

価数揺動状態と光学測定の問題点

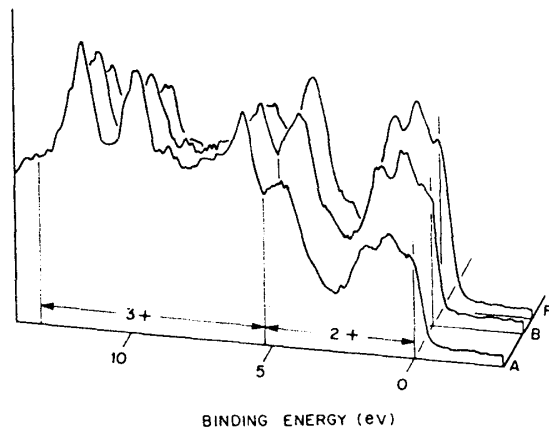
筑波大学 物質工学系 石井武比古

§1. 4f 電子の光電子スペクトルと価数揺動

価数揺動の問題に利用される物質と電磁波の相互作用は、ほとんどの場合に、光電子放出であるから、ここでは、価数揺動に関連した光電子スペクトルを概観し、現存する問題点について述べる。光電子スペクトルは、光電離によって生じた正孔のエネルギー・スペクトルである。これは遷移の終状態のスペクトルを反映するものであるが、エネルギー・バンドや状態密度のように、光電子が励起される以前に占めていた一電子エネルギー準位の情報も与えうると期待される。ここに、光電子スペクトルを他の物性と関連づける手がかりがある。

価数揺動の問題では、希土類の4f 準位のスペクトルを観測する。固体の場合でも4f 電子は十分に局在していて、粗く言って、原子様のスペクトルを与える。実際には、後述するように、スペクトル線の幅が問題になる。電子遷移は $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}el$ のように起る。el は励起された光電子が終状態でもつエネルギー・状態(軌道)で、残された状態 $4f^{n-1}$ とは結合しない。従って、得られるスペクトルは、 $4f^n$ 配置での基底状態 $^{2S+1}L(n)$ から遷移可能な $4f^{n-1}$ 配置の多重項線 $^{2S+1}L(n-1)$ のスペクトルとなる。価数揺動がとりあげられた最初の例¹⁾は、TmSbとTmTeのXPSで、 Tm^{3+} と Tm^{2+} に対応する二種の4f 終状態の多重項線が、一つの試料で同時に観測された。Tm 5p 内殻線もまた Tm^{3+} と Tm^{2+} を反映して化学シフトした二種の線から成っていた。この観測結果は次のように解釈された。価数が2と3の間に時々刻々揺らいでいて、その揺らぎの時間よりも短い時間内に遷移が起ったので、 Tm^{3+} と Tm^{2+} の両方のスペクトルが観測された。二種のスペクトル間の分離の大きさが、原子内相関エネルギーに等しい。電子遷移に要す

る時間は 10^{-18} 秒程度とみられるので、揺らぎの時間はそれより長い。このように一つの試料で二種の価数状態がみられる例を第1図と第2図に示す。

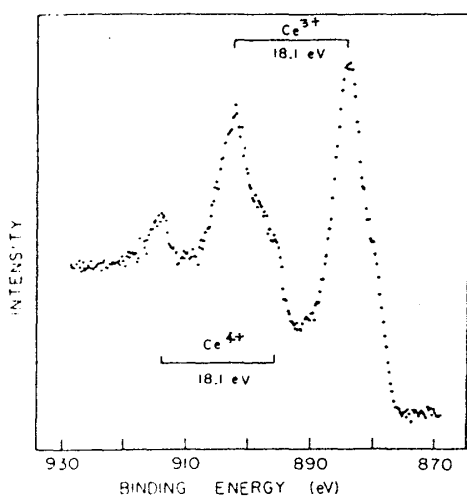


第1図 TmSeの4fスペクトル。

第1図はTmSeのXPS 4f線のデータ²⁾で、A, B, Fは異なるストイキオメトリをもつ試料に対するものである。結合エネルギーの0~4eVにあられる部分が Tm^{2+} 、5~12eVにあられる部分が Tm^{3+} に対応する。第2図はCeNのCe3d内殻線のスペクトルで、 $4f^1$ と $4f^0$ の状態を反映した二種のスペクトルが存在する。

ルが存在する。

最近、価数揺動を起す物質およびその周辺の希土類元素とその化合物についての光電子分光研究が数多く行われ、とくに、Ce, Sm, Eu, Tm, Ybなどが研究対象として多くとりあげられた。その結果、たとえば、SmSの場合には、 $Sm_{1-x}Gd_xS$ で $x \geq 16\%$ のときに Sm^{3+} の多重項が出現することや、スペクトルと金属-半導体転移の関係が明らかにされていった。

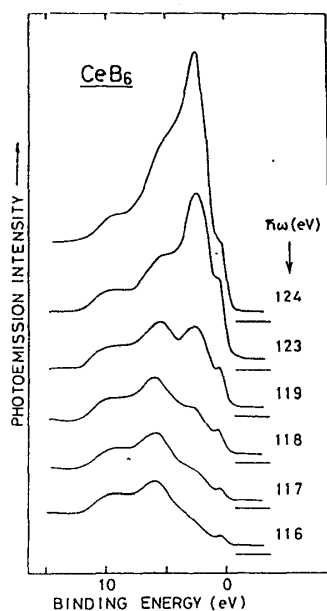


第2図 CeNのCe3dスペクトル。

研究がすすむにつれて、光電子分光に内在する問題が明らかになってきた。まず第一の問題は、二種の多重項線群の出現が必ずしも価数揺動状態の存在を意味しない、ということである。原理的には、価数の異なるイオンを含む二種のsublatticeが共存していても、夫々のイオンに固有の二種のスペクトルが現われる理屈である。たとえば、Sm

でみられた S_{m}^{2+} のスペクトルは、 S_m の表面に S_{m}^{2+} が存在することによるとされた。シンクロトロン放射を用いると、 $h\nu \sim 100\text{eV}$ の領域の強い光を利用することができるが、この付近では光電子の離脱の深さが極めて小さく、得られるスペクトルが表面の情報を多く含んでいる。この領域でのスペクトルUPSとXPSの比較は、得られたスペクトルが表面に固有なものかどうかを知るのに有力である。表面で価数に変化していない場合でも、表面のイオンからのスペクトル線はバルクのものよりシフトしているという実験結果が報告されている。そのズレの量は、 S_mB_6 の場合で $0.5 \sim 0.7\text{eV}$ ほどである。

このように、多重項線が二種類存在したというだけでは価数揺動の直接的な証拠にはならないことから、次に価数揺動が起るためには $4f$ 準位がフェルミ準位にピン止めされていなければならない、という理屈を基礎にして、 $4f$ 準位線とフェルミ端の相対的位置関係を調べるが行われた。確かに、 S_mB_6 のバルクのXPSでは、 $4f$ 多重項線の最初のは、フェルミ端のところに生じている。同じことは CeN や $CePd_3$ でもみられる。



第3図 CeB_6 の $4f$ 線の共鳴的増大。

Ce や Ce 化合物の場合は、 $4f$ 電子が1原子あたり1個であるので、 $4f$ 線に多重項構造があらわれず、また、その強度が極めて弱くなっている。そのために、 $4f$ 線を見出すこと自体むづかしい。これまでに報告された例では、 $4d$ 内殻励起と $4f$ 励起の共鳴効果を利用するのが有効であるとされてきた。第3図に、 CeB_6 の共鳴効果の例を示す。励起エネルギーが $4d$ 電子励起のしきい値をこえると、 $E_B = 2.5\text{eV}$ 付近に大きなピークが成長してくる。これが $4f$ 線である。この共鳴過程は、光吸収により $4d^9 4f^1 \xrightarrow{h\nu} 4d^9 4f^2$ が起り、それに共鳴して $4d^9 4f^2 \rightarrow 4d^{10} 4f^0 e_l$ が

起ると考えれば理解できる。この種の共鳴効果を利用して CePd_3 の $4f$ 線が観測され、 $4f$ 線がフェルミ端のすぐ近くに生じていることがみられた。

CeN の場合には、2本の $4f$ 線が現われ、そのうちの1本はフェルミ端にピン止めされている。もう1本はフェルミ端より約 1.0 eV ほど下にあり、これは表面によってシフトした線とされている。これら2本の $4f$ 線は、両方とも、同じような共鳴増大を示している。 CeB_6 では、フェルミ端のところに弱いピークがあり、これも共鳴効果を示す。 $\delta\text{-Ce}$ の $4f$ 線はフェルミ端より約 2 eV 下に現われることが共鳴効果により観測されるが、そのほかに、フェルミ端のところでも光電離断面積の共鳴的増大がみられ、かつ、その部分でスハクトルに構造があるように見える。 CeB_6 と $\delta\text{-Ce}$ のフェルミ端での共鳴効果は、フェルミ端の下 $2 \sim 2.5 \text{ eV}$ に現われるピークの共鳴効果とは様相を異にしており、それらが CeN の場合のような2本の $4f$ 線の存在を示すものかどうかはつきりしない。

$\delta\text{-Ce}$ の $4f$ 準位がフェルミ準位の下 2 eV のところにくるとされたことから、Kondo 温度を与える *virtual bound state* の幅の見積りに変更が求められる。それを背景にして、 CeAl_2 、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Al}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Al}_2$ 、 CePd_3 、 $\delta\text{-Ce}$ 、 CeIn_3 、 CeBi などの $4f$ 線形状の測定が行われている。

§2. 光電子スハクトル測定の問題点

このように、固相表面と $4f$ 線の関係や、 $4f$ 線の形状にまで立入ってスハクトル測定が行われるようになると、従来行われてきた実験には、諸々の検討が加えられなければならないようになった。

(i) 実験条件の改良

単に 10^{-11} Torr 位の真空を維持するだけでなく、清浄表面の準備の仕方も考えなくてはならない。とくに、試料の準備の仕方によって、実験結果に再現性があるかどうかを詳しく検討しておきたい。次に、測定系の分解能を上げなければならない。現在、XPSでは、 0.2 eV 程度までの分解が可能である

が、そのような測定系での実験は少なく、多くの実験が、 $\Delta E_{ex} \approx 0.6 \text{ eV}$ で行われている。その際、データを処理するのに、線幅の種々の起源を想定し、それらをたたみ込んで測定結果と比較する方法がとられている。そのために不確定さが増すことが避けられず、分解能に起因する幅などは、はじめから消去してあることが望ましい。

(ii) スペクトル線形状解析

4f 線の幅をきめているものは、Virtual bound state の幅のみではなく、そのほかの諸々の因子が関与している。それらは、フォノンによる幅、寿命幅、スピン軌道相互作用による多重項線の分裂などである。さらに、4f 正孔と伝導電子の散乱にもとづく、いわゆる Doniach-Sunjc (Noziere-DeDominicis) 効果があるが、これと Kondo 効果は類似であるから、それらを区別するのがよいかどうか、むづかしい。明らかに D-S 効果は光によって誘起されるものであるが、他の効果と融合させるとしたら、それはそれむづかしい。とにかく、幅の起源がいろいろあるのでそれらをどう分離するかが問題である。また、各線幅の起源を独立に考えてたためこむのがよいかどうか、つまり、各効果をはじめから一緒にして動力学的に扱うことが可能かどうかを調べるのも今後の課題である。

(iii) 共鳴効果

共鳴が起れば、共鳴状態に対応する自己エネルギーがあるわけで、その分だけ 4f 線のズレとボケが起っている筈である。これを評価する手段が今のところ見出されていない。この効果は無視されている。また、データ解析にあたって、スペクトルのスケーリングや規格化がよく行われる。このことの良否を実際に別して検討することが必要である。

(参考文献)

- 1) M. Campagna et al. : Phys. Rev. Lett. 32 885 (1974)
- 2) G. K. Wertheim et al. : Phys. Rev. B 22 6240 (1980)
- 3) Y. Baer and Ch. Zürcher : Phys. Rev. Lett. 39 956 (1977)
- 4) H. Sugawara et al. : to be published, J. Phys. Soc. Jpn 51 (1982) NO.3