

Ce化合物における光電子放出・光吸収スペクトルの理論

阪大理

城 健男、小谷 章雄

光電子放出(XPS)、光吸収(XAS)で代表される高エネルギー分光がCe化合物をはじめとする希土類化合物の電子状態、種々の相互作用の大きさ等を知り上で有効な方法である事はよく知られている。ここでは不純物アンダーソン模型に基き、混合原子価金属Ce化合物及び混合原子価絶縁体CeO<sub>2</sub>について、内殻電子を励起するXPSとXASのスペクトルを議論する。表1に多くの実験がなされているCe内殻励起スペクトル、励起エネルギー、内殻正孔のスピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂の大きさ、スペクトルの構造、スペクトルを解析する上で我々が用いる代表的パラメータを示す。

表 1

スペクトル	励起エネルギー(eV)	$\Delta_{so}$ (eV) *	スペクトルの構造 **	パラメータ(理論) ***
2p-XAS (2p→5d)	~6000	~400	2つのピーク	$\epsilon_f^0, V, U_{ff}, U_{fc}, U_{fd}, U_{dc}$
3d-XPS	} ~900	~20	3つのピーク	$\epsilon_f^0, V, U_{ff}, U_{fc}$
3d-XAS (3d→4f)			2つのピーク	
4d-XPS	} ~100	~2	複雑	$\epsilon_f^0, V, U_{ff}, U_{fc}, J_{fc}$
4d-XAS (4d→4f)				

\* 内殻正孔のスピン・軌道相互作用によるエネルギー分裂の大きさ。

\*\* 4d内殻スペクトル以外では $\Delta_{so}$ による分裂は別にした構造。

\*\*\*  $\epsilon_f^0$ : 初期状態での4fレベル。V: 4f状態と伝導帯との混合行列要素。

$U_{ff}$ : 4f電子間のクーロン相互作用。 $U_{fc}$ : 4f電子と内殻正孔のクーロン相互作用。

$U_{fd}$ : 4f電子と光励起された5d電子のクーロン相互作用。

$U_{dc}$ : 光励起された5d電子と内殻正孔のクーロン相互作用。

$J_{fc}$ : 4f電子と内殻正孔間の交換相互作用。

我々は混合原子価金属Ce化合物と絶縁体CeO<sub>2</sub>に対する次の実験事実を問題にする。

I. 3つのピークを持つ3d-XPS(最大エネルギー間隔約16~18eV)は、CeO<sub>2</sub>では外側2つのピーク強度が大きい。対し、金属化合物ではまん中のピーク強度が大きい。これに対し3d-XASは両者の間でよく似かよっている。

II. 2p-XASは吸収端近傍でCeO<sub>2</sub>、金属Ce化合物共にエネルギー間隔約8eVの2つのピークを持ち、3d-XPSの最大エネルギー間隔に比べると小さい。この事はCeO<sub>2</sub>において特に顕著である。

III. 4d-XASの吸収しきい値直前のエネルギー領域での多重項構造は、金属Ce化合物ではCeF<sub>3</sub>のような典型的な3価(4f<sup>1</sup>)化合物のそれに非常によく似ているのに対し、CeO<sub>2</sub>ではそれとは非常に異なっている。

以下では、これらの事を矛盾なく説明する試みを簡単に紹介する。実際のスペクトル

の計算では、 $4f$ 状態のスピン及び軌道の縮重度  $N_f=14$ を仮定する。絶縁体に対しては、  
 充满価電子帯を仮定し、金属では  $1/N_f$ 展開の最低次だけをとる。詳しくは引用文献に  
 譲り、ここでは充满帯(或いは占有されている伝導帯)及び  $2p$ -XAS では  $Ce\ 5d$ 状態の  
 エネルギー中を  $0$ とした場合(これを1本のレベルに置き換える)について直観的な説  
 明を与える。

我々は I.  $3d$ -XPS と  $3d$ -XAS、II.  $2p$ -XAS、III.  $4d$ -XAS を、初期状態  $|g\rangle$  ( $\approx a_0|f^0\rangle + a_1|f^1\rangle$ )  
 を表わす)、パラメータ  $U_{ff}$ 、 $V$  とし金属  $Ce$ 化合物、 $CeO_2$  に対しそれ  
 ぞれ次の仮定をする事により矛盾なく説明できると考えている。(但し III.  $4d$ -XAS に  
 ついては研究が現在進行中なので最終的結論はまだ得られていない。)

A. 典型的な混合原子価金属  $Ce$ 化合物:  $|a_0|^2 \ll |a_1|^2$  ( $\approx 0.8 \sim 0.9$ ),  $U_{ff} \approx 6 \sim 8\text{ eV}$ ,  
 $\sqrt{N_f/2}V \approx 1\text{ eV}$ .

B.  $CeO_2$ :  $|a_0|^2 \approx |a_1|^2 \approx 0.5$ ,  $U_{ff} \approx 10 \sim 11\text{ eV}$ ,  $\sqrt{N_f/2}V \approx 2\text{ eV}$ .

I.  $3d$ -XPS と  $3d$ -XAS (内殻正孔による引カポテンシャル  $-U_{fc}$  を考慮する。  $U_{fc} \approx 10 \sim 12\text{ eV}$ )

A. 金属  $Ce$ 化合物 これについては文献<sup>1)</sup>に譲る。

B.  $CeO_2$   $|a_0|^2 \approx |a_1|^2 \approx 0.5$  であるため、主に  $f^0$  になる高エネルギー側ピークが大き  
 なる。  $V$ 、 $U_{ff}$  が金属のそれらに比べて大きいため低エネルギー側の2つのピークは  
 終状態で  $f^1$  と  $f^2$  がよく混った状態に対応し、Bonding state に対応する低エネルギー  
 側ピークが大きくなる。<sup>2)</sup>  $3d$ -XAS では初期状態  $|f^n\rangle$  ( $n=0, 1$ ) 成分が終状態で  $|f^{n+1}\rangle$   
 成分に移行する。この2つの過程の強い干渉により低エネルギー(高エネルギー)側ピーク  
 が強め(弱め)られ、見かけ上金属化合物の  $3d$ -XAS とよく似た結果を得る。<sup>3)</sup>

II.  $2p$ -XAS ( $U_{fc}$  は  $3d$  内殻の場合と同じであると仮定する)

光励起された  $Ce\ 5d$  電子と  $4f$  電子間の  $f$ - $d$  相互作用  $U_{fd}$  を仮定すると、終状  
 態の  $|f^2\rangle$ 、 $|f^1\rangle$  のエネルギーは  $3d$  内殻励起の終状態の場合と比べてそれぞれ  $2U_{fd}$ 、 $U_{fd}$   
 だけ押し上げられ、スワフトル幅は狭くなり  $CeO_2$  では  $U_{fd}=4\text{ eV}$ 、 $U_{dc}=5\text{ eV}$   
 に対し実験とよく一致を得る。<sup>4)</sup>  $U_{dc}$  は  $5d$  電子を局在させる働きをする。

III.  $4d$ -XAS ( $4f$  電子と内殻正孔の交換相互作用  $J_{fc}$  も考慮する)

簡単なモデルに基づく準備的な計算の結果、<sup>5)</sup>  $V \ll J_{fc}$  の時には多重項構造は3価に  
 相当する構造と殆んど変わらず  $V$  の変化に鈍感であるのに対し、 $V$  が増加するに従って  
 多重項は崩れ出すという結果を得た。  $4d$ -XAS (上述の) の実験は、 $V$  の大きさに関する  
 限り、金属  $Ce$  化合物と  $CeO_2$  に対する仮定と計算結果にコンシステントになっている。

(文献)

1) O. Gunnarsson and K. Schönhammer, Phys. Rev. B 28, 4315 (1983).

2) A. Kotani, H. Mizuta, T. Jo and J. C. Parlebas, Solid State Commun. 53, 805 (1985)

3) T. Jo and A. Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. 55, 2457 (1986).

4) T. Jo and A. Kotani, Solid State Commun. 54, 451 (1985) 但し  $N_f=2$ 、 $N_f=14$  とし  
 た  $La$  化合物を含む理論は A. Kotani and T. Jo, to be published in J. Physique Colloque.

5) T. Jo and A. Kotani, to be published in Physica Scripta.