

新博士紹介

1. 氏名 岩崎剛之 (株式会社 東芝 デジタルメディアネットワーク社)
2. 論文提出大学 大阪大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 2001年3月
5. 題目 High Energy Spectroscopic Studies of Ce Compounds (Ce化合物の高エネルギー分光による研究)
6. 使用施設 (ビームライン) SPring-8 BL25SU, KEK -PF BL-3B, 11D

7. 要旨

[序]

Ce化合物は様々な興味深い物性を示すことで知られ、長年固体物理学の重要なテーマの一つとなってきた。また、その物性は1個の4f電子が担うとされ、よってCe化合物の物性を解明するためにはCe 4f電子状態の情報は必要不可欠なものである。Ce4f電子状態を調べるには、放射光を利用したCe4d-4f共鳴光電子分光法 (Ce4d-4f RPES)、あるいは比較的新しいCe3d-4f共鳴光電子分光法 (Ce3d-4f RPES) が用いられる。これまで行われたCe4f電子状態の研究には、利用できる放射光の特性や分解能の問題から、低エネルギー (比較的表面敏感な) Ce4d-4f RPESがよく用いられてきた。ところが近年、表面領域とバルク領域でCe4f電子状態が大きく異なっていることが指摘された¹⁾。一般に、バルク情報を多く含むとされるCe3d-4f RPESは励起光のエネルギーが相対的に高い (約880 eV) ために、そのエネルギー分解能もCe4d-4f RPESの約40 meVと比べ、一桁悪い約500~700 meVであった。よって、これまで表面領域とバルク領域でCe4f電子状態が大きく異なっていることは分かったものの、それらの詳細な比較・議論ができなかった。

以上のような状況の中で最近SPring-8が完成し、高分解能でかつ高エネルギーな励起光が利用可能になった。そこで、上記問題を解決すべくCe化合物の高分解能Ce3d-4f RPESを行った。本研究では、様々な特異な物性を示すことで知られるプニクトゲンを含む、新物質CePdX (X=P, As, Sb) のCe 4f電子状態を調べた。特に、実験結果を理論解析することによってバルクと表面の電子状態に分離し、その電子状態の違いを詳細に調べた。

[実験]

バルク電子状態は、SPring-8のBL25SUにおいて高分解能Ce 3d-4f RPESを行うことで調べられた。一方、表面電子状態は、KEK-PFのBL-3BおよびBL-11Dにおいて、高分解能Ce4d-4f RPESによって調べられた。それぞれの分解能はCe3d-4f RPESが $h\nu \sim 880$ eVにおいて $\Delta E \sim 100$ meVであり、一方、Ce4d-4f RPESは約120 eV前後の光で $\Delta E \sim 40$ meVであった。

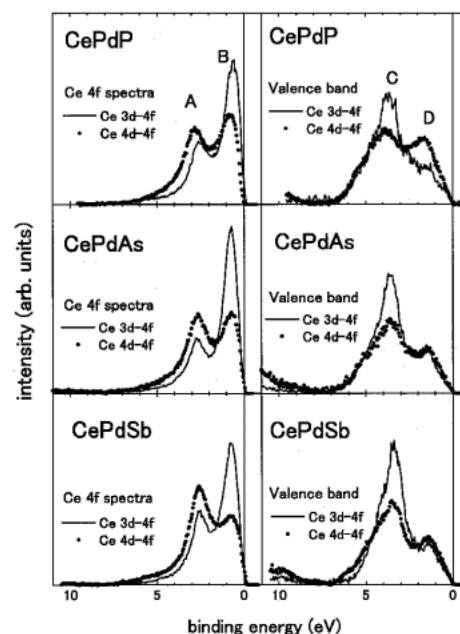


Figure 1. Left panels: Ce 3d-4f resonance photoemission spectra (RPES) of CePdX (X=P, As, Sb) in comparison with the Ce 4d-4f RPES. Right panels: Comparison of the resonance-minimum spectra of CePdX taken at $h\nu \sim 875$ eV and 114 eV, representing the non-4f valence-band structures. The spectral weight of the resonance-maximum to -minimum spectra is arbitrary.

[結果と考察]

Figure 1の左側のパネルはCe4fスペクトルの励起エネルギー依存性を示している。図より、バルク敏感なスペクトル (Ce3d-4f RPES) と表面敏感なスペクトル (Ce4d-4f RPES) が3つの化合物全てにおいて大きく異なっていることが分かる。また、これらのスペクトルは、AとBの2つのピーク構造からなっており、これらのピークはCe4f電子状態が周りの軌道と混成することによってできた結合状態(B)と反結合状態(A)に起因している。全ての化合物に対して、表面敏感なCe4d-4fスペクトルからバルク敏感なCe3d-4fスペクトルに変化することで、ピークAに対するピークBのピーク強度比 (I_B/I_A) が大きく変わっていることがわかる。これは表面領域よりバルク領域における混成の方が強いことを表している。

一方、Fig. 1の右側のパネルは、価電子帯のスペクトル (Ce(5d)¹, Ce(6s)², Pd(4d)¹⁰, X(p)³) を表している。これらのスペクトルは、励起光のエネルギーを約875 eV (Ce3d-4f RPES) と約114 eV (Ce4d-4f RPES) に合わせることで、Ce4fからの放出をほとんど打ち消すこと (共鳴極小) によって得ている。クロスセクションを考慮するとこれらのスペクトルにはPd4d軌道からの寄与が大きく反映されている。実験結果において、表面とバルク領域のスペクトル間に違いが見られるが、これはPd4d軌道が114 eV付近においてCooper minimumに相当するために、表面領域のスペクトルにおいてPd4dの放出がかな

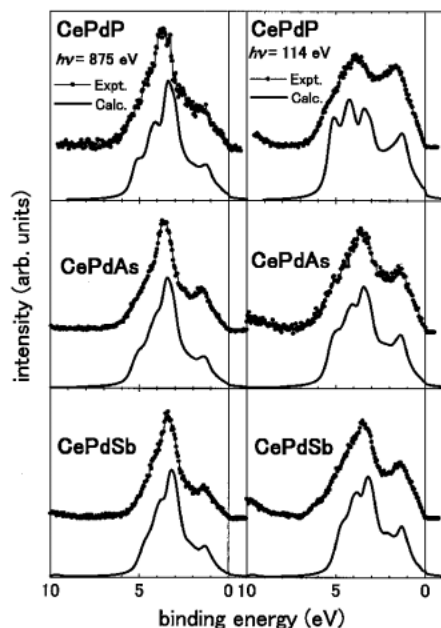


Figure 2. The resonance-minimum spectra for CePdX ($X=P, As, Sb$) taken at the Ce 3d and 4d thresholds compared with the results of the band-structure calculation for LaPdX ($X=P, As, Sb$). The band-structure calculations are broadened by a Gaussian and a Lorentzian function, considering the relative photoionization cross sections.

り抑えられていることに起因していると考えられる²⁾。

以上のことを確かめるために、これらの価電子帯スペクトルと LaPdX ($X=P, As, Sb$) に対してなされたバンド計算とを比較した (K. Takegahara, H. Harima, T. Oguchi との共同研究による)。**Figure 2** の左側のパネルはバルク領域の価電子帯スペクトルであり、右側のパネルは表面領域の価電子帯スペクトルを表す。計算結果 (実線) は、各軌道に対してなされたバンド計算の結果に対して、励起光のエネルギーに依存した各軌道のクロスセクション、光電子放出によってできた正孔の寿命および装置の分解能を畳み込んで得られたものである。**Figure 2** より、実験結果と計算結果はほぼ一致していることが分かる。よって、これらの化合物において、価電子帯における表面領域とバルク領域のスペクトル間の違いは、主に各軌道間 (特に, Pd4d) の光電子放出におけるクロスセクションの違いによるものと考えられる。

次に、不純物アンダーソンモデルに基づいた non-crossing approximation (NCA) 法を用いて、実験で得られた Ce4f スペクトルを再現することを試みる³⁾。この NCA 計算法は、各束縛エネルギーにおける混成強度 (混成強度のエネルギー依存性: $\rho V^2(E)$) をパラメータとして利用できるという特徴を持つ。また、この解析においては表面第一層を表面成分とし、第二層以下をバルク成分と仮定した。これにより、Ce3d-4f RPES ($h\nu \sim 880$ eV) スペクトルにおける表面成分とバルク成分の比 I_s/I_b は ~ 0.28 であ

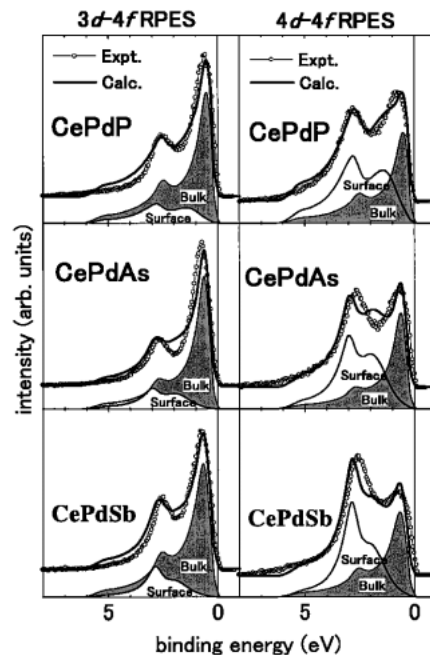


Figure 3. Comparison of the Ce 4f spectrum studied by the 3d-4f (left panels) and 4d-4f (right panels) RPES with the calculated spectra for CePdX ($X=P, As, Sb$).

Table 1. Parameters used in the NCA calculation for bulk (a) and surface (b) components and n_f obtained by this analysis.

(a) Bulk					
	ϵ_f (eV)	ϵ_p (eV) ^(a)	$\rho V^2(E_F)$ (meV) ^(b)	δ (meV) ^(c)	n_f
CePdP (bulk)	1.7	2.0	4.5	64	0.9965
CePdAs (bulk)	1.6	2.3	3.2	56	0.9967
CePdSb (bulk)	1.7	2.1	4.0	57	0.9968
(b) Surface					
	ϵ_f (eV)	ϵ_p (eV) ^(a)	$\rho V^2(E_F)$ (meV) ^(b)	δ (meV) ^(c)	n_f
CePdP (surface)	2.7	2.0	4.0	57	0.9979
CePdAs (surface)	2.7	2.3	2.4	42	0.9980
CePdSb (surface)	2.7	2.1	2.5	36	0.9981

(a) Highest position of the energy distribution $\rho V^2(E)$.

(b) The values of $\rho V^2(E)$ just at the Fermi level.

(c) The average of the hybridization strength defined as the following:

$$\delta = \pi \int_0^B \frac{\rho V^2(E)}{B} dE$$

(B represents the valence-band width in eV)

り、一方、Ce4d-4f RPES ($h\nu \sim 120$ eV) における表面とバルクの比 I_s/I_b は ~ 1.33 と見積もることができた⁴⁾。

Figure 3 は、**Table 1** に示したパラメータおよび **Fig. 4** に示した混成強度のエネルギー依存性を用いて、Ce4f スペクトルを再現したものである。**Figure 3** のように、Ce3d-4f RPES および Ce4d-4f RPES によって得られた

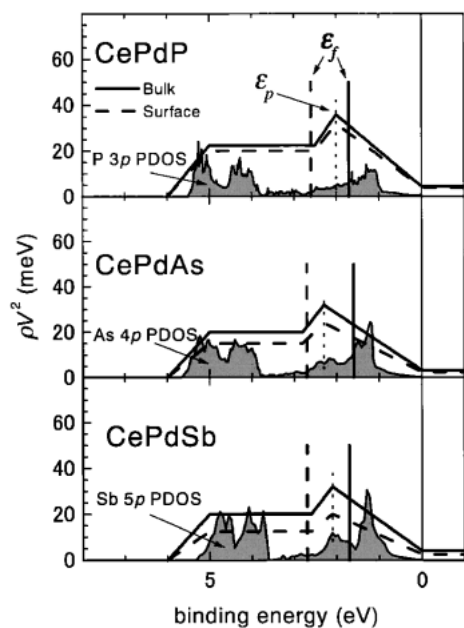


Figure 4. Partial density of states of the pnictogen $X p$ states of $\text{CePd}X$ ($X=\text{P, As, Sb}$) are compared with the optimized $\rho V^2(E)$ employed in the non-crossing calculation for represented by the solid (dashed) lines for the bulk (surface) component.

全ての化合物に対する $\text{Ce}4f$ スペクトルをほぼ再現することに成功した。また同時に、表面とバルクの $\text{Ce}4f$ スペク

トルの分離にも成功した。**Figure 4** より、表面とバルク領域でのスペクトルの違いは、混成強度のエネルギー依存性の違いよりむしろ 1 eV 近く離れた ϵ_f の違いに起因していることが分かった。

本研究では、 $\text{CePd}X$ ($X=\text{P, As, Sb}$) に対して、 $\text{Ce}4d-4f$ RPES と同等の高分解能でバルク敏感な $\text{Ce}3d-4f$ RPES を行った。この結果を NCA 計算を用いて詳細に解析することにより、 $\text{Ce}4f$ 電子状態の表面およびバルク電子状態に分離することに成功した。またこの結果は、不純物アンダーソンモデルが少なくともこれらの近藤系 Ce 化合物（近藤温度 $T_K \sim \text{数 K}$ ）に対して十分に適用できることを示している。しかしながら、価数揺動系 Ce 化合物 ($T_K > \text{数}100\text{ K}$) に対して、不純物アンダーソンモデルが適用できるかどうかはまだ議論が分かれており、近藤共鳴ピークの振る舞いを含めて今後より系統的な研究が必要である。

参考文献

- 1) C. Laubschat *et al.*: Phys. Rev. Lett. **65**, 1639 (1990).
- 2) J. J. Yeh *et al.*: At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- 3) Y. Kuramoto: Z. Phys. **53**, 37 (1983).
- 4) S. Tanuma *et al.*: Surf. Sci. **192**, L849 (1987).

(受付番号01069)