

Ce化合物のXPSとf準位

東北大理 竹茂 求, 高橋 寿子, 酒井 滋, 糟谷 忠雄

§ 1. はじめに

(1) CeSb, CeBiなどの光電効果で見られる4f状態に起因すると考えられる2つのピーク(フェルミ準位 μ の下約0.5eVと3eV)の発生、及び(2)その結果と、P-f混成模型による低エネルギー異常物性の解析結果から見積もられたf準位(μ の下約1eV)との不一致、を説明するために後述の模型でf電子励起過程の光電子スペクトルを計算した。本稿では特に(2)を中心に解析を試みる。

§ 2. モデル

ハミルトニアンは、了2ダーソンナー不純物模型とする。

$$H = H_0 + V$$

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k a_k^\dagger a_k + \sum_f (\varepsilon_f + \delta_f) f_f^\dagger f_f + \sum_{f \neq f'} U f_f^\dagger f_f f_{f'}^\dagger f_{f'} \quad (1)$$

$$V = \sum_{fk} v_{fk} f_f^\dagger a_k + \text{h.c.}$$

$a_k^\dagger, f_f^\dagger$ はブロッホ電子, f電子の生成演算子で、 k はバンド名とスピンまでを代表し、 f はよと立方対称性 Γ_6 を代表する。 ε_k はバンドエネルギーで、まずLaSbのAPWによるバンド計算に対し、Laのf, d, f₀-f₁タイトのS, Pを用いたタイトバインディング模型による挿入式を作り、それからf状態を除くことにより決定した。混成要素 v_{fk} は、Pとdから成る分子軌道のうちf軌道と最も混成の大きい成分との混成のみを考えた。この近似ではf²の基底状態 $j = 5/2$ では Γ_8 (4重縮退), 励起状態 $j = 7/2$ では Γ_6 (2重) Γ_8 (4重)の混成を考慮すれば良い。混成のエネルギー依存性 $M_{f1u}(\epsilon)$ と価電子帯の状態密度をFig 1に示した。

$$M_f(\epsilon) = \sum_k |v_{fk}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k) \quad (2)$$

で定義されるf成分の混成エネルギー依存性は、 $M_f(\epsilon) = C_f M_{f1u}(\epsilon)$ である ($C_{5/2\Gamma_8} = 3/14$, $C_{7/2\Gamma_6} = 1/3$, $C_{7/2\Gamma_8} = 5/42$)。 $\varepsilon_f + \delta_f$ は裸のf準位で $\delta_{5/2} = 0$, $\delta_{7/2} = 0.018 \text{ Ryd}$ 。 また簡単のため U が大きいとし、 f^0, f^2 配位しか考えない。

§ 3. 仮想過程における有効f準位

我々は価電子とf電子との混成(以後混成と略す)を摂動として扱うが、無摂動状態の基底状態は $f_{5/2\Gamma_8}^+ |F\rangle$ とする。 $|F\rangle$ は価電子のフェルミ球。混成による系エネルギー変

化を考える。f電子が価電子帯の空状態へ遷移した後、空いたf状態へ価電子が落ち込む過程は、価電子帯の低エネルギー電子空孔対を作り、かつ、f状態の縮重度が大きいので特に重要である。中間状態として1個の電子空孔対のみを考えるのが良い近似になっている。混成による基底状態のエネルギー変化 Δ を求める。

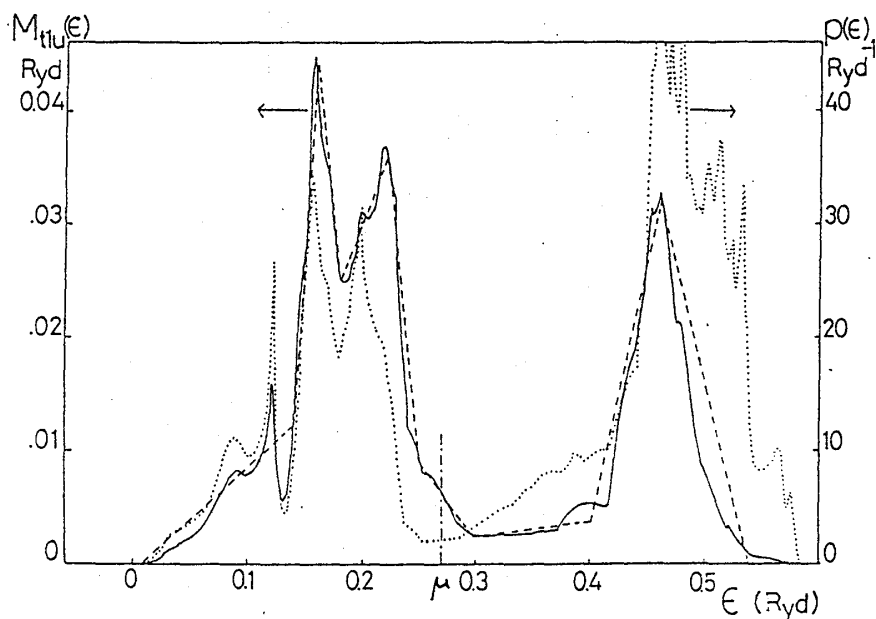


Fig 1

$$\Delta = \int_{\mu}^{\infty} d\epsilon_2 \frac{M_{P8}(\epsilon_2)}{\epsilon_f + \Delta - \epsilon_2 - \text{Re} \Sigma(\Delta - \epsilon_2)} \quad (3)$$

$$\Sigma(\omega) = \sum_f \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon_1 \frac{M_f(\epsilon_1)}{\omega + \epsilon_1 - \epsilon_f + i0} \quad (4)$$

(3)式の右辺で Δ と Σ を零におくと、f電子が価電子帯の空状態へ飛ぶ過程による2次摂動の表式となり、価電子がfの空孔へ落ち込む過程は ϵ_f を有効準位 $\epsilon_f^e(\epsilon_2) = \epsilon_f + \Delta - \text{Re} \Sigma$ に置き換える効果を持つ。Fig 2に、 $\epsilon_f - \mu$ (—), Δ (---), $\epsilon_f^e - \mu$ (----), $\epsilon_f^e - \epsilon_f$ (点線) として Δ をあわせた), $\epsilon_f^e(\mu) - \mu$ (.....) を示した。 Δ は0.01 eV, $\epsilon_f^e - \epsilon_f$ は1 eV程度で、電子空孔対を作る過程が有効準位を考える際重要であることがわかる。

§4. 光電子スペクトル

光電子スペクトル $F(\epsilon_k)$ は次式で与えられる。

$$F(\epsilon_k) = -\frac{|P|^2}{\pi} \text{Im} G^+(\omega_0 - \epsilon_k) \quad (5)$$

$$G^+(\omega) = \sum_f \langle \phi_g | f_f^+ \frac{1}{\omega + E_g - H + i0} f_f | \phi_g \rangle \quad (6)$$

P は光-電子相互作用強度。 ω_0, ϵ_k は光エネルギー, 光電子エネルギー。 $|\phi_g\rangle, E_g$ は基底状態, 基底エネルギー。上述の効果を取り入れるために $|\phi_g\rangle$ と2次の状態まで取り入れた。ただし f_g は $\frac{5}{2}\Gamma_8$ のうちの1つを表わす。

$$| \phi_g \rangle = f_g^+ | F \rangle C_g + \sum_{k_2} a_{k_2}^+ | F \rangle C_{k_2} + \sum_g \sum_{k_1, k_2} f_g^+ a_{k_1} a_{k_2}^+ | F \rangle C_{g k_1 k_2} \quad (7)$$

光電子エネルギーの一番エネルギーの高いものがフェルミ準位からのもに対応するように条件をつけると、光電子励起後の終状態は次の様に制限される。

$$| F \rangle, \quad | h \rangle = f_g^+ a_{k_1} | F \rangle, \quad | \delta \rangle = a_{k_2}^+ a_{k_1} | F \rangle, \quad | e \rangle = f_g^+ a_{k_1} a_{k_2}^+ a_{k_1} | F \rangle \quad (8)$$

2次の混成で $a_{k_2}^+ a_{k_1} | F \rangle$ から $a_{k_2}^+ a_{k_1+k_1} | F \rangle$ へ遷移する過程を落とすことにより、 $G^+(\omega)$ は次式の様に求まる。この近似は f の縮重度が大きい場合には正しい。

$$G^+(\omega) = \frac{|C_g|^2}{D(\omega)} (1 + f_1(\omega))^2 + f_2(\omega) \quad (9)$$

$$D(\omega) = \omega + \epsilon_f + \Delta - \sum_g \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon_1 \frac{M_g(\epsilon_1)}{\omega + \Delta - \delta_g + \epsilon_1 - \int_{\mu}^{\infty} d\epsilon_2 \frac{M_g(\epsilon_2)}{\omega + \epsilon_f + \Delta + \epsilon_1 - \epsilon_2 - \sum (\omega + \Delta + \epsilon_1 - \epsilon_2)}} \quad (10)$$

$-\pi^{-1} \text{Im } D(\omega)^{-1}$ が $f_g^+ | F \rangle$ から光電子励起スペクトルのエネルギー依存性の概略を与える。これを Fig 3 に、裸の f 準位 (矢印)、混成のエネルギー依存性と共に示した。Fig 2 に、スペクトルの f 準位に対応するピークの位置 (---) を示した。スペクトルのピークの位置が裸の f 準位より深く見えるのは次の理由による。光電子放出後のエネルギーを $\epsilon_k + E_0$ とし、フェルミ球のエネルギーを零とおくと、 ϵ_k は次式で与えられる。

$$\epsilon_k = \omega_0 + \epsilon_f + \Delta - E_0 \quad (11)$$

$$E_0 \cong \sum_g \int_{-\infty}^{\mu} d\epsilon_1 \frac{M_g(\epsilon_1)}{\epsilon_f + \delta_g - \epsilon_1} \quad (12)$$

E_0 は、 $| F \rangle$ の空いた f 準位へ価電子が落ち込む過程に及ぶフェルミ球のエネルギー変化で、 f 準位が価電子帯の底近くにある場合は $| F \rangle$ 状態より $f_g^+ a_{k_1} | F \rangle$ 状態の方がエネルギーが低いために E_0 は正となる。 Δ は -0.01 eV 、 E_0 は 1 eV 程度のためスペクトルのピークの位置は与より深くなる。(11) (12) 式から評価したスペクトルのピークの位置を Fig 2 (.....) に示した。

§5. まとめ

低エネルギー物性の解析において、価電子の f 空孔への緩和過程を無視する理論では f

準位として ϵ_f の代わりに ϵ_f^c を用いるべきである事、及び 光電子スペクトルのピークは ϵ_f より深く見える事を考慮すれば、問題(2)は説明出来る。また、Fig 3 のフェルミ準位の下約 0.25 eV のピークは、終状態における $j = 7/2$ の価電子の緩和効果 (小谷等の稀土類金属のぬ殻励起のフェルミ端異常の理論で議論された過程が一部含まれる)、及び f 準位と価電子帯の反結合効果による。なお、後者はバンド間にギャップのある半導帯模型にして計算しても価電子帯のトップ近くにピークが出来ることから、CeP の光電効果の解析の際特に重要と思われる。最後にこの模型の適用限界について、 $\mu - \epsilon_f \sim 0.12 \text{ Ryd}$ よりも ϵ_f が μ に近づくとき急に $f_{7/2}^+ |F\rangle$ 状態が不安定となり ($\mu - \epsilon_f = 0.13 \text{ Ryd}$ で $|C_g|^2 = 0.83$, $\mu - \epsilon_f = 0.11 \text{ Ryd}$ で $|C_g|^2 = 0.58$)、 $\mu - \epsilon_f < 0.09 \text{ Ryd}$ で (3) 式の右辺の分母が零点を持ち意味をなさなくなる。また、Fig 3 で示したスペクトルに対する $\text{Im} D^{-1}$ 以外の項によるエネルギー依存性は、今の計算と数%修正するにすぎない。

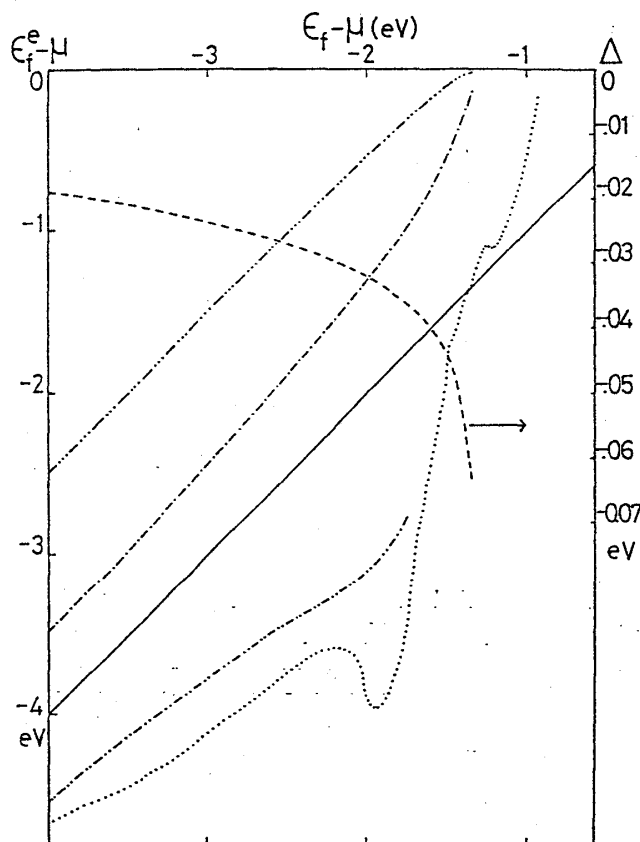


Fig 2

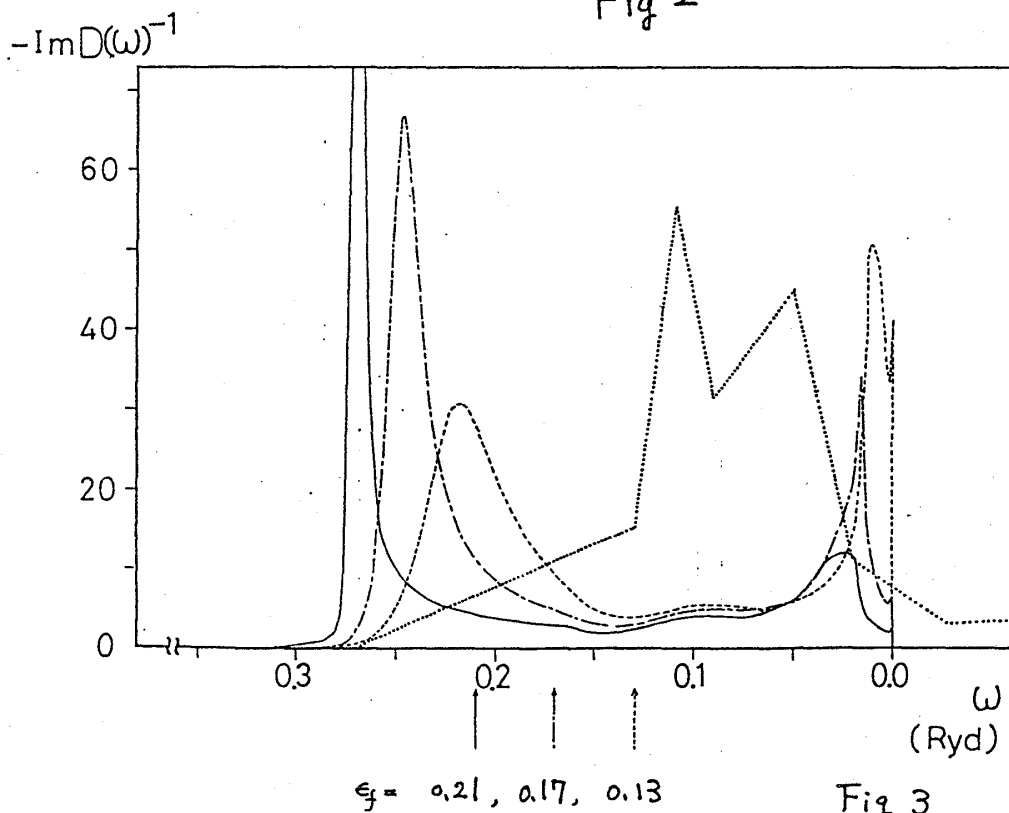


Fig 3