

Магнитные свойства иона Ce^{3+} в железосодержащем оксипниктиде CeFeAsO

О.В. Горностаева, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: gornostaeva@fti.dn.ua*

Статья поступила в редакцию 14 сентября 2012 г., после переработки 16 ноября 2012 г.

Исследованы магнитные свойства иона Ce^{3+} несверхпроводящего оксипниктида CeFeAsO в двух кристаллографических фазах. Методом модифицированной теории кристаллического поля рассчитаны энергетические уровни иона Ce^{3+} и значения g -фактора, температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости и константы анизотропии четвертого порядка. Показано, что и в тетрагональной, и в орторомбической фазах «легким» направлением для магнитного момента иона Ce^{3+} является ось [110]. Сравнение рассчитанных температурных зависимостей компонент восприимчивости с соответствующими экспериментальными показало, что при температурах ниже 100 К необходимо учитывать внутренние поля, создаваемые магнитной подсистемой ионов железа.

Досліджено магнітні властивості іону Ce^{3+} ненадпровідного оксипниктиду CeFeAsO в двох кристаллографічних фазах. За методом модифікованої теорії кристалічного поля розраховано енергетичні рівні іону Ce^{3+} та значення g -фактору, температурні залежності компонент магнітної сприйнятливості й константи анизотропії четвертого порядку. Показано, що в тетрагональній та орторомбичній фазах «легким» напрямком для магнітного моменту іону Ce^{3+} є вісь [110]. Порівняння розрахованих температурних залежностей компонент сприйнятливості з відповідними експериментальними показало, що за температур нижче 100 К необхідно враховувати внутрішні поля, що виникають завдяки магнітній підсистемі іонів заліза.

PACS: 75.30.Gw Магнитная анизотропия;
71.70.Ch Расщепление уровней кристаллическим полем;
75.10.Dg Теория кристаллического поля и спиновый гамильтониан.

Ключевые слова: редкоземельные оксипниктиды, модифицированная теория кристаллического поля, ортоионная магнитная анизотропия.

1. Введение

Новый класс некупратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на основе железа $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (R — редкоземельные (РЗ) элементы) [1–6], синтезированных в начале 2008 г., занимает второе место по величине температуры сверхпроводящего перехода после хорошо известных купратных семейств ВТСП. Это обстоятельство делает соединения 1111, как их вскоре стали называть, уникальными с точки зрения физической природы сверхпроводимости [7]. Как и купратные ВТСП, соединения 1111 имеют квазидвумерную кристаллическую структуру (см. рис. 1 для CeFeAsO), образованную чередующимися слоями $\text{RO}_{1-x}\text{F}_x$ и FeAs . Последнее предопределяет характерную анизотропию сверхпроводящих и магнитных свойств образцов. Понижение температуры либо увеличение внешнего да-

вления инициирует серию структурных и магнитных фазовых переходов в недопированных соединениях [8]. Деформация структуры, магнитное упорядочение или, напротив, подавление магнитного порядка, а также возникновение сверхпроводящего состояния разделены по температуре, однако, несомненно, коррелируют между собой [9,10].

Вопрос о взаимодействии РЗ и железной магнитных подсистем неоднократно возникал в физике магнетизма вообще [11] и в физике купратных ВТСП типа R_2CuO_4 [12] в частности. На сегодняшний день этот вопрос является актуальным для соединений 1111. Например, двукратное повышение температуры сверхпроводящего перехода при замене немагнитного иона La на магнитные ионы Sm, Gd и др., как правило, связывают с разницей в радиусах замещаемых ионов, другими словами, с так называемым «химическим давле-

нием» [13]. Однако имеются основания предполагать, что этот эффект обязан сильному анизотропному взаимодействию между РЗ и железной подсистемами. В работе [9] показано, что флуктуации магнитного момента ионов железа будут разрешены в одном направлении и подавлены в другом, так как редкоземельная магнитная подсистема зачастую сильно анизотропна, а константы анизотропного обмена между железной и РЗ подсистемами достаточно велики. Для изучения взаимодействия между магнитными подсистемами в данной работе выполнено детальное исследование характера одноионной магнитной анизотропии РЗ подсистемы и влияния на нее со стороны железной подсистемы на примере несверхпроводящего стехиометрического $CeFeAsO$.

2. Структурный фазовый переход в $CeFeAsO$

При обычных условиях стехиометрический $CeFeAsO$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой симметрии $P4/nmm$ [8]. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы $Z = 2$ и характеризуется параметрами $a = b = 3,99591(5) \text{ \AA}$, $c = 8,6522(1) \text{ \AA}$. Атомы соединения занимают следующие позиции: $Ce - 2c (1/4, 1/4, z_{Ce})$, $Fe - 2b (3/4, 1/4, 1/2)$, $As - 2c (1/4, 1/4, z_{As})$, $O - 2a (3/4, 3/4, 0)$.

Кристаллографическая структура $CeFeAsO$ сформирована чередующимися молекулярными слоями $FeAs$ и CeO , уложенными вдоль оси z (см. рис. 1). Слой $FeAs$ состоит из квадратной сетки ионов Fe , каждый из которых окружен четырьмя атомами As так, что координационные комплексы Fe представляют собой сжатые по оси z тетраэдры $[FeAs_4]^{10-}$, а химическая связь между атомами железа и мышьяка носит ковалентный характер. Таким образом, слой $FeAs$ состоит из сопряженных тетраэдров, расположенных в плоскости xu . В свою очередь атомы Ce восьмикратно координированы четырьмя атомами мышьяка из слоя $FeAs$ и четырьмя атомами кислорода. Координационные комплексы ионов Ce представляют связанные между собой искаженные квадратные антипризмы $[Ce(OAs)_4]^{17-}$, формирующие в плоскости xu слой CeO , связанный со слоем $FeAs$ посредством ионов As .

Согласно данным эксперимента по неупругому рассеянию нейтронов [8], при понижении температуры недопированный $CeFeAsO$ испытывает структурный фазовый переход ($T_S = 158 \text{ K}$), меняя тетрагональную симметрию на орторомбическую с пространственной группой $Cmma$. Данный структурный переход является несобственным ферроэластическим переходом, сохраняющим число формульных единиц. В фазе $Cmma$ элементарная ячейка характеризуется тремя параметрами: $a = 5,66263(4) \text{ \AA}$, $b = 5,63273(4) \text{ \AA}$ и $c = 8,64446(7) \text{ \AA}$. Координаты z_{Ce} и z_{As} , определяющие внутрислойные расстояния $Ce-O$ и $Fe-As$, меняются по сравнению с тетрагональной фазой ($z_{Ce}^{P4/nmm} = 0,1413(3)$, $z_{As}^{P4/nmm} =$

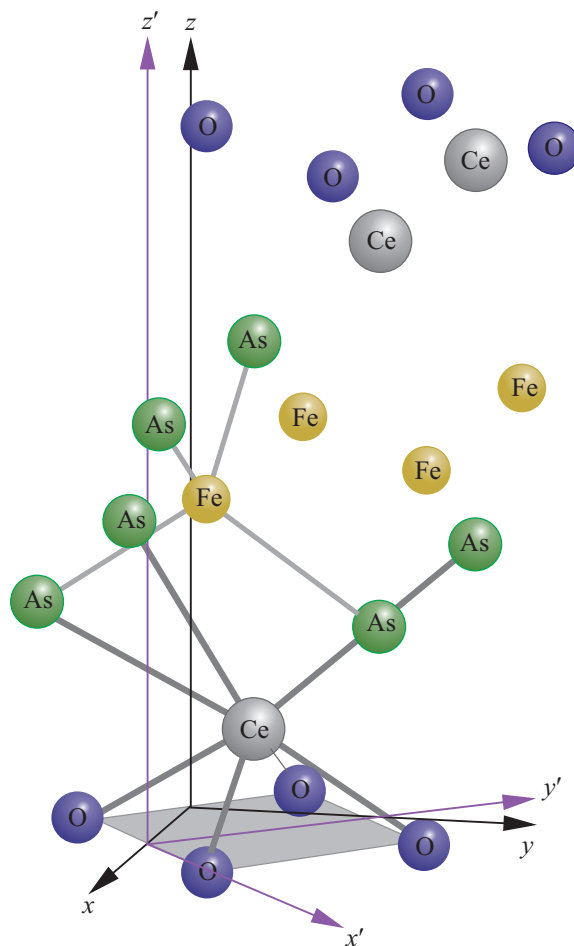


Рис. 1. Кристаллографическая структура несверхпроводящего $CeFeAsO$ в двух фазах: координатная система xuz соответствует фазе $P4/nmm$, $x'y'z'$ — фазе $Cmma$.

$= 0,6546(2)$ и $z_{Ce}^{Cmma} = 0,1402(2)$, $z_{As}^{Cmma} = 0,6553(1)$). Позиционная симметрия обоих магнитных ионов понижается: у иона $Ce^{3+} - C_{4v} \rightarrow C_{2v}$, у иона $Fe^{2+} - D_{2d} \rightarrow D_2$.

3. Расчет уровней энергии иона Ce^{3+} методом модифицированной теории кристаллического поля

В работе [14] методом неупругого рассеяния нейтронов на $CeFeAsO$ обнаружены три магнитных дублета иона Ce^{3+} : в высокотемпературной фазе — $0,150$ и 546 см^{-1} , после структурного перехода $P4/nmm \rightarrow Cmma$ ($T_S = 158 \text{ K}$) — $0,142$ и 504 см^{-1} . Ниже $T_N^{Fe} = 140 \text{ K}$ «железная» подсистема упорядочивается антиферромагнитно, создавая внутреннее магнитное поле H_{int} , приводящее к расщеплению дублетов. Подмагничивающее поле H_{int} является функцией температуры ($\mu_0 H_{int}(T) = \mu_0 H_{int}(0) M^{Fe}(T) / M^{Fe}(0) = 26,85(1 - (T/T_N^{Fe})^{2,4})^{0,24} \text{ Тл}$ [9]), направлено вдоль оси z и противоположно ориентировано на двух соседних ионах церия (см. вставки на рис. 4). Оценка величины этого поля, полученная в [9], дала значение $|H_{int}(0)| = 26,85 \text{ Тл}$. В случае нестехиометрического

CeFeAsO_{1-x}F_x ($x = 0,16$) антиферромагнитный порядок подавляется, в результате чего дублеты остаются нерасщепленными.

Для расчета электронного спектра свободного иона Ce³⁺ использована методика, основные положения которой подробно изложены в работе [15]. Расчет спектра предполагает решение уравнения Шредингера в рамках одноконфигурационного приближения с гамильтонианом $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, в котором оператор \hat{H}_0 представляет собой кинетическую и потенциальную энергию внутренних и внешних валентных электронов в поле ядра с зарядом Z , а также энергию взаимодействия внешних и внутренних электронов между собой. Возмущающий потенциал \hat{V} есть операторная сумма электрон-электронного \hat{V}_{ee} и спин-орбитального \hat{V}_{so} взаимодействий валентных электронов. Потенциал спин-орбитального взаимодействия имеет традиционную форму $\hat{V}_{so} = \sum_{i=1}^{n'} \xi(r_i)(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i)$ [16], однако одноэлектронная константа спин-орбитального взаимодействия для $4f$ -электрона ξ_{4f} может быть записана следующим образом:

$$\xi_{nl} = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z^{-\beta} Z_{\text{eff}}^2}{n^3 l(l+1)(l+1/2)}. \quad (1)$$

Здесь n' — число валентных электронов, $\alpha = e^2/\hbar c$ — постоянная тонкой структуры, Z и Z_{eff} — заряд ядра и эффективный заряд ядра соответственно; n и l — главное и орбитальное квантовые числа, $Z^{-\beta}$ — поправка, которая позволяет подобрать величину ξ_{nl} в соответствии с экспериментальными данными. В случае свободного иона Ce³⁺ электронная конфигурация $4f^1$ описывается термом ${}^2F_{7/2}$. Терм расщеплен спин-орбитальным взаимодействием на два мультиплета (основной ${}^2F_{5/2}$ и возбужденный ${}^2F_{7/2}$), разнесенных относительно друг друга на 2253 см^{-1} [17]. Такой величины расщепления между мультиплетами можно достичь, если одноэлектронная спин-орбитальная константа будет равна $\xi_{4f}^{\text{Ce}^{3+}} = 641 \text{ см}^{-1}$, что соответствует параметрам $\beta = 0,114$ и $Z_{\text{eff}} = 11,85$ [18] в формуле (1). Экспериментально измеренная величина ξ^{exp} составляет 640 см^{-1} [19].

Для расчета кристаллических термов применена методика, получившая название модифицированной теории кристаллического поля (МТКП) [20–22]. В рамках МТКП предполагается, что к возмущающему потенциалу свободного иона (см. [15]) добавляется потенциал взаимодействия с кристаллическим полем \hat{V}_{cf} (см., например, [22]). В качестве базисных функций для заданной электронной конфигурации выбирается полная ор-

тонормированная система многоэлектронных волновых функций нулевого приближения $\Psi(SLJM_J)$. Волновые функции термов $\Psi(SLJM_J)$ представляют собой линейные комбинации многоэлектронных детерминантных функций $\Phi(1, 2, \dots, n')$ (цифрами обозначены одноэлектронные волновые функции $\psi_i(nl m_l m_s)$ для каждого из n' валентных электронов). В качестве одноэлектронных волновых функций были взяты водородоподобные волновые функции с эффективным параметром $a = Z_{\text{eff}}/(n a_0)$ (a_0 — боровский радиус). Матричные элементы вычисляются численно одновременно на всем потенциале \hat{V} , а секулярное уравнение имеет порядок, соответствующий размерностям рассчитываемых многодетерминантных функций:

$$V_{\mu\nu} = \langle \Psi(SLJM_J) | \hat{V} | \Psi(S'L'M_J) \rangle, \quad (2)$$

$$\|V_{\mu\nu} - \varepsilon \delta_{\mu\nu}\| = 0, \quad \mu, \nu = 1, \dots, C_{(2l+1)(2s+1)}^{n'}. \quad (3)$$

Если считать, что координационный комплекс неподвижен и имеет заданное число лигандов N с фиксированными зарядами, то очевидно, что матричные элементы возмущения (2), а также собственные значения соответствующей системы секулярных уравнений будут параметрически зависеть от зарядов лигандов $\{q_k\}$ и набора координат лигандов $\{\mathbf{R}_k\}$. При этом эффективный заряд ядра иона Z_{eff} , который также является параметром задачи, будет величиной переменной. Заметим, что в отличие от традиционной теории кристаллического поля (ТКП), которая оперирует величиной эффективного заряда ядра *свободного* иона Z_{eff}^f [23], МТКП использует эффективный заряд ядра иона, помещенного в *кристаллическое поле* $Z_{\text{eff}}^{cf} = Z_{\text{eff}}^f - \sigma^{cf}$ [23–25].

Видно, что Z_{eff}^f и Z_{eff}^{cf} различаются на величину дополнительного экранирования σ^{cf} , связанного с кристаллическим полем и зависящего от природы, расположения и числа лигандов координационного комплекса. Принимая во внимание экспериментальный факт, что внедрение свободных ионов в кристаллическую среду приводит к понижению величины Z_{eff} на 10–15% для двухвалентных и на 15–20% для трехвалентных ионов переходных металлов [26], можно приближенно определить возможный диапазон изменения Z_{eff} для конкретного соединения. Уменьшение Z_{eff} в указанных пределах позволяет неявно учесть влияние лигандного окружения на состояние $3d$ -иона и означает отступление от приближения ионной связи в сторону полярной ковалентной связи. В некоторых случаях уменьшение Z_{eff} принципиально изменяет спектр $3d$ -иона (структуру и взаимное расположение уровней), что, например, может быть причиной спиновых переходов.

Однако эти рассуждения справедливы только для ионов переходных металлов, так как валентные d -элек-

троны, принимающие участие в образовании химических связей, находятся на внешних незаполненных оболочках и непосредственно взаимодействуют с электронными облаками лигандов, составляющих координационный комплекс. В случае РЗ ионов валентные f -электроны занимают внутренние оболочки, экранированные заполненной $5s^2 5p^6$ -оболочкой и, следовательно, слабо связаны с полем лигандов. Другими словами, расщепление спектра РЗ иона на мультиплеты за счет внутриаомного спин-орбитального взаимодействия для свободного иона и иона в кристаллическом поле практически одинаковы. Это означает, что эффективный заряд ядра РЗ иона остается неизменной или слабо изменяющейся величиной и, следовательно, при расчетах РЗ спектров необходимо пользоваться величиной эффективного заряда ядра свободного иона Z_{eff}^f [18]. Напротив, заряды лигандов сильно экранированы заполненными $5s^2 5p^6$ -оболочками. За счет этого в рамках МТКП их величины рассматриваются как переменные и понижаются относительно формальных степеней окисления — $q_{\text{eff}}^f = q_{\text{eff}} - \sigma_{cf}$.

В данной работе с помощью МТКП были рассчитаны уровни энергии иона Ce^{3+} , помещенного в координационный комплекс $[Ce(OAs)_4]^{17-}$ (см. табл. 1). Расчеты выполняли на основе структурных данных [8] при заданных $\beta = 0,114$ и $Z_{\text{eff}} = 11,85$. Подгоночными (переменными) параметрами в данном расчете выступают эффективный заряд кислорода q_{eff}^O и эффективный заряд мышьяка q_{eff}^{As} . Первые три значения энергии соответствуют трем дублетам основного мультиплета $^2F_{5/2}$, оставшиеся — четырем дублетам возбужденного мультиплета $^2F_{7/2}$. Были получены следующие наборы параметров: для тетрагональной фазы $q_{\text{eff}}^O = -0,196$ и $q_{\text{eff}}^{As} = -0,294$; для орторомбической фазы $q_{\text{eff}}^O = -0,198$ и $q_{\text{eff}}^{As} = -0,297$ (см. рис. 2).

Заметим, что коэффициент экранирования для обоих типов лигандов предполагался одинаковым. Подобранные значения зарядов лигандов дают 23% ($P4/nmm$) и 29% ($Cmma$) отклонения от экспериментальных уровней. По нашему мнению, это может быть связано со способностью $4f^1$ -электрона иона церия легко переходить

в состояние $5d^1$. Кроме того, на основании зонных расчетов [27–29] была обнаружена сильная гибридизация между $3d$ – $4f$ -орбиталями, которая может быть причиной не только исключительно сильного взаимодействия между РЗ и железосодержащей подсистемами [9], но и приводить к смещению уровней энергии по отношению к «чистым» состояниям. Отметим, что при этом рассчитанное положение возбужденного мультиплета $^2F_{7/2}$ совпадает в пределах 10 см^{-1} с его значением для свободного иона. Таким образом, можно утверждать, что расстояние между мультиплетами формируется внутриаомными взаимодействиями, тогда как расщепление внутри мультиплета обусловлено особенностями его взаимодействия с лигандами.

4. Исследование магнитных характеристик иона Ce^{3+} в $CeFeAsO$

Как уже упоминалось в п. 3 наступление антиферромагнитной фазы в $CeFeAsO$ при температуре $T_N^{Fe} = 140 \text{ К}$ приводит к расщеплению дублетов иона Ce^{3+} на магнитные синглеты. Очевидно, что источником магнитного поля выступает «железная» подсистема соединения. Для исследования влияния магнитного поля на спектр иона церия было учтено зеемановское взаимодействие. Это позволило рассчитать значения g -фактора иона Ce^{3+} в разных кристаллографических фазах, а также исследовать температурную эволюцию таких интегральных магнитных характеристик соединения, как восприимчивость $\chi(T)$ и константа магнитной анизотропии четвертого порядка $K_4(T)$, определяющая ориентацию магнитного момента в тетрагональной фазе.

Пусть на ион церия, находящийся в кристаллическом поле, действует внешнее магнитное поле. Тогда возбуждающий потенциал может быть записан в виде:

$$V = \sum_{i>j}^{n'} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n'} \xi(r_i)(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i) + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^{n'} \frac{eq_k}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} + \mu_B \sum_{i=1}^{n'} (\mathbf{l}_i + 2\mathbf{s}_i, \mathbf{H}). \quad (4)$$

Таблица 1. Сравнение экспериментальных [14] и рассчитанных уровней энергии иона Ce^{3+} для несверхпроводящего $CeFeAsO$. Индексом i нумеруются дублеты

i	$\varepsilon^{\text{exp}}(C_{4v}), \text{см}^{-1}$	$\varepsilon^{\text{theor}}(C_{4v}), \text{см}^{-1}$	$\varepsilon^{\text{exp}}(C_{2v}), \text{см}^{-1}$	$\varepsilon^{\text{theor}}(C_{2v}), \text{см}^{-1}$
I	$^2F_{5/2} : \begin{cases} 0 \\ 150 \\ 546 \end{cases}$	$^2F_{5/2} : \begin{cases} 0 \\ 195 \\ 371 \end{cases}$	$^2F_{5/2} : \begin{cases} 0 \\ 142 \\ 504 \end{cases}$	$^2F_{5/2} : \begin{cases} 0 \\ 200 \\ 388 \end{cases}$
II				
III				
IV	$^2F_{7/2} : \begin{cases} 2253 [17] \\ - \\ - \\ - \end{cases}$	$^2F_{7/2} : \begin{cases} 2242 \\ 2349 \\ 2559 \\ 2630 \end{cases}$	$^2F_{7/2} : \begin{cases} 2253 [17] \\ - \\ - \\ - \end{cases}$	$^2F_{7/2} : \begin{cases} 2241 \\ 2352 \\ 2571 \\ 2649 \end{cases}$
V				
VI				
VII				

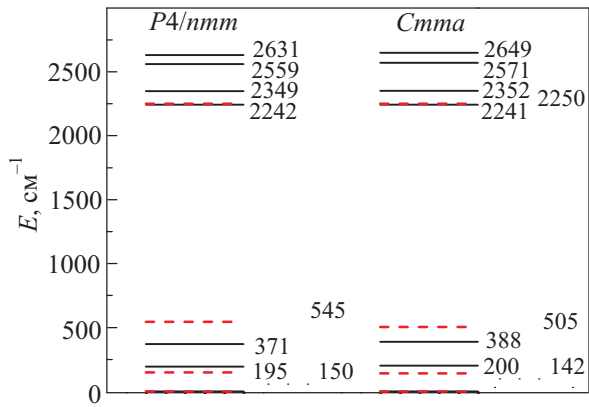


Рис. 2. Схема расположения экспериментальных и расчетных уровней энергии иона Ce^{3+} , помещенного в координационный комплекс $[Ce(OAs)_4]^{7-}$. Пунктирными линиями отмечены экспериментальные значения, сплошными — теоретически рассчитанные.

В формуле (4) первое слагаемое представляет собой электрон-электронное взаимодействие, второе — спин-орбитальное взаимодействие, третье — взаимодействие валентных электронов с окружающим кристаллическим полем и четвертое — взаимодействие с внешним магнитным полем (\mathbf{H} — внешнее магнитное поле, μ_B — магнетон Бора; \mathbf{I}_i и \mathbf{s}_i — операторы орбитального и спинового моментов для i -го электрона).

Вычисляя матричные элементы (2) одновременно на всем потенциале (4) и решая секулярное уравнение (3), получаем значения уровней энергии $\{\epsilon_v\}$, необходимые для вычисления g -фактора и восстановления компонент \hat{g} -тензора: $g_{\sigma\rho}$, $\sigma, \rho = x, y, z$.

Прежде всего определим процедуру расчета величины g -фактора для произвольно направленного магнитного поля \mathbf{H} . Если направление магнитного поля задают три направляющих косинуса $\xi = (\cos \alpha, \cos \beta, \cos \gamma)$, т.е. $\mathbf{H} = |\mathbf{H}| \cdot \xi$, тогда величину g -фактора можно вычислить по формуле

$$g(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{\Delta\epsilon}{\mu_B \Delta H(\alpha, \beta, \gamma)}. \quad (5)$$

Здесь $\Delta\epsilon$ — величина расщепления нижнего (или любого другого) дублета центрального иона, вызванная магнитным полем ΔH , приложенным в направлении ξ . Процедура восстановления компонент \hat{g} -тензора подробно изложена в Приложении.

4.1. Расчет g -фактора иона Ce^{3+}

Ниже представлены результаты расчетов восстановленных и диагонализированных \hat{g} -тензоров, вычисленных на функциях первого дублета для тетрагональной и орторомбической фаз:

$$g_{(I)}^{P4/nmm} = \begin{pmatrix} 2,5547 & 0 & 0 \\ 0 & 2,5547 & 0 \\ 0 & 0 & 0,8866 \end{pmatrix};$$

$$g_{(I)}^{Cmma} = \begin{pmatrix} 2,6180 & 0 & 0 \\ 0 & 2,4902 & 0 \\ 0 & 0 & 0,8867 \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Для сравнения были вычислены значения g -факторов с помощью традиционной ТКП, которая позволяет восстановить параметры кристаллического поля по известным из эксперимента уровням энергии трех нижайших дублетов [14]. Собственные функции для трех нижних дублетов в тетрагональной фазе имеют вид (как и прежде, римскими цифрами нумеруются дублеты):

$$\begin{cases} \psi_{(I)}^{\uparrow\downarrow} = \left| \mp \frac{1}{2} \right\rangle, \\ \psi_{(II)}^{\uparrow\downarrow} = -0,43 \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle + 0,902 \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle, \\ \psi_{(III)}^{\uparrow\downarrow} = 0,902 \left| \mp \frac{5}{2} \right\rangle + 0,43 \left| \pm \frac{3}{2} \right\rangle. \end{cases} \quad (7)$$

Значения продольной g_{\parallel} и перпендикулярной g_{\perp} составляющих g -тензора в тетрагональной фазе, рассчитанные на функциях первого дублета (7), равны:

$$g_{\perp} = g_J \langle \psi_{(I)}^{\downarrow} | J^+ | \psi_{(I)}^{\uparrow} \rangle = 2,571;$$

$$g_{\parallel} = 2g_J \langle \psi_{(I)}^{\uparrow} | J_z | \psi_{(I)}^{\uparrow} \rangle = 0,857. \quad (8)$$

Здесь $\hat{J}^{\pm} = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y$, а g -фактор Ланде g_J для иона Ce^{3+} равен $6/7$.

Видно, что значения компонент \hat{g} -тензора, полученные с помощью МТКП (6) и с помощью традиционной ТКП (8), хорошо согласуются и дают основания для следующего вывода: в тетрагональной фазе при магнитном упорядочении РЗ подсистемы магнитный момент иона Ce^{3+} расположен в плоскости xu , которая в данном случае является «легкой» плоскостью.

Результаты расчета \hat{g} -тензора в орторомбической фазе методом МТКП приводят к очевидному выводу: легким направлением для магнитных моментов иона Ce^{3+} является ось x . В отличие от тетрагональной фазы мы не можем провести сравнение полученных результатов с тем, что дает ТКП. Это связано с неоднозначностью найденных в [14] параметров кристаллического поля. Последнее обстоятельство не позволяет корректно определить собственные функции кристаллического потенциала методом ТКП и рассчитать с их помощью значения g -фактора.

Компоненты \hat{g} -тензоров, рассчитанные методом МТКП на функциях остальных дублетов для обеих кристаллографических фаз, помещены в табл. 2.

Таблица 2. Компоненты \hat{g} -тензоров для семи дублетов, полученные с помощью МТКП

i	$P4/nmm$		$Cmma$		
	g_{\perp}	g_{\parallel}	$g_{x'x'}$	$g_{y'y'}$	$g_{z'z'}$
I	2,5547	0,8866	2,6179	2,4902	0,8867
II	0,7721	2,3435	0,6906	0,8252	2,3571
III	0,7967	3,9861	0,7791	0,7862	3,9993
IV	4,5464	1,0961	4,7763	4,3124	1,0927
V	1,7675	2,8731	1,5393	2,0113	2,8647
VI	1,7924	5,2304	1,8261	1,7707	5,2251
VII	0,1089	7,2897	0,0400	0,0238	7,9820

Расщепление кramerсова дублета $\Delta\varepsilon$ в магнитном поле можно найти, решая секулярное уравнение 2-го порядка с зеемановским потенциалом, записанным в форме $\mu_B(\hat{g}\mathbf{J})^T \cdot \mathbf{H}$ или $\mu_B(A_x H_x + A_y H_y + A_z H_z)$, на функциях $|\pm 1/2\rangle$:

$$\frac{1}{2} \begin{vmatrix} \frac{B_z - \varepsilon}{2} & \frac{B_x - iB_y}{2} \\ \frac{B_x + iB_y}{2} & -\frac{B_z - \varepsilon}{2} \end{vmatrix} = 0. \quad (9)$$

Здесь введены обозначения:

$$\begin{aligned} A_x &= \sum_{\rho=x,y,z} g_{x\rho} J_{\rho}, & A_y &= \sum_{\rho=x,y,z} g_{y\rho} J_{\rho}, \\ A_z &= \sum_{\rho=x,y,z} g_{z\rho} J_{\rho}, & B_x &= \sum_{\sigma=x,y,z} g_{\sigma x} J_{\sigma}, \\ B_y &= \sum_{\sigma=x,y,z} g_{\sigma y} J_{\sigma}, & B_z &= \sum_{\sigma=x,y,z} g_{\sigma z} J_{\sigma}. \end{aligned}$$

Раскрывая определитель (9) и находя решения соответствующего характеристического уравнения, получаем значения энергий базисного синглета в аналитическом виде:

$$\varepsilon_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\sum_{\sigma,\rho,k} g_{k\sigma} g_{k\rho} H_{\sigma} H_{\rho}}. \quad (10)$$

4.2. Расчет температурной зависимости магнитной восприимчивости иона Ce^{3+} $\hat{\chi} = \hat{\chi}(T)$

Для исследования зависимости магнитной восприимчивости иона Ce^{3+} от температуры воспользуемся тем, что магнитный момент есть первая производная, а восприимчивость — вторая производная свободной энергии F , взятая по магнитному полю.

Если свободная энергия имеет вид

$$F = -kT \ln \sum_{i=1}^N \exp(-\varepsilon_{i\sigma}/kT), \quad (11)$$

то магнитный момент равен $M_{\sigma} = -\partial F / \partial H_{\sigma}$, а восприимчивость $\chi_{\sigma\rho} = -\partial^2 F / \partial H_{\sigma} \partial H_{\rho}$ ($\sigma, \rho = x, y, z$). Тогда:

$$M_{\sigma}(H) = -\frac{\partial F}{\partial H_{\sigma}} = -\frac{\sum_{i=1}^N a_{i\sigma} e^{-\frac{\varepsilon_{i\sigma}}{kT}}}{\sum_{i=1}^N e^{-\frac{\varepsilon_{i\sigma}}{kT}}}, \quad \text{где } a_{i\sigma} = \frac{\partial \varepsilon_{i\sigma}}{\partial H_{\sigma}}, \quad (12)$$

$$\chi_{\sigma\rho} = \frac{\partial M_{\sigma}}{\partial H_{\rho}} = \frac{1}{kT} \frac{\left(\sum_{i=1}^N a_{i\sigma}^2 e^{-\frac{\varepsilon_{i\sigma}}{kT}} \right)}{\left(\sum_{i=1}^N e^{-\frac{\varepsilon_{i\sigma}}{kT}} \right)}. \quad (13)$$

В слабых полях $\varepsilon_{i\sigma} = \varepsilon_i(0) \pm g\mu_B H_{\sigma}/2$ и формулы (12), (13) принимают вид:

$$M_{\sigma} = \mu_B \frac{\sum_{i=1}^N g_{i\sigma} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i(0)}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{g_{i\sigma} \mu_B H_{\sigma}}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\varepsilon_i(0)}{kT}\right) \operatorname{ch}\left(\frac{g_{i\sigma} \mu_B H_{\sigma}}{kT}\right)}, \quad (14)$$

$$\chi_{\sigma\rho} = \frac{\mu_B^2}{k} \frac{C(T)}{T}, \quad C_{\sigma\rho}(T) = \frac{\sum_{i=1}^N g_{i\sigma}^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_i(0)}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{\varepsilon_i(0)}{kT}\right)}. \quad (15)$$

Используя значения энергий (табл. 1) и компонент \hat{g} -тензоров (табл. 2), построим температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi_{\sigma\rho}(T)$ для двух кристаллографических фаз (см. рис. 3). Видно, что в соответствии с симметрией соединения $CeFeAsO$ в фазе $P4/nmm$ тензор восприимчивости $\hat{\chi}$ имеет две отличные от нуля компоненты $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{\perp}$ и $\chi_{zz} = \chi_{\parallel}$, причем $\chi_{\parallel} < \chi_{\perp}$. Это означает, что плоскость xu является легкой. Напротив, в орторомбической фазе ($T < T_S$) различаются три диагональные компоненты восприимчивости и $\chi_{x'x'} > \chi_{y'y'} > \chi_{z'z'}$, т.е. легкой осью является ось x . Данный расчет полностью подтверждает наши предыдущие выводы относительно характера магнитной анизотропии в соединении $CeFeAsO$ (см. п. 4.1). Кроме того, как и следовало ожидать, «включение» внутреннего магнитного поля при $T < T_N^{Fe}$, возникающего вследствие подмагничивания со стороны «железной» подсистемы и зависящего от температуры [9], приводит к понижению хода температурных зависимостей компонент магнитной восприимчивости по сравнению с кривыми, полученными в отсутствие внутреннего поля.

Видно, что функция $C_{\sigma\rho}(T) = \chi_{\sigma\rho}(T)T$, вынесенная на вставку рис. 3, только при температурах ниже 80 К ведет себя как константа, т.е. в этом температурном интервале магнитная восприимчивость изменяется по закону Кюри–Вейсса, $\chi(T) = \text{const}/(T - T_C)$, а темпера-

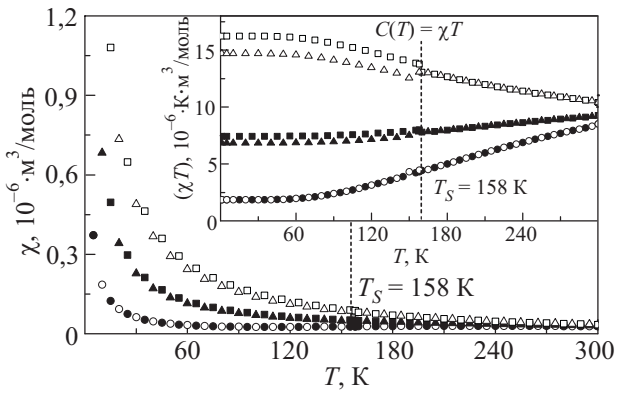


Рис. 3. Температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости иона Ce^{3+} , рассчитанные во внешнем магнитном поле $\mu_0 H_{ex} = 5$ Тл. Компоненты магнитной восприимчивости отмечены различными символами: \blacksquare, \square — χ_x , $\blacktriangle, \triangle$ — χ_y , \bullet, \circ — χ_z . Белыми символами обозначены кривые, рассчитанные в нулевом внутреннем магнитном поле ($\mu_0 H_{int} = 0$), черными — в поле $\mu_0 H_{int}(T) \neq 0$ Тл. $T_S = 158$ К — точка структурного перехода $P4/nmm \leftrightarrow Cmca$. На вставке: зависимости $C_{sp}(T) = \chi_{sp}(T)T$ для обеих фаз.

тура $T_C \approx T_N^{Fe}$ может быть определена из хода прямой χ^{-1} . При температурах выше 80 К зависимость $C_{sp}(T)$ отклоняется от const, а χ^{-1} нелинейна относительно T . Причиной такого температурного поведения магнитной восприимчивости может быть близость двух соседних дублетов с энергиями ϵ_i , так что $kT \cong \Delta\epsilon$, и при этом различными значениями g -факторов. Подобное поведение восприимчивости может быть источником ошибок при определении констант Кюри–Вейсса. Отметим, что в работе [9] константы взаимодействия между ионами церия, восстановленные из эксперимента по температурной зависимости магнитного момента цериевой подсистемы при температурах ниже 60 К, не зависят от температуры.

На рис. 4 представлены расчетные и экспериментальные [10] температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные для двух значений внешнего магнитного поля: $\mu_0 H_{ex} = 1$ Тл и $\mu_0 H_{ex} = 5$ Тл. Видно, что расчетные кривые дают качественно верную картину во всем температурном диапазоне, а при $T > 30$ К достигается и неплохое количественное согласие с экспериментальными кривыми. Увеличение магнитного поля приводит к более существенному понижению χ_x - и χ_y -компонент магнитной восприимчивости по сравнению с экспериментальными зависимостями. Последнее может быть связано с тем, что в низкотемпературной области начинает играть существенную роль взаимодействие между ионами церия, которое не учитывается в расчетах.

Подобное поведение редкоземельной магнитной подсистемы встречается и в других аналогичных системах. Например, в работе [31] при исследовании темпе-

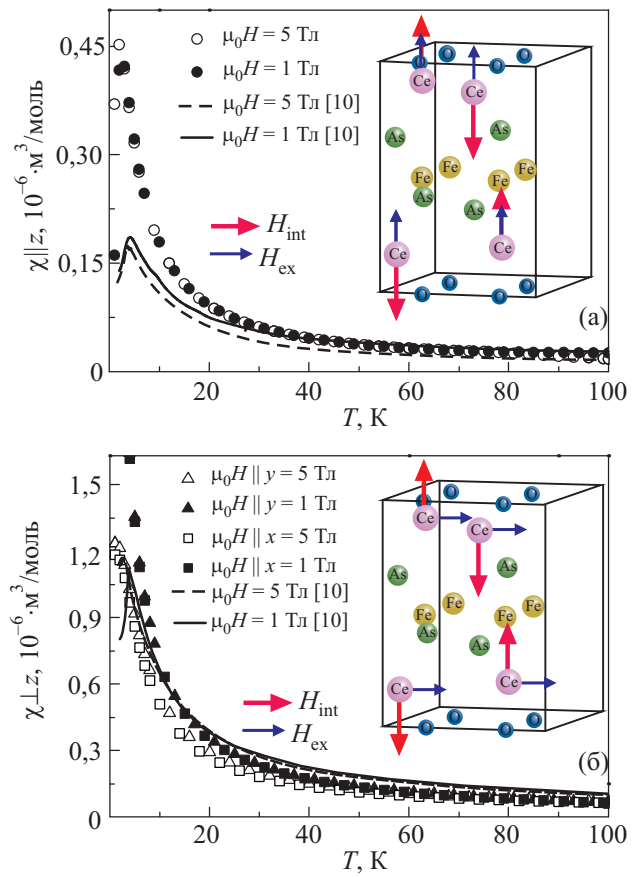


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные [10] зависимости компонент магнитной восприимчивости. Компоненты магнитной восприимчивости отмечены различными символами: (а) \bullet, \circ — χ_z , (б) \blacksquare — χ_x ; \blacktriangle — χ_y . Белыми символами обозначены зависимости, рассчитанные для внешнего магнитного поля $\mu_0 H_{ex} = 5$ Тл, черными — $\mu_0 H_{ex} = 1$ Тл. Экспериментальные кривые $\chi_{||}(T)$ и $\chi_{\perp}(T)$ отмечены сплошной ($\mu_0 H_{ex} = 1$ Тл) и пунктирной ($\mu_0 H_{ex} = 5$ Тл) линиями.

ратурной зависимости восприимчивости Се в $CeMnAsO$ наблюдался скачок в момент перехода из тетра- в ортофазу, а также нелинейный ход обратной восприимчивости в области температур ниже 100 К.

4.3. Расчет константы анизотропии четвертого порядка $K_4 = K_4(T)$

В рамках теории возмущений будем считать, что магнитное поле \mathbf{h} , создаваемое ионами церия, является слабым, поэтому можно разложить свободную энергию по степеням \mathbf{h} . Для определения константы анизотропии K_4 нужно учесть члены до четвертого порядка включительно. В этом случае выражение для свободной энергии в тетрагональной фазе имеет вид [12]:

$$F(\mathbf{h}) = F(0) - \frac{1}{2g_J^2} \chi_{||} h_z^2 - \frac{1}{2g_J^2} \chi_{\perp} h_{\perp}^2 + \alpha_4 (h_x^4 + h_y^4) + \beta_4 h_z^4 + \gamma_4 h_x^2 h_y^2 + \delta_4 h_{\perp}^2 h_z^2 \quad (16)$$

или

$$F(h) = F_0(h^2) + \frac{1}{2gJ}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})\left(h_z^2 - \frac{1}{3}h^2\right) - K_4(h_x^4 + h_y^4 - 6h_x^2h_y^2) + \dots, \quad (17)$$

где

$$\alpha_4 = \frac{1}{12} \frac{\partial^4 F}{\partial h_{\perp}^4}, \quad \beta_4 = \frac{1}{12} \frac{\partial^4 F}{\partial h_z^4}, \quad \gamma_4 = \frac{1}{6} \frac{\partial^4 F}{\partial h_x^2 \partial h_y^2},$$

$$\delta_4 = \frac{1}{6} \frac{\partial^4 F}{\partial h_{\perp}^2 \partial h_z^2}.$$

Здесь h_{\parallel} и h_{\perp} — проекции магнитного поля на ось z и плоскость xy соответственно.

Константа анизотропии четвертого порядка K_4 имеет вид:

$$K_4 = (\gamma_4 - 2\alpha_4)/8. \quad (18)$$

Для вычисления K_4 в данной работе используются значения энергий (табл. 1) и компонент \hat{g} -тензоров (табл. 2).

Расчет показал (рис. 3), что в фазе $P4/nmm$ $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$, т.е. плоскость xy является «легкой». Вычисляя константу анизотропии четвертого порядка K_4 , можно определить «легкое» направление магнитного момента иона Ce^{3+} в тетрагональной фазе. На рис. 5 представлена температурная зависимость $K_4(T)$. Очевидно, что во всем температурном диапазоне $K_4 < 0$, следовательно, легкая ось совпадает с направлением $[110]$. Напомним, что «легким» направлением в фазе $Cmma$ является ось $[100]$. Однако, учитывая то, что в орторомбической фазе система координат повернута на 45° относительно фазы $P4/nmm$ (см. рис. 1), направление магнитного момента иона церия в ортофазе совпадает с направлением $[110]$ в тетрафазе.

5. Заключение

В статье детально рассмотрен вопрос о взаимосвязи структурной и магнитной подсистем в соединениях железосодержащих оксиниктидов $RFeAsO_{1-x}F_x$. На примере несверхпроводящего оксиниктида $CeFeAsO$ теоретически исследовано влияние «железной» подсистемы как источника магнитного поля на анизотропные свойства иона Ce^{3+} в двух кристаллографических фазах. Методом МТКП рассчитаны энергетические уровни иона Ce^{3+} и значения g -фактора. Для сравнения эти же характеристики были рассчитаны с помощью

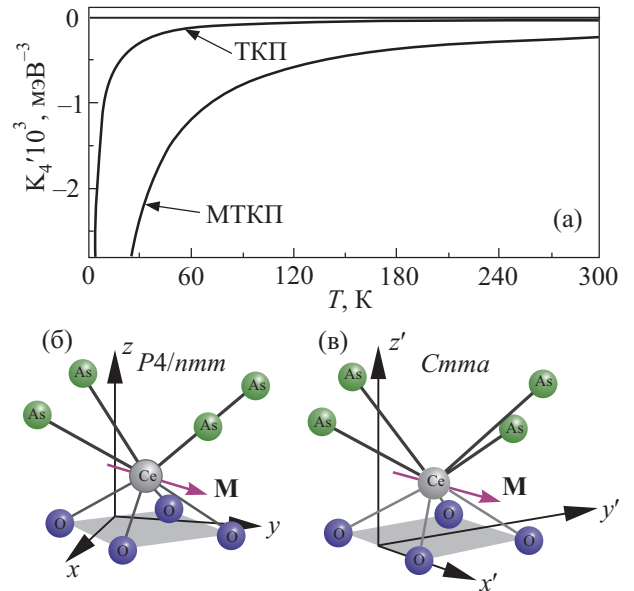


Рис. 5. Температурная зависимость константы анизотропии четвертого порядка $K_4(T)$ иона Ce^{3+} в фазе $P4/nmm$, рассчитанная с помощью ТКП и МТКП (а); положение магнитного момента в координационном комплексе для фазы $P4/nmm$ (б); положение магнитного момента в координационном комплексе для фазы $Cmma$ (в).

традиционной ТКП. На основе расчетных данных были получены температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости и константы анизотропии четвертого порядка. Анализ \hat{g} -тензоров, а также зависимостей $\hat{\chi} = \hat{\chi}(T)$ и $K_4(T)$ показал, что магнитная анизотропия четвертого порядка иона Ce^{3+} не чувствительна к структурным искажениям: и в тетрагональной, и в орторомбической фазах «легким» направлением для магнитного момента иона церия является ось $[110]$.

Работа выполнена при поддержке гранта НАНУ РФФИ №27-02-12, а также гранта НАНУ №91/12-Н.

Приложение

Прежде всего, заметим, что g -фактор (измеренный экспериментально или, как в нашем случае, вычисленный теоретически по формуле (5)) можно связать с компонентами \hat{g} -тензора (g_{ij}) следующим образом [30]:

$$g(\alpha\beta\gamma) = \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}}{\mu_B \cdot |\mathbf{H}|} = \frac{\mu_B \cdot |\hat{g}\mathbf{J}| \cdot |\mathbf{H}|}{\mu_B \cdot |\mathbf{H}|} = |\hat{g}\mathbf{J}| = |\hat{g}\boldsymbol{\xi}^T|, \quad (A.1)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ — магнитный момент иона, а \mathbf{J} — его полный момент. Следовательно,

$$g(\alpha\beta\gamma) = \sqrt{\left(\sum_{j=x,y,z} g_{xj}\xi_j\right)^2 + \left(\sum_{j=x,y,z} g_{yj}\xi_j\right)^2 + \left(\sum_{j=x,y,z} g_{zj}\xi_j\right)^2} \quad (A.2)$$

или в матричном виде $g_{(\alpha\beta\gamma)}^2 = \xi^T \hat{g}^T \hat{g} \xi$ (буквой T обозначена операция транспонирования).

Симметричность \hat{g} -тензора относительно главной диагонали ($g_{ij} = g_{ji}$) уменьшает число неизвестных компонент с девяти до шести. Следовательно, для решения задачи нужно рассчитать значения $g_{(\alpha\beta\gamma)}$ в шести произвольных направлениях и совместно решить систему шести уравнений (A.2) с шестью неизвестными g_{ij} . Заметим, что уравнение (A.2) является нелинейным, и это неизбежно приводит к определенным математическим трудностям при решении системы уравнений. Иными словами, для решения задачи нужно найти способ линеаризации уравнения (A.2).

Введем матрицу \hat{G} , которая представляет собой квадрат \hat{g} -тензора: $\hat{G} = \hat{g}^T \cdot \hat{g}$. В силу симметричности \hat{g} -тензора имеем $\hat{G} = \hat{g}^2$. Обозначим квадраты величин g -факторов, найденных с помощью МТКП, следующим образом:

$$a^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_1}^2, \quad b^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_2}^2, \quad c^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_3}^2, \\ d^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_4}^2, \quad e^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_5}^2, \quad f^2 = g_{(\alpha\beta\gamma)_6}^2.$$

После этого, группируя в (A.2) слагаемые, содержащие g_{ij} , относительно косинусов углов и используя обозначения матричных элементов G_{ij} , получаем линейную неоднородную систему уравнений:

$$\hat{M} \cdot \mathbf{G}' = \mathbf{B}. \quad (\text{A3})$$

Матрицы \hat{M} , \mathbf{G}' и \mathbf{B} имеют вид:

$$\hat{M} = \begin{bmatrix} A_1 & B_1 & C_1 & D_1 & E_1 & F_1 \\ A_2 & B_2 & C_2 & D_2 & E_2 & F_2 \\ A_3 & B_3 & C_3 & D_3 & E_3 & F_3 \\ A_4 & B_4 & C_4 & D_4 & E_4 & F_4 \\ A_5 & B_5 & C_5 & D_5 & E_5 & F_5 \\ A_6 & B_6 & C_6 & D_6 & E_6 & F_6 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{G}' = \begin{pmatrix} G_{11} \\ G_{12} \\ G_{13} \\ G_{22} \\ G_{23} \\ G_{33} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} a^2 \\ b^2 \\ c^2 \\ d^2 \\ e^2 \\ f^2 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.4})$$

Здесь

$$A_i = \cos^2(\alpha_i), \quad B_i = 2 \cos(\alpha_i) \cos(\beta_i), \\ C_i = 2 \cos(\alpha_i) \cos(\gamma_i), \quad D_i = \cos^2(\beta_i), \\ E_i = 2 \cos(\beta_i) \cos(\gamma_i), \quad F_i = \cos^2(\gamma_i), \quad i = 1, \dots, 6.$$

Очевидно, что выбор направлений магнитного поля должен быть таким, чтобы выполнялось условие $\det \hat{M} \neq 0$.

Решая систему уравнений (A.3) относительно вектор-матрицы \mathbf{G}' , записывая ее снова в квадратной форме и извлекая корень, получаем компоненты искомого \hat{g} -тензора:

$$\hat{g} = \sqrt{\hat{G}}. \quad (\text{A.5})$$

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
2. H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature* **453**, 376 (2008).
3. Peng Cheng, Lei Fang, Huan Yang, Xiyu Zhu, Gang Mu, Huiqian Luo, Zhaosheng Wang, and Hai-Hu Wen, *Science in China Series G: Phys. Mech. Astronomy* **51**, 719 (2008).
4. X.H. Chen, T. Wu, G. Wu, R.H. Liu, H. Chen, and D.F. Fang, *Nature* **453**, 761 (2008).
5. Zhi-An Ren, Jie Yang, Wei Lu, Wei Yi, Guang-Can Che, Xiao-Li Dong, Li-Ling Sun, and Zhong-Xian Zhao, *Mater. Res. Innovations* **12**, 105 (2008).
6. Zhi-An Ren, Wei Lu, Jie Yang, Wei Yi, Xiao-Li Shen, Zheng-Cai Li, Guang-Can Che, Xiao-Li Dong, Li-Ling Sun, Fang Zhou, and Zhong-Xian Zhao, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).
7. K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Yu. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
8. J. Zhao, Q. Huang, C. de la Cruz, S. Li, J.W. Lynn, Y. Chen, M.A. Green, G.F. Chen, G. Li, Z. Li, J.L. Luo, N.L. Wang, and P. Dai, *Nature Mater.* **7**, 953 (2008).
9. H. Maeter, H. Luetkens, Yu.G. Pashkevich, A. Kwadrin, R. Khasanov, A. Amato, A.A. Gusev, K.V. Lamonova, D.A. Chervinskii, R. Klingeler, C. Hess, G. Behr, B. Buechner, and H.-H. Klauss, *Phys. Rev. B* **80**, 094524 (2009).
10. A. Jesche, C. Krellner, M. de Souza, M. Lang, and C. Geibel, *New J. Phys.* **11**, 10305 (2009).
11. А.К. Звездин, В.М. Матвеев, А.А. Мухин, А.И. Попов, *Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах*, Наука, Москва (1985).
12. R. Sachidanandam, T. Yildirim, A.B. Harris, A. Aharony, and O. Entin-Wohlman, *Phys. Rev. B* **56**, 260 (1997).
13. А.Л. Ивановский, *УФН* **178**, 1273 (2008).
14. S. Chi, D.T. Adroja, T. Guidi, R. Bewley, S. Li, J. Zhao, J.W. Lynn, C.M. Brown, Y. Qiu, G.F. Chen, J.L. Lou, N.L. Wang, and P. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 21702 (2008).
15. Р.Ю. Бабкин, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич, *Опт. спектр.* **107**, 13 (2009).
16. D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall (2004).
17. E.F. Worden, R.W. Solarz, J.A. Paisner, and J.G. Conway, *J. Opt. Soc. Am.* **68**, 52 (1978).
18. J. Slater, *Phys. Rev. C* **36**, 57 (1930).
19. M. Blume, A.J. Freeman, and R.E. Watson, *Phys. Rev.* **134**, A320 (1964).

20. Е.С. Житлухина, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **31**, 1266 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 963 (2005)].
21. E.S. Zhitlukhina, K.V. Lamonova, S.M. Orel, P. Lemmens, and Yu.G. Pashkevich, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 156216 (2007).
22. K.V. Lamonova, E.S. Zhitlukhina, R.Yu. Babkin, S.M. Orel, S.G. Ovchinnikov, and Yu.G. Pashkevich, *J. Phys. Chem. A* **115**, 13596 (2011).
23. С.С. Бацианов, Р.А. Звягина, *Интегралы перекрывания и проблема эффективных зарядов*, Наука, Новосибирск (1966).
24. A. Stokłosa, J. Zajecki, and S.S. Kurek, *Materials Science-Poland* **22**, 1 (2004).
25. Р.Ю. Бабкин, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич, В.Ф. Мещеряков, *Опт. спектр.* **112**, 206 (2012).
26. С.В. Вонсовский, С.В. Грум-Гржимайло, В.И. Черепанов, А.Н. Мень, Д.Т. Свиридов, Ю.Ф. Смирнов, А.Е. Никифоров, *Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой*, Наука, Москва (1969).
27. V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **78**, 064518 (2008).
28. L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, and A. Georges, *Europhys. Lett.* **84**, 37006 (2008).
29. T. Miyake, L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, and A. Georges, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 99 (2008).
30. А. Абрагам, Б. Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, Мир, Москва (1973).
31. Y. Tsukamoto, Y. Okamoto, K. Matsuhira, M.-H. Whangbo, and Z. Hiroi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 094708 (2011).

Magnetic properties of Ce^{3+} ion in iron-containing oxypnictide $CeFeAsO$

O.V. Gornostaeva, K.V. Lamonova, S.M. Orel, and Yu.G. Pashkevich

Magnetic properties of a Ce^{3+} ion in two crystallographic phases of a nonsuperconducting oxypnictide $CeFeAsO$ are studied. Ce^{3+} -ion energy levels, g-factor values, temperature dependencies of magnetic susceptibility components and the forth-order anisotropy constant have been calculated within a modified crystal field approach. It is shown that in tetragonal and orthorhombic phases the easy direction of the Ce^{3+} ion magnetic moment is the [110] axis. Comparison of calculated temperature dependencies of susceptibility components to the corresponding experimental ones showed that at temperatures below 100 K it is necessary to take into account internal fields produced by the magnetic subsystem of iron ions.

PACS: 75.30.Gw Magnetic anisotropy;
71.70.Ch Crystal and ligand fields;
75.10.Dg Crystal-field theory and spin Hamiltonians.

Keywords: rare-earth oxypnictides, modified crystal field theory, single-ion magnetic anisotropy.