

氏名・(本籍)	たけ しげ もとむ 竹 茂 求
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1146 号
学位授与年月日	平成 2 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学第二専攻
学位論文題目	Ce 化合物の光電効果
論文審査委員	(主査) 教 授 糟 谷 忠 雄      教 授 立 木 昌 助 教 授 酒 井 治

## 論 文 目 次

第 1 章	序論
第 2 章	Hamiltonian～拡張された 1 不純物 Anderson 模型
第 3 章	混成強度の決定
第 4 章	d-f クーロン相互作用～クラスター模型
第 5 章	Anderson 模型の始状態
第 6 章	Anderson 模型の光電子スペクトル
第 7 章	CeSb の近藤温度
第 8 章	結論
	謝 辞
	References

## 論文内容要旨

f 電子系が示す種々の異常現象を解明することは固体物理の主要課題である。中でも Ce 化合物は異常を示すものが多く、研究対象として多くの興味を集めている。

本研究ではその Ce 化合物の中でも特に典型的異常物質として知られる Ce プニクタイトを研究対象として取り上げた。Ce プニクタイトは NaCl 型構造をもち、プニクトゲンの重い方から、半金属の CeBi, CeSb, 半導体の CeAs, CeP, 価数揺動の CeN へと移行する。特に CeSb, CeBi で、低温に於いて複雑な磁気相図を伴う異常磁性を示し、かつ、Ce 当たりわずか数%しかキャリアがないにもかかわらず典型的高濃度近藤の様相を示す異常がみられる。

実験的にも精力的な研究が行われているが、結晶構造が単純であるため理論的に定量的解析が可能であり、定量的かつ系統的な理論研究が行われてきたが、未だに未解決な問題が残されている。一連の Ce プニクタイト (CeN を除く) は上記の異常の他に、4f 電子の光電子励起スペクトルが2つのピーク構造をもつという異常を示し、同様のスペクトル構造をもつ金属  $\alpha$ - $\gamma$ Ce と共に、4f スペクトルに異常がみられる物質の典型例として考えられている。

Ce 化合物の異常物性は原子的多体状態を保ちながら結晶を動く4f 電子の特異性に起因する。従って4f 電子のエネルギーと、バンド電子 (c) - 4f 電子間相互作用の型及び大きさを明らかにすることは、異常物性の理論研究に於て最も基本的な問題である。その意味に於て、4f 電子励起スペクトルの2つのピーク構造の生成機構を明らかにすることは重要である。

本研究ではそのような問題意識にたち、従来の系統的な研究の成果を基盤とし、現実的な電子構造を考慮した定量的な議論をすることによって2つのピークの生成機構を明らかにすると共に、諸現象を統一的に説明することで各種の c-f 相互作用及び原子的多体相互作用の役割を明らかにすることを目的とする。

従来は種々の c-f 相互作用のうち、c-f 混成相互作用のみを考えた解析が主流であり、その「混成模型」に於ても、更に種々の単純化が行われてきた。しかし、ある物質のある物性だけに注目した場合は単純化したモデルでその機構の本質を定性的に記述できる場合もあるが一般には単純化に対する注意深い考察が必要である。本研究では定量的な計算を実行することにより、(1) c-f 混成相互作用の強度の現実的なエネルギー依存性を考慮すること、及び(2)通常考慮されない5d 電子の遮蔽効果の重要性を指摘する。

本研究では、理論が単なるパラメーター理論とならないことを基本の方針とし、以下の手順で計算を行った。代表例として CeSb を念頭に置く。

[1] まず、CeSb の参照系、LaSb の一電子状態を APW 法によるバンド計算にたいして LCAO 法で内挿することで求める。

[2] 次に系の多体状態を Ce と最近接原子 (Sb) から成る「クラスター」で近似する。通常、

電子間クーロン相互作用としては f-f クーロン相互作用 ( $U_{ff}$ ) しか考慮されないが、原子分光から評価する限り、d-f クーロン相互作用の大きさ  $U_{df}$  は 10eV 程度あり、 $U_{ff} \approx 15\text{eV}$  に比べて決して小さくない。ここでは Ce 原子内の電子間クーロン相互作用としては d-d クーロン相互作用 ( $U_{dd} \approx 9\text{eV}$ ) などを含めて重要項は全て考え、その大きさは原子分光から評価した値を用いる。他の諸パラメーターは多体相互作用を考慮したクラスターの計算と、一体のバンド計算を対応させることにより決定する。

[3] クラスタモデルの範囲で多体問題を厳密に解き、10eV 以上にわたる領域の諸高エネルギースペクトルの構造及びその生成機構の大局的様相を調べる。

[4] クラスタの計算では 5d 電子が空孔を動的に遮蔽する効果の重要性が明らかになるが、低エネルギー現象に対しては、クラスタの結果を考慮して 5d 電子の遮蔽効果を取り入れた「拡張された 1 不純物 Anderson 模型」を採用して解析する。ここでは低エネルギー励起現象及び価電子帯領域の 4f 光電子励起スペクトルの計算が、現実的な c-f 混成強度のエネルギー依存性を考慮して実行される。

以下、得られた結果を整理する。

## [1] バンド計算の結果

### (i) 状態密度

La プニクタイトは半導体、半金属であることを反映して、Fermi 準位の状態密度は小さく、価電子帯と伝導帯の中央で大きい。La は金属のため Fermi 準位でも大きい。La プニクタイトと同様に価電子帯の中央で特に大きい。このことは 4f スペクトルの 2 つのピーク生成機構を議論するとき重要となる。La プニクタイトの価電子帯は主にプニクトゲンの p 軌道、伝導帯は La の d 軌道から成るが p-d 混成によって La あたり約 1.7 個の d 電子が存在する。

### (ii) c-f 混成強度

c-f 混成強度のエネルギー依存性は大略状態密度を反映する。しかし、f 電子の対称性によって細部は異なり、特に LaSb では p 軌道と混成する  $\Gamma_8$  状態の混成強度が、d 軌道と混成する  $\Gamma_7$  状態の混成強度に比べて、Fermi 準位での値が 5 倍程度大きい。このことは特に低エネルギー現象の解析に於て重要となる。

## [2] クラスタモデルの結果

(i) c-f 混成過程に於て、5d 電子が 4f 空孔を Ce 原子内 d-f クーロン相互作用を通して動的に遮蔽する。遮蔽過程に於て強い d-d クーロン相互作用が強い d-f クーロン相互作用の一部を相殺し、その結果、遮蔽 d 電子数は d, f 電子数の和に関する電気的中性条件を満たす。この遮蔽効果によって c-f 混成強度は有効的に reduce される。5d 電子の遮蔽による c-f 混成強度の reduction 因子は遮蔽に伴う 5d 電子数の変化が大きい程小さいが、4f 空孔を遮蔽する 5d 電子数が 1 個程度のときの reduction 因子の値は約 0.6 と求められる。

(ii) 5d に電子による遮蔽効果は f-f クーロン相互作用及び内殻電子励起に伴う、内殻-4f 電子間のクーロン相互作用等にもきく。その結果これらの裸の値、つまり孤立原子での値を通常用いられている有効値に減殺する。

(iii) 同じ効果によって光電子スペクトル強度が reduce される。強度に対する reduction 因子は光電効果の各終状態の f 電子数 (価数) に依存する。このことは、5d 電子の遮蔽効果をあらわには考えない従来の c-f 混成模型に基づいて価数の異なる終状態に対応するピークの強度比を解析する場合に定量的な問題が生じることを意味する。

通常の c-f 混成模型では、5d 電子のこれらの遮蔽効果はパラメーターに繰り込まれていると暗に仮定されてきたが、ここでは原子分光から評価される電子間相互作用をあらわに考慮して繰り込みの可能性の是非及びその様相を実際の計算で示したものである。

(iv) 以上は5d 電子をあらわに考えない c-f 混成模型にある程度有効的に繰り込まれる遮蔽効果について述べた。d 電子による遮蔽効果を考えた結果、混成模型だけでは生じないこの過程特有の励起状態ができる。この励起状態は p-d 混成による反結合状態に対応する。一方、終状態の基底状態は p-d 結合状態に対応する。バンド効果の主要項である p-d 混成強度を現実的なものにとると、4f あるいは内殻励起スペクトルで、p-d 結合状態から約10eV 深い位置に、主ピークに対する強度が約50%の p-d 反結合状態に対応するサテライト構造が期待される。これは強い d-d クーロン相互作用のため p-d 混成強度が有効的に増強されたことによるものであり、最近の実験によれば Ce プニクタイトを含めたいくつかの物質の内殻励起スペクトルでそれに対応すると考えられるサテライト構造が観測されている。なお、原子分光からみつもるかぎり Sb の5p 電子間クーロン相互作用の値も8eV 程度と大きく、Sb サイトからの内殻励起に於ても同様の構造が期待され、実際に実験でそれが観測されており、p-p クーロン相互作用まで考えることの重要性を示している。

これらのサテライトはある場合はプラズモン励起と単純に解釈されていたが、今後著者等の立場も含めて、詳しく検討する必要があることを指摘した。

### [ 3 ] Anderson 模型で得られた結果

(i) 先ず5d 電子の遮蔽効果を考えない模型でバンド計算から求めた c-f 混成強度を用いて4f 励起スペクトルを計算した結果、混成が強すぎて実験が説明できないことが明らかになった。混成強度がこのように大きくなるのは、強い f-f クーロン相互作用と4f 準位の縮重度の効果に依る。

次に5d 電子遮蔽効果の reduction 因子を考慮した結果、一連の Ce プニクタイトの2つのピーク構造が説明された。2つのピークは c-f 混成による結合、反結合状態に対応する。更に、reduction 因子を考慮しても CeN の場合は d-f 混成が利いてきて結合準位が Fermi 準位の上に飛び出し価数揺動状態となること、及び、 $\alpha$ - $\gamma$ Ce では結合、反結果状態の他に、近藤効果並びに、スピン軌道分裂を反映した微細構造が Fermi 準位近傍にできること、など実験を統一的

に説明できた。

(ii)低エネルギー現象に関しては、特に異常磁性は従来 p-f 混成模型に基づいて詳しく調べられており成功しているが、ここでは d-f 混成まで考慮し、更に5d 電子の遮蔽効果まで取り入れた結果、従来の結論と矛盾しない結果が得られた。

実際に具体的に CeSb の近藤温度を計算した結果 $10^{-5}$  K の値が得られ、実験で評価される $\sim 10$ K の値は通常の単純な概念では説明できないことが明確になった。実験の異常を説明する一つの有力な候補として、p-p クーロン相互作用を考慮することの重要性を指摘した。

## 論文審査の結果の要旨

Ce モノプニクタイトに於て、特に CeBi 及び CeSb は、Ce 当り数%の等量の電子及びホールを含む典型的半金属であるが、この様な僅かな伝導電子数にもかかわらず、典型的な近藤格子の振舞いを示し、更に低温に於て極めて複雑且つ異常な磁気相図を伴う異常磁性を示し、多くの理論及び実験研究がなされて来たが、未だに多くの未解決の問題を抱えている。その中にあって、Ce モノプニクタイトの4f 電子の光電子効果の示す二重ピーク構造の系統的な変化と、CeN の示す価数揺動状態との関連は重要な知見であり、その機構の解明は上記異常物性の解明のみならず、近藤格子状態の本質の解明の為にも極めて重要である。

本論文に於て竹茂は、上記二重ピーク構造が一般に f 電子と周囲の伝導電子 (c-電子) との多体的混成効果による結合及び反結合状態のエネルギー差が、占有バンド幅より大きくなる時、一般に顕著に現れることを示し、Ce モノプニクタイトに於ては、それがプニクタイトの p バンドとの間の p-f 混成を主体として生じるとして実験事実が説明出来ること、及び CeN に於ては d-f 混成が利いて来て、結合ピークがフェルミ準位の上に迄押し上げられて価数揺動状態に転移することを示した。更にバンド計算から求められた p-f 混成強度との不一致を説明する為には、f ホールを d 電子がスクリーニングする効果を取り入れる必要のあること、及びこの効果が一般に内殻電子放出の際にも重要で、そのスペクトルのサテライト構造を説明すること及びそれがプニクトゲンの内殻励起にも同様に存在し、その場合は p 電子によるスクリーニングを考える必要のあること及び d, p 両者とも強い相関を取り入れる必要のあることを示し、この方面の研究の進展に重要な寄与をなした。

以上は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示すものであり、よって竹茂提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。