

# CuおよびNiにおける共鳴光電子スペクトル

阪大理 小谷章雄

## §1 はじめに

Niの3d-bandの光電子スペクトルに *satellite* が附随していることは、既に10年程前から知られていたが、その原因は *surface plasmon loss* によるものと考えられていた。<sup>1)</sup> その後、1975年に Kemenez と Sherchik<sup>2)</sup> が、*satellite* は2個の *d-hole* が束縛状態を作ることによって生じるという新しい解釈を提案した。この考えは、内殻の光電子スペクトルの *satellite* の理論<sup>3)</sup>からの類推によるものであったが、最近になって具体的な計算<sup>4,5)</sup>が行われ、この解釈が基本的には正しいものと考えられるようになった。つまり、光励起によって直接作られた *d-hole* が他の *d-hole* との間に *repulsive* な *intraatomic Coulomb interaction*  $U$  を通じて多重散乱<sup>6)</sup>をおこない、その結果、2つの *hole* が十分接近して *two d-hole bound state* を作ったものが *satellite* に対応する。一方この相互作用のために *d-hole* がお互いを避けながら運動している状態が3d-photoemissionの *main peak* に対応する。このように、Niの *d-band* の photoemission は、*d-hole* 間の *correlation effect* を最も直接に反映するものであり、この観点から実験・理論の両面で多くの研究者が関心をもち、*satellite* に関しても、*main band* に関しても、ここ1~2年の間に注目すべき発展がみられた。

satellite) に関しては, incident photon energy を 3p の内殻電子励起の threshold  $\nu_0$  (約 67 eV) に近づけると, その強度が共鳴的に増大する現象が発見され, 共鳴光電子放出と名づけられた。<sup>7,8)</sup> また, main band に関しては, angle resolved photoemission の測定が行われ, d-band の幅や, exchange splitting の大きさが実験的に定められた。<sup>9)</sup> この結果をバンド計算結果と比較することにより, d-hole の correlation effect についての議論が行われている。以下では, 共鳴光電子放出について, 我々の理論計算を中心に論じる。なお, この研究は金森先生(阪大理), J. C. Parlebass 氏(Louis Pasteur 大)との共同研究である。

## §2. 共鳴光電子スペクトル

Fig. 1 に Ni における共鳴光電子スペクトルの実験データを示す。<sup>7)</sup> また, 同様な共鳴光電子スペクトルが最近 Cu においても発見され,<sup>10)</sup> その結果は Fig. 2 に示されている。satellite の binding energy は Ni では約 6 eV であり, Cu では約 15 eV である。incident photon energy  $\nu$  が低エネルギー側から  $\nu_0$  (Cu の場合は  $\nu_0 \sim 75$  eV) に近づくと satellite の強度が共鳴的に増加している。 $\nu$  が  $\nu_0$  を越えると Auger 発光 (Fig. 1 の矢印) が現れるが, satellite もまた, これと共存して

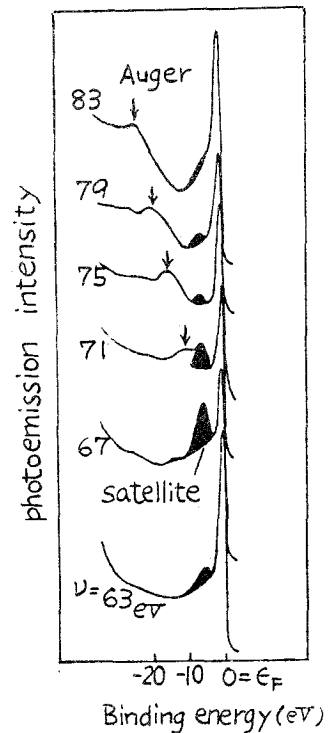
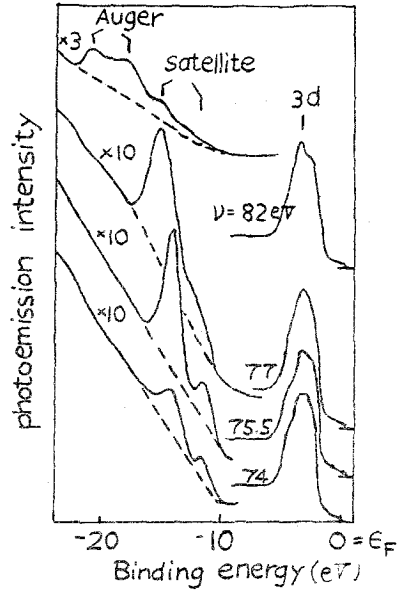


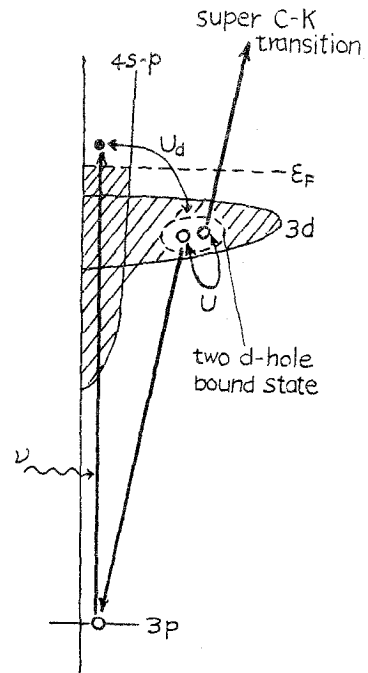
Fig. 1 (Ni)

観測されている。以上の特徴はNiとCuで共通しており、その機構の本質も類似するものと考えられる。そこでまずCuの場合を例にとりその機構を説明し、Niについては後程簡単にふれることにする。

オ3図に示すように、まずincident photonを吸収して内殻の3p電子がconduction bandのFermi levelより上の状態に遷移する。この遷移は $\nu < \nu_0$ ではvirtual processであるが、 $\nu > \nu_0$ ではreal processとして起る。これに続いて、super Coster-Kronig transitionと呼ばれる一種のAuger transitionが起り、1つのd-electronが3p-levelに遷移し、別のd-electronが励起されてphotoelectronとなる。LTに於いてこのprocessの終状態には2個のd-holeが残ることになり、それらは相互作用Uによりtwo d-hole bound stateを作る。このbound stateが出来ると、4s-4p bandのconduction electron (s-electronと書く)はそれによってattractive potential  $U_d$ を受け、これをscreenしようとする。このscreening



オ2図 (Cu)



オ3図 (Cu)

effect は次の2つの臭で共鳴光電子放出に本質的な役割を演じる。(i)  $\nu \geq \nu_0$  においても satellite の強度が残っている事実は、この screening effect を考慮することによって始めて説明出来る。何故なら、もし screening effect を無視すると、incident photon energy  $\nu$  はすべて、3p から s-band に直接励起された electron が受け止めることになり、photoelectron の kinetic energy は  $\nu$  との間にも相関を持たなくなるからである。(これは単純な Auger 発光だけを意味する)。screening effect を通じて s-electron の再分布が生じることにより初めて satellite が生じる。(ii) この screening によって s-band に大きな energy 緩和が生じる。このことは、同時に、d-hole 間の bare interaction  $U_{\text{bare}}$  が s-electron によって screen された effective interaction  $U_{\text{eff}}$  に reduce することを意味する。

これらのことを具体的に示すため、次に two-band model による数値計算を行う。なお、上に述べた共鳴光電子放出の機構は、最初 Davis と Feldkamp によって指摘された<sup>11)</sup>。しかし、彼等の理論は単純な single band model に限られていて、その結果も定性的な域を出ていない。我々は two-band model を用いて詳細な計算を行い、ある程度定量的な視角から共鳴光電子放出を論じたい。

### §3. 数値計算

band model として、2つの band (s-band, d-band) から成る系 (内殻状態は別にして) を考え、それらの間には s-d

hybridization  $t_{k}^{sd}$  については与えられたものとする。(2) ハミルトニアンは

$$H_0 = \sum_k \epsilon_{sk}^0 a_{sk}^\dagger a_{sk} + \epsilon_{dk}^0 a_{dk}^\dagger a_{dk} + \sum_k t_{k}^{sd} (a_{sk}^\dagger a_{dk} + a_{dk}^\dagger a_{sk})$$

によって与えられる。  $\epsilon_{sk}^0, \epsilon_{dk}^0$  としては簡単な1次元のdispersionを仮定し、また  $t_{k}^{sd} = t^0 \sin(2|k|\pi/K)$  (但し、 $K$ : 逆格子ベクトル) とするが、その際、モデルに含まれるパラメータを調節して、s-, d-state の partial density of states (DOS) が band 計算等から知られている特徴をよく反映するよう工夫する。計算に用いた partial DOS を Fig. 4 に示す。s-state の DOS が d-band 付近で dip をもつことが特徴である。

なお、以下の計算では、s-band の幅の半分 (約 9 eV) を energy の unit とする。光電子放出の終状態では two d-hole bound state が作られるか、その影響は、s-state にのみは与えらる static potential

$V = (U_d/N) \sum_{k,k'} a_{sk}^\dagger a_{sk'}$  として扱う。光電子スペクトルは photon と 3p-electron の相互作用  $H_R$ , super Coster-Kronig transition を記述する相互作用  $H_A$  を夫々摂動とする2次摂動により

$$F(E^\beta, \nu) = \sum_\beta \left| \sum_\alpha \frac{\langle \beta | H_A | \alpha \rangle \langle \alpha | H_R | g \rangle}{\nu + E_g - (E_\alpha + i\Gamma_\alpha)} \right|^2 \delta(\nu + E_g - E_\beta)$$

と表わされる。ここで  $|g\rangle, |\alpha\rangle, |\beta\rangle$

は夫々、基底状態、中間状態、終状態

を表わし、 $E_g, E_\alpha, E_\beta$  はそれらの energy

である。  $E^\beta$  は binding energy で

Fermi energy  $E_F$ , photoelectron の

kinetic energy  $\epsilon$  を用いて  $E^\beta = \nu$

$-(\epsilon - E_F)$  で与えられる。以下では 40

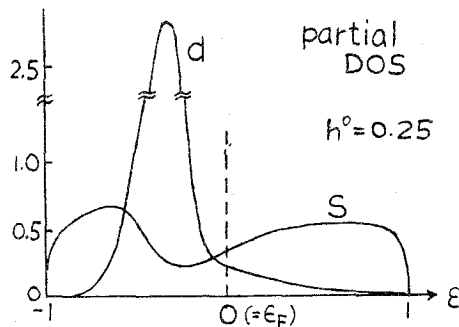


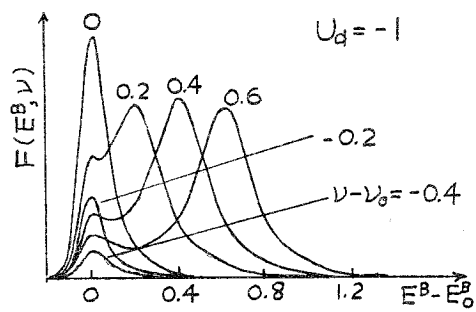
Fig. 4

個のatomから成る有限系についてこれを数値計算する。<sup>13)</sup>

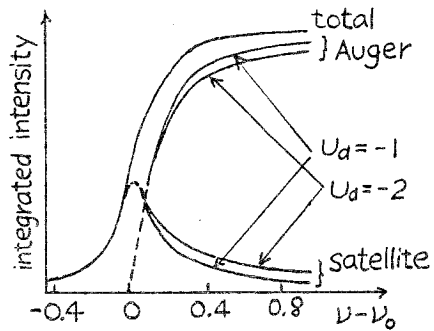
satellite 近傍における光電子スペクトルの計算結果の一例をオ5図に示す。satelliteの位置  $E_0^B$  から離れた binding energy を横軸にとり、 $\nu - \nu_0$  をパラメータにとっている。  $\nu < \nu_0$  では  $\nu$  が  $\nu_0$  に近づくにつれて satelliteの強度が共鳴増加している。  $\nu > \nu_0$  では  $E^B - E_0^B \approx \nu - \nu_0$  に Auger 発光ピークが現れるが、  $E^B - E_0^B \sim 0$  の satellite peak も残存している。これは s-screening effect によることは既に述べた。satellite と Auger の強度比は  $|U_d|$  の増加と共に大きくなる。  $U_d = -1, -2$  に対して、satellite と Auger の積分強度を  $\nu - \nu_0$  の関数としてプロットしたものがオ6図である。satelliteの強度は  $\nu = \nu_0$  を中心にしてその上下で比較的対称に近い共鳴増加を示す。

Augerの強度は  $\nu \sim \nu_0$  で立ち上がり、高エネルギー側で saturate する。この傾向は実験結果とよく一致する。Cuにおいて期待される

$|U_d|$  の値は約1.4 ( $\sim 2.5 eV$ ) である。このことは、実験で観測されている satellite の binding energy  $E_0^B \sim 15 eV$ , atomic 系計算から知られている  $U_{bare} \sim 27 eV$  等を用いて estimate される。また、このときの s-band の緩和 energy は  $R \sim -19 eV$  (2)



オ5図



オ6図

のスピンの成分を合のて)となることか我々の計算から知られる。このことは、

$U_{bare} \sim 27 \text{ eV}$  の  $S$ -screening effect のために effective interaction  $U_{eff} \sim 8 \text{ eV}$  に reduce されることを意味する。この点においても、 $S$ -electron の screening effect は重要である。また、 $S$ - $d$  hybridization も、共鳴効果にかなりの影響を与えることが示されるが、詳細は原論文<sup>13)</sup>に譲る。

$Ni$  の場合も、共鳴光電子放出の本質的な機構は同様であると思われる。しかし、 $Ni$  では、 $Cu$  とちがって  $d$ -band が完全に満たされていないので、 $L_2 \sim L_3$  では  $3p$  電子は photon によって  $d$  状態密度の大きな  $d$ -band に強く励起され、そのために  $Cu$  に比べてはるかに鋭い共鳴効果が生じる。 $L_2 \sim L_3$  が大きくなると、 $d$ -band の状態密度が小さくなるから、Auger 発光強度は  $L_2 \sim L_3$  ともに減少する。以上の結果は paramagnetic  $Ni$  に対する数値計算<sup>14)</sup>によるものであり、ferromagnetic  $Ni$  に対する計算は現在進行中である。

#### §4. おわりに

以上に述べたように、 $Cu, Ni$  の共鳴光電子放出においては、 $d$ -hole 間の相関効果が two- $d$ -hole bound state を作る上で重要であると同時に、 $S$ -electron による screening effect が本質的に重要な役割を演じている。これらの効果は  $Ni$  の  $3d$ -photoemission の main band の特徴を理解する上でも重要である。main band に対する angle resolved photoemission の実験によれば、 $d$ -band の幅は local spin density functional method による band 計算値よりかなり狭く、約 70% に reduce されていること、exchange splitting

の大きさも band 計算値の約半分であることが知られている。この現象は、repulsive な  $U$  のため、 $d$ -hole が互いに避けあって運動することにより、運動の空間が狭くなる効果も反映しているものと考えられるか？  $d$ -hole の相関は  $t$  Hubbard model で考慮した計算 ( $s$ -electron を無視) では、band 幅等も実験と合わせるように  $U$  を決めると satellite の binding energy が大きくなりすぎる ( $\sim 10$  eV になる) という難題が生じる。<sup>4,5)</sup> したがって、ここでも  $s$ -electron の効果も重要であると考えられる。 $s$ -electron も考慮した計算はまだ行われていないか？ 定性的には、それによって (i)  $s$ -electron を媒介とした  $d$ -hole 間の interatomic interaction が生じること、(ii)  $d$ -hole のまわりの  $s$ -screening cloud のため polaron 効果が生じること、(iii) two- $d$ -hole bound state の局在化が期待されることなどが既に指摘されている。<sup>15)</sup> (i)~(iii) はいずれも、上記の理論と実験の間の食い違いを解消する方向に働くことが期待される。具体的に計算によってそれを示すことは、今後の課題である。

REFERENCES: 1) Y. Baer et al. : Physica Scripta 1 (1970) 55. 2) P. C. Kemény and N. J. Shevchik: Solid State Commun. 17 (1975) 255. 3) A. Kotani and Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Jpn. 37 (1974) 912. 4) D. R. Penn: Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 921. 5) A. Liebsch: Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1431. 6) J. Kanamori: Prog. Theor. Phys. 30 (1963) 275. 7) C. Guillot et al. : Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1632. 8) J. Barth et al. : Phys. Rev. Lett. 74A (1979) 360. 9) F. J. Himpsel et al. : Phys. Rev. B19 (1979) 2919. 10) M. Iwan et al. : Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 921. 11) L. C. Davis and L. A. Feldkamp: Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 673. 12) A. Kotani: J. Phys. Soc. Jpn. 46 (1979) 488. 13) J. C. Parlevas, A. Kotani and J. Kanamori: to be published in J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982) 124. 14) J. C. Parlevas, A. Kotani and J. Kanamori: to be published in Solid State Commun. 15) J. Kanamori: Electron Correlation and Magnetism in Narrow-Band Systems, ed. T. Moriya, Springer-Verlag (1981) p. 102.