

УДК 537.622; 538.915

Н. В. САВЧЕНКО, Г. Е. ГРЕЧНЕВ, И. В. СВЕЧКАРЕВ

АНИЗОТРОПИЯ g -ФАКТОРОВ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В ОЦК ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ ВАНАДИЙ, НИОБИИ И ТАНТАЛЕ

В рамках RLMO формализма теоретически исследовано зеемановское расщепление для электронов проводимости в переходных d -металлах — ванадии, ниобии и тантале. Приведены результаты расчета и усреднения g -факторов, анализа их устойчивости к вариациям заполнения зон, расчета усиления зеемановского расщепления уровней межэлектронным взаимодействием. Установлено анизотропное поведение орбитальных g -факторов на дырочном октаэдрическом листе $O2$ поверхности Ферми второй зоны. Расчетные данные сопоставлены с экспериментом и с результатами других авторов. Сформулированы некоторые общие закономерности поведения g -факторов для всех переходных d -металлов кубической структуры.

Введение

При наличии спин-орбитального взаимодействия (СОВ) зеемановское расщепление зонных электронных состояний в магнитном поле и соответствующие локальные значения g -факторов $g_j^{\text{л}}(\mathbf{k})$ на изоэнергетических поверхностях проявляют существенную зависимость от волнового вектора \mathbf{k} , номера зоны j и направления магнитного поля, задаваемого ортом $\hat{\mathbf{n}}$. Орбитальные g -факторы $g^{\text{о}}$, полученные усреднением локальных g -факторов по экстремальным орбитам на поверхности Ферми (ПФ), сохраняют значительную анизотропию даже в кубических металлах. Примером могут служить результаты расчета g -факторов для ОЦК переходных металлов группы хрома [1] или ПЦК переходных металлов группы платины [2–4]. Орбитальные g -факторы могут быть исследованы с помощью квантовых осцилляционных эффектов в магнитном поле, в частности эффекта де Хааза — ван Альфена (дХвА), в котором они определяют амплитуду осцилляций намагниченности благодаря зеемановскому расщеплению уровней Ландау. При этом наряду с проверкой правильности учета релятивистских эффектов в электронном спектре можно получить полезные сведения о межэлектронном взаимодействии, усиливающем зеемановское расщепление уровней.

Усредненный по ПФ и изотропный в кубических металлах g -фактор $\langle g \rangle$ задает частоту парамагнитного резонанса электронов проводимости. Для его расчета используют, как правило, некоторые интегральные методы, не требующие определения локальных характеристик. Полученные таким путем оценки величины $\langle g \rangle$ для металлов группы ванадия обнаруживают заметное отклонение g -фактора от его значения для свободных электронов $g_0 = 2,0023$ (1,7 — в Nb [5], 1,5 — в Ta [6]), что свидетельствует о возможности заметной анизотропии локальных и орбитальных g -факторов и у этой группы ОЦК переходных металлов.

Цель данной работы — определить закономерности поведения анизотропии орбитальных g -факторов в металлах группы ванадия, необходимые для проведения целенаправленных экспериментальных исследований эффектов спин-орбитального и электрон-электронного взаимодействий в переходных металлах. В разделе 1 представлен соответствующий теоретический формализм, в разделе 2 приведены результаты расчета и усреднения g -факторов, анализа их устойчивости к вариациям параметров зонной структуры и расчета усиления зеемановского расщепления уровней межэлектронным взаимодействием. Раздел 3 содержит сопоставление расчетных данных с экспериментом и с результатами других авторов. В заключительном разделе сформулированы некоторые общие закономерности поведения g -факторов для всех переходных d -металлов кубической структуры.

1. g -факторы в рамках RLMTO формализма

Для вычисления локального g -фактора электронов проводимости в переходных металлах $g_j^n(\mathbf{k})$, определяемого через расщепление энергетического уровня j -й зоны $E_j(\mathbf{k})$ в магнитном поле, направленном по орту \mathbf{n} , можно использовать выражение [6]

$$(g_j^n(\mathbf{k})/2)^2 = |\langle j, \mathbf{k}, + | \mu^n | j, \mathbf{k}, + \rangle|^2 + |\langle j, \mathbf{k}, + | \mu^n | j, \mathbf{k}, - \rangle|^2, \quad (1)$$

$$\mu^n = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \hat{\mathbf{n}}$$

в приближении сильной связи. Здесь $|j, \mathbf{k}, \pm\rangle$ — сопряженная по времени пара блоховских состояний j -й зоны для заданного квазимпульса \mathbf{k} ; $\hat{\mathbf{L}}$ — оператор углового момента; σ_i — матрицы Паули; $\langle \dots \rangle_{\pm}$ — интеграл по элементарной ячейке. Для вычисления интегралов $\langle n, \mathbf{k}, \mathbf{v} | \mu^n | n, \mathbf{k}, \mathbf{v}' \rangle_{\pm}$ были использованы волновые функции релятивистского LMTO метода [7, 8]. Явные формулы для расчета $g_j^n(\mathbf{k})$ через так называемые « lm -характеры» волновой функции RLMTO метода представлены в [2]. « lm -характеры» получались путем решения обобщенной матричной задачи на собственные значения с гамильтонианом $H_{\text{LMTO}} + H_{\text{SO}}$. Релятивистские эффекты учитывались в рамках формализма Паули в скалярно-релятивистском гамильтониане H_{LMTO} и в операторе СОВ H_{SO} в соответствии с [8, 9].

Потенциальные параметры и параметры СОВ, необходимые для построения матрицы гамильтониана $H_{\text{LMTO}} + H_{\text{SO}}$, получены путем самосогласованного расчета зонной структуры металлов методом LMTO [9]. Расчет проводился на сетке из 285 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна с учетом s , p , d , f -орбиталей. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в локальном приближении теории функционала электронной плотности [10].

Необходимые для нахождения наблюдаемых величин $\langle g \rangle$ и g^c характеристики энергетического спектра электронов, в частности плотность состояний $N(E)$, фермиевская энергия E_F , координаты поверхности Ферми и ее экстремальных орбит в \mathbf{k} -пространстве, фермиевские скорости и циклотронные массы определялись методом RLMTO аналогично [2]. Интегралы по зоне Бриллюэна вычислялись методом тетраэдров с квадратичной интерполяцией [11].

Величина $\langle g \rangle$, измеряемая в электронном парамагнитном резонансе, получается усреднением локального g -фактора по всей ПФ:

$$\langle g \rangle = \sum_j \int g_j^n(\mathbf{k}) \delta(E_F - E_j(\mathbf{k})) d\mathbf{k} / \sum_j \int \delta(E_F - E_j(\mathbf{k})) d\mathbf{k}. \quad (2)$$

Орбитальный g -фактор g_j^c является результатом усреднения $g_j^n(\mathbf{k})$ по траектории, соответствующей экстремальному сечению ПФ j -й зоны (экстремальной орбите):

$$g_j^c = \oint \frac{g_j^n(\mathbf{k}) d\mathbf{k}_t}{v_{\perp}(\mathbf{k})} / \oint \frac{1}{v_{\perp}(\mathbf{k})} d\mathbf{k}_t, \quad (3)$$

где $v_{\perp}(\mathbf{k})$ — компонента фермиевской скорости, нормальная к направлению магнитного поля. Орбитальные g -факторы входят в выражение Лифшица — Косевича для амплитуды r -й гармоники осцилляций намагниченности в эффекте де Хааза — ван Альфена [12, 13] через спиновый множитель

$$\cos(\pi r S g^c m_c / 2), \quad (4)$$

где m_c — отношение зонной циклотронной массы к массе свободного электрона; S — стонеровский фактор усиления за счет межэлектронных взаимодействий. Эффект дХВА позволяет изучать анизотропию g -фактора для различных орбит на данном листе, а также для различных листов ПФ при наличии сведений о зонных циклотронных массах. Поскольку полученные из эксперимента массы в свою очередь усилены электрон-фононным взаимодей-

ствием, предпочтительнее пользоваться в (4) данными их теоретического расчета.

При анализе эффекта дХВА необходимо учитывать перенормировку g^c в (4) обменно-корреляционным взаимодействием электронов, т. е. наличие фактора Стонера S , который оценивается из других экспериментов с большой погрешностью. В принципе можно получить непосредственно усиленное зеемановское расщепление зонных состояний путем самосогласованного расчета спин-поляризованного спектра в магнитном поле H при учете всех видов взаимодействия, используя, например, локальное приближение теории функционала спиновой плотности [10]. Релятивистские эффекты, особенно СОВ, делают эту процедуру весьма сложной, и соответствующие попытки расчета магнитных свойств пока не привели к согласию с экспериментом [14].

Если ограничиться скалярно-релятивистским приближением, пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием (при этом задача расчета спин-поляризованной зонной структуры сводится к отдельным уравнениям для каждого направления спина, $g \simeq g_0$), можно вычислить усредненный по поверхности Ферми фактор S из результирующей линейной спиновой намагниченности m [15, 16]:

$$dm/dH = S\mu_B^2 N(E_F). \quad (5)$$

Здесь μ_B — магнетон Бора; $S = (1 - IN(E_F))^{-1}$; I — параметр обменно-корреляционного взаимодействия, или эффективный обменный интеграл. Такие расчеты были проведены в настоящей работе для V, Nb и Ta с использованием ЛМТО-формализма [9, 16]. Полученные величины могут быть приняты и в качестве усиления орбитальных g -факторов [13], хотя в действительности не исключена его анизотропия.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

К настоящему времени установлено, что ПФ ванадия [17, 18], ниобия [19, 20] и тантала [20] топологически подобны и состоят из [21]:

— замкнутой дырочной области $O2$, центрированной в точке Γ зоны Бриллюэна;

— многосвязной сетки дырочных трубок $J3$ вдоль линий $\Gamma-\Delta-H$ (направления $\langle 100 \rangle$) — так называемых «игрушечных джунглей» — с узлами, центрированными в точках Γ и H ;

— эллипсоидальных дырочных карманов $E3$, центрированных в точках L .

(Цифра в обозначении листа ПФ указывает номер энергетической зоны.)

В табл. 1 представлены результаты расчета величин $\langle g \rangle$ и $\langle g \rangle_j$ (локальных g -факторов, усредненных по листам ПФ для отдельной j -й зоны). Последние дают представление о роли различных листов поверхности Ферми в формировании результирующего значения $\langle g \rangle$. Основной вклад в плотность состояний на уровне Ферми у металлов группы ванадия дает третья энергетическая зона, поэтому величина $\langle g \rangle$ близка к $\langle g \rangle_3$. Сдвиг g -фактора $\Delta g = \langle g \rangle_j - g_0$ отрицательный, $|\Delta g|$ уменьшается с увеличением номера зоны и возрастает с увеличением атомного номера элемента (табл. 1).

Для объяснения отмеченных тенденций в поведении g -фактора d -электронов можно воспользоваться выражением, следующим из невырожденной теории возмущений [22]:

$$|g_j^n(\mathbf{k})/2|^2 = 1 + \xi_d \sum_{i \neq j} \frac{|\hat{n} \langle j, \mathbf{k} | \mathbf{L} | i, \mathbf{k} \rangle|^2}{E_j(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})} + \dots, \quad (6)$$

при условии для параметра СОВ $\xi_d \ll E_j(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k})$ (использование (6) для численных оценок затруднено присутствием зонных волновых функций $|i, \mathbf{k}\rangle$). Из (6) вытекает [2, 22], что для фиксированной полосы выше-

Таблица 1

Усредненный g -фактор электронов проводимости по всей ПФ и по ее листам, плотность электронных состояний $N(E_F)$ и фактор Стонера в ванадии, ниобии и тантале

Металл	$\langle g \rangle$	Номер зоны	Листы ПФ	$\langle g \rangle_j$	Плотность состояний, (атом · Ридб) ⁻¹	S
²³ V	1,95 1,92 [6]	2	O2	1,88	4,90	2,90 2,34 [18] 2,2 [26] 2,73 [27] 2,74 [28]
		3	J3, E3	1,97	22,44 27,34	
⁴¹ Nb	1,87 2,00 [6] 1,68 [5]	2	O2	1,54	2,77	
		3	J3, E3	1,92	18,28 21,05	
⁷³ Ta	1,68 1,47 [6] 1,58 [5]	2	O2	1,34	3,15	
		3	J3, E3	1,75	16,89 20,04	
						1,72

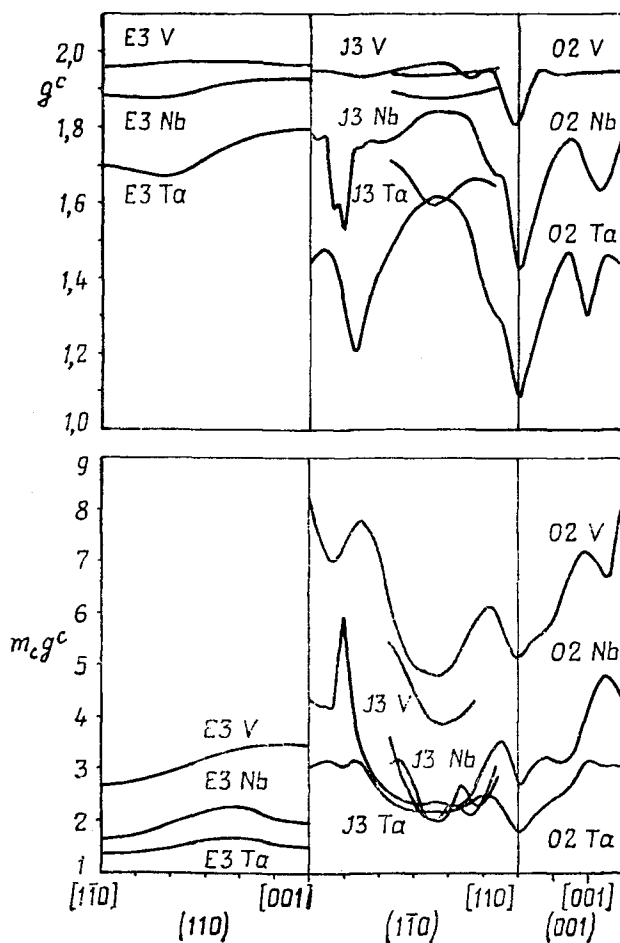


Рис. 1. Зависимость орбитальных g -факторов g^c , произведения $m_c g^c$ на листах O2, E3 и J3 ПФ в ванадии, ниобии и тантале от направления магнитного поля. Лист E3 центрирован в точке π/a (1, 1, 0), а J3 — в π/a (0, 0, 2).

лежащие зоны дают отрицательный вклад в сдвиг Δg , тогда как нижележащие — положительный. Следовательно, для двух смежных зон j и $j + 1$ при переходе от j -й к $(j + 1)$ -й соответствующий вклад в сдвиг Δg меняется от отрицательного к положительному, в то время как знаки вкладов всех остальных зон остаются неизменными. Это качественно объясняет установившийся рост значений g_i с увеличением номера зоны для рассматриваемых металлов (см. табл. 1). Наконец, последнее из перечисленных свойств $|\Delta g|$ объясняется возрастанием ξ_d в (6) с увеличением атомного номера.

Орбитальные g -факторы рассчитывались для центральных сечений ПФ на листах O2, E3 (для определенности выбран эллипсоид E3, центрированный в точке N с координатами π/a (1, 1, 0)), и на узле $J3$ с экстремальными орбитами, охватывающими точку π/a (0, 0, 2). Последние существуют в ограниченном интервале углов вблизи направления $[111]$. Проведен также расчет для минимального сечения трубок листа $J3$.

В табл. 2 представлены расчетные орбитальные g -факторы g^c , циклотронные массы m_c и входящие в (4) произведения $m_c g^c$ на всех экспериментально наблюдаемых экстремальных сечениях ПФ металлов группы ванадия при ориентации поля вдоль основных кристаллографических направлений. Эти расчеты были сделаны как с подгонкой площадей экстремальных сечений S_{extr} под экспериментальные значения из эффекта ДХВА [17, 19, 20] путем сдвига энергии Ферми, так и без нее (полученные путем подгонки результаты отмечены звездочкой в табл. 2).

Видно, что для всех листов ПФ подгонка площади экстремального сечения почти не сказывается на величине g^c (хотя, например, для тантала требуются сдвиги энергии Ферми, достигающие 20 мРидб). Более критичными к сдвигам энергии Ферми оказываются величины циклотронных масс m_c . Именно за их счет изменения произведения $m_c g^c$ при подгонке сечений могут составлять десятки процентов.

На рис. 1 и 2 показаны угловые зависимости орбитальных g -факторов g^c , произведения $m_c g^c$, циклотронных масс m_c и площадей экстремальных се-

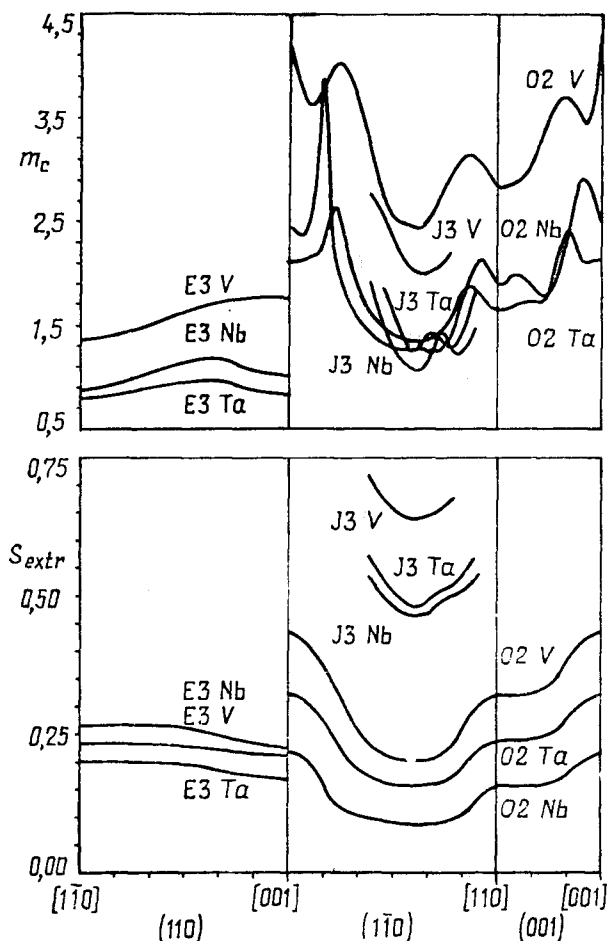


Рис. 2. Зависимость циклотронных масс m_c , площади экстремального сечения S_{extr} (в ат. ед.) на листах O2, E3 и J3 ПФ в ванадии, ниобии и тантале от направления магнитного поля. Лист E3 центрирован в точке π/a (1, 1, 0), а J3 — в π/a (0, 0, 2).

Таблица 2

Расчетные орбитальные g -факторы g^c , циклотронные массы m_c , площади экстремальных сечений S_{extr} (в ат. ед.) и произведения $m_c g^c$ для ряда характерных орбит (определяются координатами центра и ортом \hat{n}) на $J3$, $E3$ и $O2$ листах ПФ в ванадии, ниобии и тантале

Лист ПФ Центр π/a	Номер зоны	Орбита \hat{n}	Металл	S_{extr}	g^c	m_c	$m_c g^c$
$J3$ 0, 0, 1	3	[001]	V	0,120	1,95	-1,30	-2,54
				0,078*	1,93	-0,93	-1,80
			Nb	0,070	1,86	-0,77	-1,44
				0,038*	1,80	-0,47	-0,85
			Ta	0,088	1,54	-0,75	-1,16
$J3$ 0, 0, 2	3	[111]		0,078*	1,52	-0,67	-1,03
			Nb	0,519*	1,88	-1,43	-2,70
			Ta	0,553*	1,64	-1,90	-3,11
$E3$ 1, 1, 0	3	[001]	V	0,212	1,97	-1,74	-3,43
				0,141*	1,98	-0,83	-1,63
			Nb	0,225	1,93	-0,99	-1,93
				0,176*	1,94	-0,67	-1,30
			Ta	0,170	1,79	-0,83	-1,49
		[111]		0,122*	1,85	-0,55	-1,01
			V	0,194	1,98	-0,92	-1,82
				0,134*	1,98	-0,69	-1,38
			Nb	0,226	1,95	-0,80	-1,56
				0,181*	1,96	-0,61	-1,19
			Ta	0,181	1,88	-0,69	-1,31
		[110]		0,132*	1,91	-0,53	-1,02
			V	0,222	1,99	-1,07	-2,14
				0,149*	1,99	-0,81	-1,62
			Nb	0,273	1,98	-0,88	-1,75
$O2$ 0, 0, 0	2	[001]		0,213*	1,98	-0,73	-1,46
			Ta	0,235	1,91	-0,90	-1,71
		[111]		0,162*	1,94	-0,70	-1,36
			Nb	0,219	1,78	-2,44	-4,36
		[110]		0,279*	1,77	-2,14	-3,79
				0,087	1,84	-1,29	-2,37
				0,135*	1,91	-1,38	-2,64
				0,158	1,43	-1,90	-2,71
				0,209*	1,63	-1,79	-2,93

Примечание. Знаком «*» отмечены случаи подгонки S_{extr} под экспериментальные значения из эффекта дХВА сдвигом энергии Ферми.

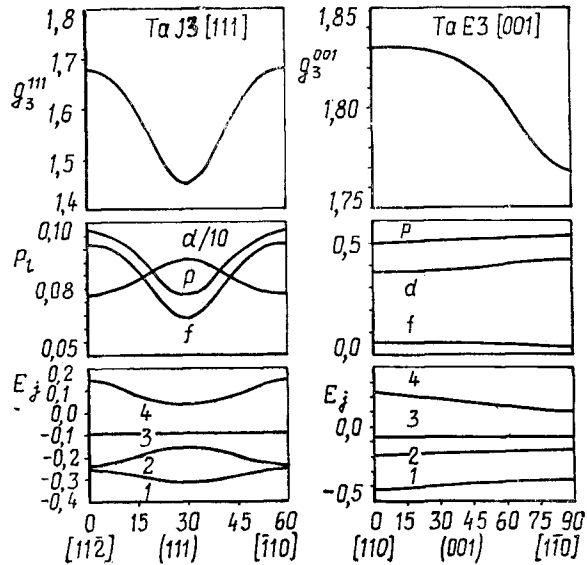
чений S_{extr} на листах $O2$, $E3$ и $J3$ ПФ ванадия, ниобия и тантала. Поскольку для согласования расчетных и экспериментальных значений S_{extr} при различных направлениях магнитного поля требуются разные значения сдвига энергии Ферми, подгонка этих площадей не проводилась, а использовались характеристики экстремальных сечений и энергия Ферми, полученные непосредственно из самосогласованных расчетов электронной структуры.

Для листов $E3$ и $J3$ характерны плавные угловые зависимости всех перечисленных выше параметров. Неглубокий минимум g^c у Nb вблизи направления [111] на этих листах сглаживается; а сама величина g^c приближается к g_0 (рис. 1) при переходе к V, т. е. при уменьшении СОВ (см. (6)). Такой вид угловых зависимостей g^c является отражением плавных изменений локальных характеристик на этих листах ПФ (или на избранных участках этих листов, как в случае $J3$).

На рис. 3 показано поведение рассчитанных локальных характеристик для волновых векторов k на неприводимых частях экстремальных орбит на

листах $J3$ ($\hat{n} \parallel [111]$) и $E3$ ($\hat{n} \parallel [001]$) ПФ тантала: локального g -фактора $g_3^n(\mathbf{k}_F)$, энергетического спектра $E_j(\mathbf{k})$ и локальной парциальной плотности волновой функции электрона проводимости $\rho_{l=1,2,3}$. Из рис. 3 и формулы (6) можно заключить, что модуляция $g_3^n(\mathbf{k}_F)$ вдоль орбит $E_3(\mathbf{k}_F) = E_F$ относительно слаба и вызвана в основном сближением энергий третьей и четвертой зон (воздействие нижних зон, по-видимому, взаимно компенсируется), которое сопровождается изменением степени гибридизации состояний, т. е. соотношения компонент локальной парциальной плотности волновой функции. Аналогичная корреляция локальных характеристик наблюдается в ванадии и ниобии.

Рис. 3. Угловая зависимость локального g -фактора g_3^n , энергетического спектра E_j (в Ридб) ($j = 1, 2, 3, 4$), локальной парциальной плотности волновой функции ρ_l электрона проводимости (« p », « d » и « f »-состояния) для симметричной части экстремальной орбиты на $J3$ и $E3$ листах ПФ в Та: $J3$ — $\hat{n} \parallel [111]$, центр — (0, 0, 2) π/a ; $E3$ — ($\hat{n} \parallel [001]$, центр — (1, 1, 0) π/a .



Совсем другая ситуация имеет место для $O2$ листа. В отличие от плавной угловой зависимости S_{extr} , на этой замкнутой поверхности орбитальные характеристики g^c , m_c и $m_c g^c$ в рассматриваемых металлах имеют существенно анизотропное поведение. Орбитальный g -фактор проявляет довольно глубокий минимум в направлении $[110]$, заметный даже у наиболее легкого ванадия, а также в направлении, составляющем угол 15 – 20° с осью $[001]$ в плоскости $(1\bar{1}0)$ (рис. 1). Такая значительная анизотропия g^c является свидетельством очень сильных угловых зависимостей соответствующих локальных характеристик на экстремальных орбитах.

Для иллюстрации на рис. 4 представлен аналогичный рис. 3 набор рассчитанных локальных характеристик для двух экстремальных орбит ($\hat{n} \parallel [110]$ и $\hat{n} \parallel [001]$) на листе $O2$ ПФ тантала. (В этом случае волновые векторы орбит удовлетворяют соотношению $E_2(\mathbf{k}_F) = E_F$.) Однако энергии Ферми для указанных орбит сдвинуты относительно расчетного значения на разные величины — 11 и 7 мРидб соответственно — для согласования площадей экстремальных сечений с экспериментом.

Из рис. 4 видно, что величина и поведение орбитального g -фактора определяются в основном наличием резких и глубоких минимумов $g_2^n(\mathbf{k})$. Вблизи точек минимума $g_2^n(\mathbf{k})$ становятся малыми также фермиевские скорости, что, согласно (3), приводит к увеличению вклада этих участков в величину g^c . Минимумам $g_2^n(\mathbf{k})$ соответствуют также особенности в соотношении компонент локальной парциальной плотности волновой функции, хотя в целом степень гибридизации невелика, и волновая функция сохраняет преимущественный d -характер.

Очевидная корреляция особенностей $g_2^n(k)$ и величины $1 / (E_F - E_3(k))$ на экстремальных орбитах листа O2 (рис. 4) указывает на определяющую роль в формировании локального g -фактора энергетической щели между второй и третьей зонами. В отсутствие СОВ лист O2 контактирует в отдельных точках на плоскостях $\{100\}$ и $\{110\}$ с охватывающей его поверхностью — узлом Γ листа J3. Под воздействием СОВ вырожденные состояния расщепляются (кроме состояний на линии $\Gamma - P$ зоны Бриллюэна (I^{20})), но малость соответствующих им энергетических знаменателей в (6) обеспечивает значительные сдвиги локального g -фактора, соизмеримые с g_0 (рис. 4).

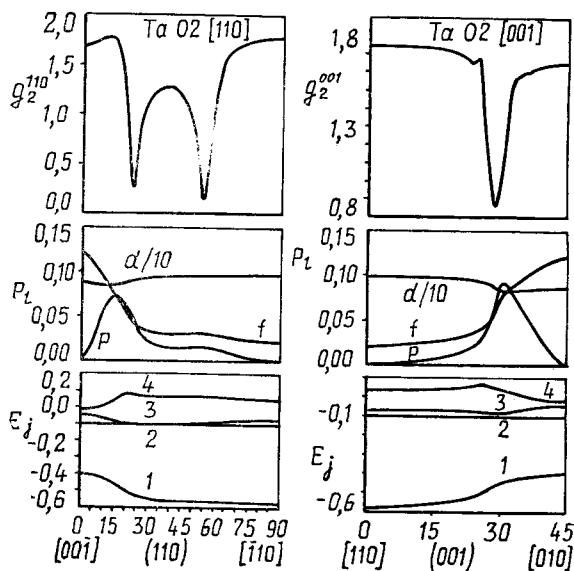


Рис. 4. Угловая зависимость локального g -фактора g_2^n , энергетического спектра E_j (в Ридб) ($j = 1, 2, 3, 4$), локальной частичной плотности волновой функции p_L электрона проводимости (« p », « d »- и « f »-состояния) для симметричной части экстремальной орбиты на O2 листе ПФ в Ta: а — $\hat{n} \parallel [110]$, б — $\hat{n} \parallel [001]$, центр — $(0,0,0)\pi/a$.

Для корректного анализа g -фактора на листе O2 вместо (6) необходимо пользоваться вырожденной теорией возмущений, а для численных расчетов — более изощренными вычислительными методами и приемами. В используемой технике расчета определяется модуль $g_j^n(k)$, тогда как для приведенной на рис. 4 экстремальной орбиты ($\hat{n} \parallel [110]$) вместо двух минимумов локального g -фактора вполне возможно изменение знака $g_2^n(k)$ в промежутке между ними (с соответствующими последствиями для значений g^c). Далее, надежность вычисленных значений g^c для орбит, включающих почти вырожденные состояния, существенно зависит от правильности учета малого спин-орбитального расщепления зон. Его независимую коррекцию трудно организовать в используемой жесткой схеме априорного расчета.

Хотя случаи вырождения зон требуют специального анализа g -факторов, мы все же приводим данные для листа O2 в надежде выявить и устранить связанные с вырождением неопределенности расчета, привлекая эксперимент. Вычисление g -фактора для экстремальных орбит на узле Γ листа J3 (в отличие от узла H , который не содержит вырожденных состояний) сопряжено с теми же проблемами, что и для листа O2, и по этой причине не проводилось.

Как было отмечено выше, для согласования расчетных площадей экстремальных сечений ПФ с данными эффекта дХВА в ряде случаев приходится смещать локальное положение уровня Ферми. В связи с этим была изучена устойчивость угловых зависимостей орбитальных характеристик к фиксированным сдвигам энергии Ферми относительно величины E_F , полученной из самосогласованного расчета электронной структуры. На рис. 5 показано изменение угловых зависимостей орбитальных g -факторов g^c , произведения $m_e g^c$, циклотронных масс m_c и площадей экстремальных сечений S_{extr} на

$E3$, $J3$ и $O2$ листах ПФ в тантале при сдвиге значения энергии Ферми на $+20$, -16 и -10 мРидб. Эти величины примерно соответствуют средним значениям сдвигов, совмещающих расчетные величины S_{extr} на перечисленных листах ПФ с данными ДХВА. По характеру поведения рассматриваемых свойств ванадий и ниобий мало отличаются от тантала.

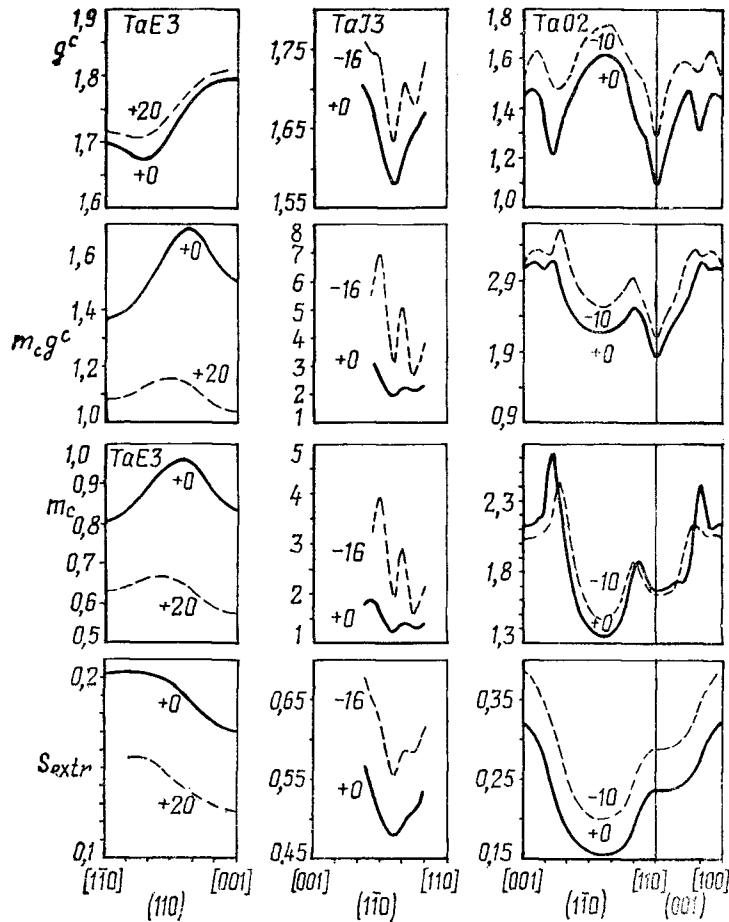


Рис. 5. Изменение угловых зависимостей орбитальных g -факторов g^c , произведения $m_c g^c$, циклотронных масс m_c и площади экстремального сечения S_{extr} (в ат. ед.) на $E3$, $J3$ и $O2$ листах ПФ в тантале при сдвиге значения энергии Ферми на $+20$, -16 , -10 мРидб от величины E_F^0 , получаемой из самосогласованного расчета электронной структуры (— — — — — E_F^0 { $+20$, -16 , -10 }, — — — — — E_F^0).

Наименьшему влиянию вариаций E_F подвержено поведение орбитальных g -факторов. Практически все угловые зависимости g^c смещаются параллельно начальному положению с небольшими деформациями в экстремумах. Хотя сама величина произведения $m_c g^c$ очень чувствительна к сдвигам E_F (см. выше), вид его угловой зависимости также сохраняется как на листе $E3$, так и на листе $O2$. Судя по данным рис. 5, узел Γ листа $J3$ выделяется особо сложным поведением дифференциальных характеристик центральных сечений, и для него угловые зависимости $m_c g^c$ больше, чем у других листов, видоизменяются при сдвиге E_F . Поскольку для различных направлений магнитного поля, как правило, требуются разные сдвиги энергии Ферми, вид интерполяционной угловой зависимости произведения $m_c g^c$ также может заметно отличаться от априорного расчета. В таких случаях для прецизион-

ного анализа спинового множителя (4) в эффекте дХвА следует использовать более точные методы расчета параметров экстремальных орбит.

Заметим, что исключение f -компоненты из исходного базиса МТ-орбиталей не привело к заметным изменениям $\langle g \rangle$ (лишь у тантала оно достигло величины 0,04).

3. Сравнение расчетных g -факторов с экспериментом

Экспериментальные величины $\langle g \rangle$ в металлах группы ванадия, определенные с помощью ЭПР на тонких пленках [23, 24], оказываются одинаковыми в пределах погрешности измерений ($2,00 \pm 0,04$, $2,05 \pm 0,04$ и $2,02 \pm 0,04$ для ванадия, ниобия и тантала соответственно), что как будто противоречит результатам данного расчета. Однако найденная в тех же работах величина $\langle g \rangle = 2,07 \pm 0,04$ для палладия тоже близка к перечисленным, но значительно отличается от полученного позже значения $2,22 \pm 0,04$ [25]. Поэтому существующие экспериментальные сведения о $\langle g \rangle$ -факторах в металлах группы ванадия представляются недостаточно надежными для проведения каких-либо сравнений с расчетом.

Что касается других теоретических работ, то оценки величины $\langle g^2 \rangle^{1/2}$ (1,92 для V, 2,00 для Nb и 1,47 для Ta) получены в [6] на основе двухпараметрического модельного гамильтониана и довольно грубы. В рамках более сложного формализма, но пригодного только для описания $\langle g \rangle$, в [5] найдено $\langle g \rangle = 1,68$ (Nb) и $\langle g \rangle = 1,58$ (Ta). Эти последние значения близки к полученным в данной работе (табл. 1).

Здесь же уместно обсудить фактор Стонера (см. табл. 1), для которого трудно получить независимое экспериментальное значение, особенно в рассматриваемой группе металлов с большой долей ванфлековского вклада в общий парамагнетизм, и сравнивать можно только результаты различных расчетов.

Заметное расхождение известных в литературе данных для фактора Стонера в V (от 2,2 [26] до 2,74 [27, 28]), табл. 1) связано главным образом с различием в плотности электронных состояний. Найденное и использованное в данной работе значение $N(E_F) = 27,3$ состояний/атом · Ридб выше, чем в цитированных источниках, но близко к результатам самосогласованных ППВ расчетов (25—30 [29, 30, 31]). Соответственно выше оказалась и величина $S = 2,9$. Полученное значение $S = 1,78$ для Nb согласуется с данными [16]; результат для элемента с большим СОВ — тантала — наименее надежен и приведен в качестве оценки (табл. 1).

Орбитальный g -фактор содержится в эффекте дХвА в виде произведения $Sg^c m_c$, которое можно извлечь из (4) только с точностью до некоторого постоянного числа. Полученные в настоящей работе результаты для каждого из сомножителей позволяют снять (или, по крайней мере, существенно сузить) эту неоднозначность и уточнить относительные величины сомножителей при наличии достаточной экспериментальной информации. К сожалению, экспериментальные исследования проявлений орбитальных g -факторов в эффекте дХвА для рассматриваемых металлов отсутствуют, за исключением случайных наблюдений так называемого «спинового нуля». Напомним, что «спиновый нуль» представляет собой гашение амплитуды эффекта дХвА, когда произведение $rSg^c m_c$ в (4) равно целому нечетному числу.

Такое явление наблюдалось в ниобии на $J3$ листе для направления магнитного поля под углом $74,8^\circ$ к оси $[001]$ в плоскости $(1\bar{1}0)$ [32, 33]. При расчете величины $m_c g^c$ для этой орбиты площадь экстремального сечения была подогнана под экспериментальное значение путем сдвига энергии Ферми на 1,5 мРидб. Из набора значений фактора Стонера, при которых для найденного произведения $m_c g^c \simeq 2,0$ в соответствии с (4) должен реализоваться «спиновый нуль», наиболее близким к расчетному значению 1,78 оказывается $S \simeq 1,5$. Исчезновение основной гармоники осцилляций в ванадии для листа $E3$ с координатами центра $(1,1, 0)\pi/a$ при направлении магнитного

поля вблизи [100] также связывалось с проявлением «спинового нуля» [17]. Расчетной величине $m_e g^c \simeq 1,5$ для этой орбиты соответствуют два ближайших к предсказанным в табл. 1 значения S ($\simeq 2,0$ и $\simeq 3,3$), из которых трудно сделать обоснованный выбор. Но даже такая степень согласия может считаться удовлетворительной, если иметь в виду ограниченную точность использованного метода для расчета параметров довольно критичных экстремальных орбит, возможную анизотропию величины фактора Стонера и то обстоятельство, что применимость самой концепции среднего поля при вычислении S переходных металлов оказывается под вопросом (см., например, [34, 35]).

Для более определенных суждений нужны и более детальные экспериментальные исследования зеемановского расщепления зонных электронных состояний для этих металлов с дополнением использованного формализма прецизионным описанием экстремальных орбит и циклотронных масс. Результаты проведенного в настоящей работе и других аналогичных по точности расчетов могут быть полезны для целенаправленной постановки эксперимента и предварительного анализа полученных данных.

Заключение

Представленные здесь и опубликованные в других работах [1, 2] результаты расчета g -факторов электронов проводимости в рамках модифицированного релятивистского LMTO формализма позволяют сформулировать некоторые общие закономерности в отклонениях g -факторов от свободно-электронного значения g_0 для переходных металлов с кубической структурой.

1. Для величин $\langle g \rangle$, обобщенных в табл. 3, характерен рост сдвига $|\Delta\langle g \rangle| = |\langle g \rangle - g_0|$ при увеличении атомного номера Z металла в пределах одной группы, т. е. при переходе от $3d$ - к $5d$ -ряду. Этот рост связан с увеличением COB.

2. Знак сдвига $\Delta\langle g \rangle$ меняется с отрицательного в начале ряда на положительный — в конце. Это обусловлено увеличением числа ветвей спектра, попадающих под уровень Ферми при заполнении d -зоны, что приводит, согласно (6), к росту положительных вкладов в g -фактор.

3. По той же причине у любого из рассмотренных металлов значения $\langle g \rangle_i$ монотонно увеличиваются с ростом номера зоны.

4. Сдвиги локальных g -факторов коррелируют с расстоянием до соседних энергетических зон и аномально велики для электронных состояний, близких к вырождению.

5. Орбитальные g -факторы на листах ПФ, имеющих такие состояния, сохраняют значительную анизотропию в кубических металлах.

6. Чувствительность орбитальных g -факторов к исключению f -состояний и к вариациям уровня Ферми значительно ниже, чем других характеристик экстремальных орбит, поэтому для расчета g^c могут быть использованы менее прецизионные методы.

Таблица 3

Вычисленные в рамках модифицированного релятивистского LMTO формализма значения величин $\langle g \rangle$ и $\langle g \rangle_i$ для ряда переходных и благородных металлов

VA	VIA	VIII		IB	
23 ⁹⁵ V 2 1,95 3 1,88 3 1,97	$\leftarrow Z \langle g \rangle$ $\leftarrow J \langle g \rangle_i$			29 ^{cu} Cu 2,09	3d
41 ⁸⁸ Nb 2 1,54 3 1,52	42 ⁹⁶ Mo 3 1,96 3 1,90 4 1,98 5 2,20	45 ⁰⁵ Rh 2 2,05 3 1,35 4 1,97 5 2,04 6 2,24	46 ¹⁴ Pd 2 1,44 3 1,37 3 2,15 6 2,25	47 ⁰⁶ Ag 2,06	4d
73 ⁶⁵ Ta 2 1,65 3 1,34 3 1,75	74 ⁷⁸ W 3 1,78 3 1,55 4 1,94	77 ⁰⁶ Ir 2 2,06 3 1,49 4 1,86 5 2,01 6 2,39	78 ¹⁵ Pt 2 2,15 4 0,50 5 2,12 6 2,34	79 ²⁹ Au 2,29	5d
ОЦК		ГЦК			

Примечание. Здесь Z — атомный номер.

Разумное сочетание расчетов и эксперимента позволит в дальнейшем расширить знание о g -факторах и извлечь полезную информацию о взаимодействиях электронов в переходных металлах.

N. V. SAVCHENKO, G. E. GRECHNEV, and I. V. SVECHKAREV
ANISOTROPY OF CONDUCTION ELECTRON g -FACTORS IN BCC
TRANSITION METALS — VANADIUM, NIOBIUM AND TANTALUM

The Zeeman splitting for conduction electrons in d -metals such as vanadium, niobium, tantalum is studied theoretically by the RLMTD method. The results are presented, which were obtained from calculation and averaging of g -factors, from the analysis of their stability against variations of the number of states and from calculation of the Zeeman level splitting enhancement due to the electron — electron interaction. The orbit-averaged g -factors are found to display the anisotropic behavior on a 02 sheet of the Fermi surface in these metals. The calculated results are compared with experimental one and those obtained by other authors. Common trends of the g -factor behaviour are formulated for all transition d -metals with cubic structure.

LIST OF SYMBOLS. $g_j^a(\mathbf{k})$, local g -factor for an electron in j -th band at the point \mathbf{k} in the Brillouin zone; g^c , orbit-averaged gyromagnetic factor; $\langle g \rangle$, Fermi surface-averaged g -factor; m_c , cyclotron mass; H , magnetic field strength; \mathbf{n} , magnetic field direction; E_j , energy of j -th band; S , enhancement factor; E_F , Fermi energy.

FIGURE CAPTIONS. Fig. 1. Angular dependence on the magnetic field direction of orbital g -factor g^c and $m_c g^c$ on O2, E3 and J3 sheet of the Fermi surface in V, Nb and Ta. E3 sheet centered at π/a (1, 1, 0), J3 — π/a (0, 0, 2).

Fig. 2. Angular dependence on the magnetic field direction of cyclotron mass m_c and extremal cross-section S_{extr} (in a. u.) on O2, E3 and J3 sheet of the Fermi surface in V, Nb, and Ta. E3 sheet centered at π/a (1, 1, 0), J3 — π/a (0, 0, 2).

Fig. 3. Angular dependence on symmetrical part of the extremal orbit for J3 and E3 sheet of the Fermi surface local g -factor g_j^a , energy spectrum E_j (in Ry) ($j = 1, 2, 3, 4$), and local partial density p_l of the conduction electron wave function (p -, d - and f -states), in Ta: J3 — $\mathbf{n} \parallel [111]$, center π/a (0, 0, 2); E3 — $\mathbf{n} \parallel [001]$, center — π/a (1, 1, 0).

Fig. 4. Angular dependence on symmetrical part of the extremal orbit for O2 sheet of the Fermi surface local g -factor g_j^a , energy spectrum E_j (in Ry) ($j = 1, 2, 3, 4$), and local partial density p_l of the conduction electron wave function (p -, d - and f -states), in Ta: $\mathbf{a} - \hat{\mathbf{n}} \parallel [110]$; $\mathbf{b} - \hat{\mathbf{n}} \parallel [001]$, center — π/a (0, 0, 0).

Fig. 5. Variation of angular dependence on the magnetic field direction of orbital g -factor g^c , $m_c g^c$, cyclotron mass m_c and extremal cross-section S_{extr} (in a. u.) on O2, E3 and J3 sheets of the Fermi surface in Ta by +20, -16, -10 mRy shift of Fermi energy from E_F^0 which are obtained from self-consistent electronic structure (— — — — E_F^0 {+20, -16, -10}, — — — — E_F^0).

1. Савченко Н. В., Гречнев Г. Е. Анизотропия g -факторов электронов проводимости в молибдене и вольфраме // ФНТ.— 1989.— 15, № 6.— С. 644—647.
2. Савченко Н. В., Гречнев Г. Е. g -факторы электронов проводимости некоторых ГЦК переходных металлов.— Харьков, 1989.— 45 с.— (АН УССР; Физ.-тех. ин-т низ. температур).— Рукопись деп. в ВИНТИ 14.06.89, № 3956—В89.
3. Ohlsen H., Calais J. L. Effect of spin-orbit coupling on the conduction-electron Zeeman splitting in platinum-group metals // Phys. Rev. B.— 1987.— 35, N 15.— P. 7914—7921.
4. Hjelm A., Nordborg L., Ohlsen H. Conduction electron g -factor on the X-pocket holes in iridium // Phys. Rev. B.— 1990.— 41, N 11.— P. 7446—7452.
5. Schober C., Antonov V. N. The gyromagnetic factor of conduction electrons in noble and transition metals // Phys. status solidi (b).— 1987.— 143, N 1.— P. K31—K35.
6. MacDonald A. H. Transition-metal g -factor trends // J. Phys. F.— 1982.— 12, N 12.— P. 2579—2589.
7. Grechnev G. E., Savchenko N. V., Svechkarev I. V., Lee M. J. G., Perz J. M. Conduction electron g -factors in the noble metals // Phys. Rev. B.— 1989.— 39, N 14.— P. 9865—9873.
8. Skriver H. L. The LMTO method.— Berlin : Springer Verlag, 1984.— 284 p.
9. Andersen O. K. Linear methods in band theory // Phys. Rev. B.— 1975.— 12, N 8.— P. 3060—3083.
10. Barth U. von, Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin-polarized case. I // J. Phys. C.— 1972.— 5, N 13.— P. 1629—1642.
11. Резер Б. И., Шайкина О. И. Реализация комбинированного тетраэдрического метода численного интегрирования по зоне Бриллюэна.— Свердловск, 1981.— 41 с.

- (АН СССР; Ин-т физики металлов УНЦ).— Рукопись деп. в ВИНТИ 24.02.81, № 777 — 82 Деп.
12. Лифшиц И. М., Косевич А. М. К теории магнитной восприимчивости металлов при низких температурах // ЖЭТФ.— 1955.— 29, вып. 6.— С. 730—742.
 13. Шенберг Д. Магнитные осцилляции в металлах.— М.: Мир, 1986.— 687 с.
 14. Schadler G., Albers R. C., Boring A. M., Weinberger P. Relativistic spin-polarized densities in a scattering-theory formulation: applications to the electronic structure of plutonium // Phys. Rev. B.— 1987.— 35, N 9.— P. 4324—4330.
 15. Andersen O. K., Madsen J., Poulsen U. K., Jepsen O., Kollar J. Magnetic ground state properties of transition metals // Physica B.— 1977.— 86—88.— P. 249—256.
 16. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. Calculated electronic properties of metals.— New York: Pergamon press, 1978.— 188 p.
 17. Parker R. D., Halloran M. H. Experimental study of the Fermi surface of vanadium // Phys. Rev. B.— 1974.— 9, N 10.— P. 4130—4137.
 18. Pecora L. M., Ehrlich A. C., Manuel A. A., Singh A. K., Peter M., Singru R. M. Momentum density of vanadium: A reconstruction from two-dimensional positron-annihilation data // Phys. Rev. B.— 1988.— 37, N 12.— P. 6772—6782.
 19. Crabtree G. W., Dye D. H., Karim D. P., Campbell S. A., Ketterson J. B. Anisotropy of the Fermi surface, Fermi velocity, many-body enhancement, and superconducting energy gap in Nb // Phys. Rev. B.— 1987.— 35, N 4.— P. 1728—1741.
 20. Halloran M. H., Condon J. H., Graebner J. E., Kunzier J. E., Hsu F. S. L. Experimental study of the Fermi surface of niobium and tantalum // Phys. Rev. B.— 1970.— 1, N 2.— P. 366—372.
 21. Крэкнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми.— М.: Атомиздат, 1978.— 350 с.
 22. Koelling D. D., MacDonald A. H. Relativistic effects in solids // Proc. NATO ASI. On relativistic effects in atoms, molecules and solids.— New York; London, 1983.— P. 227—304.
 23. Салихов С. Г. Резонансное поглощение в металлах на сантиметровых волнах // ДАН СССР.— 1953.— 93, № 2.— С. 241—244.
 24. Альтшулер С. А., Куренев В. Я., Салихов С. Г. Парамагнитное резонансное поглощение в металлах // ДАН СССР.— 1952.— 84, № 4.— С. 677—679.
 25. Monod P. // Physique Coll. C.— 1978.— 39, N 6.— P. 1472.
 26. Jarlborg T. Q-dependent Stoner factors and reformulated spin-fluctuation enhancements: V and Pd // Solid State Commun.— 1986.— 57, N 8.— P. 683—686.
 27. Yasui M., Shimizu M. The orbital and spin-orbit magnetic susceptibilities in vanadium // J. Magn. and Magn. Mater.— 1986.— 54, N 7, Pt 2.— P. 989—990.
 28. Stenzel E., Winter H. The wave vector dependent dynamic spin susceptibilities of Pd and V and their contributions to the low temperature specific heat // J. Phys. F.— 1986.— 16, N 11.— P. 1789—1809.
 29. Boer L. L., Papaconstantopoulos D. A., Kein B. M. Effect of self-consistencies and exchange on the electronic structure of the transition metals V, Nb, and Ta // Phys. Rev. B.— 1977.— 15, N 8.— P. 3685—3693.
 30. Papaconstantopoulos D. A., Anderson J. A., McCaffrey J. W. Self-consistent energy bands in vanadium at normal and reduced lattice spacings // Phys. Rev. B.— 1972.— 5, N 4.— P. 1214—1221.
 31. Bacalis N. C., Blathras K., Papaconstantopoulos D. A., Thomaidis P. Various approximations made in augmented-plane-wave calculations // Phys. Rev. B.— 1985.— 32, N 8.— P. 4849—4856.
 32. Karim D. P., Ketterson J. B., Crabtree G. W. A de Haas — van Alphen study of niobium. Fermi surface, cyclotron effective masses, and magnetic breakdown effects // J. Low Temp. Phys.— 1978.— 30, N 3/4.— P. 389—424.
 33. Scott G. B., Springford M. The Fermi surface in niobium // Proc. Roy. Soc. London A.— 1970.— 320, N 1540.— P. 115—130.
 34. Панфилов А. С., Пушкарь Ю. Я., Свечкарев И. В. Влияние давления на обменно-усиленный зонный парамагнетизм сплавов палладия при низких температурах // ЖЭТФ.— 1989.— 95, вып. 2.— С. 751—759.
 35. Kaiser A. B., Oles A. M., Stollhof G. Volume dependence of Stoner parameter in transition metals // Phys. Scr.— 1988.— 32, N 6.— P. 935—939.

Физико-технический ин-т
низких температур АН УССР,
г. Харьков

Получено 21.12.90