

混合原子価絶縁体における内殻光吸収スペクトル

阪大理 城 健男

絶縁体 CeO_2 に対する最近の 3d 内殻光電子スペクトルの解析により、その基底状態は $4f^0$ と $4f^1$ の状態が強く混り合った混合原子価状態である事が明らかになった。一方この系に対する内殻光吸収スペクトルの一つである L 吸収端スペクトル ($2p \rightarrow 5d$) も得られ、上記光電子スペクトルとの違いが明確になっている。本稿では CeO_2 を例にとり、L 吸収端スペクトルの理論的解析を行う。この系の 3d 内殻光電子スペクトルの理論については、小谷章雄氏の本研究報告¹⁾及びそこに引用されている文献を参照されたい。

3d 内殻光電子スペクトルには、 $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ のそれぞれに対し 3 つのピークが存在し²⁾ (Fig. 1b)。外側の 2 つのピーク間のエネルギー間隔は約 16 eV である。これに対し、L 吸収端スペクトル ($2p_{3/2} \rightarrow 5d$) には、2 つのピークしか存在せず^{3,4)} (Fig. 1a)。そのピーク間の間隔は 10 eV 以下である。前者では 3d 正孔が、後者では 2p 正孔が終状態において作られる。上記のスペクトルの違いを 3d, 2p 正孔の違いだけに帰着させる事には無理がある。何故ならば、両正孔の波動関数は十分に局在しており、両者が 4f 電子に及ぼす引カポテンシャルは全んど等しいと考えられるからである。本研究では、3d 内殻光電子スペクトルの解析に用いられた模型¹⁾を、 CeO_2 の内殻光吸収過程において光励起された 5d 電子と 4f 電子間の相互作用を考慮し、拡張する事により、光電子スペクトルと光吸収スペクトルに対する統一的理解を提案する。

光吸収過程の始状態を記述する

ハミルトニアンとしては、アンダーソンモデルにおいて伝導電子帯を完全に電子の充填した酸素の 2p バンド (E_k) で置き換え、「共鳴準位」として Ce の 4f 準位 (ϵ_f^0) を採る。f 電子間のクーロン相互作用 (U_{ff})、p-f 混合 (V_{kf}) を考慮すると、 $U_{ff} \gg V_{kf}$ の時、 ϵ_f^0 を伝導帯の上端より少し上に採る事により $4f^0$ と $4f^1$ が強く混合する¹⁾。終状態では、内殻正孔が 4f 電子に及ぼす引カポテンシャル ($-U_{fc}$) を考慮し、さらに光励起された 5d 電子のバンド (ϵ_{dk})、5d-4f 電子間相互作用 (U_{fd})、内殻正孔が 5d 電子に及ぼす引カポテンシャル ($-U_{dc}$)

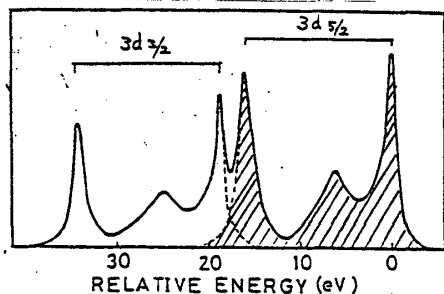
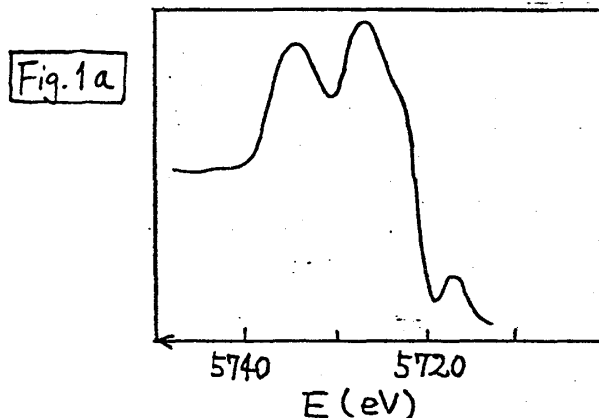


Fig. 1b

を考慮する。酸素の2pバンドとCe 5dバンドの混合はひとまず無視する。従って終状態のハミルトニアンHは、4f状態と2pバンドを記述する部分をH_{pf} (内殻光電子放出過程の終状態のハミルトニアン¹⁾)とすると

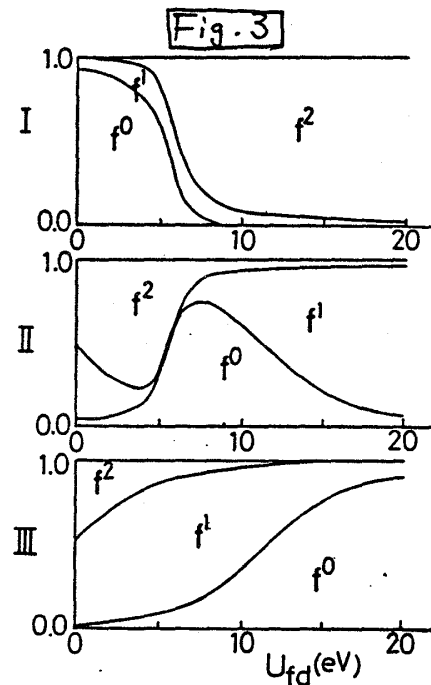
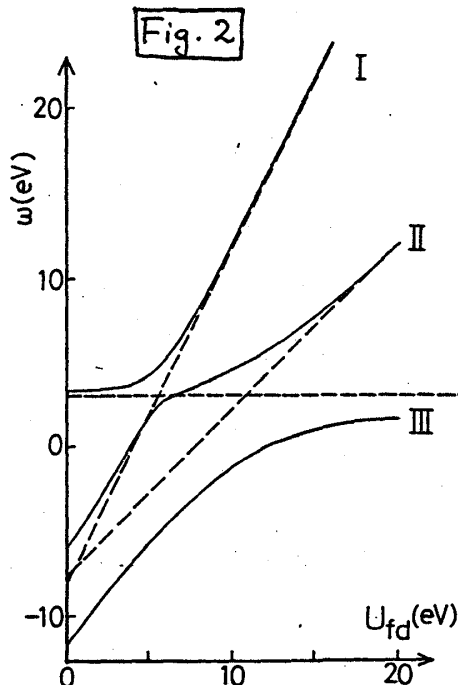
$$H = H_{pf} + \sum_k \epsilon_{dk} a_{dk}^\dagger a_{dk} - U_{dc} a_{do}^\dagger a_{do} + U_{fd} \sum_{\sigma} a_{do}^\dagger a_{do} a_{f\sigma}^\dagger a_{f\sigma}$$

と表わされる。 $a_{dk}^\dagger$ ($a_{f\sigma}^\dagger$)は5d電子 (スピン σ を持つ4f電子)の生成演算子。 $a_{do}^\dagger$ は内殻正孔が作られるサイトでの $a_{dk}^\dagger$ のフーリエ変換を表わす。簡単のため、5d電子のスピンは省略して考える。吸収過程の始状態を $|g\rangle$ 及びそのエネルギーを E_g とし、終状態を $|m\rangle$ 及びそのエネルギーを E_m とすると、吸収スペクトル $F(\omega)$ は

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

で与えられる。終状態の寿命等を考慮してスペクトル中 Γ を導入する。以下では $\Gamma = 1\text{eV}$ とする。実際の計算では、2pバンド(充満帯)に対しては1)と同じく $W = 3\text{eV}$ と仮定し、又5dバンドについては逆光電子分光の実験²⁾を参考にして $W_d = 6\text{eV}$ と仮定し有限個 N の等間隔な準位でそれらを近似する。光電子放出の場合と共通して用いられるパラメータに関しては、2pバンドの中心の位置をエネルギーの原点にとり、実験で得られた光電子スペクトルとよく合う様に決められた値 $U_{ff} = 10.5\text{eV}$, $U_{fc} = 12.5\text{eV}$, $\epsilon_f^0 = 1.6\text{eV}$, $V = 2.0\text{eV}$ ($V_{kf} = V/\sqrt{N}$ で V を定義)に固定し、それ以外のパラメータ U_{fd} , U_{dc} , N を変化させて $F(\omega)$ のふるまいを調べる。

最初、簡単のため $N=1$ の場合を考える事にする。この場合、5dバンドは1本のレベル



で置き換えるため、 U_{dc} は終状態のエネルギーをシフトさせるだけであるから $F(\omega)$ の形状には影響を及ぼさない。従って考える必要はない。また同じ理由により $U_{fd} = 0$ の時には、光励起された 5d 電子は固体内の他の電子系と何ら関わり合いを持たないのて 1) で行なわれている光電子スペクトルの計算結果 ($N=1$) と一致する。 $F(\omega)$ に寄与する終状態として 3 つの状態が存在し、 $p-f$ 混合 $V=0$ の時には、それぞれ $4f^0$, $4f^1$, $4f^2$ に対応する。Fig. 2 に 3 つの状態の U_{fd} 依存性を示す。破線は $V=0$ の結果である。最初 $V=0$ の時の $4f^n$ 状態のエネルギー $E(4f^n)$ ($n=0,1,2$) について述べる。 $U_{fd}=0$ の時、上記のパラメータの下では、 $E(4f^0) - E(4f^1) = U_{fc} - \epsilon_f^0 \sim U_{fc}$, $E(4f^1) - E(4f^2) = U_{fc} - \epsilon_f^1 - U_{ff} \sim 0$ となる。 $E(4f^0)$ は U_{fd} に依存せず一定であり、 $E(4f^1)$, $E(4f^2)$ はそれぞれ U_{fd} , $2U_{fd}$ だけ押し上げられる。従って $U_{fd} \sim U_{fc}/2$ で $E(4f^2)$ と $E(4f^0)$ が、 $U_{fd} \sim U_{fc}$ で $E(4f^1)$ と $E(4f^0)$ が交わる。次に $V=2\text{ eV}$ の時、3 つの状態に対しエネルギーの高い順に I, II, III として、それぞれについて $4f^n$ ($n=0,1,2$) 成分を Fig. 3 に示した。まず $U_{fd} \lesssim U_{fc}/2 \sim 6\text{ eV}$ の領域について述べる。 $U_{fd}=0$ の時、状態 I は主に $4f^0$ から成り、状態 II, III は $4f^1$ と $4f^2$ が強く混合したものである (Fig. 3 参照)。先に述べた様にこの時の I, II, III は実験で得られている光電子スペクトルの 3 つのピークに大体対応している。Fig. 4 に $N=1$ の時の $F(\omega)$ を種々の U_{fd} に対し示した。 U_{fd} の増加と共に状態 II (III) はその $4f^2$ ($4f^1$) 成分が増加し (Fig. 3)、従って II は III より急激に上に押し上げられる。Fig. 4 を見ると、ピーク II は $U_{fd} \sim 6\text{ eV} \sim U_{fc}/2$ でピーク I に吸収され、ピーク III は $U_{fd}=0$ の位置から約 6 eV 程度押し上げられるだけなので、2 ピーク構造が実現している。一方ピーク III の強度は U_{fd} と共に増加し、 $U_{fd} \sim U_{fc} \sim 12\text{ eV}$ で最大 (この時状態 III の波動関数は始状態のそれとほぼ等しくなっているため $F(\omega)$ は単一ピーク構造となる) となる。

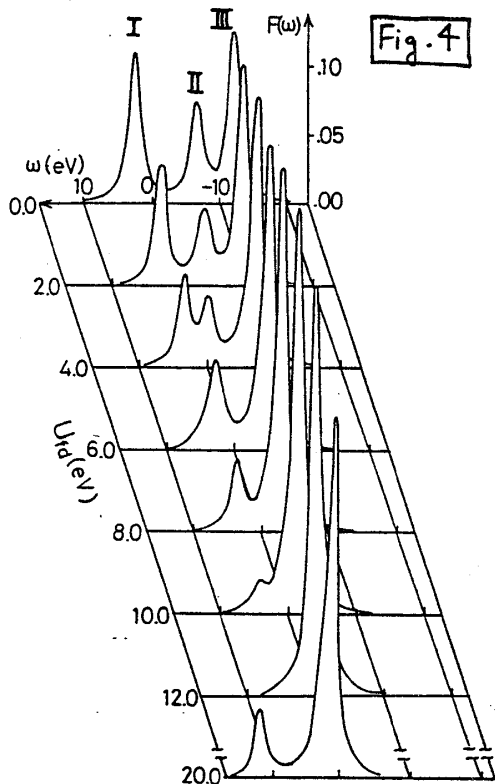


Fig. 4

さて、最初に述べた CeO_2 の L_{III} スペクトルの特徴である ① 2 つのピークを持つ構造 ② その間隔が 10 eV 以下である事 ③ 2 つのピークの相対的強度比の傾向は 1 つのパラメータ U_{fd} を $U_{fc}/2$ ($\sim 6\text{ eV}$) 近傍に取る事により大まかに説明できる。高エネルギー側のピークは主に $4f^0$ と $4f^2$ から成り、低エネルギー側のそれは主に $4f^1$ より成っている。しかし上記の解析では $F(\omega)$ の形状は充分に実験を再現しているとは言い難い。 $N=1$ の場合、この解析方法は、 $4f-5d$ 相互作用を考慮する代わりに U_{fc} を $U_{fc} - U_{fd}$ で置き換えた事と同等である。次に $N > 1$ とした時の $F(\omega)$ の

振舞を調べるが、これは U_{fc} を $U_{fc} - U_{fd}$ で置き換えるだけでは説明できない効果を調べる事になる事に注意しておこう。

まず 5d バンドと内殻正孔が 5d 電子に及ぼすポテンシャル ($-U_{dc}$) の効果を調べる。5d 電子の受ける「有効ポテンシャル」は $4f^0, 4f^1, 4f^2$ 電子配置に対し、それぞれ $-U_{dc}$, $-U_{dc} + U_{fd}$, $-U_{dc} + 2U_{fd}$ である。従って U_{dc} が $2U_{fd}$ より充分大きい時には、すべての電子配置に対し、5d バンドの下によく局在した「不純物準位」が出来、内殻電子は主にそこに光励起されるため、他の 5d 状態の存在は無視できる。一方 $U_{dc} \lesssim 2U_{fd}$ の時には、必ずしもよく局在した「不純物準位」は来ず、中 6 eV を仮定した 5d バンドの存在が $F(\omega)$ の形状に影響を及ぼす。Fig. 5 に $N=4$, $U_{fd}=5\text{ eV}$ に固定し、 U_{dc} を変えた時の結果を示す。 $U_{dc}=15\text{ eV}$ ($\gg 2U_{fd}$) の時には $F(\omega)$ は $N=1$ に対する $F(\omega)$ (破線) でよく再現されているのに対し、 $U_{dc} \lesssim 2U_{fd}$ では $F(\omega)$ の形状は U_{dc} に大きく依存する。一方 2 つのピークの間隔、それらの相対的積分強度は U_{fd} が一定のもとでは、あまり変化しない。Fig. 6 に $U_{fd}=5\text{ eV}$, $U_{dc}=6\text{ eV}$ に固定し、 N を変えた時の $F(\omega)$ を示す。光電子放出の場合¹⁾と同様 $\Gamma=1\text{ eV}$ では、 $N \leq 4$ で $F(\omega)$ は十分に収束している。

Fig. 7 に Fig. 1a の実験を比較的良好に再現する様に (後に詳しく議論する) パラメータを選んだ計算結果の一例を示す。 $U_{fd}=4\text{ eV}$, $U_{dc}=5\text{ eV}$, $N=6$ を採った $N=6$ で $F(\omega)$ は十分に収束している。高エネルギー側ピークの積分強度の低エネルギー側ピークのそれに対する比は大体 3.5 : 6.5 である。実験で得られる L_{II} スペクトル¹⁾には、 $2p_{3/2}$ から 5d 状態への光励起だけでなく、より高いエネルギーバンド中を持つ Ce 6s 等からなる状態

Fig. 5

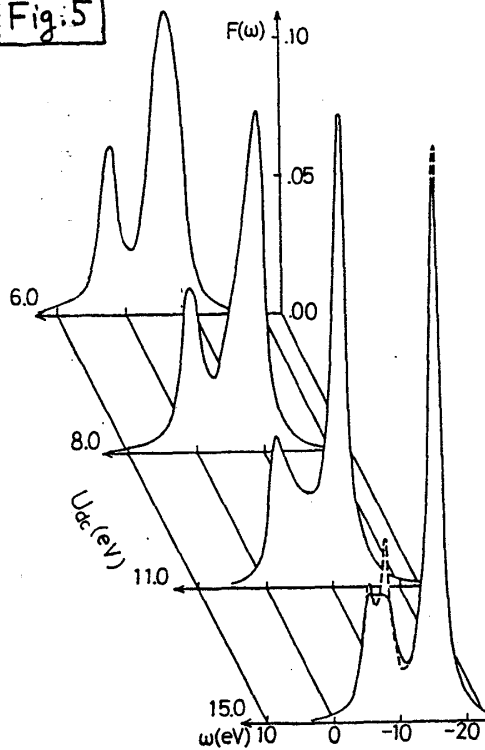
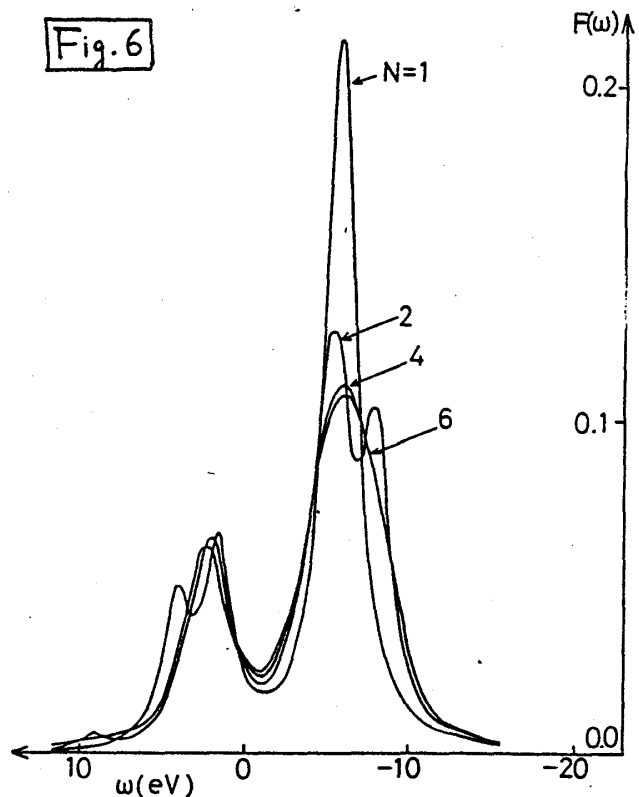
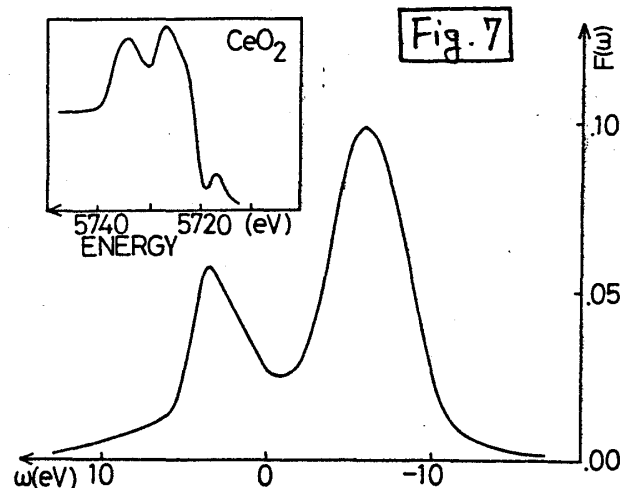


Fig. 6



への光励起も寄与する。従って実験から後者の寄与を差引いたものが、我々の計算結果と比べるべきスペクトルである。広いエネルギーバンド中を持つ状態からの寄与は、吸収立端から全んど構造らしきものを持たず単調に増加し、2つのピークの存在する領域より高いエネルギー領域でのスペクトルを主に荷うものと考えられる。この事を考えると Fig. 7 に示されたスペクトルの形状は実験 (挿入図) とよく合っている。



今までの議論は軌道縮重(4f状態)を無視している。しかし光電子放出に関しては、 N_f をスピン、軌道を含めた縮重度とすると、 $N_f V^2$ を一定に保つために V をスケールすれば N_f によりスペクトルの形状は大きく変化しない事が示されている¹⁾。この事は今の吸収スペクトルにもあてはまるものと期待できる。さらに今回の計算では Ce 5d 状態と O 2p 状態の間の 5d-2p 混合を無視した。この混合を考慮すると、終状態で 5d バンドに光励起された電子が約 6 eV のエネルギーギャップを越えて 4f-2p 状態にある正孔に飛び移った状態(従ってより低いエネルギーを持つ終状態)も実現される。実験で得られた L_{III} 吸収端近傍の小さなピーク(今までは全く無視していた)は上記の終状態に対応するものと推測できる。

CeO₂ の L 吸収端を例にとり 4f 電子と光励起された 5d 電子間の f-d 相互作用の重要性を示した。最近、3d 内殻光電子スペクトルと L_{III} 吸収端スペクトルの違いが LaPd₃, LaSn₃, CeAl₂, CePd₃ などで系統的に調べられている³⁾。我々は、系が金属であるか絶縁体か依らず、又混合原子価状態であるか否かに依らず、ここで指摘した 4f-5d f-d 相互作用が、これらの系における上記スペクトルの違いを解析する上で重要であると考えている。

最後に、この問題を考えるきっかけとして下さった事と共同研究に対し小谷章雄氏に謝意を表します。又貴重な資料を提供して下さい J.C. Parlebas 氏と水田博氏に感謝します。

(文献)

- 1) 小谷章雄, "CeO₂ における内殻光電子スペクトル", 本研究会報告.
- 2) E. Wuilloud, B. Delly, W.-D. Schneider and Y. Baer, Phys. Rev. Lett. **53**, 202 (1984) 及びその引用文献.
- 3) E. Beaupaire, Thesis (1983), Institut Polytechnique, Nancy.
- 4) K.R. Bauchspies, W. Boks, E. Holland-Moritz, H. Launois, R. Pott and D. Wohlleben, in Valence Fluctuations in Solids, ed. L.M. Falicov, W. Hanke and M.B. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981) p. 417.