

Локальная магнитная анизотропия редкоземельных элементов в железосодержащих оксипниктидах RFeAsO (R = Ce, Nd, Sm)

О.В. Горностаева^{1,2}, К.В. Ламонова³, С.М. Орел³, Ю.Г. Пашкевич³

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев, 03142, Украина

²Донецкий национальный университет им. Василя Стуса, г. Винница, 21021, Украина

³Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Киев, 03028, Украина

E-mail: gornostaeva.olga.dn@gmail.com

Статья поступила в редакцию 20 июня 2017 г., после переработки 19 июля 2017 г., опубликована онлайн 28 ноября 2017 г.

Приведено детальное исследование локальной магнитной анизотропии редкоземельных ионов в соединениях RFeAsO (R = Ce, Nd, Sm). Методом модифицированной теории кристаллического поля рассчитаны энергетические уровни редкоземельных ионов и значения g -факторов; построены температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости и константы анизотропии 4-го порядка. Предложена методика определения «легкого» направления магнитного момента. Расчеты показали, что «легкими» направлениями магнитных моментов ионов Ce^{3+} и Nd^{3+} в ортофазе являются оси [100] и [010] соответственно, в тетрафазе ось [110] является «легкой» для обоих ионов. В случае Sm^{3+} «легким» направлением является ось [001] вне зависимости от симметрии фазы.

Наведено детальне дослідження локальної магнітної анізотропії рідкісноземельних іонів в сполуках RFeAsO (R = Ce, Nd, Sm). Методом модифікованої теорії кристалічного поля розраховано енергетичні рівні рідкісноземельних іонів та значення g -факторів; побудовано температурні залежності компонент магнітної сприйнятливості і константи анізотропії 4-го порядку. Запропоновано методику визначення «легкого» напрямку магнітного моменту. Розрахунки показали, що «легкими» напрямками магнітних моментів іонів Ce^{3+} та Nd^{3+} в ортофазі є вісі [100] та [010] відповідно, у тетрафазі вісь [110] є «легкою» для обох іонів. У разі іону Sm^{3+} «легким» напрямком є вісь [001] незалежно від симетрії фази.

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, одноионная магнитная анизотропия.

1. Введение

В настоящее время исследование магнитной анизотропии как экспериментальными, так и теоретическими методами представляет собой сложную и не до конца решенную задачу. Толчком к возобновлению интереса к данной проблеме в последнее время послужило появление ряда технологий получения соединений с наперед заданными магнитными свойствами [1]. В частности, появление методик синтеза материалов, объединяющих свойства $3d$ - и $4f$ -элементов, привело к

созданию больших семейств интерметаллических соединений [2,3], нескольких классов железосодержащих оксипниктидов [4,5], семейств редкоземельных кубических и слоистых кобальтитов [6], различных композитных составов и т.д. Магнитные характеристики этих материалов во многом определяются особенностями локальной магнитной анизотропии редкоземельного элемента, а также характером взаимодействия редкоземельных и переходных элементов, входящих в состав соединения. Особенностью этого взаимодействия является то, что взаимодействуют две магнитные сис-

темы различной природы. С одной стороны — редкоземельная магнитная подсистема, образованная локализованными $4f$ -электронами. С другой стороны — магнитная подсистема, образованная переходными элементами с зонными $3d$ - или $4d$ -электронами.

Природа магнитной анизотропии и характер взаимодействия магнитных ионов с кристаллической матрицей определяются структурой магнитного момента иона. Орбитальный момент d -ионов в кристалле «заморожен» частично или полностью, следовательно, магнитный момент d -иона определяется величиной его спина. Между тем спины электронов сами по себе не взаимодействуют с кристаллическим полем, а следовательно, не «чувствуют» анизотропии кристалла. Магнитная анизотропия $3d$ -иона возникает за счет частичного размораживания орбитальных моментов спин-орбитальным взаимодействием. В отличие от d -ионов спин-орбитальное взаимодействие в $4f$ -магнетиках (или орбитальных магнетиках) много больше энергии кристаллического поля. Это связано с тем, что валентные $4f$ -электроны, занимающие внутренние оболочки, экранированы заполненной оболочкой $5s^2 5p^6$ и, следовательно, слабо связаны с полем лигандов. Магнитная анизотропия орбитальных магнетиков обусловлена анизотропией орбитальных состояний $4f$ -электронов и определяется энергией полных атомных моментов редкоземельных ионов в кристаллическом поле. Кристаллическое поле создает локальную ось легкого намагничивания, вдоль которой ориентируется магнитный момент в отсутствие внешних и внутренних магнитных полей.

Взаимодействие двух магнитных подсистем с разными типами локальной магнитной анизотропии приводит к разнообразию магнитных свойств соединений, нетривиальным фазовым диаграммам, а также к неожиданным эффектам в экстремальных условиях. Например, в железосодержащих оксипниктидах $RFeAsO$ (R — редкоземельный элемент) понижение температуры либо увеличение внешнего давления индуцируют серию структурных и магнитных фазовых переходов. Деформация кристаллической структуры, магнитное упорядочение или, напротив, подавление магнитного порядка, а также возникновение сверхпроводящего состояния разделены по температуре, однако, несомненно, коррелируют между собой [7,8].

2. Температурно-индуцированный структурный фазовый переход в $RFeAsO$

Соединения $RFeAsO$ имеют квазидвумерную кристаллическую структуру (рис. 1 для $LaFeAsO$ [9]), которая образована чередующимися молекулярными слоями $FeAs$ и RO , уложенными вдоль оси c , что предопределяет сильную анизотропию сверхпроводящих и магнитных свойств образцов. При обычных условиях

стехиометрический железосодержащий оксипниктид $RFeAsO$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой симметрии $P4/nmm$. Элементарная ячейка содержит две формульные единицы $Z=2$, а ионы занимают следующие кристаллографические позиции: R — $2c$ ($1/4, 1/4, z_R$), Fe — $2b$ ($3/4, 1/4, 1/2$), As — $2c$ ($1/4, 1/4, z_{As}$), O — $2a$ ($3/4, 1/4, 0$) (см. рис. 1).

Слой $FeAs$ состоит из квадратной сетки атомов железа, каждый из которых окружен четырьмя атомами мышьяка так, что координационные комплексы атомов железа представляют собой сжатые по оси c тетраэдры $[FeAs_4]^{10-}$ с ковалентной связью $Fe-As$. Таким образом, слой $FeAs$ состоит из сопряженных тетраэдров, расположенных в плоскости ab . В свою очередь редкоземельные ионы R восьмикратно координированы четырьмя атомами мышьяка из слоя $FeAs$ и четырьмя атомами кислорода. Координационные комплексы редкоземельных ионов представляют собой искаженные квадратные антипризмы $[R(OAs)_4]^{17-}$, формирующие в плоскости ab слой RO , связанный со слоем $FeAs$ посредством ионов As . Связь между R -ионами и лигандами имеет ионный характер, поэтому связь между слоями $FeAs$ и RO также представляется ионной.

При понижении температуры недопированный $RFeAsO$ испытывает структурный фазовый переход, меняя тетрагональную симметрию на орторомбическую с пространственной группой $Cmma$. При этом увеличение ионного радиуса редкоземельного элемента приводит к понижению температуры перехода (табл. 1).

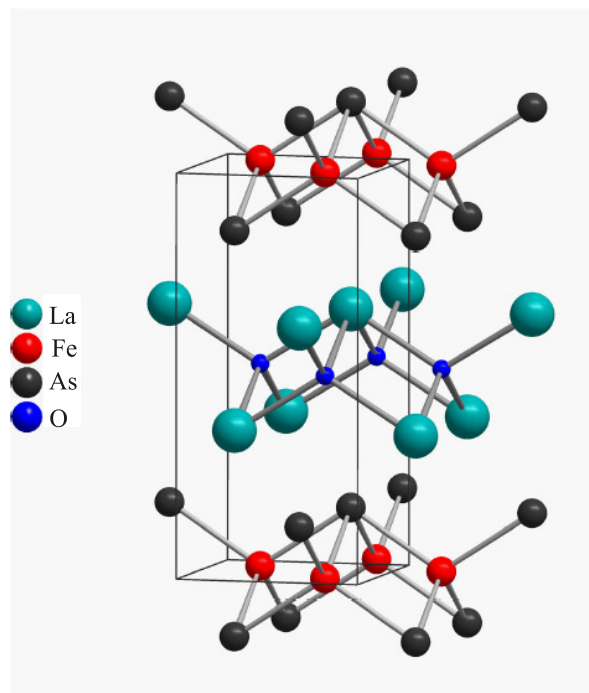


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Кристаллографическая структура нестехиометрического железосодержащего оксипниктида $LaFeAsO$.

Таблица 1. Структурные параметры в фазе $P4/nmm$ и температуры структурного перехода для RFeAsO

RFeAsO	$a = b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$T_S, \text{ K}$
CeFeAsO	3,9959 [10]	8,6522 [10]	158 [10]
PrFeAsO	3,9771 [11]	8,6057 [11]	153 [11]
NdFeAsO	3,9611 [12]	8,5724 [12]	150 [13]
SmFeAsO	3,9390 [14]	8,4980 [14]	158 [7]
GdFeAsO	3,9081 [15]	8,4122 [15]	135 [16]
TbFeAsO	3,9043 [17]	8,4081 [17]	126 [16]

3. Расчет кристаллических уровней энергии ионов R^{3+} методом МТКП

В настоящей работе методом модифицированной теории кристаллического поля (МТКП) [18,19] рассчитаны уровни энергии крамеровских ионов Ce^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} , помещенных в координационный комплекс $[R(OAs)_4]^{17-}$. Расчеты выполнялись на основе структурных данных, полученных в работах [10,12,15].

Прежде всего напомним, что трехвалентные ионы Ce^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} имеют электронные конфигурации $4f^1$, $4f^3$ и $4f^5$ соответственно. Их основные состояния описываются термами 2F , 4I и 6H , которые расщепляются спин-орбитальным взаимодействием на мультиплеты. Единственный терм иона церия — терм 2F — расщепляется на два мультиплета (базисный ${}^2F_{5/2}$ и возбужденный ${}^2F_{7/2}$), разнесенных относительно друг друга на 2253 см^{-1} [20]. Базисный терм 4I иона Nd^{3+} расщепляется на четыре мультиплета с энергиями ${}^4I_{9/2}$ (0 см^{-1}), ${}^4I_{11/2}$ (1880 см^{-1}), ${}^4I_{13/2}$ (3860 см^{-1}) и ${}^4I_{15/2}$ (5910 см^{-1}) [21], тогда как базисный терм свободного трехвалентного самария расщепляется на шесть мультиплетов, отвечающих следующим значениям энергий: ${}^6H_{5/2} — 0 \text{ см}^{-1}$, ${}^6H_{7/2} — 1080 \text{ см}^{-1}$, ${}^6H_{9/2} — 2290 \text{ см}^{-1}$, ${}^6H_{11/2} — 3610 \text{ см}^{-1}$, ${}^6H_{13/2} — 4990 \text{ см}^{-1}$, ${}^6H_{15/2} — 6470 \text{ см}^{-1}$ [21].

Расчет спектра предполагает решение уравнения Шредингера в рамках одноконфигурационного приближения с гамильтонианом в форме $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, 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} — операторная сумма электрон-электронного (\hat{V}_{ee}) и спин-орбитального (\hat{V}_{so}) взаимодействий валентных электронов.

Заметим, что расстояния между мультиплетами определяются спин-орбитальным взаимодействием $\hat{V}_{so} = \sum_{i=1}^{n'} \xi(r_i)(\mathbf{l}_i, \mathbf{s}_i)$ с одноэлектронной константой $\xi_{4f}^{R^{3+}}$, которая вычисляется по формуле

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

где параметры Z_{eff} и β подбирались для каждого редкоземельного иона таким образом, чтобы рассчитанные энергии мультиплетов как можно точнее совпадали с экспериментальными уровнями [21], а расчетные значения одноэлектронных констант спин-орбитального взаимодействия $\xi_{4f}^{R^{3+}}$ — с их экспериментально полученными аналогами (табл. 2). Отметим, что, в отличие от эффективного заряда ядра $3d$ -иона, Z_{eff} редкоземельного иона в дальнейших расчетах остается постоянной величиной и не коррелирует с изменением кристаллического поля.

В кристаллическом поле, создаваемом ионами кислорода и мышьяка в координационных комплексах $[R(OAs)_4]^{17-}$, спин-орбитальные мультиплеты испытывают слабое штарковское расщепление, поскольку заполненная оболочка $5s^2 5p^6$ сильно экранирует заряды лигандов, уменьшая влияние кристаллического поля. Тем не менее низкосимметричное кристаллическое поле полностью снимает орбитальное вырождение во всех трех случаях, оставляя нерасщепленными крамеровские дублеты. Мы рассчитали уровни энергии, возникающие при расщеплении кристаллическим полем, при следующих наборах параметров: в случае Ce^{3+} — для тетрагональной фазы $g_{\text{eff}}^{O^{2-}}(Ce^{3+}) = -0,196$ и $g_{\text{eff}}^{As^{3-}}(Ce^{3+}) = -0,294$, для орторомбической фазы $g_{\text{eff}}^{O^{2-}}(Ce^{3+}) = -0,198$ и $g_{\text{eff}}^{As^{3-}}(Ce^{3+}) = -0,297$ (см. рис. 2). В случае Nd^{3+} и Sm^{3+} эффективные заряды лигандов, подобранные для обеих фаз, составили:

Таблица 2. Экспериментальные [22] и расчетные значения констант спин-орбитального взаимодействия. Параметры Z_{eff} и β для ионов R^{3+}

Ce^{3+}	Nd^{3+}	Sm^{3+}
$\xi_{\text{exp}} = 640 \text{ см}^{-1}$	$\xi_{\text{exp}} = 885 \text{ см}^{-1}$	$\xi_{\text{exp}} = 1080 \text{ см}^{-1}$
$\xi_{\text{cals}} = 643 \text{ см}^{-1}$	$\xi_{\text{cals}} = 884 \text{ см}^{-1}$	$\xi_{\text{exp}} = 1078 \text{ см}^{-1}$
$Z_{\text{eff}} = 11,85$	$Z_{\text{eff}} = 12,45$	$Z_{\text{eff}} = 13,05$
$\beta = 0,114$	$\beta = 0,076$	$\beta = 0,045$

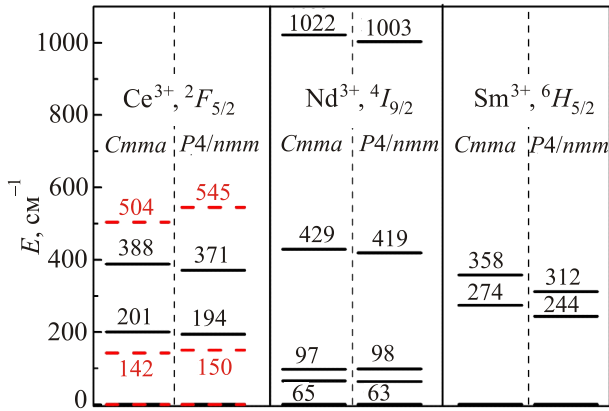


Рис. 2. Схема расщепления экспериментальных и расчетных уровней энергии ионов Ce^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} , помещенных в координационный комплекс $[R(OAs)_4]^{17-}$.

$g_{\text{eff}}^{O^{2-}}(Nd^{3+}) = -1,4$ и $g_{\text{eff}}^{As^{3-}}(Nd^{3+}) = -2,1$ для Nd^{3+} , $g_{\text{eff}}^{O^{2-}}(Sm^{3+}) = -0,26$ и $g_{\text{eff}}^{As^{3-}}(Sm^{3+}) = -0,39$ для Sm^{3+} . Заметим, что коэффициент экранирования для обоих типов лигандов предполагался одинаковым.

Видно, что подобранные значения зарядов лигандов для Ce^{3+} дают довольно большие отклонения от экспериментальных значений (23% ($P4/nmm$) и 29% ($Cmma$)), полученных методом неупругого рассеяния нейтронов на $CeFeAsO$ [23]. Возможно, причина возникшей ошибки связана с одноконфигурационным приближением, в рамках которого решается задача. Дело в том, что $4f^1$ -электрон иона Ce^{3+} обладает способностью легко переходить в состояние $5d^1$ и, следовательно, для большей точности расчетов необходимо решать многоконфигурационную задачу. Кроме того, на основании зонных расчетов, выполненных в работах [24–26], обнаружен эффект сильной гибридизации между $3d$ - и $4f$ -орбиталями. Последнее может быть причиной не только исключительно сильного взаимодействия между редкоземельной и железосодержащей подсистемами [7], но и приводить к смещению уровней энергии по отношению к «чистым» состояниям.

В тех случаях, когда уровни энергии не измерены экспериментально, величины эффективных зарядов лигандов можно определить, моделируя поведение температурного хода восприимчивости. В частности, в работах [8, 27–29] измерены температурные зависимости восприимчивостей для соединений $CeFeAsO$, $NdFeAsO$ и $SmFeAsO$ в тетрагональной и орторомбической фазах.

4. Определение «легкого» направления магнитного момента редкоземельного иона R^{3+} в $RFeAsO$

Как правило, для исследования магнитной анизотропии парамагнитного иона используется традиционная теория кристаллического поля, в рамках которой

энергия иона в локальном кристаллическом поле описывается спиновым гамильтонианом [30]

$$\hat{H} = \mu_B g_{ij} H_i S_j + \mu_B^2 \Lambda_{ij} H_i H_j + D_{ij} S_i S_j, \quad i, j = x, y, z.$$

В первом порядке теории возмущений орбитальные степени свободы в данном гамильтониане полностью исключены. Однако во втором порядке их вклад определяется компонентами тензора Λ_{ij} [31]. Первое слагаемое соответствует зеемановской энергии, причем тензор g -факторов $g_{ij} = 2(\delta_{ij} + \lambda \Lambda_{ij})$ зависит от константы спин-орбитального взаимодействия λ . Второе слагаемое описывает энергию ван-Флековского парамагнетизма, третье представляет собой энергию локальной магнитной анизотропии, характеризуемую тензором $D_{ij} = \lambda^2 \Lambda_{ij}$. Заметим, что симметрия кристаллического поля определяет симметрию g -тензора, тензоров Λ_{ij} и D_{ij} , а также количество коэффициентов, с помощью которых можно однозначно охарактеризовать спектр парамагнитного резонанса. Исходя из этого, основная задача как эксперимента, так и теории — определение констант спинового гамильтониана. Однако для комплексов с низкой симметрией количество таких констант сильно увеличивается, что при недостатке кристаллографических данных неизбежно приводит к математическим и экспериментальным трудностям.

Для исследования локальной анизотропии редкоземельных ионов в соединениях $RFeAsO$ ($R = Ce, Nd, Sm$) были построены температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости $\chi_{\sigma\rho}(T)$ ионов Ce^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} для обеих кристаллографических фаз (рис. 3). В случае орторомбической симметрии соотношение между величинами компонент восприимчивости указывает направление «легкой» оси. Используя рассчитанные значения энергий $\epsilon_{(i)\sigma}$ каждого уровня в поле H_σ , записываем свободную энергию в виде

$$F = -kT \ln \sum_{i=1}^N \exp(-\epsilon_{(i)\sigma}/kT).$$

Пользуясь стандартными формулами для магнитного момента ($M_\sigma = -\partial F/\partial H_\sigma$) и восприимчивости ($\chi_{\sigma\rho} = -\partial^2 F/\partial H_\sigma \partial H_\rho$, где $\sigma, \rho = x, y, z$), получаем, что в орторомбической фазе ($T < T_S$) все три диагональные компоненты восприимчивости различны и между ними выполняются следующие соотношения: для Ce^{3+} — $\chi_{xx} > \chi_{yy} > \chi_{zz}$, для Nd^{3+} — $\chi_{yy} > \chi_{xx} > \chi_{zz}$, для Sm^{3+} — $\chi_{zz} > \chi_{xx} > \chi_{yy}$. Таким образом, поведение температурных зависимостей компонент магнитной восприимчивости ионов Ce^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} приводит к однозначному выводу, что в ортофазе одноосная магнитная анизотропия выстраивает магнитные моменты в направлениях x, y и z соответственно.

На рис. 3 видно, что в фазе $P4/nmm$ тензор восприимчивости $\hat{\chi}$ всех трех ионов имеет две отличные от

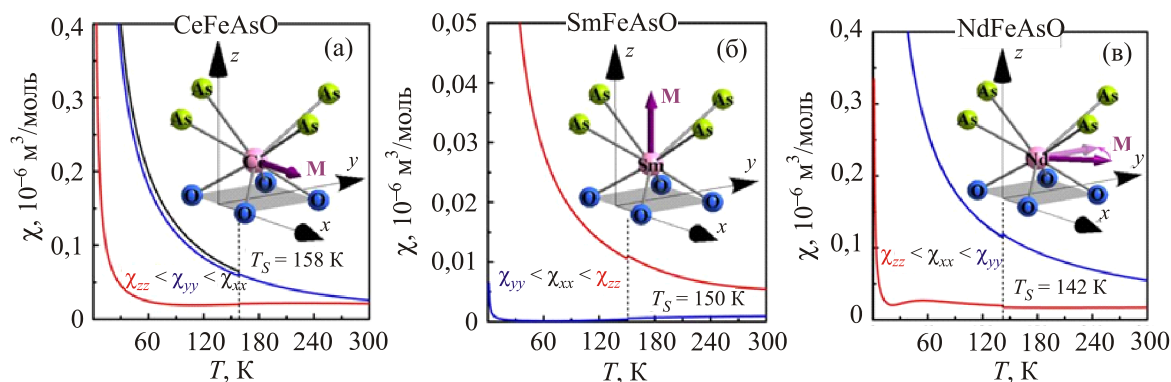


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Температурные зависимости компонент магнитной восприимчивости, рассчитанные для ионов Ce^{3+} (а); Sm^{3+} (б); Nd^{3+} (в).

нуля компоненты: $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_{\perp}$ и $\chi_{zz} = \chi_{\parallel}$. При этом в случае ионов Ce^{3+} и Nd^{3+} выполняется соотношение $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, тогда как в случае Sm^{3+} — $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$. Следовательно, первые два иона в тетрафазе можно считать легкоплоскостными, а плоскость $xу$ — «легкой» плоскостью, тогда как ион самария — легкоосным, а ось z — «легкой» осью.

Для более точного определения направления магнитного момента R^{3+} -иона в тетрагональной фазе рассчитаны температурные зависимости константы анизотропии 4-го порядка K_4 [32]. Температурные зависимости констант анизотропии 4-го порядка $K_4(T)$, рассчитанные для ионов Ce^{3+} и Nd^{3+} (см. рис. 4), отрицательны во всем температурном диапазоне. Это говорит о том, что в обоих случаях в фазе $P4/nmm$ «легкой» осью выступает ось $[110]$.

В данной работе для определения «легкой» оси редкоземельного иона предлагается следующая схема исследования, в основе которой лежит модифицированная теория кристаллического поля:

1. Используя кристаллографическую структуру исследуемого соединения, методом МТКП рассчитываются уровни энергии редкоземельного иона в коор-

динационном комплексе. На основе полученных значений энергии рассчитываются величины эффективных g -факторов.

2. Производим процедуру восстановления \hat{g} -тензора. Приводя \hat{g} -тензор к диагональному виду, получаем матрицу поворота, составленную из направляющих косинусов, которая позволяет определить расположение компонент \hat{g} -тензора относительно кристаллографических осей.

3. Одна из компонент \hat{g} -тензора соответствует максимальному значению g -фактора иона в заданном окружении. Направление магнитного поля, соответствующее этой компоненте, является искомой «легкой» осью локальной анизотропии.

Значения g -факторов иона Ce^{3+} , рассчитанные с помощью МТКП, представлены в табл. А1 Приложения. Значения \hat{g} -тензоров для первого дублета представлены в первой строке табл. 3. Расчет матрицы поворота показывает, что в тетрагональной фазе магнитный момент иона Ce^{3+} лежит в плоскости $xу$, которая в данном случае является «легкой». Результаты расчета методом МТКП \hat{g} -тензора в орторомбической фазе приводят к очевидному выводу, что «легким» направлением для магнитных моментов иона Ce^{3+} является ось x . Заметим, что исследование эволюции магнитных структур в цериевой и железной подрешетках монокристалла $CeFeAsO$, выполненное в работе [33] методом дифракции нейтронов, а также методом рентгеновского резонансного магнитного рассеяния, подтверждают полученный результат.

Значения g -факторов, рассчитанные для термов $^4I_{9/2}$ и $^6H_{5/2}$ ионов Nd^{3+} и Sm^{3+} соответственно, помещены в табл. А2 и А3 Приложения. Значения \hat{g} -тензоров для первых дублетов представлены во второй и третьей строках табл. 3. Анализ результатов позволяет сделать вывод, что в тетрагональной фазе магнитный момент Nd^{3+} располагается в плоскости $xу$, а в орторомбической фазе предпочитает направление $[010]$. Последний результат подтвержден исследованиями кристаллической и магнитной структуры монокристаллического $NdFeAsO$ методом дифракции нейтронов в работе [12].

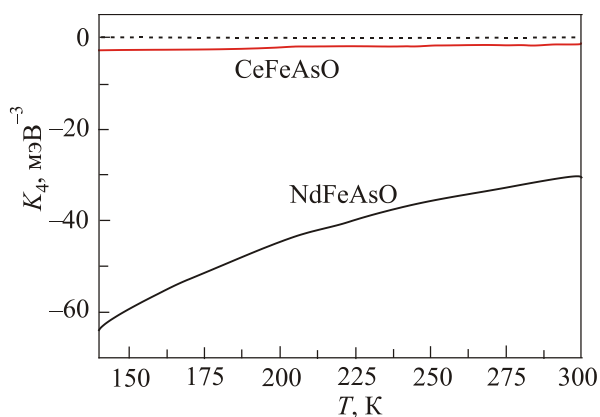


Рис. 4. Температурные зависимости констант анизотропии четвертого порядка $K_4(T)$, рассчитанные для ионов Ce^{3+} и Nd^{3+} в фазе $P4/nmm$.

Таблица 3. Компоненты \hat{g} -тензоров, рассчитанные для нижних дублетов термина 2F иона Ce^{3+} , термина 4I иона Nd^{3+} и термина 6H иона Sm^{3+} , в двух кристаллографических фазах

\hat{g} -тензоры	$P4/nmm$	$Cmma$
$\hat{g}_{\text{Ce}^{3+}}$	$\begin{bmatrix} 0,0601 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0608 & 0 \\ 0 & 0 & 0,9876 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2,6180 & 0 & 0 \\ 0 & 2,4902 & 0 \\ 0 & 0 & 0,8867 \end{bmatrix}$
$\hat{g}_{\text{Nd}^{3+}}$	$\begin{bmatrix} 3,0405 & 0 & 0 \\ 0 & 3,0405 & 0 \\ 0 & 0 & 0,2584 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 2,9278 & 0 & 0 \\ 0 & 2,9752 & 0 \\ 0 & 0 & 0,4293 \end{bmatrix}$
$\hat{g}_{\text{Sm}^{3+}}$	$\begin{bmatrix} 0,0730 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0730 & 0 \\ 0 & 0 & 1,0257 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0,0601 & 0 & 0 \\ 0 & 0,0608 & 0 \\ 0 & 0 & 0,9876 \end{bmatrix}$

Что касается иона Sm^{3+} , его магнитный момент вне зависимости от типа кристаллографической фазы направлен вдоль оси z , что полностью подтверждает наши предыдущие выводы, сделанные на основе анализа $\chi_{\text{ср}}(T)$. Кроме того, отметим, что представленные результаты согласуются с результатами экспериментов по исследованию поведения магнитного момента иона Sm^{3+} в работе [34].

5. Выводы

Используя изложенную методику, рассчитаны эффективные значения g -факторов иона R^{3+} в разных кристаллографических фазах, восстановлены и диагонализированы компоненты \hat{g} -тензоров для всех дублетов, а также исследована температурная эволюция таких интегральных магнитных характеристик соединения, как восприимчивость $\chi(T)$ и константа магнитной анизотропии $K_4(T)$.

Предложена методика определения локальной анизотропии с помощью матриц поворота, переводящих

\hat{g} -тензор, компоненты которого ориентированы вдоль кристаллографических осей, к диагонализованному виду. Результаты, полученные с помощью данной методики, согласуются с выводами, основанными на расчете компонент тензора восприимчивости. «Легкими» направлениями магнитных моментов ионов Ce^{3+} и Nd^{3+} в ортофазе являются оси $[100]$ и $[010]$ соответственно. В тетрафазе «легким» направлением в обоих случаях является ось $[110]$ (рис. 5(а) и 5(б)). Учитывая, что в орторомбической фазе система координат повернута на 45° относительно фазы $P4/nmm$, можно утверждать, что структурный переход не индуцирует поворот магнитного момента этих ионов. В случае SmFeAsO «легким» направлением является ось $[001]$ вне зависимости от симметрии фазы (рис. 5(в)).

Определение направления локальной анизотропии с помощью матриц поворота особенно удобно в случае низкосимметричного кристаллического поля, когда направление локальной анизотропии не совпадает с направлением кристаллографических осей.

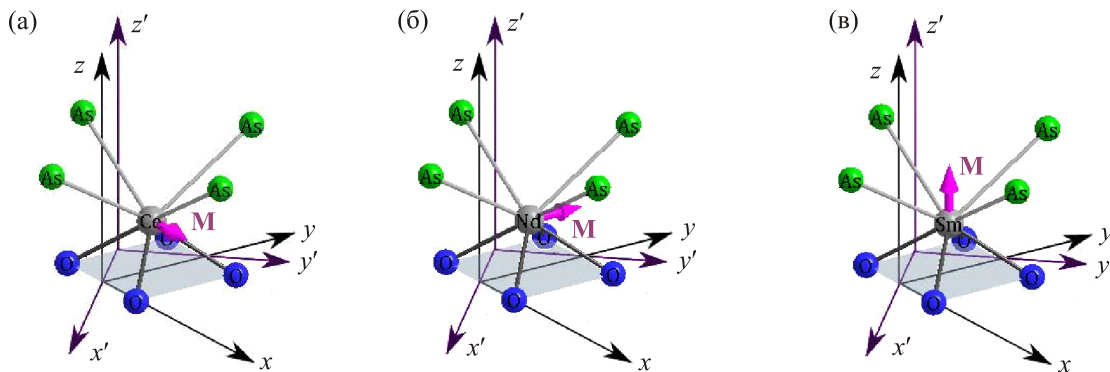


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Направление магнитного момента редкоземельного иона в RFeAsO , обусловленное локальной магнитной анизотропией: Ce^{3+} (а); Nd^{3+} (б); Sm^{3+} (в).

В случае же высоких температур и близлежащих нижайших дублетов предпочтительно исследование температурных зависимостей восприимчивости.

Работа выполнена в рамках программы Национальной академии наук Украины «Фундаментальные во-

просы создания новых наноматериалов и нанотехнологий» (проект № 53/17-Н), а также частично поддержана программой фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (проект № 0117U002360).

Приложение

Таблица А1. Значения g-факторов для термина 2F иона Ce^{3+} в двух кристаллографических фазах

(i)	P4/nmm		Cmma		
	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
(I)	2,5547	0,8866	2,618	2,4902	0,8867
(II)	0,7721	0,8866	0,6906	0,8252	2,3571
(III)	0,7967	2,3435	0,7791	0,7862	3,9993
(IV)	4,546	3,9861	4,7763	4,3124	1,0927
(V)	1,7675	1,0961	1,5393	2,0113	2,8647
(VI)	1,7924	2,8731	1,8261	1,7707	5,2251
(VII)	0,0084	5,2304	0,0399	0,0252	7,9820

Таблица А2. Значения g-факторов для пяти дублетов термина $^4I_{9/2}$ иона Nd^{3+} в двух кристаллографических фазах

(i)	P4/nmm		Cmma		
	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
(I)	3,0420	0,2695	2,9278	2,9751	0,4297
(II)	2,9877	1,9918	3,2358	2,5751	2,1366
(III)	3,5164	0,3724	3,1763	3,8634	0,4145
(IV)	0,0152	5,2500	0,0326	0,0107	5,2878
(V)	0,1597	6,8920	0,1523	0,1524	6,9056

Таблица А3. Значения g-факторов для нижнего $^6H_{5/2}$ и первого возбужденного $^6H_{7/2}$ (1080 см^{-1}) мультиплетов иона Sm^{3+} в двух кристаллографических фазах

(i)	P4/nmm		Cmma		
	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
(I)	0,0730	1,0257	0,0601	0,0608	0,9876
(II)	0,2042	0,6008	0,1649	0,2113	0,5431
(III)	0,9380	0,1967	0,9241	0,9740	0,1713
(IV)	0,0049	5,3592	0,0009	0,0017	5,3177
(V)	1,1301	4,0233	1,0451	1,0414	4,0362
(VI)	0,9580	2,3582	1,0043	0,7535	2,4005
(VII)	3,3991	0,8504	3,2924	3,5445	0,8565

1. J.D. Rinehart and J.R. Long, *Chem. Sci.* **2**, 2078 (2011).
2. K.H.J. Buschow, *Rep. Prog. Phys.* **40**, 1179 (1977).
3. K.N.R. Taylor, *Intermetallic Rare-Earth Compounds*, Taylor & Francis (1971).
4. A.A. Kordyuk, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 1119 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 888 (2012)].
5. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев, *УФН* **178**, 1307 (2008).
6. Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинников, М. М. Коршунов, И. М. Еремин, Н. В. Казак, *УФН* **178**, 837 (2009).
7. 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. Büchner, and H.-H. Klauss, *Phys. Rev. B* **80**, 094524 (2009).
8. A. Jesche, C. Krellner, M. de Souza, M. Lang, and C. Geibel, *New J. Phys.* **11**, 103050 (2009).
9. T. Nomura, S.W. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P.V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A.L. Shluger, and H. Hosono, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 125028 (2008).

10. 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 Pengcheng Dai, *Nature Mater.* **7**, 953 (2008).
11. J. Zhao, Q. Huang, C. De La Cruz, J. W. Lynn, M. D. Lumsden, Z. A. Ren, J. Yang, X. Shen, X. Dong, Zh. Zhao, and P. Dai, *Phys. Rev. B* **78**, 132504 (2008).
12. Y. Qiu, W. Bao, Q. Huang, T. Yildirim, J.M. Simmons, M.A. Green, J.W. Lynn, Y.C. Gasparovic, J. Li, T. Wu, G. Wu, and X.H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 257002 (2008).
13. W. Tian, W. Ratcliff II, M.G. Kim, J.-Q. Yan, P.A. Kienzle, Q. Huang, B. Jensen, K.W. Dennis, R.W. McCallum, T.A. Lograsso, R.J. McQueeney, A.I. Goldman, J.W. Lynn, and A. Kreyssig, *Phys. Rev. B* **82**, 060514(R) (2010).
14. A. Martinelli, A. Palenzona, C. Ferdeghini, M. Putti, H. Emerich, *J. Alloy Compd.* **1–2**, L21 (2009).
15. F. Nitsche, Th. Doert, and M. Ruck, *Solid State Sci.* **19**, 162 (2013).
16. Y. Luo, Q. Tao, Yu. Li, X. Lin, L. Li, G. Cao, Zhu-an Xu, Yun Xue, H. Kaneko, A.V. Savinkov, H. Suzuki, C. Fang, and J. Hu, *Phys. Rev. B* **80**, 224511 (2009).
17. F. Nitsche, A. Jesche, E. Hieckmann, Th. Doert, and M. Ruck, *Phys. Rev. B* **82**, 134514 (2010).
18. O.V. Горностаева, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич, *ФНТ* **39**, 442 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 343 (2013)].
19. Р.Ю. Бабкин, К.В. Ламонова, С.М. Орел, Ю.Г. Пашкевич, *Оптика и спектроскопия* **107**, 13 (2009).
20. E.F. Worden, R.W. Solarz, J.A. Paisner, and J.G. Conway, *J. Opt. Soc. Am.* **68**, 52 (1978).
21. W.C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan, *Atomic Energy Levels – The Rare-Earth Elements*, Nat. Bur. Stand., U.S. (1978).
22. M. Blume and R.E. Watson, *Proc. Roy. Soc. A* **271**, 565 (1963).
23. 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**, 217002 (2008).
24. V. Vildosola, L. Pourovskii, R. Arita, S. Biermann, and A. Georges, *Phys. Rev. B* **78**, 064518 (2008).
25. L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, and A. Georges, *Europhys. Lett.* **84**, 37006 (2008).
26. T. Miyake, L. Pourovskii, V. Vildosola, S. Biermann, and A. Georges, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 99 (2008).
27. A. Marcinkova, E. Suard, A.N. Fitch, S. Margadonna, and J.W.G. Bos, *Chem. Mater.* **21**, 2967 (2009).
28. A. Martinelli, M. Ferretti, P. Manfrinetti, A. Palenzona, M. Tropeano, M.R. Cimberle, C. Ferdeghini, R. Valle, C. Bernini, M. Putti, and A.S. Siri, *Supercond. Sci. Technol.* **21**, 095017 (2008).
29. S. Nandi, Y. Su, Y. Xiao, S. Price, X. F. Wang, X. H. Chen, J. Herrero-Martín, C. Mazzoli, H. C. Walker, L. Paolasini, S. Francoual, D.K. Shukla, J. Strempler, T. Chatterji, C.M.N. Kumar, R. Mittal, H.M. Rønnow, Ch. Rüegg, D.F. McMorrow, and Th. Brückel, *Phys. Rev. B* **84**, 054419 (2011).
30. П. Уайт, *Квантовая теория магнетизма*, Мир, Москва (1985).
31. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford (1970).
32. R. Sachidanandam, T. Yildirim, A.B. Harris, A. Aharony, and O. Entin-Wohlman, *Phys. Rev. B* **56**, 260 (1997).
33. Q. Zhang, W. Tian, H. Li, J.-W. Kim, J. Yan, R.W. McCallum, T.A. Lograsso, J.L. Zarestky, S.L. Bud'ko, R.J. McQueeney, and D. Vaknin, *Phys. Rev. B* **88**, 174517 (2013).
34. S. Weyeneth, P.J. W. Moll, R. Puzniak, K. Ninios, F.F. Balakirev, R.D. McDonald, H.B. Chan, N.D. Zhigadlo, S. Katrych, Z. Bukowski, J. Karpinski, H. Keller, B. Batlogg, and L. Balicas, *Phys. Rev. B* **83**, 134503 (2011).

Local magnetic anisotropy of the rare-earth elements in iron-containing oxypnictides RFeAsO (R = Ce, Nd, Sm)

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

We report a detailed study of the single-ion magnetic anisotropy of the rare-earth ions in the RFeAsO (R = Ce, Nd, Sm). Energy levels and g-factor values, temperature dependences of magnetic susceptibility components and fourth-order anisotropy constant were calculated by modified crystal field approach. A method for determining the single-ion easy direction has been proposed. It was shown, that the Ce³⁺ and Nd³⁺ ions easy directions in orthorhombic phase are [100] and [010], correspondently. In tetragonal phase the easy direction is [110] for the both ions. In the case of the Sm³⁺ ion the easy direction is [001] irrespectively to the phase symmetry.

PACS: 75.30.Gw Magnetic anisotropy;
71.70.Ch Crystal fields level splitting;
75.10.Dg Crystal field theory and spin Gamiltonian.

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