

氏 名	さ く ま あき まさ 佐 久 間 昭 正
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 60 年 3 月 26 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻
学 位 論 文 題 目	金属セリウムにおける f - 電子の動力学的挙動に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 堀江 忠児
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 堀江 忠児 東北大学教授 平井 正光 東北大学教授 滝本 昇 東北大学教授 仁科雄一郎 東北大学助教授 渡辺 剛

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

幾つかの希土類金属及び希土類化合物の帯磁率や電気抵抗の温度依存性等にみられる性質は、最近の研究の結果、固体中の希土類イオンに局在する 4 f 電子の電荷の時間的なゆらぎに起因した現象であると考えられるようになり、価数揺動現象と呼ばれて注目を浴びてきた。金属セリウムは、価数揺動現象との関連において極めて興味深い物理的性質を示し、その物性を解明するための研究は古くから実験的に行われてきた。金属セリウムの示す物理的性質の中で特に注目されるのは、常温常圧下で fcc 構造をもつ γ 相 Ce が、常温で約 10 k bar 以上あるいは常圧で約 100 K 以下において、同じ fcc 構造のまま体積が約 17% 縮少した α 相 Ce に転移することと、帯磁率及び電気抵抗の温度依存性から、 γ 相において各 Ce イオンに局在していた 4 f 電子の磁気モーメントが α 相において消失しているようにみえることである。両相の示すこのような物理的性質の違いを微視的立場から解明するため、4 f 電子の電子構造の直接的な観測手段として、光電子スペクトルや制動輻射等色線スペクトル (BIS) の測定が活発に行われるようになった。その結果、金属セリウムの価電子帯光電子スペクトルには、 α 相 Ce においてはフェルミ端とその 2.1 eV 下に、 γ 相 Ce においてはフェルミ端から 0.2 eV と 2.1 eV 下に 4 f 電子に何らかの関係をもつと考えられるピークがそれぞれ観

測され、更にこの2本のピークの相対的な強度は、 γ 相Ceと α 相Ceで異なることが指摘されている。また、4d-4f共鳴励起を用いた所謂共鳴光電子スペクトルの測定によれば、2本のピークの強度はそれぞれ異なった入射光エネルギー依存性をもつことが報告されている。一方、BISの測定からは、 α 相Ceにおいてのみフェルミ端近傍に鋭いピークが観測され、これが γ 相CeにおけるBISと著しく異なる点であることが報告されている。

本研究では、金属セリウムの光電子スペクトル及びBISの実験データに着目し、これらのスペクトルにおいてみられる γ 相Ceと α 相Ceの特徴の違いについて価数揺動という観点から理論的検討を加え、X線エネルギー領域においてみられる価数揺動の効果、延いては4f電子の動的挙動の特徴を明確にすることを目的とする。

第2章 4f光電子スペクトルと制動輻射スペクトルに対する理論

金属セリウムのモデルとして次のハミルトニアンを設定する。

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} C_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} C_{\vec{k}} + \sum_{J, M_J} E_J X_{JM_J} X_{JM_J} + \sum_{JM_J} \sum_{\vec{k}\sigma} (V_{JM_J,0}^{\vec{k}\sigma} X_{JM_J,0} C_{\vec{k}\sigma} + \text{h.c.}) \quad (2-1)$$

式中、 $C_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}$ ($C_{\vec{k}\sigma}$)は運動量 \vec{k} 、スピン σ の伝導電子の生成(消滅)演算子を表わし、 $\varepsilon_{\vec{k}}$ は伝導電子のエネルギーである。(2-1)の第2項は、4f電子のハミルトニアンであり、4f準位を結晶内に局在した不純物準位として取り扱う。 E_J は、スピン軌道相互作用によって $J=5/2$ と $7/2$ 状態に分裂した4f準位のエネルギーであり、 M_J は各J状態における内磁気量子数である。 $X_{\alpha,\beta}$ は、 $X_{\alpha,\beta} = |\alpha\rangle\langle\beta|$ で定義される4f電子状態に対する射影演算子であり、 $X_{0,0} + \sum_{J, M_J} X_{JM_J} X_{JM_J} = 1$ なる完全性の条件を満たすものとする。ここで、 $|0\rangle$ は4f⁰の一重項状態 1S_0 を意味する。(2-1)の第3項は、価数揺動の原因と考えられている4f電子と伝導電子間の混成相互作用ハミルトニアンであり、 $V_{JM_J,0}^{\vec{k}\sigma}$ は混成相互作用エネルギーである。ここでは、結晶場の効果を見出し、完全回転対称性を持つと仮定して、

$$\sum_{\vec{k}\sigma} V_{JM_J,0}^{\vec{k}\sigma} V_{0,J'M_J'}^{\vec{k}\sigma} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\vec{k}\sigma}) = W(\varepsilon) \delta_{J,J'} \delta_{M_J, M_J'} \quad (2-2)$$

と近似する。

双極子遷移行列要素の入射光エネルギー依存性が弱いと仮定すると、4f光電子スペクトルの形状は、

$$S^P(E_k - \omega) = f(E_k - \omega) \rho_{4f}(E_k - \omega) \quad (2-3)$$

によって決定される。ここに、 E_k 、 ω はそれぞれ光電子及び入射光のエネルギーであり、 $f(\varepsilon)$ はフェルミ分布関数である。 $\rho_{4f}(\varepsilon)$ は4f電子の状態密度であり、

$$G_{4f}(\varepsilon) = -i \sum_{JM_J} \int_0^{\infty} dt e^{i\varepsilon t} \langle [X_{0,JM_J}(t), X_{JM_J,0}]_+ \rangle \quad (2-4)$$

によって定義される4f電子グリーン関数を用いて $\rho_{4f}(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{4f}(\varepsilon)$ で与えられる。ここに、

$X_{O, JM_J}(t) = e^{iHt} X_{O, JM_J} e^{-iHt}$ であり、 $\langle \dots \rangle$ は結晶の電子系についての熱平均、 $[,]_+$ は反交換子を意味する。

制動輻射遷移においても双極子遷移行列要素のエネルギー依存性は弱いと仮定すると、そのスペクトルの形状は、

$$S^B(E_k - \omega) = (1 - f(E_k - \omega)) \rho_{4f}(E_k - \omega) \quad (2-5)$$

で決定される。この場合、 E_k 、 ω はそれぞれ、入射電子及び制動輻射光のエネルギーである。

以上の議論から、4f 電子の動的挙動の効果は 4f 状態密度を通して光電子スペクトル及び BIS に反映されることがわかる。

第 3 章 4f 状態密度

図 1, 図 2 は 4f 状態密度の計算結果である。計算は、 $G_{4f}(\epsilon)$ に対して、混成相互作用に関する

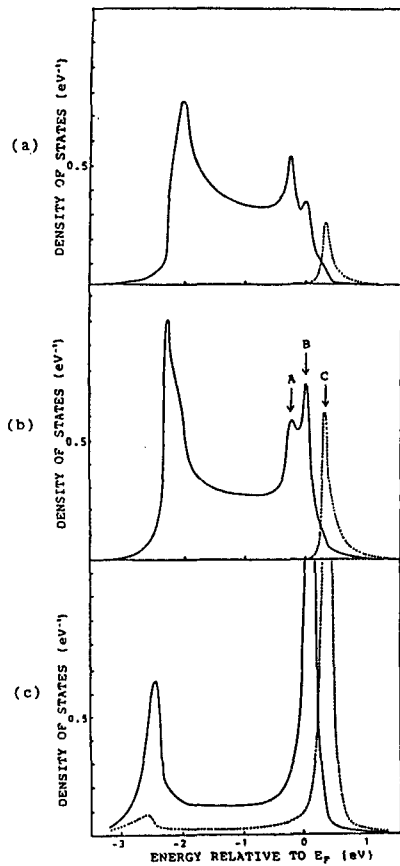


図 1 $E_{5/2} = -1.3 \text{ eV}$ の場合の 4f 状態密度
 実線は $J=5/2$ 状態 破線は $J=7/2$ 状態
 $\Delta = 0.3 \text{ eV}$ $k_B T = 0.03 \text{ eV}$
 (a) $V = 0.12 \text{ eV}$ (b) $V = 0.14 \text{ eV}$ (c) $V = 0.18 \text{ eV}$

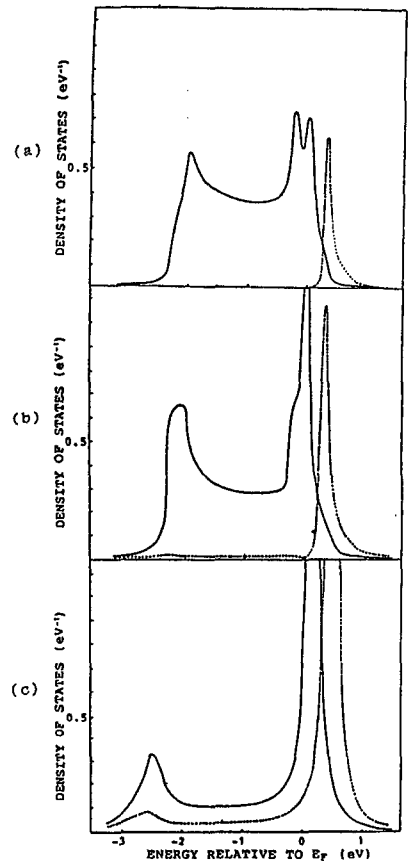


図 2 $E_{5/2} = -1.1 \text{ eV}$ の場合の 4f 状態密度
 他のパラメーターはそれぞれ図 1 の場合と同じ。

るゴールドストーン型の摂動展開法を用いて行われ、数値計算に際して、 $W(\epsilon)$ は $W(\epsilon)=|V|^2\rho_c(\epsilon)$ で与えられると仮定した。 V は混成相互作用エネルギー、 $\rho_c(\epsilon)$ は伝導帯状態密度であり、伝導帯の定性的な特徴を取り入れて次の関数形で近似した。

$$\rho_c(\epsilon) = 0.2\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon}{3}\right)^2} + 1.2\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon + 0.8}{1.2}\right)^2} \quad (2-6)$$

温度 T は常温として $k_B T = 0.03$ eV (k_B はボルツマン定数)とし、スピン軌道分裂エネルギー Δ は 0.3 eVとした。図1は、 $E_{5/2} = -1.3$ eVとした場合の、 $V = 0.12$ eV, 0.14 eV, 0.18 eVの各値に対する $4f$ 状態密度の $J = 5/2$ と $7/2$ の成分の形状を表わしている。 -2 eV以下に現われる山は、 $4f$ 準位が $\rho_c(\epsilon)$ の作る山との混成によって低エネルギー側に押し下げられたことによって現われたものと解釈される。価数揺動の効果による著しい特徴は、フェルミエネルギー E_F にピーク(図中矢印B)が現われることである。 V の値の増大に伴い、Bのピークは大きくなり、同時に -2 eV以下に現われる山は更に低エネルギー側に押し下げられる。Aのピークはスピン軌道分裂の効果によって現われたもので、 E_F からほぼ Δ だけ低エネルギー側に位置するが、 V が大きい場合、Bのピークに重なり、 E_F 直上に1本のピークが現われる。図2は、 $E_{5/2} = -1.1$ eVの場合の $4f$ 状態密度であり、 $4f$ 準位のエネルギー位置が E_F に近い場合、価数揺動の効果はより顕著に現われることがわかる。また、この場合、低エネルギー側の山の高さはより小さくなる。

第4章 4f光電子スペクトルと制動放射スペクトルの定量的評価

$E_{5/2}$, V の値の違いによる $4f$ 状態密度の形状の違いの様子から、実験データにみる γ 相Ceと α 相Ceの違いは、 α 相Ceにおいては γ 相Ceに比べて、 $E_{5/2}$ がより E_F に近いかあるいは V がより大きい値をとっていることによるものと考えられる。図3(a), (b)はそれぞれ図1(a)及び図2(c)の $4f$ 状態密度から、(2-3), (2-5)によって与えられる $S^P(\epsilon)$ と $S^B(\epsilon)$ の形状を示したものである。これらはそれぞれ、 γ 相Ce及び α 相Ceの光電子スペクトルとBISにみられる特徴と定性的に一致しているものと言える。図3(a), (b)のパラメータにおける $4f$ 電子数の期待値 $n_f = \int_{-\infty}^{\infty} d\epsilon \rho_{4f}(\epsilon) f(\epsilon)$ はそれぞれ 0.99 及び 0.71 であり、 α 相Ceに対応したパラメータにおいて

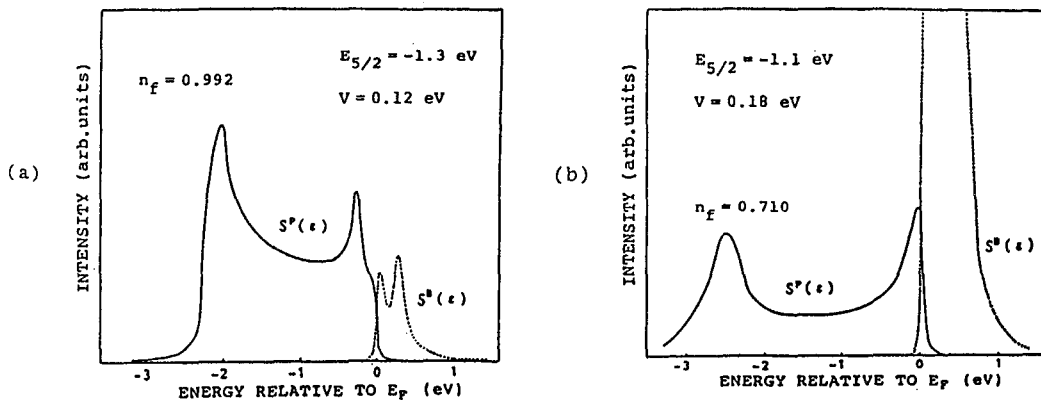


図3

は 4 f 電子の電荷のゆらぎが大きくなっていることがわかる。

第 5 章 4 f 共鳴光電子スペクトルに関する理論

金属セリウムの UPS 領域においてみられる価数揺動の効果をより明確にするため、更に混成相互作用の 4 f 共鳴光電子スペクトルに及ぼす影響についての理論的検討を行う。4 f 共鳴光電子放出過程としては次の 2 つを考える。(i) $4d^{10}4f^1 + \omega$ (入射光) $\rightarrow 4d^94f^2 \rightarrow 4d^{10}4f^0 + e$ (光電子), (ii) $4d^{10}4f^1 + \omega \rightarrow 4d^{10}4f^0 + e$ 。(i)の最初の遷移は $4d \rightarrow 4f$ の電子遷移を伴う光の共鳴吸収の過程であり、最後の遷移は Auger 遷移過程である。(ii)の遷移は前章で考察した光電子放出過程である。

図 4, 図 5 は、それぞれ図 3(a), (b)におけるパラメータを用いて得られた 4 f 共鳴光電子スペクトル強度の計算結果から、それぞれの場合に現われる 2 本のピークの強度を入射光エネルギーに対してプロットしたものである。いずれの $E (=E_k - \omega)$ におけるピークの強度の入射光エネルギー依存性も Fano 型の共鳴スペクトルとなるのは (i), (ii)の遷移過程の干渉効果によるものと理解される。また、2 本のピークのうち、低エネルギー側に現われるピークの強度は、高エネルギー側のピークの強度に比べて、より高い入射光エネルギーで極大値をとり、この傾向は価数揺動の効果が強い(即ち、図 5 の)場合において、より顕著にみられる。

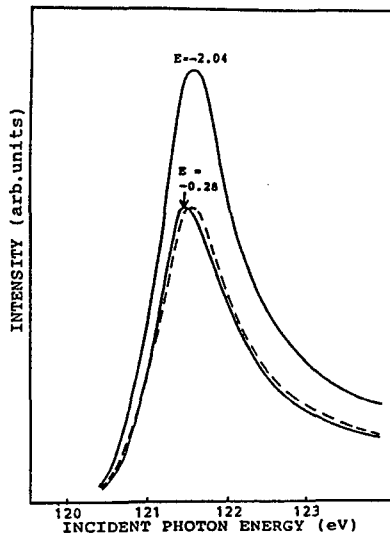


図 4 図 3(a)の光電子スペクトルの $E (=E_k - \omega) = -0.28$ eV および $E = -2.04$ eV における強度の入射光エネルギー依存性。破線は $E = -0.28$ eV における強度の極大値を $E = -0.28$ eV における強度の極大値で規格化したもの。

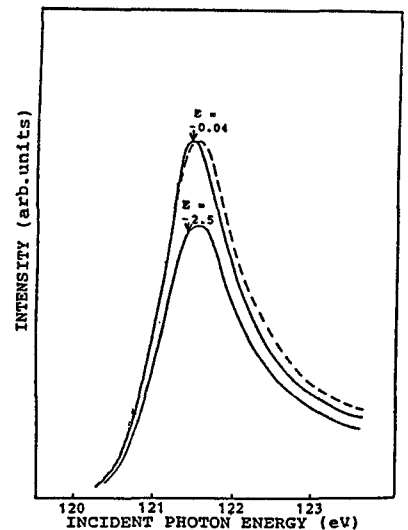


図 5 図 3(b)の光電子スペクトルの $E = -0.04$ eV および $E = -2.5$ eV における強度の入射光エネルギー依存性。破線は $E = -2.5$ eV における強度の極大値を $E = -0.04$ eV における強度の極大値で規格化したもの。

第 6 章 結 論

本研究では、4 f 光電子スペクトル強度並びに制動輻射スペクトル強度と 4 f 状態密度との関係を明らかにし、4 f 電子と伝導電子間の混成相互作用と 4 f 準位のスピン軌道分裂を考慮して 4 f 状態密度の定量的評価を行い、これにより、金属セリウム光電子スペクトル及び BIS において、価数揺動の効果がどのように現われるかを明確にした。このことにより、実験データにみる γ 相 Ce と α 相 Ce の違いは、4 f 準位のエネルギーと混成相互作用エネルギーの値の違いによる価数揺動の効果の強さの違いに起因するものとしてよく説明されることが示された。更に、価数揺動の効果は、4 f 共鳴光電子スペクトルにおいては、光電子スペクトルに現われる 2 本のピークの強度の入射光エネルギー依存性に差異を与えることが示された。これは、実験データに対して定性的な説明を与えるものである。

審査結果の要旨

希土類金属及び化合物は、その特異な物性の解明と共に機能材料としての効用が期待されている。特に近年或種のセリウム化合物は新しいタイプの超伝導を示す材料として注目されるようになった。これに伴い、固体の物理特性を決定づける f 電子の役割について、微視的な見地からの解明が求められている。本論文は金属セリウムについて、その光電子スペクトル及び制動輻射等色線スペクトル（以下BISと略記する）の実験データを解析することにより、 f 電子の動力的挙動を明らかにしようとしたもので、全文6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、 $4f$ 光電子スペクトル及びBISに関する従来の研究を概説し、本研究の位置づけを明確にするとともに光電子スペクトル並びにBISの実験データを解析するための理論式を導出している。なかでも、射影演算子を用いてあらかじめ原子内の強い f 電子相関を繰込んだ後、価数揺動とスピン軌道相互作用を考慮した点が新しい試みである。

第3章では、 $4f$ 光電子スペクトル並びにBISの形状が直接 $4f$ 電子状態密度の形状を反映していることを理論的に明らかにしている。

第4章では、 $4f$ 光電子スペクトル及びBISを定量的に評価し、実験データとの比較を行っている。その結果 α 相セリウムと γ 相セリウムにおけるこれらのスペクトルの形状の差異が、 $4f$ 電子と伝導電子間の混成相互作用の大きさを表わすパラメータと、 $4f$ 電子のエネルギー準位値との2つのパラメータの違いに帰せられることを述べている。これは重要な知見である。

第5章では、共鳴光電子スペクトルに着目し、スペクトル強度の理論式を初めて導出するとともに、定量的評価と実験との比較を行っている。さらに、共鳴光電子スペクトルの形状が入射光エネルギーに依存する様子を明らかにし、これが価数揺動効果と関連することを示している。これは新しい知見であり評価される。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、 α 相及び γ 相金属セリウムの光電子スペクトル並びにBISの実験データを解析し、 f 電子の動力的挙動について重要な知見を提供したもので、応用物理学並びに材料工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。