции спина в системе координат тензора ГЭП;  $\{A_{\alpha\alpha}\}$  — главные компоненты тензора  $\tilde{\mathbf{A}}$  магнитных взаимодействий ядра с его окружением, который включает вклады от сверхтонкого взаимодействия ядра с электронами собственного атома и от дипольного взаимодействия ядра с магнитными моментами окружающих атомов. Величины  $A_{\alpha\alpha}S_\alpha$  по сути соответствуют проекциям поля  $\mathbf{H}_{hf}$  на главные оси тензора ГЭП, которые также являются главными осями тензора  $\tilde{\mathbf{A}}$ , а сама величина сверхтонкого поля  $H_{hf}$  равна

$$H_{hf} = \sqrt{\sum_{\alpha} (A_{\alpha\alpha}S_\alpha)^2} = \sqrt{\sum_{\alpha} \left( A_{\alpha\alpha} \left[ \sum_{\alpha'} C_{\alpha\alpha'} S_{\alpha'} \right] \right)^2}, \quad (\text{A.2})$$

где  $S_{\alpha'}$  — проекции вектора спина  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  в локальной системе координат  $x'y'z'$  (рис. 13б);  $C_{\alpha\alpha'}$  — элементы матрицы преобразования  $x'y'z' \rightarrow xyz$ . Учитывая, что вращение спина железа  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  происходит в плоскости  $x'y'$ , выражение (A.2) для сверхтонкого поля  $H_{hf}$  как функции угла поворота спина  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  может быть записано следующим образом:

$$H_{hf}(\vartheta) = \sqrt{\sum_{\alpha} (A_{\alpha\alpha}S_{\text{Fe}} [C_{\alpha x'} \cos \vartheta + C_{\alpha y'} \sin \vartheta])^2}. \quad (\text{A.3})$$

Элементы  $\{C_{\alpha\alpha'}\}$  матрицы  $\mathbf{C}$ , выраженные через три угла Эйлера  $\{\Theta, \Phi, \psi\}$ , представлены, например, в работе [39]. В нашем случае угол поворота спина катионов железа ( $\vartheta$ ) отсчитывался от проекции главной компоненты  $V_{zz}$  тензора ГЭП на плоскость  $x'y'$ , принятой нами за ось  $x'$  (рис. 13). При таком выборе системы координат угол  $\psi$  имеет фиксированное нулевое значение, а в качестве варьируемых параметров, определяющих ориентацию плоскости  $x'y'$  в системе главных осей тензоров  $\tilde{\mathbf{A}}$  и  $\tilde{\mathbf{V}}$ , выступали два угла:  $\Theta$  — азимутальный угол между направлениями главной компоненты  $V_{zz}$  и нормали ( $\mathbf{n}$ ) к плоскости  $x'y'$ ,  $\Phi$  — угол, определяющий ориентацию проекции нормали  $\mathbf{n}$  на плоскость  $xy$ . Компоненты матрицы преобразования  $C_{\alpha\alpha'}$ , выраженные через эти углы, записываются в виде

$$\|\mathbf{C}\| = \begin{pmatrix} \cos \Theta \cos \Phi & -\sin \Phi & \cos \Phi \sin \Theta \\ \cos \Theta \sin \Phi & \cos \Phi & \sin \Phi \sin \Theta \\ \sin \Theta & 0 & \cos \Phi \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

Одним из наиболее простых является случай небольшой анизотропии сверхтонкого поля  $\mathbf{H}_{hf}$  и аксиальной симметрии тензора  $\mathbf{A}$ , т.е.  $A_{zz} \neq A_{xx} = A_{yy}$ . В этом случае можно допустить, что направление поля  $\mathbf{H}_{hf}$  совпадает с направлением спина  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  и для описания угловой зависимости  $H_{hf}(\vartheta)$  использовать выражение для проекции сверхтонкого поля  $\mathbf{H}_{hf}$  на направление  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$ :

$$h(\vartheta) = \{(A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin^2 \Theta + A_{\perp}\} S_{\text{Fe}} \cos^2 \vartheta + A_{\perp} S_{\text{Fe}} \sin^2 \vartheta = H_{\alpha} \cos^2 \vartheta + H_{\beta} \sin^2 \vartheta, \quad (\text{A.5})$$

где  $H_\alpha \equiv \{(A_{\parallel} - A_{\perp}) \sin^2 \Theta + A_{\perp}\} S_{\text{Fe}}$  и  $H_\beta \equiv A_{\perp} S_{\text{Fe}}$  — варьируемые параметры, характеризующие профиль анизотропии сверхтонкого поля  $H_{hf}(\vartheta) \approx \approx h(\vartheta)$  в плоскости геликоиды;  $A_{\parallel} \equiv A_{zz}$  и  $A_{\perp} \equiv \equiv A_{xx} = A_{yy}$  — главные компоненты тензора сверхтонкого магнитного взаимодействия, имеющего аксиальную симметрию.

### В. Электрические сверхтонкие взаимодействия

При анализе анизотропии сверхтонких взаимодействий необходимо также учитывать зависимость квадрупольного смещения  $\varepsilon$  компонент зеемановской структуры от полярных углов  $\theta$  и  $\varphi$ , задающих ориентацию  $\mathbf{H}_{hf}$  в системе главных осей  $x, y, z$  тензора ГЭП [18]. С учетом первого порядка возмущения энергии ядерных подуровней угловая зависимость  $\varepsilon(\theta, \varphi)$  описывается выражением [18]

$$\varepsilon(\theta, \varphi) = \frac{eQV_{zz}}{4} [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos(2\varphi)], \quad (\text{B.1})$$

где  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$  — параметр асимметрии тензора ГЭП ( $\tilde{\mathbf{V}}$ ),  $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$  — главные компоненты тензора  $\tilde{\mathbf{V}}$ ;  $eQ$  — квадрупольный момент ядра  $^{57}\text{Fe}$  в его первом возбужденном состоянии. Предполагая аксиальную симметрию тензора ГЭП ( $V_{zz} \neq V_{xx} = V_{yy}$ ), а также учитывая соотношение между полярным углом  $\theta$  и углом поворота спина  $\mathbf{S}_{\text{Fe}}$  в плоскости геликоиды ( $\vartheta$ ), можно выписать выражение для зависимости величины квадрупольного смещения как функции угла поворота магнитного момента в плоскости геликоиды:

$$\varepsilon(\vartheta) = (eQV_{zz} \sin^2 \Theta) [3 \cos^2 \vartheta - 1]/8 + eQV_{zz}(\sin^2 \Theta - 1)/8, \quad (\text{B.2})$$

где первое слагаемое описывает изменение квадрупольного смещения  $\varepsilon(\vartheta)$  при движении вдоль направления распространения геликоиды, второе слагаемое, одинаковое для всех катионов  $\text{Fe}(i)$  данного  $i$ -го сорта, зависит лишь от направления главной компоненты  $V_{zz}(i)$  в кристалле.

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dixit, G. Lawes, and A. V. Harris, Phys. Rev. B **82**, 024430 (2010); L. Zhao, M. P. Y. Wu, K.-W. Yeh et al., Sol. St. Comm. **151**, 1728 (2011).
2. B. Robertson and E. Kostiner, J. Sol. St. Chem. **4**, 29 (1972).
3. A. Daoud-Aladine, B. Kundys, C. Martin, P. G. Ra-daelli, P. J. Brown, C. Simon, and L. C. Chapon, Phys. Rev. B **80**, 220402(R) (2009).
4. T. Kimura and Y. Tokura, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434204 (2008).
5. T. Arima, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 073702 (2007).
6. A. Dixit and G. Lawes, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 456003 (2009).
7. Z. He, J.-H. Yamaura, and Y. Ueda, J. Sol. St. Chem. **181**, 2346 (2008).
8. P. Bonville, Rev. Phys. Appl. **18**, 365 (1983).
9. J. Zhang, L. Ma, J. Dai et al., Phys. Rev. B **89**, 174412 (2014).
10. B. Robertson and E. Kostiner, J. Sol. St. Chem. **4**, 29 (1972).
11. L. M. Levinson and B. M. Wanklyn, J. Sol. St. Chem. **3**, 131 (1971).
12. D. Colson, A. Forget, and P. Bonville, J. Magn. Magn. Mater. **378**, 529 (2015).
13. А. В. Залесский, А. А. Фролов, А. К. Звездин и др., ЖЭТФ **122**, 116 (2002); А. В. Залесский, А. К. Звездин, А. А. Фролов и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 682 (2000).
14. В. С. Русаков, В. С. Покатилов, А. С. Сигов и др., Письма в ЖЭТФ **100**, 518 (2014).
15. В. С. Русаков, И. А. Пресняков, А. В. Соболев и др., Письма в ЖЭТФ **98**, 613 (2013); I. Presniakov, V. Rusakov, A. Sobolev et al., Hyperfine Interact. **226**, 41 (2014).
16. M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012); M. E. Matsnev and V. S. Rusakov, AIP Conf. Proc. **1622**, 40 (2014).
17. R. R. Sharma, Phys. Rev. B **6**, 4310 (1972).
18. P. Gülich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2011).
19. F. Menil, J. Phys. Chem. Sol. **46**, 763 (1985).
20. V. M. Buznik, Glass Phys. Chem. **26**, 1 (2000).
21. S. Mørup, D. E. Madsen, C. Frandsen, C. R. H. Bahl, and M. F. Hansen, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 213202 (2007).
22. K. Yosida, Progr. Theor. Phys. **6**, 691 (1951).
23. J.-Y. Kim, T. Y. Koo, and J. H. Park, Phys. Rev. Lett. **96**, 047205 (2006).

24. N. Terada, D. D. Khalyavin, P. Manuel et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 097203 (2012).
25. G. A. Sawatzky and F. van der Woude, J. Phys. **35**, C6-47 (1974).
26. A. M. L. Lopes, G. N. P. Oliveira, T. M. Mendonça, J. Agostinho Moreira, A. Almeida, J. P. Araújo, V. S. Amaral, and J. G. Correia, Phys. Rev. B **84**, 014434 (2011).
27. M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura, and K. Hirota, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 124703 (2009); M. Frontzek, J. T. Haraldsen, A. Podlesnyak, M. Matsuda, A. D. Christianson, R. S. Fishman, A. S. Sefat, Y. Qiu, J. R. D. Copley, S. Barilo, S. V. Shiryayev, and G. Ehlers, Phys. Rev. B **84**, 094448 (2011).
28. N. Terada, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 453202 (2014).
29. L. J. Chang, D. J. Huang, W.-H. Li, S.-W. Cheong, W. Ratcliff, and J. W. Lynn, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 456008 (2009).
30. M. Pregelj, O. Zaharko, A. Zorco, Z. Kutnjak et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 147202 (2009); M. Pregelj, A. Zorco, O. Zaharko et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 227202 (2012).
31. S. M. Dubiel, J. Alloys Comp. **488**, 18 (2009).
32. A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Zukrowski et al., Phys. Rev. B **83**, 134410 (2011).
33. J. Jensen, J. Phys. F: Metal Phys. **6**, 1145 (1976).
34. H. Miwa and K. Yosida, Progr. Theor. Phys. **26**, 693 (1961).
35. J. A. Blanco, D. Schmitt, and J. C. Gomez Sal, J. Magn. Magn. Mater. **116**, 128 (1992).
36. J. A. Blanco, B. Fák, E. Ressouche et al., Phys. Rev. B **82**, 054414 (2010).
37. H. Keller and I.M. Savić, Phys. Rev. B **28**, 2638 (1983); J. Slivka, H. Keller, and W. Kündig, Phys. Rev. B **30**, 3649 (1984).
38. Ю. А. Изюмов, УФН **144**, 439 (1984).
39. П. Зар, *Теория углового момента*, Мир, Москва (1993).