

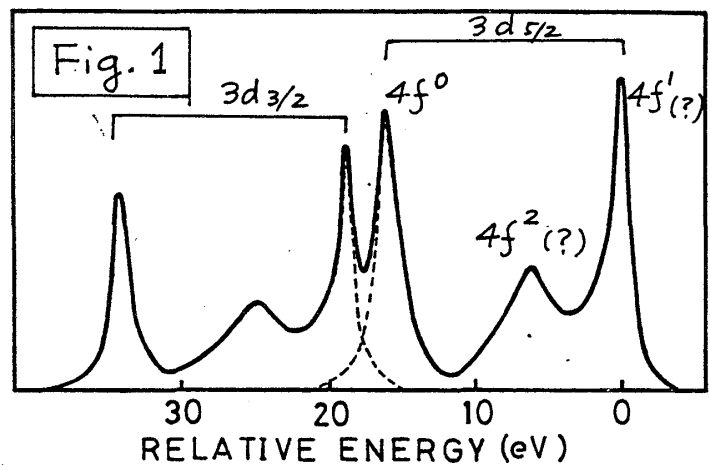
CeO₂における内殻光電子スペクトル

阪大理 小谷章雄

希土類元素を含む系の内殻光電子スペクトルは、4f電子状態についてのミクロな情報を与えるための、混合原子価状態の研究の有力な手段となりつつある。CeO₂は、従来は、Ce⁴⁺とO²⁻から成るイオン結晶で、典型的な4f⁰状態をもつと考えられていたが、3d内殻光電子スペクトルが観測されたところ^{1)~3)} Fig. 1に示すように³⁾ 3d_{3/2}, 3d_{5/2}のそれぞれが非常に顕著な3つのピークに分裂することが明らかになった。これは、CeO₂の基底状態で4f状態が混合原子価状態にあることを強く示唆している。基底状態が4f⁰と4f¹の混合状態にあるとすれば、光電子放出の終状態で価電子帯(Oの2pバンド)から4f状態に電荷移動が生じ、4f⁰, 4f¹, 4f²の3つの異なったエネルギーをもつ終状態が実現すると期待されるからである。しかし、基底状態についての正しい情報を得るためには、終状態での電荷移動を考慮した詳しいスペクトルの解析が必要である。

この研究の目的は、上記の観測から、CeO₂の内殻光電子スペクトルの解析を行うことである。光電子放出の終状態についても、Fig. 1のように3つのピークを左から順に4f⁰, 4f², 4f¹と解釈する以外に、4f²と4f¹の順序を逆にすると解釈²⁾もあり混乱がある。この点をも明らかにしたい。さらに、この研究を始めるに至った大きな目的として、内殻光電子スペクトルと内殻吸収端構造に対して統一的理解を与えるという課題がある。最近、種々のCe化合物、La化合物の内殻光電子スペクトルとL吸収端構造の実験データが系統的に比較され、両者の相違が明確になるとともに、その理論的解釈が求められている²⁾。これに対する我々の解釈は、CeO₂を例にとり、城健男氏の理論⁴⁾により与えられるが、本研究はその一翼を担うものである。

モデルとして、完全に電子の充填した酸素の2pバンド(エネルギーをE_Kとする)とCeの4f準位E_f⁰から成る系を考える。4f状態の軌道縮重はひとまず無視する。充填帯と4f状態間にはp-f混合V_{pf}がはたらき、これによってE_f⁰が充填帯の上端附近にあれば両者の間に強い混合が生じる。内殻光電子放出の終状態で、3d正孔が作られると、その引力ポテンシャルの



Γ の、4f 準位は U_{fc} だけ低下するものと仮定する。⁵⁾ この Γ の、充満帯から 4f 状態に電荷移動が可能になる。4f 準位に 2 個の電子が入ると、原子内クロン相互作用により U_{ff} だけエネルギーが上がることを考慮する。4f 状態として、光励起される内殻状態の原子位置上のものをだけ考慮すれば、系のハミルトニアンは

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \epsilon_f a_{f\sigma}^+ a_{f\sigma} + \sum_{k\sigma} (V_{kf} a_{k\sigma}^+ a_{f\sigma} + V_{fk} a_{f\sigma}^+ a_{k\sigma}) + \frac{U_{ff}}{2} \sum_{\sigma} a_{f\sigma}^+ a_{f\sigma} a_{f-\sigma}^+ a_{f-\sigma}$$

と書かれる。但し、光電子放出の始状態では $\epsilon_f = \epsilon_f^0$ であり、終状態では $\epsilon_f = \epsilon_f^0 - U_{fc}$ である。これは、アンダーソンモデルにおいて、伝導帯を充満帯におきかえたものに相当し、 H は容易に対角化できる。系の基底状態 (始状態) を $|g^{(1)}\rangle$ (そのエネルギー $E_g^{(1)}$ とする)、終状態を $|m^{(2)}\rangle$ (エネルギー $E_m^{(2)}$) とすれば、光電子スペクトル $F(\omega)$ は

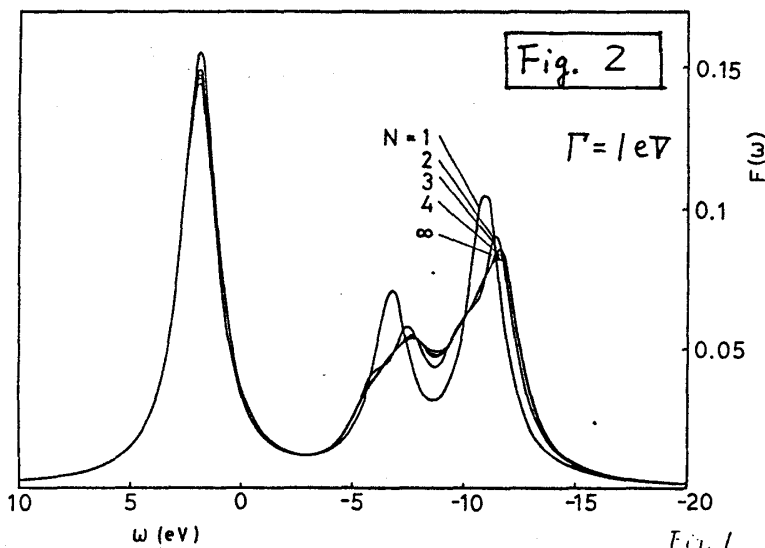
$$F(\omega) = \sum_m |\langle m^{(2)} | g^{(1)} \rangle|^2 \frac{\Gamma/\pi}{[\omega + E_g^{(1)} - E_m^{(2)}]^2 + \Gamma^2}$$

により求められる。但し、終状態の寿命や測定上の分解能を考慮してスペクトル中 Γ (以下の計算は主として $\Gamma = 1\text{eV}$) を導入した。具体的計算は、充満帯を有限個 N の等間隔な準位

$$\epsilon_k = -\frac{W}{2} + \frac{W}{N} \left(k - \frac{1}{2}\right), \quad \text{for } k=1 \sim N$$

で近似する方法により、主として行われた。最近のバンド計算⁶⁾ によれば、充満帯の中は約 3 eV であり、 $W = 3\text{eV}$ とした。また、 $V_{kf} = V/\sqrt{N}$ とし、 V は定数と仮定した。

N を変化させたときの $F(\omega)$ の収束状況を Fig. 2 に示す。他のパラメータは適当に固定されている。 $\Gamma = 1\text{eV}$ とする限り、収束はかたまり速く、 $N \geq 4$ では殆んど変化はみられない。以下の計算では $N = 8$ に選ぶ。さて、スペクトル形状を決めるパラメータは ϵ_f^0, V, U_{fc} と U_{ff} の 4 つである。そこで、



それぞれを変化させながら $F(\omega)$ を計算し、実験を再現するようなパラメータの組を推定した。たとえば、 ϵ_f^0 は充満帯の上端附近にあることが必要であり、また U_{fc} はスペクトルのピーク間隔から 12eV 程度と推定された。 V と U_{ff} を変えた場合の $F(\omega)$ の変化は Fig. 3 と Fig. 4 に示されている。たとえば、 V が小さいとき ($V \sim 0.5\text{eV}$) は $4f^0$ と $4f'$ の終状態ピークだけが生じ、実験の3ピーク構造を得るにはかなり大きな V が必要であることがわかる。また、 U_{ff} が小さいとき ($U_{ff} \sim 6\text{eV}$) は3つのピークが現れるが、 $4f^2$ ピークの強度が小さくなる。 U_{ff} が大きくなると $4f^2$ ピークが ω の大きい側にずれるが、 U_{ff} が大きすぎても ($U_{ff} \sim 14\text{eV}$) $4f^2$ ピークが弱くなりすぎる。したがって、最も適当な U_{ff} の値は両者の中間にあり、そこでは $4f'$ と $4f^2$ の終状態エネルギーが接近し、両者は強く混合する。

以上のような計算から、実験結果をよく再現するとおもわれる計算結果の一例を Fig. 5 に示す。パラメータは $V = 2\text{eV}$, $U_{ff} = 10.5\text{eV}$, $U_{fc} = 12.5\text{eV}$, $\epsilon_f^0 = 1.6\text{eV}$ とし、実線は $\Gamma = 1\text{eV}$, 破線は $\Gamma = 0.5\text{eV}$, 線スペクトルは $\Gamma = 0$ に打つ $N = 8$ の結果である。実線(および破線)のスペクトルは3つのピークの強度比と位置に関して Fig. 1 の実験とかなり良く一致する。この理論により、基底状態および終状態

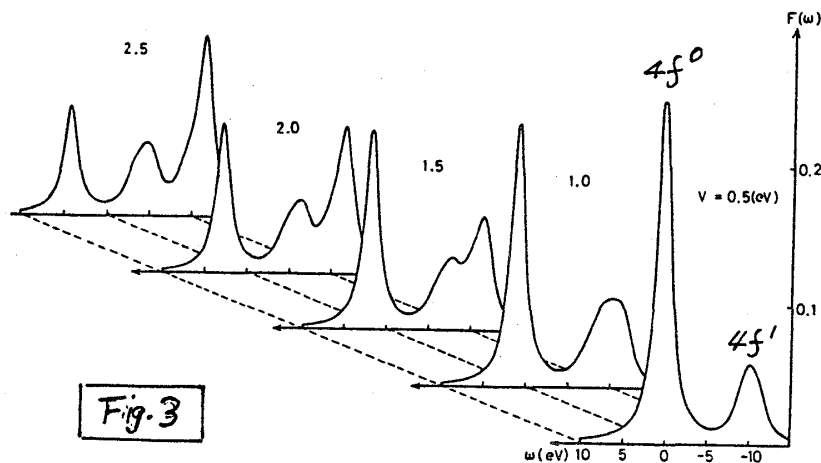


Fig. 3

Fig. 3

$U_{ff} = 10\text{eV}$
 $U_{fc} = 12\text{eV}$
 $\epsilon_f^0 = 2\text{eV}$
 $\Gamma = 1\text{eV}$

(ϵ_f^0 の値は充満帯の中心からほかっている)

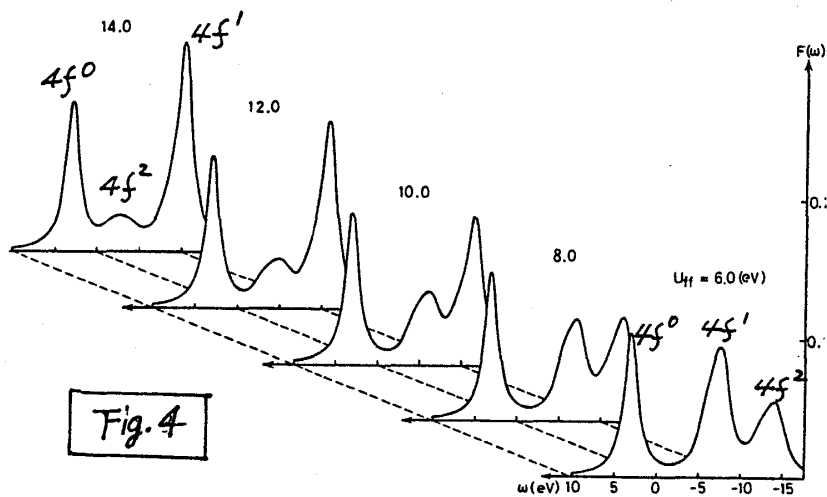


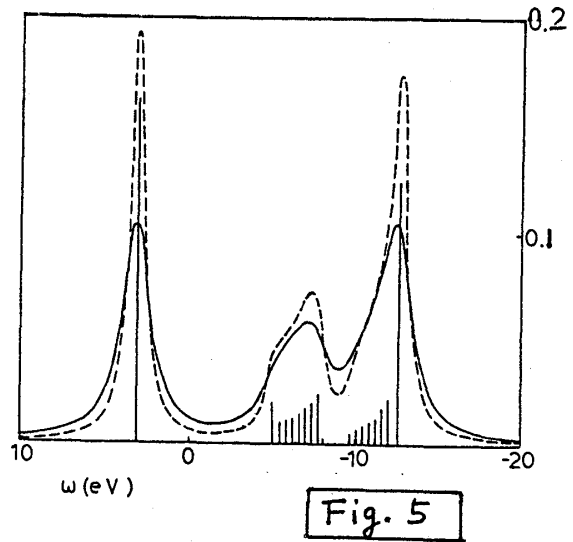
Fig. 4

Fig. 4

$V = 2\text{eV}$
 $U_{fc} = 12\text{eV}$
 $\epsilon_f^0 = 2\text{eV}$
 $\Gamma = 1\text{eV}$

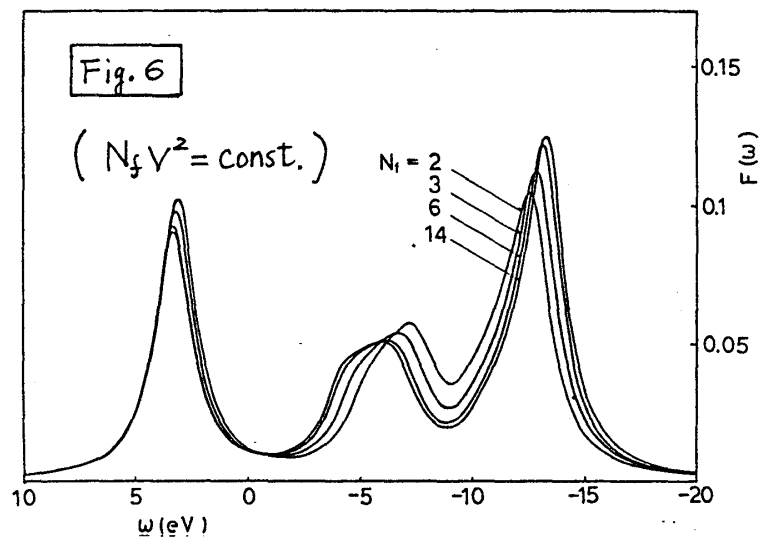
の電子状態に関して得られた主な結論を次に記す。パラメターの推定値には多少のあいまいさがあるが、以下の結論の本質はそのようなあいまいさに関係なく成立つ。

- (i) E_f^0 は充満帯の上端近傍にある。
- (ii) 混合 V はかなり大きく、その値は既に解析されている Ce の金属間化合物の場合の 2 倍程度である。
- (iii) この (i), (ii) に因り、基底状態は $4f^0$ と $4f^1$ が強く混合した混合原子価状態である。
- (iv) 終状態として、 ω の一番大きなピークは、 $4f^0$ の性格が非常に強い。
- (v) 終状態として、残りの 2 つのピークは $4f^1$ と $4f^2$ が強く混合したものである。



上記の (iii) に関しては、Fig. 5 の計算例では、 $4f^0, 4f^1, 4f^2$ の基底状態における重率はそれぞれ 0.55, 0.44, 0.01 であり、 f 電子数の平均値は $\langle n_f \rangle = 0.46$ である。一方 (iv) に関しては、このピークの終状態は、Fig. 5 の場合、 $\langle n_f \rangle = 0.07$ である。しかし、 $4f^1$ 状態が少し混っていることにより、このピークの全強度に対する比率は 0.32 となり、基底状態での $4f^0$ の重率 0.55 からかなり大きくずれる。この意味で、終状態相互作用の効果は重要である。また、(v) の事情があるため、この 2 つのピークをどちらが $4f^1$ であるか明確に指定することは不可能である。この指定に関する従来の混言は、不可能なことと強く行おうとすることから生じるものであると云えよう。

次に、 $4f$ 状態の軌道縮重の効果について述べる。軌道とスピンを合わせた縮重度を N_f と書く。 N_f が変れば、 $F(\omega)$ は大巾に変化するが、しかし、 $N_f V^2$ が一定に保つように V をも変化させれば、 $F(\omega)$ の変化は小さい。Fig. 6 は、これと具体的な計算により示したもので、 $N_f = 2$ のスペクトルは軌道縮



重を無視した Fig. 5 (実線のスペクトル)の結果と同じものである。結局、これまでの計算の主要な結果は、軌道縮重を考慮し、 V の値を $1/\sqrt{N}$ 倍だけスケールすれば、ほぼそのまゝ成立つことがわかった。

最後に、藤森氏⁷⁾によって既に存在している、 CeO_2 内殻光電子スペクトルのクラスターモデルによる解析に言及する。クラスターモデルは我々の理論の $N=1$ の場合に相当する。Fig. 2 からわかるように、 $4f'$, $4f^2$ 終状態の関与したスペクトルの形状は、クラスターモデルとバントモデル ($N=\infty$) ではかなり異なる。この相違は $P=0.5 eV$ では更に強調される。しかし、3つのピークの相対強度と位置に関しては、クラスターモデルはそれほど悪くないということも Fig. 2 から結論できる。藤森氏は電子間相互作用のパラメーターとして $U_{fc} = 14.3 eV$, $U_{ff} = 15.3 eV$ を用いているが、これらの値は他の Ce 化合物の場合と比較してもあまりに大きすぎて適当とは思えない。また、 U_{ff} が U_{fc} より大きいということも考へ難い。このパラメーターの選択にも原因があって、彼は3つのピークを順に $4f^0$, $4f^2$, $4f'$ と解釈している。しかし、既に述べたように、 $4f'$ と $4f^2$ の終状態は明確に区別できない。特に、バントモデルを用いる場合は、これらのスペクトルは連続スペクトルとなり、両者の間の混合のため、 $4f'$ と $4f^2$ の成分を分離して論じることは、それ自身最早意味をもたない。(スペクトル強度には $4f'$ は N , $4f^2$ は N^2 のオーダーの寄与をし、それらが同じエネルギー範囲に分布することに注意したい)

この研究は、阪大理学部の水田博氏、城健男氏、ストラズブル大学の J. C. Parlebas 氏との共同研究であり、これらの方々に謝意を表したい。

文献

1. P. Burroughs, A. Hamnett, A. F. Orchard, and G. Thornton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 17, 1686 (1976).
2. E. Beaurepaire, Thesis (1983), Institut Polytechnique, Nancy.
3. E. Wuilloud, B. Delley, W. -D. Schneider, and Y. Baer, Phys. Rev. Lett. 53, 202 (1984).
4. 城 健男, "混合原子価絶縁体における内殻光吸収スペクトル", 本研究会報告.
5. A. Kotani and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. 37, 912 (1974).
6. D. D. Koelling, A. M. Boring, and J. H. Wood, Solid State Commun. 47, 227 (1983).
7. A. Fujimori, Phys. Rev. 28, 2281 (1983).